



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO
DIVISIÓN ACADÉMICA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA



Caracterización de películas de SnS₂ para aplicaciones como capa transportadora de electrones en celdas solares de perovskita

TESIS

para obtener el grado de

Doctor en Ciencias en Ingeniería

Presenta:

MCI. Juan Carlos Solís Cortazar

Director:

Dr. Erik Ramírez Morales



DIRECCIÓN

Cunduacán, Tabasco, México.

Noviembre de 2023



**UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO**
"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



**División
Académica
de Ingeniería
y Arquitectura**



DIRECCIÓN

OFICIO: DAIA/DIR/4229/2023
FECHA: 13 de noviembre de 2023
ASUNTO: Autorización de
impresión definitiva

MCI. JUAN CARLOS SOLÍS CORTAZAR
PASANTE DEL DOCTORADO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA
PRESENTE

En virtud de haber elaborado su trabajo de Tesis denominado:

"Caracterización de películas de SnS_2 para aplicaciones como capa transportadora de electrones en celdas solares de perovskita"

Para obtener el grado de **Doctor en Ciencias en Ingeniería** y en el cual ha tenido como Director de Tesis al Dr. Erik Ramírez Morales.

Tengo a bien autorizarle la **IMPRESIÓN DEFINITIVA** de dicho trabajo, continuando con los trámites correspondientes para su examen de obtención de grado.

Sin otro particular, le envío un afectuoso saludo.

ATENTAMENTE

DRA. DORA MARÍA FRÍAS MÁRQUEZ
DIRECTORA



DIRECCIÓN

c.c.p. Archivo

DRA'DMFM / DRA'EVMM / LQ'GVL



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ingeniería
y Arquitectura



2023
Francisco
VILLA

JEFATURA DEL ÁREA DE POSGRADO

Cunduacán, Tabasco a 13 de noviembre de 2023.

MEM/DCI/2/2023

PARA **DRA. DORA MARÍA FRÍAS MÁRQUEZ**
DIRECTORA DE LA DAIA
DE: COMISIÓN SINODAL
ASUNTO: APROBACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS DE DOCTORADO

Una vez hecha la revisión detallada del Trabajo de Tesis denominado:

"Caracterización de películas de SnS₂ para aplicaciones como capa transportadora de electrones en celdas solares de perovskita"

Desarrollado por el **MCI. Juan Carlos Solís Cortazar**, del **Doctorado en Ciencias en Ingeniería**, le comunicamos que aceptamos la impresión del trabajo, ya que el mismo ha cumplido con los requisitos necesarios.

COMITÉ SINODAL

DRA. LAURA LORENA DÍAZ FLORES
PRESIDENTE

DRA. LIZETH ROJAS BLANCO
SECRETARIO

DR. ERIK RAMÍREZ MORALES
VOCAL 1

DR. OMAR SARRACINO MARTÍNEZ
VOCAL 2

DR. GERMÁN PÉREZ HERNÁNDEZ
VOCAL 3

DR. ILDEFONSO ZAMUDIO TORRES
VOCAL 4

DR. ROGER CASTILLO PALOMERA
VOCAL 5



Carretera Cunduacán -Jalpa de Méndez, km 1, Col. La Esmeralda,
C.P. 86690 Cunduacán, Tabasco
Tel. (993) 358.15.00 Ext. 6752
e-Mail: dirección.daia@ujat.mx

CARTA DE AUTORIZACIÓN

El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominada "Caracterización de películas de SnS₂ para aplicaciones como capa transportadora de electrones en celdas solares de perovskita" de la cual soy autor y titular de los Derechos de Autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis antes mencionada, será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa mas no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la Universidad tenga relación institucional.

Por lo antes manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en este documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco a los trece a los trece días del mes de noviembre del año dos mil veintitres

AUTORIZÓ



JUAN CARLOS SOLÍS CORTAZAR
172D20008

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías por la beca otorgada para realizar los estudios de posgrado.

A la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, por mi formación a través de los Profesores que con sus conocimientos y experiencia crean huella en cada estudiante.

Al Dr. Erik Ramírez Morales, por transmitirme sus conocimientos, su paciencia y amistad.

A los profesores de Núcleo del Posgrado en Ciencias en Ingeniería, que cada día nos enseñan un poco más, fortaleciendo a la comunidad estudiantil.

Al "buen hombre", por creer en mí.

A quien guarda la llave que abre la puerta al mundo de las bellas palabras.

A mi Papás y mis hermanos, que en todo momento cuidan de mí sin decir una sola palabra.

DEDICATORIA

A quien me ha dado las lecciones de amor más profundas en la vida,

Mi hermosa hija, Sofía.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Contenido

1	INTRODUCCIÓN	13
1.1	Antecedentes.....	17
1.2	Objetivos.....	18
2	MARCO TEÓRICO	19
2.1	Principio general de funcionamiento de celdas solares.....	19
2.2	Estructura cristalina tipo perovskita.....	22
2.3	Método de síntesis: Electrodeposición.....	25
2.4	Fundamentos teóricos de las técnicas de caracterización empleadas.....	27
2.4.1	Difracción de rayos X.....	27
2.4.2	Espectroscopia Raman.....	29
2.4.3	Espectroscopia Uy-Vis.....	30
2.4.4	Microscopia de fuerza atómica.....	33
2.4.5	Fotorrespuesta.....	34
3	DESARROLLO EXPERIMENTAL	35
3.1	Materiales y Reactivos.....	35
3.2	Proceso de limpieza de sustratos de FTO.....	36
3.3	Obtención de sulfuro de estaño por electroreducción de Sn ⁴⁺	36
3.4	Condiciones de caracterización de películas.....	38
4	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	42
4.1	Exploración de potenciales de reducción a través de voltamperometría cíclica.....	42
4.1.1	Voltamperometría cíclica en sistemas con iones de Zr, Ca y S.....	42
4.1.2	Síntesis de sulfuro de estaño.....	49
4.2	Condiciones de tratamiento térmico.....	51
4.3	Difracción de rayos X.....	53
4.3.1	Caracterización estructural de sustrato FTO.....	53
4.3.2	Caracterización estructural de películas sobre FTO.....	54
4.3.3	Caracterización estructural de películas de Sn y SnS ₂	55
4.4	Espectroscopia Raman de películas de SnS ₂	58

11

4.5 Espectroscopia de rayos X de dispersión de energía de películas de SnS₂ 59

4.6 Espectroscopia Uv-Vis de películas de SnS₂ 60

4.7 Microscopia de fuerza atómica de películas de SnS₂..... 61

4.8 Fotorrespuesta de películas de SnS₂ 63

5 CONCLUSIONES..... 64

PERSPECTIVAS..... 65

ANEXO I..... 66

REFERENCIAS..... 68

7

Índice de Figuras

Figura 1. Estructura de una celda solar de perovskita simple..... 14

Figura 2. a) Estructura general de una celda solar, y b) circuito eléctrico equivalente a una celda solar. 20

Figura 3. Origen del campo eléctrico fotoinducido en la unión p-n a partir de semiconductores. 21

Figura 4. Esquema de (a) dispositivo fotovoltaico ferroeléctrico y (b) campo eléctrico desarrollado en los materiales ferroeléctricos. 22

Figura 5. Estructura de la perovskita (BaTiO₃), en las que se muestran las posiciones iónicas. 23

Figura 6. Esquema de una configuración electroquímica de tres electrodos utilizada para la electrodeposición catódica..... 26

Figura 7. Difracción de los rayos X por los planos de un cristal..... 28

Figura 8 . Diagrama de energía representativo de la dispersión Rayleigh y Raman. 30

Figura 9. Configuración de transmisión de Uv - Vis con un monocromador..... 32

Figura 10. Representación esquemática de la instrumentación básica de un AFM. 33

Figura 11.. Representación esquemática del proceso de sulfurización. 37

Figura 12. Mediciones a través del potencióstato galvanostato AUTOLAB PGSTAT80N..... 38

Figura 13. Representación general de medición estructural a través del difractor de rayos X..... 39

Figura 14. Medición de Transmitancia en espectrofotometro Uv Vis. 39

Figura 15. Análisis a través del Microscopio Raman. 40

Figura 16. Esquema de obtención de señal en el análisis de composición elemental. 41

Figura 17. Representación esquemática de la evaluación de fotorrespuesta..... 41

Figura 18. Voltamperometría cíclica en solución con iones de Zr, Ca y S (pH = 3.7)42

Figura 19. Voltamperometría cíclica en solución con iones de Zr, Ca y S (pH = 1.4). 43

15

Figura 20. Voltamperometría cíclica de soluciones a) sin iones, b) con Zr, c) Ca y con d) S.....	45
Figura 21. Concentraciones parciales de equilibrio de especies SO_3^{2-} en solución acuosa.....	47
Figura 22. Voltamperograma en solución pH 2.0 con Nitrato de Zirconilo Hidratado.....	48
Figura 23. Voltamperometría cíclica en solución con pH 2.0.....	50
Figura 24. Difracción de rayos X del sustrato de vidrio con recubrimiento de FTO.....	54
Figura 25. Difracción de rayos X de recubrimientos obtenidos por voltamperometría cíclica.....	55
Figura 26. Difracción de rayos X del recubrimiento.....	56
Figura 27. Difracción de rayos X de recubrimiento sulfurado a 400 °C.....	57
Figura 28. a) Espectro Raman de SnS_2 y b) Área de análisis.....	58
Figura 29. Análisis EDS de películas de SnS_2	59
Figura 30. Transmitancia de película de SnS_2	60
Figura 31. Band gap de película de SnS_2	61
Figura 32. Topografía por AFM para a) FTO y c) SnS_2 Topografía LFM para b) FTO y d) SnS_2	62
Figura 33. Fotorrespuesta vs tiempo.....	63
Figura 34. Medición de espesor de recubrimiento de SnS_2 por perfilometría.....	66
Figura 35. Microscopia Raman de SnS_2 variando temperatura.....	67
Figura 36. Cálculo de band gap de recubrimientos de SnS_2 tratadas a diferentes temperaturas.....	67

Índice de Tablas

Tabla 1. Concentración de precursores de Ca, Zr y S.	35
Tabla 2. Parámetros de red y tamaño de cristalito de las estructuras antes y después del proceso de recubrimiento.	57
Tabla 3. Composición elemental de la película de SnS ₂	59

Abreviaturas y símbolos

XRD = Difracción de rayos X
Uv Vis = Ultravioleta Visible
AFM = Microscopia de Fuerza Atómica
LFM = Microscopia de Fuerza Lateral
EDS = Espectroscopia de dispersión de energía
SnS₂ = Sulfuro de estaño
S = Azufre
FTO = Óxido de estaño dopado con Flúor, SnO₂:F
ETL = Capa transportadora de electrones (por sus siglas en ingles)
Zr = Zirconio
Ca = Calcio
Sn = Estaño
F = Flúor
V = Volts
SCE = Electrodo calomel saturado
O₂ = Oxígeno molecular
H₂ = Hidrógeno molecular
i_c = Corriente catódica

Glosario

Energía renovable: También conocidas como energías limpias, son energías que provienen de una forma natural, como la energía eólica que es la que se obtiene a partir del movimiento que genera el viento en los molinos.

Celda solar: Dispositivo fotovoltaico básico que genera electricidad cuando está expuesto a la luz solar.

Capa transportadora de h^+ : Recubrimiento que forma parte de la configuración de una celda solar en donde se lleva a cabo la regeneración de electrones provenientes del exterior del circuito.

Capa transportadora de e^- : Recubrimiento que forma parte de la configuración de una celda solar en donde se lleva el transporte de electrones al exterior del circuito.

Perovskita: Estructura cristalina que se le da a los materiales que poseen la estructura del titanato de calcio.

Ferroelectricidad: Propiedad de los materiales cristalinos para poseer una alineación de cargas al aplicarse un potencial sobre el mismo.

Catión: Especie química cargada positivamente, es decir, con deficiencia de electrones e^- , ejemplo, Na^+ .

Anión: Especie química cargada negativamente, es decir, con exceso de electrones e^- , ejemplo, Cl^- .

Electroquímica: Rama de la química que estudia las reacciones químicas que expiden energía eléctrica o que se estimulan para llevarse a cabo con una fuente de energía eléctrica externa.

Electrodepósito: Técnica electroquímica para realizar recubrimientos sobre superficies conductoras de electricidad.

Cátodo: En una celda electroquímica es el elemento en donde se lleva a cabo la reacción de reducción, ganancia de electrones.

Ánodo: En una celda electroquímica es el elemento en donde se lleva a cabo la reacción de oxidación, pérdida de electrones.

20

6

6

Electrolito: Compuesto que al ser adicionado a una solución neutra le proporciona la propiedad de ser conductora, llamada solución electrolítica.

Celda electrolítica: Una celda basada en solución electrolítica para llevar a cabo reacciones electroquímicas.

Potencial de reducción: Voltaje requerido para que una especie iónica reaccione electroquímicamente para ser una especie neutra.

Voltamperometría: En una celda electrolítica, es una técnica que consiste en hacer un barrido de voltajes con la finalidad en ubicar los potenciales de reducción.

Band gap: También llamado brecha de energía prohibida, se le denomina así al espacio libre de niveles de energía en la hibridación presente en los materiales, comúnmente, los semiconductores, esta propiedad se mide en la unidad de energía eV.

Semiconductores: Materiales cristalinos que poseen un valor de band gap relativamente menor a los aislantes (no ocurre conducción de electricidad) pero mayor a los conductores (presentan baja resistencia al flujo de electrones). El band gap del semiconductor representa la energía necesaria para que se lleve a cabo la transición de electrones (corriente eléctrica).

Semiconductor tipo p: Es un semiconductor en el que en su estructura cristalina se encuentra un exceso de h^+ .

Semiconductor tipo n: Es un semiconductor en el que en su estructura cristalina se encuentra un exceso de e^- .

Unión p-n: Unión de un semiconductor tipo p y uno tipo n en la que se presenta una polarización de cargas en la superficie de unión.

Absorción: Fenómeno óptico en el que al incidir luz en un material la energía de los fotones es recibida en el material.

Transmitancia: Propiedad óptica que indica la cantidad de luz que puede atravesar un material sin ser absorbida.

Recubrimientos: Películas sintetizadas por vías físicas o químicas sobre un sustrato, generalmente con espesores menores a $1 \mu\text{m}$.

8

35

1 INTRODUCCIÓN

A nivel mundial el consumo de energía provenientes del petróleo y gas natural ha traído severas consecuencias como la contribución en el aumento del calentamiento global, los efectos provocados por la emisión de gases de efecto invernadero, entre otros problemas ambientales. Para generar energía que satisfaga la creciente y enorme demanda de la población mundial se han utilizado el petróleo y el gas natural. Sin embargo, existen otras fuentes de energías limpias y baja en carbono que reducen el impacto negativo del consumo de petróleo y gas natural como lo son la energía eólica, de biogás, de recursos hídricos y la solar ^{1,2}. La energía solar fotovoltaica es un recurso renovable que se utiliza en dispositivos que la convierten en energía eléctrica denominados celdas solares. Las celdas solares han ido evolucionando con la finalidad de modificar su eficiencia ³; para ello se han clasificado por generaciones: la primera son las celdas solares basadas en silicio con alta eficiencia de conversión, sin embargo su costo de manufactura es relativamente alto. Las de segunda generación son celdas solares basadas en películas delgadas como telurio de cadmio (CdTe), seleniuro de cobre indio galio (CIGS), silicio policristalino (Si-p), más baratas que las de primera generación, pero con limitaciones similares. Con la combinación de los méritos de alta eficiencia y bajo costo viene entonces la tecnología de celdas solares de tercera generación, esta tecnología incluye celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSC), de puntos cuánticos y de perovskita ^{4,5}. Una de las celdas solares de tercera generación que ha llamado la atención son las basadas en perovskitas (PSCs) dado a que son un importante tema en la investigación por sus alcances significativos en cuanto a su eficiencia de conversión que supera el 25 %, además su costo de manufactura es bajo y posee una estructura de dispositivo simple ⁶. La estructura de una PSCs se muestra en la Figura 1a, y se observa que la PSCs está conformada, en forma general, por el material basado en perovskita, una capa para el transporte de electrones (e^-) y otra para el transporte de huecos (h^+) que la cubren, así mismo

los contactos que se requieren para completar el circuito. En la Figura 1b se observa que al incidir una radiación con suficiente energía para la generación de portadores de carga, los electrones que son dirigidos a la capa transportadora de e^- y los huecos a la capa transportadora de h^+ hasta los electrodos correspondientes lo que conlleva a completar el circuito ^{7,8}.

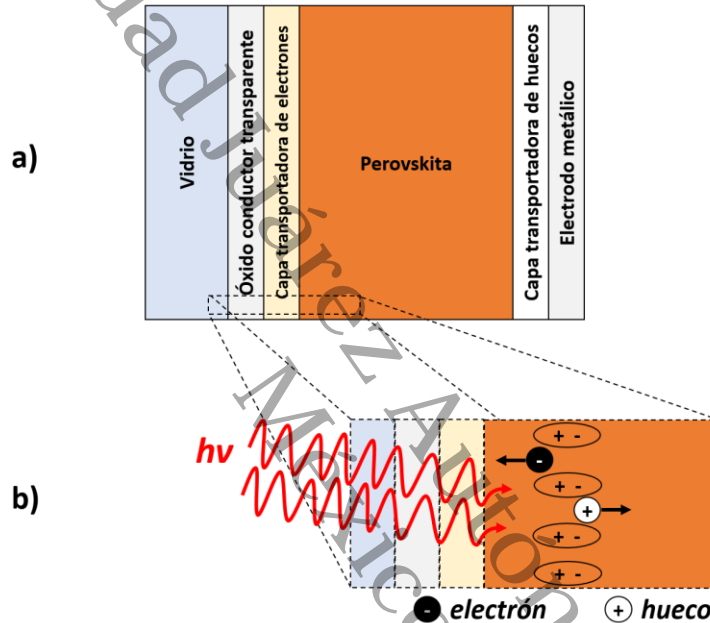


Figura 1. Estructura de una celda solar de perovskita simple.

Las perovskitas forman una de las familias estructurales más amplias y encontradas en la química del estado sólido, pueden poseer una amplia variedad de propiedades como superconductividad, piezoelectricidad, ferroelectricidad, etc., esto debido a que hay un gran número de cationes, así como de aniones, que puede tolerar distorsiones y no estequiometría ⁹. La fórmula estructural de los materiales de perovskita es generalmente ABX_3 , donde A y B son cationes y X es el anión que une a A y B a través de la formación de un enlace iónico. El radio iónico de A es más grande que el de B. Esta estructura de los materiales de perovskita es: el catión A llena los orificios del anión X de coordinación 12 mientras que B está ubicada en el centro de un octaedro. El anión X es oxígeno u otra especie como flúor, selenio o azufre ¹⁰.

Los sulfuros de perovskitas presentan ventajas sobre los óxidos de perovskitas debido que la sustitución de átomos de oxígeno por azufre con electronegatividad más cercana a la de los metales deberá tener un band gap menor, lo que desplaza la región de absorción al azul en el espectro electromagnético ¹¹.

Algunos sulfuros de perovskitas como BaZrS₃, CaZrS₃, SrTiS₃ y SrZrS₃ han sido sintetizados por métodos de sulfurización a temperaturas que superan los 1,000 °C y por métodos de reacciones en estado sólido que demandan tiempos prolongados de tratamientos térmicos mayor a 3 días ^{12, 13, 14}. Materiales con estructura perovskita de alto interés para aplicaciones en celdas solares como el CaSnS₃ por su band gap que teóricamente se encuentra en 1.58 eV y se ha estimado experimentalmente en 1.72 eV lo convierte en un adecuado material absorbedor, que posee estabilidad en condiciones ambientales y, además, se ha sintetizado en forma de película delgada por métodos que implican el proceso de sulfurización a temperaturas relativamente bajas. Dado lo anterior en que el proceso de difusión se realiza a menores temperaturas en relación a que la energía de activación del estaño es menor a la de otros metales de transición para el intersticio de azufre y calcio en la red, podría obtenerse una estructura perovskita de CaSnS₃ partiendo de los precursores SnS₂, S y el precursor de calcio mediante técnicas de Deposición asistida por Fase Vapor a temperaturas menores a 800 °C ^{15, 16, 17, 18}.

Por otro lado, un campo de investigación bastante amplio para contribuir en el rendimiento de celdas solares es a través del estudio de la capa transportadora de electrones (ETL, por sus siglas en inglés). Algunas películas de óxidos y sulfuros semiconductores como TiO₂, SnO₂, ZnO, In₂O₃, CdS, Bi₂S₃, SnS₂ han sido estudiados por sus propiedades electrónicas, ópticas y químicas en aplicaciones como ETL en celdas solares adicionando particulares ventajas en el dispositivo. El TiO₂ es el más estudiado por su estabilidad química además de presentar favorables ventajas debido a su amplio band gap que disminuye el tipo de absorción que evita la generación del par e⁻/h⁺, denominada parasitic absorption, sin embargo, una desventaja que ha presentado es que por su actividad

fotocatalítica inducida por UV ocasiona la degradación del rendimiento en las celdas. El SnO_2 ha demostrado estabilidad como ETL y se ha sintetizado por diferentes métodos reportando una eficiencia mayor a 23 % en los dispositivos, sin embargo, hasta el momento solo se ha podido depositar sobre otros ETL como C_{60} ^{19, 20}. Los sulfuros semiconductores son atractivos para el campo de la investigación por su disponibilidad, sus propiedades físicas y aplicaciones en dispositivos opto-electrónicos, fotocátalisis y celdas solares ^{21, 22, 23, 24}.

Cabe destacar que el SnS_2 es un material aplicado como ETL en celdas solares de perovskita para contrarrestar las deficiencias de los dispositivos que se presentan al utilizar otras ETL como SnO_2 , por ejemplo, en las que se originan regiones de trampas eléctricas grandes por mala formación de películas y que finalmente causan un bajo transporte de e^- y por lo tanto, se reflejan en rendimientos de celdas relativamente bajos. Por el interés de aplicar ETL's inorgánicos para aumentar la eficiencia de estos dispositivos se ha investigado la aplicación de SnS_2 como ETL en celdas solares de perovskitas por presentar superficie compacta en su forma de películas delgadas, y además, por su alta movilidad de portadores de carga a través de su estructura ^{25, 26}.

El SnS_2 es un semiconductor que llama la atención por su absorción en el rango uv-visible, estabilidad química y baja toxicidad ^{25, 27, 28}. Algunos procesos químicos de síntesis de materiales con propiedades semiconductoras como el SnS_2 son, deposición química vapor (DQV) y reacción por estado sólido que demandan condiciones de operación estrictas como temperaturas que superan los 650 °C, atmósferas de argón e hidrógeno y para el caso de DQV, vacío. En cambio, la ruta electroquímica ofrece la obtención de semiconductores en forma de películas delgadas a través de la electrodeposición que opera a condiciones de temperatura y presión ambiente, además por este método se posee la ventaja de controlar propiedades del material en función de ajuste de parámetros de depósito y buen aprovechamiento de materia prima ^{29, 30, 31}.

1.1 Antecedentes

Leyla Shooshtari y colaboradores en 2021 reportaron la síntesis de películas delgadas de SnS_2 por el método de Deposición Química en fase Vapor a temperaturas de $500\text{ }^\circ\text{C}$ utilizando como fuente de Sn el óxido de estaño dopado con flúor (FTO) y polvo de azufre, este último es evaporado en un medio con ausencia de aire y por efectos de arrastre es incorporado por el Sn en la superficie del FTO dando lugar a la formación del SnS_2 una vez transcurrido 60 minutos de temperatura de proceso y posteriormente alcanzado la temperatura ambiente ³². También se ha obtenido el SnS_2 en forma de película delgada por medio de la electrodeposición utilizando diferentes precursores de Sn y S, como son $\text{SnSO}_4/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{SnCl}_2/\text{polvo de S}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. En un medio acuoso los precursores de Sn son la fuente de iones Sn^{2+} que, al aplicarse el potencial de reducción en el medio electrolítico se reducen a Sn metálico sobre la superficie del electrodo de trabajo, generalmente es utilizado el óxido de estaño dopado con flúor (FTO) como electrodo de trabajo por su alta conductividad eléctrica y estabilidad química ^{33, 34, 35, 36}, y por presentar alta resistencia térmica y adecuadas propiedades mecánicas, con ventaja sobre el ITO, que es también un óxido conductor transparente con diversas aplicaciones en electroquímica ³⁷. En el presente trabajo se reporta la obtención de la película delgada de SnS_2 sobre FTO a través de la reducción electroquímica del Sn tomando como única fuente de iones Sn^{2+} el FTO, y posterior sulfurización, su caracterización óptica y estructural con enfoque a su aplicación como capa transportadora de electrones de una celda solar basada en perovskita.

1.2 Objetivos

Objetivo General

Sintetizar sulfuro de estaño en forma de película delgada y analizar sus propiedades estructurales, ópticas, topográficas y fotoelectroquímicas con aplicaciones como capa transportadora de electrones en celdas solares basadas en perovskitas.

Objetivos específicos

- Estudiar el mecanismo de obtención de recubrimientos de estaño por la ruta electroquímica.
- Obtener películas de SnS_2 por la ruta electroquímica y sulfurización.
- Analizar las propiedades estructurales, ópticas, topográficas y fotoelectroquímicas de películas de SnS_2 .

2 MARCO TEÓRICO

2.1 Principio general de funcionamiento de celdas solares

Los sistemas fotovoltaicos son dispositivos capaces de convertir la luz solar en energía eléctrica, físicamente este fenómeno es explicado con el principio del efecto fotoeléctrico que señala que en un material en el que incide la luz sus electrones son excitados por los fotones, y a su vez, estos electrones pueden ser desplazados a otros niveles de energía de las moléculas del material dando lugar a un flujo de electrones como consecuencia de la transición electrónica. La unidad mínima que conforma un sistema fotovoltaico es denominada celda solar, que es donde se lleva a cabo la conversión, esto es, la luz incidente en la celda solar produce una corriente eléctrica y voltaje de polarización, lo que genera electricidad. El funcionamiento general de una celda solar ideal puede explicarse haciendo la analogía con un circuito eléctrico equivalente como el que se muestra en la Figura 2. El comportamiento de una celda solar ideal como la que se muestra en la Figura 2a es como el de un diodo en un circuito operando con una fuente de corriente en paralelo como el de la Figura 2b. En el circuito eléctrico se observa un diodo el cual se conforma por la unión de dos semiconductores, uno tipo n y uno tipo p y en condiciones de ausencia de luz la conducción de corriente eléctrica es mayor con polarización directa ($V > 0$) que con polarización inversa ($V < 0$)³⁸.

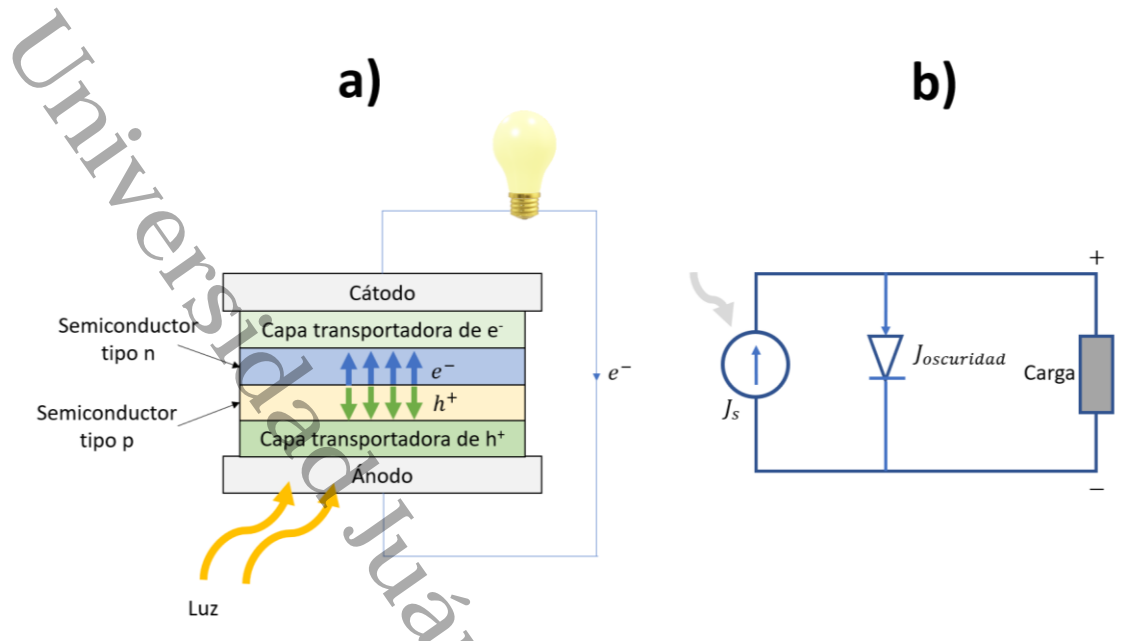


Figura 2. a) Estructura general de una celda solar, y b) circuito eléctrico equivalente a una celda solar.

En una celda solar el circuito está conformado por el ánodo, capa transportadora de huecos, semiconductor tipo p, semiconductor tipo n, capa transportadora de electrones y el cátodo. Al incidir luz en la celda solar interactúa con las capas que la conforman hasta la unión p-n, en este punto se encuentra una polarización de las cargas, misma que se rompe al iniciar el contacto con los fotones generando la fotocorriente, como se muestra en la Figura 3, la cual es proporcional a la luz incidente.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

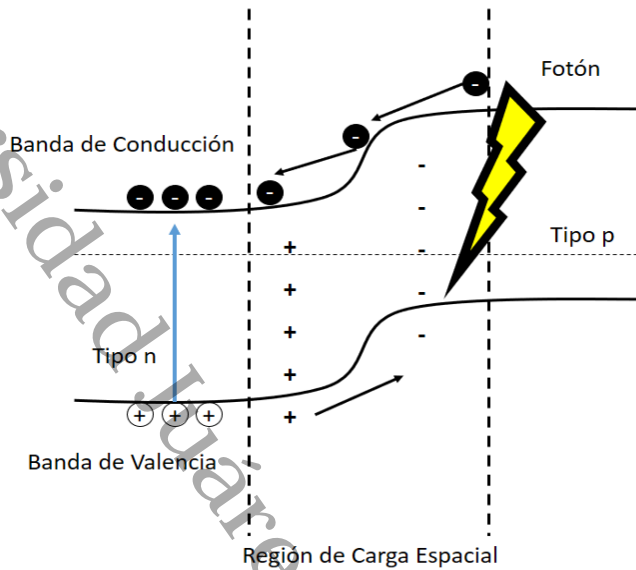


Figura 3. Origen del campo eléctrico fotoinducido en la unión p-n a partir de semiconductores.

Las celdas solares basadas en materiales con estructura perovskitas tienen un principio de funcionamiento similar al explicado. La diferencia es que el material por sí solo es responsable de la generación del par electrón hueco cuando sufre una polarización como resultado de un potencial aplicado, en vez de crear una unión p-n de dos materiales (Figura 4). Cuando el fotón proveniente de la luz solar es absorbido por el material, en los dipolos se separa el par electrón hueco. La no centro-simetría en estos materiales propicia un campo interno para mantener efectiva la separación entre los portadores de carga foto excitados, esta propiedad es características de los materiales ferroeléctricos ³⁹.

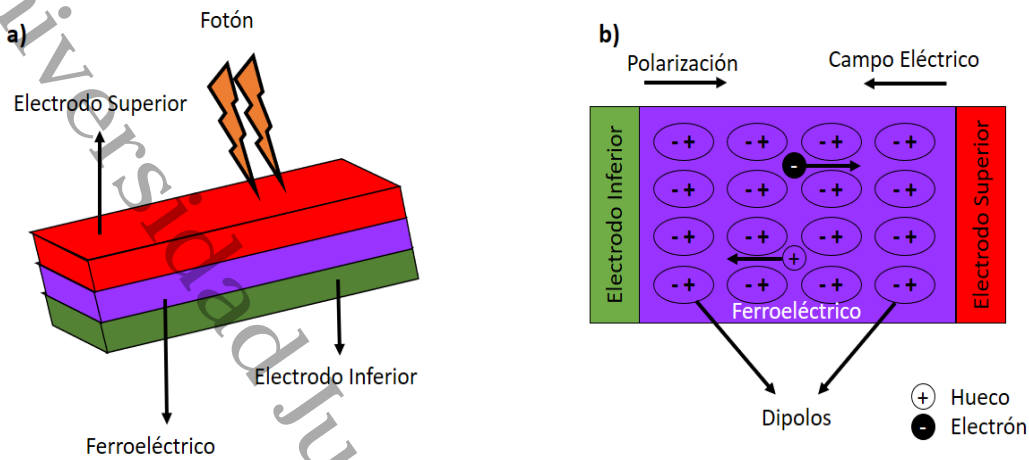


Figura 4. Esquema de (a) dispositivo fotovoltaico ferroeléctrico y (b) campo eléctrico desarrollado en los materiales ferroeléctricos.

2.2 Estructura cristalina tipo perovskita

La palabra "perovskita" se refiere a la forma mineral de CaTiO_3 . La estructura de perovskita ABX_3 es un componente básico de la familia de perovskitas orgánico-inorgánicas. La estructura perovskita es la más simple formada por una red 3D con esquinas de octaedros BX_6 , donde el catión metálico está representado por un átomo B y un anión es X con la carga adecuada para equilibrar los cationes A y B (donde el radio de $A > B$). Los cationes A llenan los grandes orificios de coordinación 12 entre los octaedros. En general, las esquinas de octaedros BX_6 que comparten con el ion A se sitúan en los intersticios cuboctaédricos dentro de una estructura perovskita y forman una estructura cristalina cúbica como se muestra en la Figura 5.

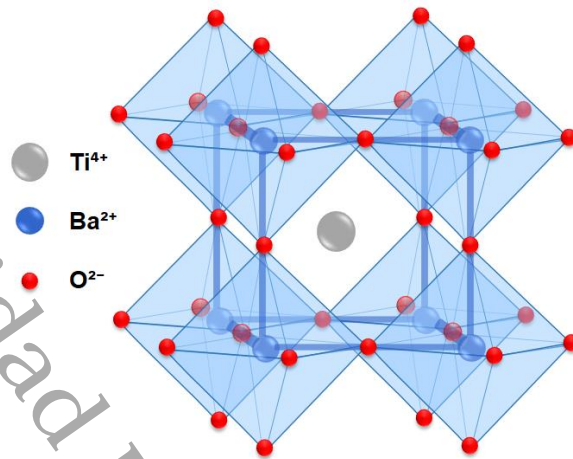


Figura 5. Estructura de la perovskita (BaTiO_3), en las que se muestran las posiciones iónicas.

La misma estructura cristalina de la perovskita se encuentra también para una amplia gama de materiales con estequiometría ABX_3 , con dos casos notables que son SrTiO_3 y BaTiO_3 . Se conocen ejemplos de materiales estructurados de perovskita con aislamiento, semiconductores y superconductores. Las perovskitas son materiales que conforman los sistemas típicos para transiciones de fases con polimorfos cúbicos, tetragonales, ortorrómbicos y monoclinicos accesibles que dependen de la inclinación y rotación de los poliedros BX_6 en la red. Los cambios de fase reversibles pueden ser inducidos por un rango de estímulos externos que incluyen temperatura, presión y campos magnéticos o eléctricos. La estabilidad una perovskita es un desafío importante y en el tipo de perovskita en capas se puede superar este problema mediante la producción de películas de perovskita delgadas libres de límites de grano y material cristalino único de alta calidad, en el que los planos cristalográficos del componente de perovskita inorgánico tienen una gran preferencia. Para lograr una estructura perovskita cúbica perfectamente empaquetada, se condiciona a que los iones A, B, y X satisfagan la siguiente fórmula:

$$t = \frac{R_A + R_x}{\sqrt{2}(R_B + R_x)} \quad \text{Ec. (2.1)}$$

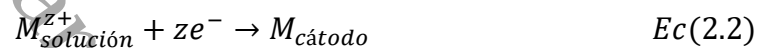
donde R_A , R_B y R_x son los radios iónicos correspondientes y el factor de tolerancia, $t = 1$. Para la estructura perovskita cubica se reporta un rango de factor de tolerancia de $0.8 \leq t \leq 0.9$. Si el factor de tolerancia está por debajo de ~ 0.80 , entonces se forman diferentes estructuras más estables debido a los tamaños similares R_A y R_B . Si los valores del factor de tolerancia son mayor que 1, forman estructuras hexagonales y se introducen capas de octaedros que comparten la cara ^{40, 41}.

La síntesis de materiales con estructura perovskita ha sido realizada y reportada en investigaciones como es la obtención de LaYS_3 en película delgada en la que se utilizó el método de sputtering y se complementó con sulfurización en vacío ⁴²; Así también, la obtención de EuHfS_3 y EuZrS_3 mediante reacciones de estado sólido en vacío a partir de sus respectivos componentes binarios en tiempos de exposición de siete días a temperaturas mayores a 1000°C ⁴³; Además, se ha sintetizado el BaZrS_3 por reacción de estado sólido a partir de la mezcla de BaS y ZrS_2 , en donde la reacción se llevó a cabo en condiciones de vacío ⁴⁴. Cabe destacar que, aunque los materiales con estructuras perovskita se han obtenido con éxito por métodos de síntesis basados en la reacción en estado sólido, se encuentra ventajas en emplear técnicas electroquímicas para asistir la síntesis de materiales con la estructura ⁴⁵ dado a que es fácil de conducir variando los parámetros, es una tecnología de bajo costo, trabaja a temperaturas cercanas a la ambiente y utiliza disolventes y reactivos no tóxicos como agua o alcohol etílico, proporciona alto rendimiento por la naturaleza del método y alta utilización de materiales ⁴⁶.

2.3 Método de síntesis: Electrodeposición

El electrodeposición es un método electroquímico que consiste en la obtención de recubrimientos de elementos a partir de los mismos en estados iónicos, esto es como consecuencia de hacer pasar un flujo de electrones por el medio que los contiene al aplicar un potencial.

El medio en el que se encuentran presentes los iones metálicos M^{z+} es una solución electrolítica en donde se ha efectuado la disociación del precursor y estos iones se reducen al verse afectados por el potencial externo aplicado en el medio representándose de la siguiente manera:



Donde z es el número de electrones requeridos para que se efectúe la reducción y obtener en el cátodo la especie química en estado de oxidación cero, es decir, metálico, M ⁴⁷.

El electrodeposición proporciona un método rentable y no intensivo en equipamiento para la preparación de materiales metálicos nanocristalinos y nanofásicos (metales, aleaciones, aleaciones de composición modulada y materiales compuestos) como recubrimientos o como objetos independientes incluso en formas complejas (láminas, alambres). Entre las principales ventajas que posee el método de electrodeposición se encuentran que requiere bajas temperaturas de operación, es decir, cercanas a la temperatura ambiente lo cual minimiza la interdifusión o la reacción química, además, ofrece la capacidad de controlar el espesor de los recubrimientos con precisión al manipular la carga consumida, y se tiene control de la composición y de la química de los defectos a través de medios eléctricos y de fluidos dinámicos logrando tasas de deposición del orden de varias capas de micras por hora.

El método de electrodeposición puede llevarse a cabo a través de los métodos de corriente directa convencional (CD) o corriente de pulso (PC). Entre estos, la

en reducirse. Dicha deposición de elementos múltiples es más compleja, ya que diferentes elementos tienen diferentes cinéticas de reducción y, por lo tanto, las condiciones de deposición y el voltaje de la deposición deben controlarse para facilitar la co-deposición ^{48, 49}.

2.4 Fundamentos teóricos de las técnicas de caracterización empleadas

Las técnicas de caracterización nos permiten conocer y estudiar aspectos de interés en las propiedades de los semiconductores. A continuación, se describen algunas técnicas de caracterización relacionadas con las propiedades ópticas, optoelectrónicas, estructurales y morfológicas de los semiconductores.

2.4.1 Difracción de rayos X

Los métodos de difracción de rayos X (DRX) son basados en la capacidad de los materiales cristalinos de dispersar los rayos X a través de toda su red. La DRX en un cristal puede ser descrita en términos de geometría óptica, como sigue, cuando la energía en forma de onda plana incide con el vector de onda K_0 los rayos son dispersados por los planos adyacentes de la red y viajan a través del cristal a distancias diferentes. En términos de geometría, la diferencia de longitud viene dada por la siguiente representación matemática

$$\Delta g = 2d * \sin\theta \quad \text{Ec. (2.3)}$$

Donde d es la distancia entre los planos de red vecinos y θ es el ángulo de incidencia de la radiación y los planos cristalinos. En la Figura 7 se muestra un diagrama de planos y su difracción de rayos X.

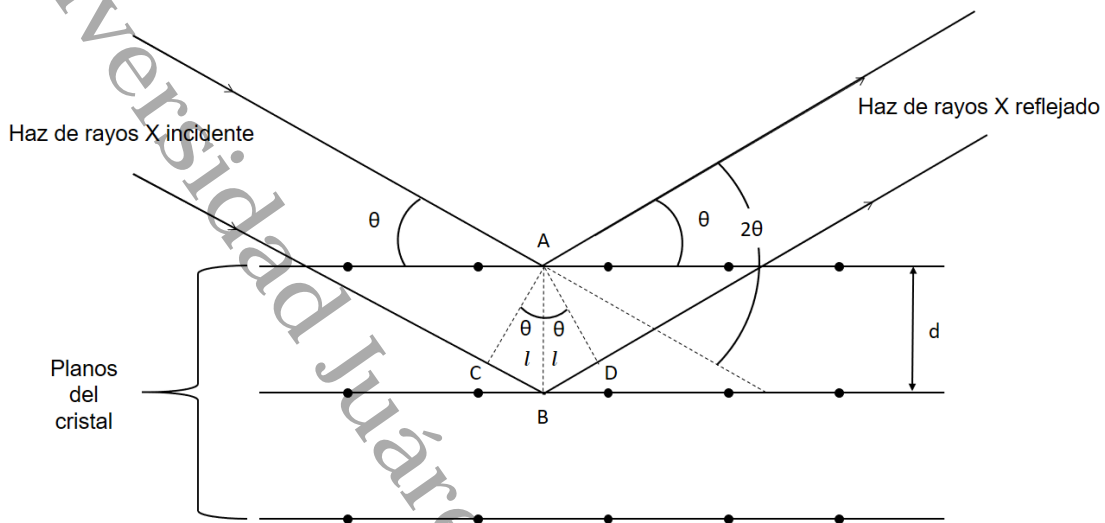


Figura 7. Difracción de los rayos X por los planos de un cristal.

La diferencia de longitud provoca un cambio de fase que conlleva a la extinción de la radiación, para materiales con gran cantidad de planos paralelos en su respectiva red cristalina. La interferencia de los rayos difractados es constructiva solo si el cambio de fase es igual a cero. Para estos casos, en la que la diferencia de longitud es un múltiplo entero de la longitud de onda = lambda, es decir, si $\Delta g = nk$. Se combina con la determinación geométrica de Δg y como resultado se obtiene la ecuación de Bragg como condición para la interferencia constructiva

$$2d * \text{sen}\theta = nk \quad \text{Ec. (2.4)}$$

La técnica de difracción de rayos X permite un acercamiento a conocer la estructura cristalina de los materiales sólidos, esto se debe a que los materiales cristalinos poseen un difractograma único que los caracteriza.

12

21

2.4.2 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica espectroscópica utilizada para el análisis de vibracional, rotacional y otros modos de baja frecuencia en muestras. Este proceso de medición se basa en la dispersión inelástica, o dispersión Raman, de luz monocromática que generalmente se encuentra en la región de luz visible, cerca del infrarrojo o del ultravioleta visible del espectro electromagnético. Al interactuar la luz, proveniente de un láser, con las moléculas de la muestra la energía de los fotones desplazan hacia arriba o hacia abajo la posición de los electrones en los niveles de energía, en otras palabras, el efecto Raman ocurre cuando los fotones interactúan con la nube electrónica y enlaces de las moléculas de la muestra, de este modo la molécula es excitada por el fotón con energía suficiente para que pase de su posición fundamental a un estado de energía distinto, cuando la molécula se relaja emite un fotón y vuelve a un estado vibracional o rotacional diferente, la dispersión Raman ejemplifica un proceso de dispersión de luz debido a la transferencia de energía entre fotones y moléculas durante su interacción. El fotón que es emitido durante la interacción de luz – muestra posee una frecuencia diferente a la del fotón que incide, esto como resultado de los cambios inicial y final energía en la molécula, se debe tener en cuenta que el efecto Raman se basa en la dispersión luz y es diferente a la absorción de luz en la que de manera similar ocurre un cambio en la energía discreto de la molécula al ser excitada. La energía total del sistema debe permanecer equilibrada, entonces si el estado vibracional final de la molécula es de mayor energía que en el inicial el fotón emitido posee una frecuencia menor al fotón incidente, este cambio de frecuencia es denominado cambio de Stokes, mientras que si el estado vibracional final de la molécula es de menor energía que el inicial y por lo tanto el fotón emitido es de mayor frecuencia que el incidente será denominado cambio Anti-Stokes ⁵⁰.

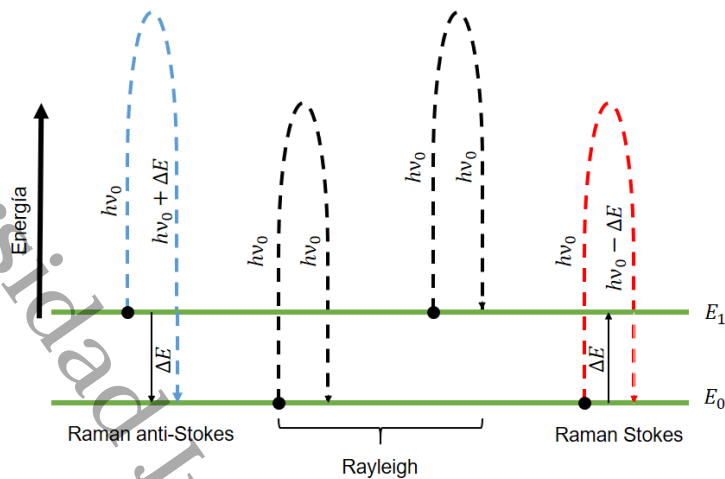


Figura 8 . Diagrama de energía representativo de la dispersión Rayleigh y Raman.

En la Figura 8 se muestra una representación del fenómeno que ocurre en las interacciones fotón – molécula durante la dispersión. Al incidir el fotón con la muestra este interactúa con los estados fundamentales de energía de las moléculas como podría ser el nivel E_0 ó E_1 , la magnitud de energía que transporta el fotón se representa como $h\nu$ y es la cantidad de energía que puede incrementarse en la molécula de forma momentánea, si la energía resultante no corresponde a un nivel de energía permitido de la molécula el electrón regresa a un estado de menor energía, es decir, al estado inicial y por lo tanto el fotón emitido conserva una frecuencia igual al del fotón que incide y se observa la dispersión Rayleigh, por el contrario si el electrón se desplaza a un estado de energía distinto al inicial se observa la dispersión Raman Stokes o Anti-Stokes de acuerdo a lo anteriormente mencionado ⁵¹.

2.4.3 Espectroscopia Uv-Vis

En las mediciones por espectroscopia Uv – Vis (luz en la región ultravioleta visible del espectro electromagnético), la absorción de luz como una función de longitud de onda proporciona información sobre la transición electrónica que ocurre en un

15

6

7

material. La fracción de luz que no es absorbida, en su caso es transmitida, es descrita por la ley de Lambert-Beer, en la que se relaciona la fracción de luz medida antes (I_0) y después de incidir en el material y travesarlo (I). lo anterior depende de la longitud de muestra que atraviesa la luz (l), de la sección transversal de absorción de la transición (σ) y la diferencia de población de los estados inicial (N_1) y final (N_2) de los niveles electrónicos de energía inicial (E_1) y final (E_2). Matemáticamente se expresa de la siguiente forma

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\sigma(N_1-N_2)l} \quad \text{Ec. (2.5)}$$

Una forma más simple de representar la ley de Lambert-Beer es como se muestra

$$A = \varepsilon cl = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad \text{Ec. (2.6)}$$

Donde A es la absorbancia, ε es el coeficiente de absorbatividad del material, c es la concentración de especie absorbente y l es la longitud de la muestra que es atravesada por la luz.

Para los semiconductores, la espectroscopia Uv-Vis aporta resultados que mediante métodos numéricos se puede estimar el valor de band gap óptico, esto es porque muestra la transición electrónica entre la banda de valencia y la banda de conducción. El band gap óptico debe diferenciarse del band gap electrónico, este último se define como la diferencia de energía entre el nivel de energía máximo de la banda de valencia y el nivel de energía mínimo de la banda de conducción. La espectroscopia Uv- Vis permite caracterizar teóricamente la transición electrónica ya sea como directa o indirecta, y también ya sea como permitida o prohibida. Una transición directa se describe como la interacción entre dos partículas, electrón – fotón, mientras que una transición indirecta es descrita como la interacción entre tres partículas, electrón – fotón – fonón, para

asegurar el momento de conservación. Dependiendo de las reglas de selección de dipolo asociados al sistema se puede determinar si la transición es permitida o prohibida, la forma de los espectros Uv-Vis de absorción permiten obtener la información de la transición electrónica mediante los análisis de las gráficas de Tauc.

La luz al interactuar con la muestra puede dividirse en diferentes componentes y se puede representar a como sigue

$$I_0 = A_{\%} + T + R_s + R_d + S \tag{Ec. (2.7)}$$

Donde $A_{\%}$ es diferente a la absorbancia y está definido como la fracción de fotones absorbidos por fotones que inciden en la muestra, T es la transmitancia de la luz, R_s es la reflectancia de luz, R_d es la reflectancia difusa de la luz y S representa las otras formas en la que se dispersa la luz fuera del eje.

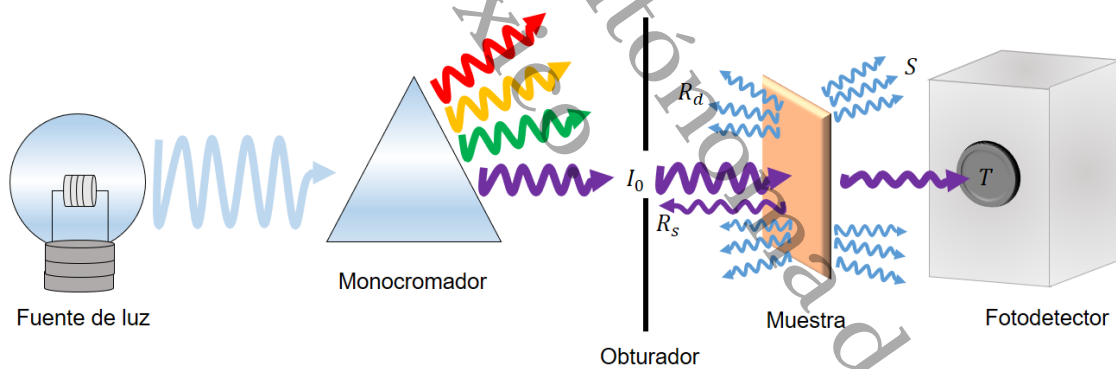


Figura 9. Configuración de transmisión de Uv – Vis con un monocromador.

La Figura 9 muestra un diagrama representativo de cómo funciona, en forma general, la espectroscopia Uv-Vis para mediciones, en el que un haz de luz es emitido y pasa por un monocromador y a través de la muestra hasta llegar al fotodetector las mediciones se obtienen electrónicamente y se muestran en los dispositivos de salida ⁵².

2.4.4 Microscopia de fuerza atómica

La microscopia de fuerza atómica es una técnica que se utiliza para medir las características de superficie de muestras, esto se logra por medio de un microscopio de fuerza atómica (AFM). Las mediciones por AFM proporcionan imágenes de superficie con resolución a escala atómica (0.1 – 0.2 nm) tanto en materiales conductores como en no conductores y puede realizarse generalmente en condiciones atmosféricas, sin embargo, se requieren lugares reservados y remedios contra las vibraciones, lo anterior es debido a que las vibraciones del piso pueden fluctuar la distancia entre la sonda y la muestra, lo que perjudica la calidad de imagen. El AFM mide las interacciones de fuerzas entre una punta de sondeo y la muestra.

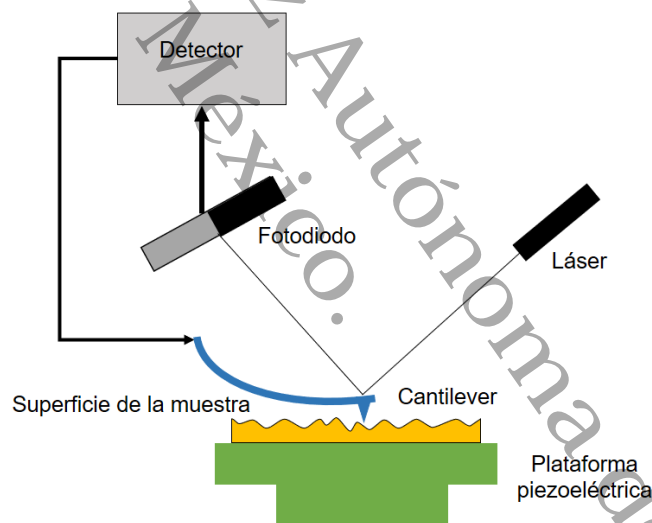


Figura 10. Representación esquemática de la instrumentación básica de un AFM.

5 En la Figura 10 se muestra una representación esquemática de la instrumentación básica de un AFM. Una punta fina es montada en un cantiléver de escala micrométrica y al desplazarse por muestra escanea su superficie, la desviación de la luz emitida en la parte posterior del mecanismo de escaneo es utilizada para monitorear la fuerza aplicada sobre la muestra en medición las

cuales, generalmente, son del orden de 10^{-9} N. Para la medición las muestras son colocadas sobre una plataforma piezoeléctrica que puede moverse en la dirección del eje z y fijarse para efectos de medición de fuerzas aplicadas en la superficie, del mismo modo puede moverse la plataforma en direcciones de los ejes x y y. Por la sensibilidad de contacto aguja-muestra del AFM, las características topográficas de las imágenes de la superficie son mapeadas por imágenes de fase, lo anterior es debido al modo de operación del equipo que consiste en la detección del cambio de fase asociado con la resonancia de la punta fina y sus interacciones con la muestra ⁵³.

2.4.5 Fotorrespuesta

La fotorrespuesta de un material se puede identificar a través de la medición de conversión de fotones absorbidos por el mismo en señal eléctrica, esta propiedad de detección de luz tiene importantes aplicaciones en optoelectrónica relacionadas a imágenes de video, visión nocturna, detección de movimiento. Los materiales semiconductores poseen propiedad de fotorrespuesta debido a su flexibilidad mecánica, transparencia y ajuste electrónico. A nivel laboratorio es posible medir la fotorrespuesta de materiales semiconductores mediante una celda electroquímica, una fuente externa de voltaje y con iluminación intermitente controlada que permita medir las señales de corriente con y sin presencia de fotones interactuando con el sistema. La cronoamperometría es la técnica electroquímica que acompaña la medición, la cual consiste en la aplicación de voltaje en el circuito y registro de señales en función de presencia de fotones ⁵⁴.

3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el método experimental realizado durante la etapa del desarrollo de este documento, así como la obtención de los recubrimientos. Del mismo modo, se describe la configuración y parámetros utilizados para realizar las caracterizaciones. Se explica también el procedimiento utilizado en el que se trabajó para el cumplimiento de los objetivos iniciales de investigación que consistían en la obtención del sulfuro de perovskita $\text{Ca}_3\text{Zr}_2\text{S}_7$.

3.1 Materiales y Reactivos.

Con el fin de conocer los potenciales de reducción de las especies iónicas de zirconio, calcio y azufre se emplearon sus respectivos precursores acetato de zirconio diluido en ácido acético $[\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COOH})_4]$, acetato de calcio $[\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ y sulfito de sodio $[\text{Na}_2\text{SO}_3]$. Se preparó una solución electrolítica de 20 mL con la presencia de iones con las concentraciones descritas en la Tabla 1. Esta etapa es realizada siguiendo los objetivos planteados en el inicio de proyecto.

Tabla 1. Concentración de precursores de Ca, Zr y S en la solución electrolítica para determinar potenciales de reducción.

Precursor	Marca	Pureza	Concentración
$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Meyer	99 %	0.007 M
$\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COO})_4$	Sigma-Aldrich	Diluido en ácido acético	0.004 M
$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99 %	0.020 M
Na_2SO_3	J.T. Baker	98 %	0.015 M
H_2SO_4	Meyer	98 %	variable

La configuración de celda se realizó utilizando un electrodo calomelano saturado (SCE, saturated calomel electrode) como electrodo de referencia, una barra de

carbono como contraelectrodo y sustratos de vidrio recubiertos con una película conductora de $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO) con una resistencia de lámina de 12 – 14 Ω/sq (TEC-15) como electrodo de trabajo. El pH fue modificado con la adición de H_2SO_4 a la solución. Las voltamperometrías cíclicas se realizaron a una temperatura de 24 °C en el medio con un potenciostato galvanostato AUTOLAB PGSTAT80N con una agitación en celda de 100 r/m.

3.2 Proceso de limpieza de sustratos de FTO.

Las técnicas de lavado de los sustratos de vidrio de FTO utilizadas de forma independiente son las siguientes:

1. Lavado con isopropanol, acetona e inmersión en una solución de ácido nítrico 45 % peso seguido de lavado con agua desionizada y secado en aire.
2. Lavado con acetona, isopropanol. Posteriormente, en una celda electroquímica se sometió el FTO en una solución de acetato de zinc dihidratado 0.03 M diluida en ácido clorhídrico 2 M. se le aplicó un voltaje de 0.03 V durante 10 minutos. Finalmente se lavó con agua desionizada y se secó en aire.
3. Lavado con agua desionizada, acetona e isopropanol, posteriormente secados en aire.

3.3 Obtención de sulfuro de estaño por electroreducción de Sn^{4+}

Se empleó una celda electroquímica de tres electrodos para llevar a cabo la experimentación. Como electrodo de trabajo se utilizaron sustratos de vidrio recubiertos con una película conductora de $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO) con una resistencia de lámina de 12 – 14 Ω/sq (TEC-15), previo al experimento fue lavado con alcohol isopropílico y acetona, posteriormente fue lavado con agua desionizada y secado

2

8

al ambiente. Una barra de carbono y un electrodo calomelano saturado fueron utilizados como contraelectrodo y electrodo de referencia, respectivamente.

Se realizaron voltamperometrías cíclicas en soluciones con pH de 2 a temperatura ambiente con agitación de 100 rpm en un potenciostato galvanostato AUTOLAB PGSTAT80N. El pH fue modificado con la adición de H_2SO_4 (Merk 98 %), como disolvente se utilizó agua desionizada de $18.2 M\Omega\text{-cm}$.

En el proceso de sulfurización se empleó un horno tubular MTI CORPORATION GSL-1100X, la atmosfera de azufre se creó colocando 0.5 gramos de azufre elemental en cada extremo del tubo, se elevó la temperatura a razón de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar los 400°C y se mantuvo por 40 minutos. Todo el proceso se llevó a cabo con flujo de nitrógeno. La Figura 11 muestra un esquema representativo del proceso.

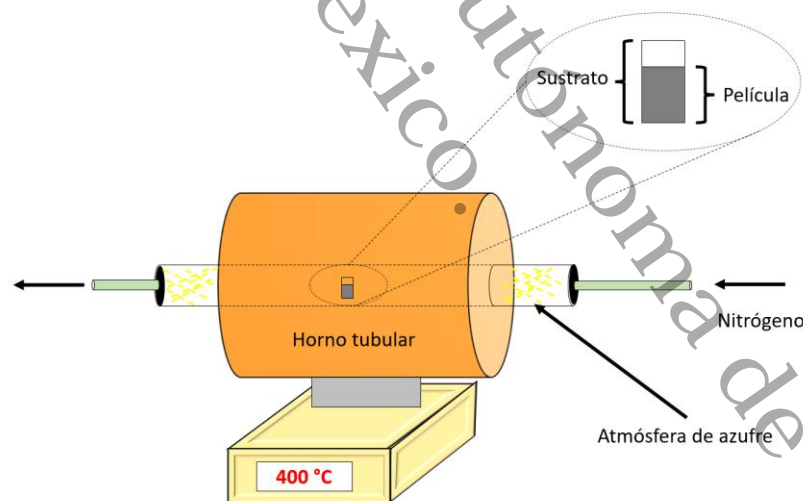


Figura 11.. Representación esquemática del proceso de sulfurización.

3.4 Condiciones de caracterización de películas

Los comportamientos electroquímicos se analizaron en un Potenciostato Galvanostato AUTOLAB PGSTAT80N, en la Figura 12 se presenta un esquema del proceso de medición, los cuales se realizaron a través de voltamperometrías cíclicas en una celda de 3 electrodos con un rango de velocidad de barrido de 0.1 a 1.0 V/s.

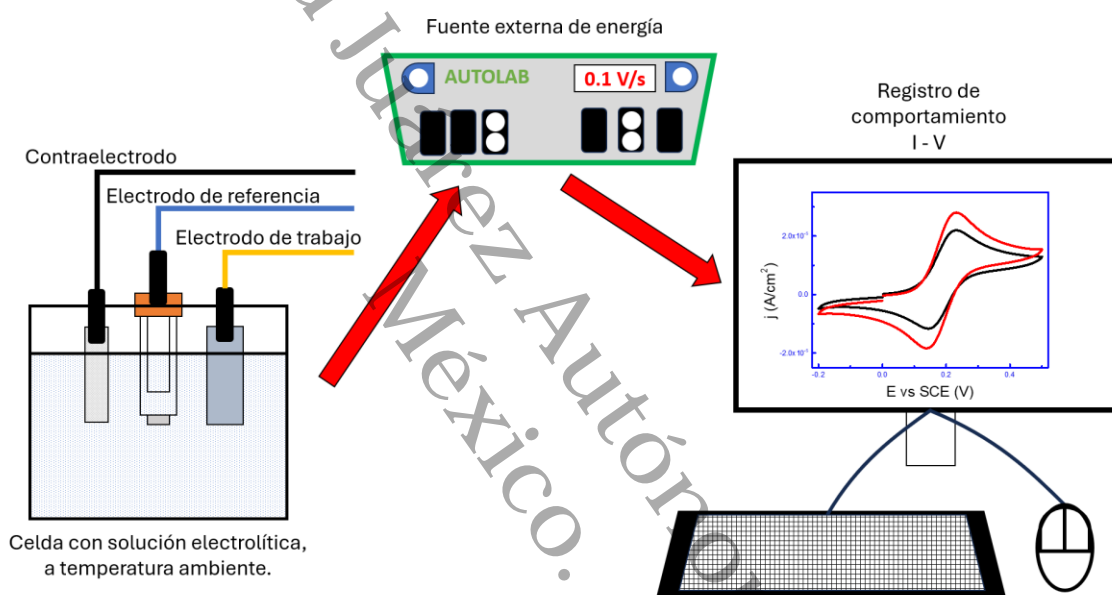


Figura 12. Mediciones a través del potenciostato galvanostato AUTOLAB PGSTAT80N.

5

Los recubrimientos se analizaron estructuralmente mediante difracción de rayos X en un difractómetro de rayos X Rigaku, la muestra fue expuesta en el equipo sin previa preparación adicional, el proceso general se representa en el esquema de la Figura 13, la medición se realizó en la región de ángulo 2θ de $10 - 70^\circ$, con una radiación electromagnética de longitud de onda $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5444 \text{ \AA}$).

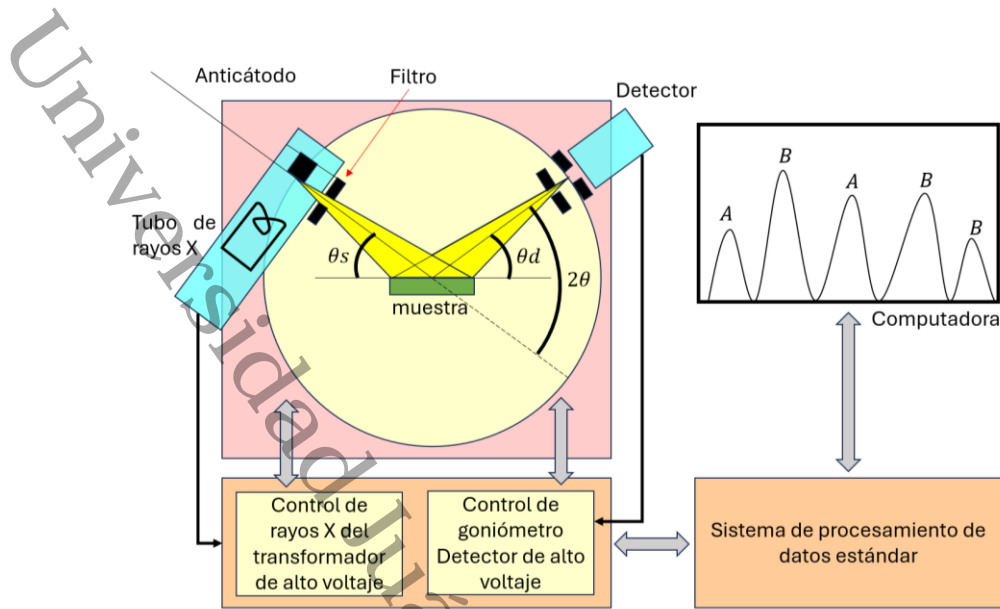


Figura 13. Representación general de medición estructural a través del difractómetro de rayos X.

La caracterización óptica se realizó midiendo la intensidad de luz transmitida al atravesar la película después de la incidencia de luz variable en la región del espectro electromagnético de 200 a 1100 nm (Figura 14), para ello se utilizó un espectrofotómetro Uv-Vis Agilent-8453.

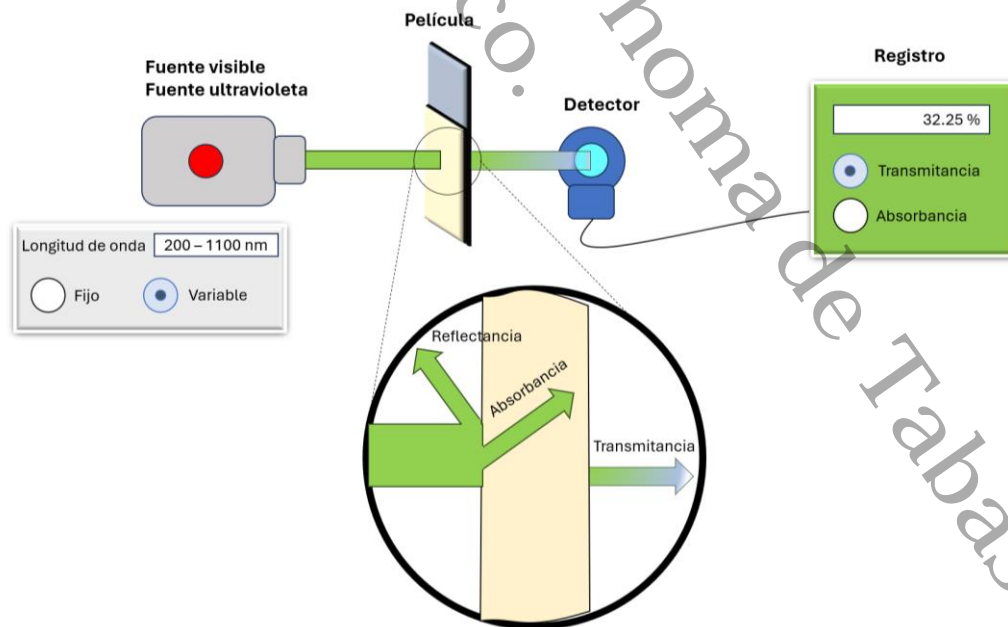


Figura 14. Medición de Transmitancia en espectrofotómetro Uv Vis.

A través de un Microscopio Raman XploRA PLUS fueron analizados los recubrimientos por Espectroscopia Raman en la región de frecuencias de 100 a 700 nm^{-1} y un láser de 532 nm. En la Figura 15 se muestra una representación general del proceso de análisis

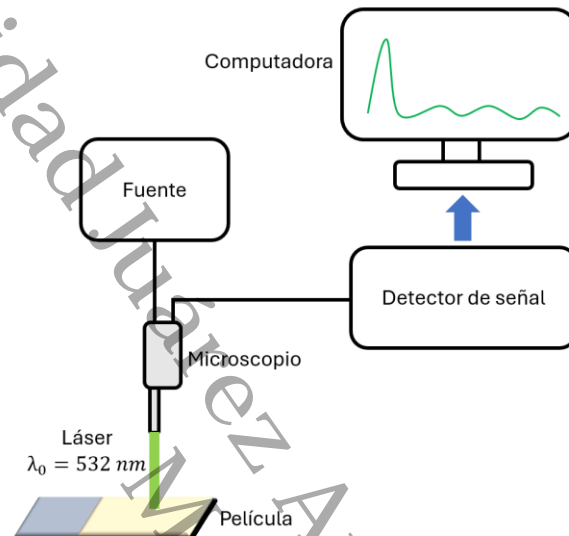


Figura 15. Análisis a través del Microscopio Raman.

Las imágenes topográficas de la película se obtuvieron en un Microscopio de Fuerza Atómica AFM Park XE7, y el análisis de composición elemental se realizó mediante un detector de silicón drift marca Oxford acoplado a un Microscopio Electrónico de Barrido Jeol-JSM-6010-LA, el proceso de medición se representa en la Figura 16.

La fotorrespuesta se midió aplicando una cronoamperometría a través de un potencióstato galvanostato AUTOLAB PGSTAT80N (Figura 17) en una solución 0.5 M de Na_2SO_4 en espacio aislado de la luz del ambiente con intermitencia de luz utilizando una lámpara de halógeno de 50 W a una distancia de 20 cm.

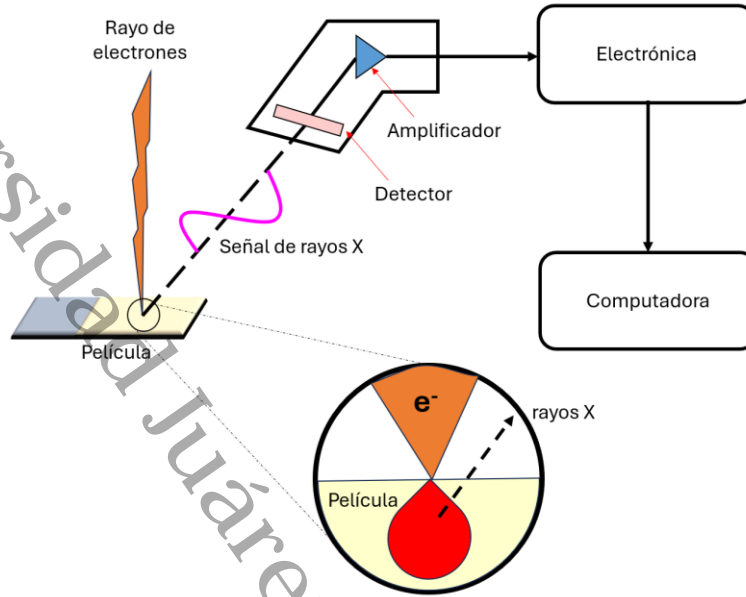


Figura 16. Esquema de obtención de señal en el análisis de composición elemental.

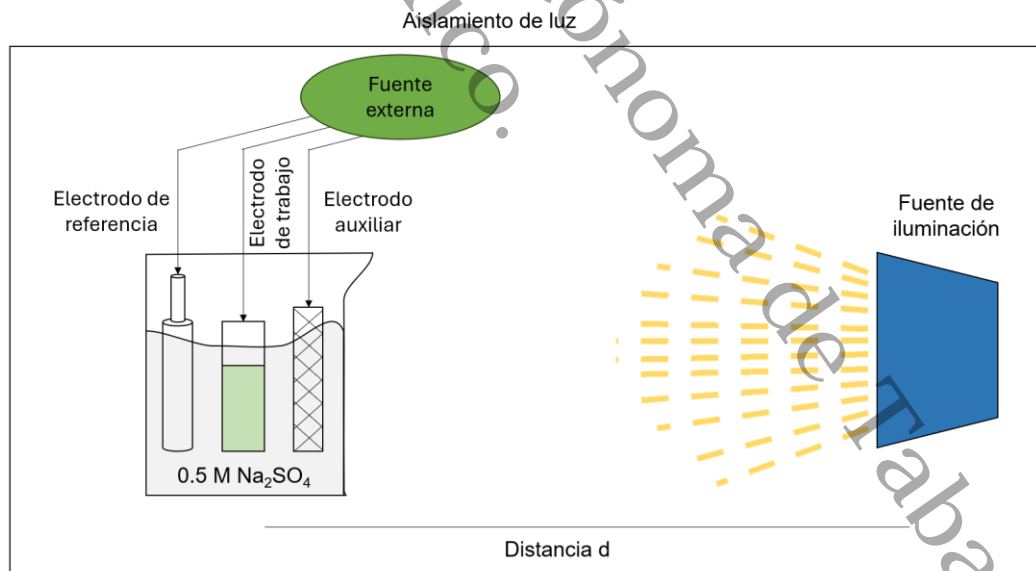


Figura 17. Representación esquemática de la evaluación de fotorrespuesta.

4 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Se presentan a continuación los resultados de las pruebas experimentales de deposición electroquímica, así como en la síntesis y caracterización estructural, óptica, morfológica y fotoelectroquímica de las películas delgadas depositadas. Así también, se explica lo obtenido durante las pruebas experimentales realizadas para la electrodeposición de $\text{Ca}_3\text{Zr}_2\text{S}_7$.

4.1 Exploración de potenciales de reducción a través de voltamperometría cíclica

4.1.1 Voltamperometría cíclica en sistemas con iones de Zr, Ca y S.

Se aplicó un barrido de potencial en la celda electroquímica en el rango de -2.0 a 2.0 V con el electrolito que contiene iones de Zr, Ca y S, y un pH de 3.7 y ajuste de las respectivas concentraciones descritas en la Tabla 1, el área de contacto solución electrodo de trabajo es de 1 cm^2 . El voltamperograma se muestra en la Figura 18.

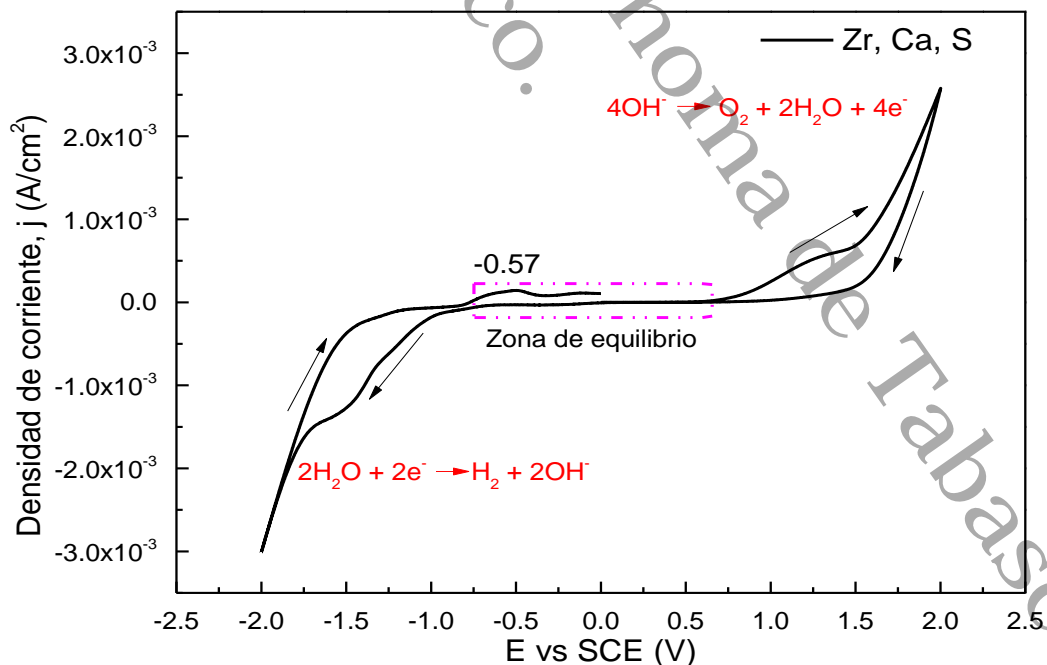


Figura 18. Voltamperometría cíclica en solución con iones de Zr, Ca y S (pH = 3.7)

El barrido se inicia en 0 V y se desplaza a una velocidad de 100 mV por segundo hacia potenciales positivos, en el resultado se observa una zona de equilibrio de la reacción en potenciales de 0.62 hasta -0.65 V ($i = 0$). Cuando el barrido se extiende a sobrepotenciales positivos (zona catódica) y abandona la zona de equilibrio, la corriente aumenta indicando que en esa región ocurre la formación de O_2 denominada reacción de evolución de oxígeno. Del mismo modo en sobrepotenciales negativos fuera de la zona de equilibrio (zona anódica), la disminución de corriente indica la formación H_2 en la superficie del electrodo de trabajo ^{55, 56, 57}. Al regreso del barrido se observa un pico anódico en -0.57 V lo que se asocia a procesos de oxidación de las especies en la superficie del electrodo de trabajo, en el voltamperograma no se observan señales de proceso de reacción relacionadas con los iones de Zr, Ca y S ^{58, 59}.

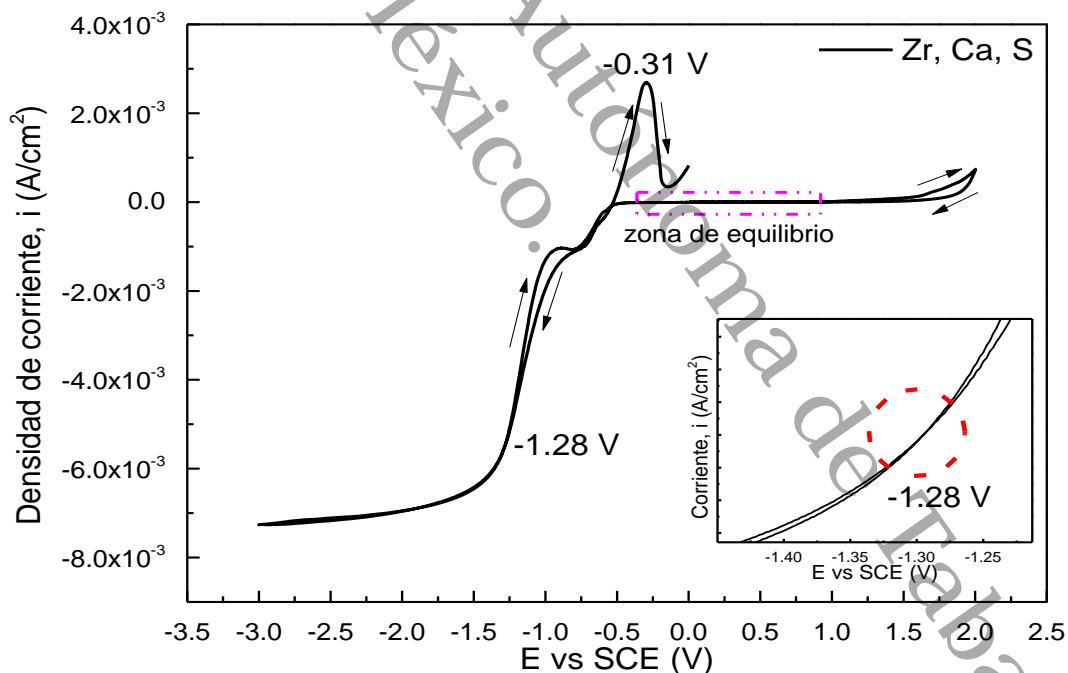


Figura 19. Voltamperometría cíclica en solución con iones de Zr, Ca y S ($pH = 1.4$).

Dado a la ausencia de recubrimiento en el electrodo de trabajo, se adicionó gradualmente H_2SO_4 en la solución electrolítica hasta obtener recubrimiento y se

alcanzó un pH de 1.4, se amplió el rango de barrido hacia la zona de potenciales negativos para explorar el comportamiento de reducción de las especies en solución, y el voltamperograma como resultado de la medición es el mostrado en la Figura 19.

14 Con los parámetros modificados de pH y rango de sobrepotencial negativo se observa el desplazamiento de la zona de equilibrio por la presencia de iones H^+ , así como el desplazamiento del pico anódico relacionado al proceso de oxidación de especies en la superficie del electrodo por el aumento de cantidad de recubrimiento a oxidar. Este último se debe a que la presencia de protones de hidrógeno favorece el crecimiento del recubrimiento en el electrodo de trabajo y se confirma por el cruce de la trayectoria de corriente al regreso del barrido en $-1.28 V$, lo que indica un proceso de nucleación o electrocristalización en la superficie del electrodo ⁶⁰. En la Figura 20 se muestra la voltamperometría cíclica para cada especie iónica.

16 En el voltamperograma de la solución en blanco (Figura 20a) no se observan picos catódicos, pero si un pico anódico en $-0.29 V$ debido a la oxidación en el electrodo de trabajo lo que indica un electrodeposición confirmado por el cruce de corriente en el regreso del barrido de voltaje en $-0.54 V$ vs SCE. Para la solución con iones de Zr en la Figura 20b se encuentra una señal de oxidación que inicia en $-0.59 V$ al regreso del barrido de voltaje, en ese valor se encuentra el cruce de corrientes, lo que indica un electrodeposición y disolución en el sustrato, respectivamente. En la Figura 20c se observa que durante el barrido de potenciales existe un crecimiento en el sustrato como resultado de un proceso de nucleación y en la Figura 20d hay un pico catódico en $-0.76 V$ representado la reducción de azufre, y el pico anódico en -0.66 la oxidación de mismo.

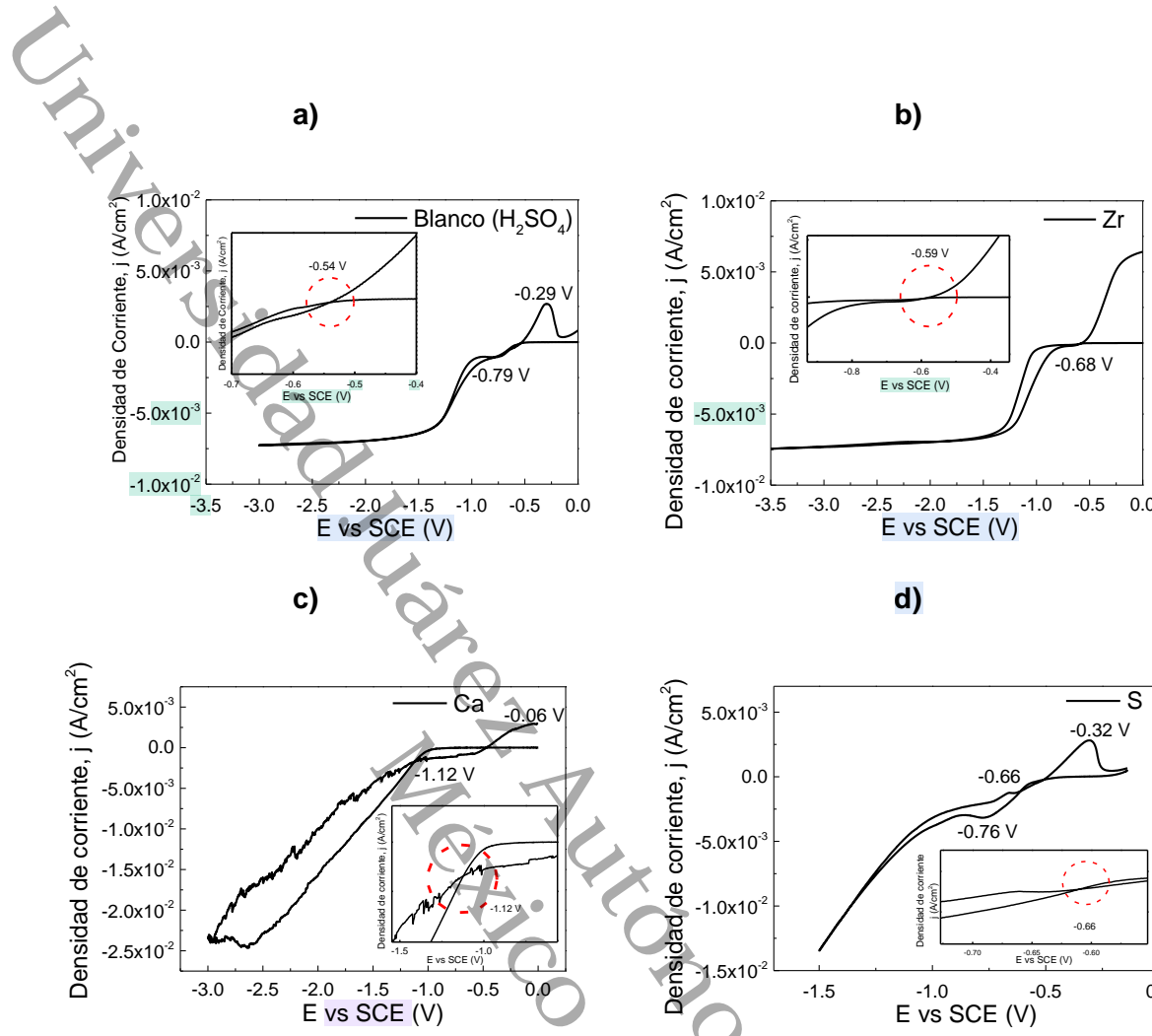
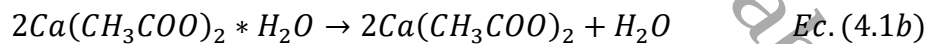
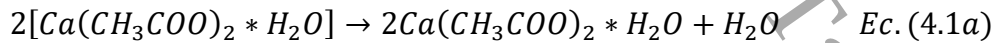


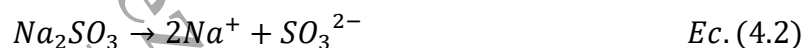
Figura 20. Voltamperometría cíclica de soluciones a) sin iones, b) con Zr, c) Ca y con d) S.

Debido a la naturaleza de disociación del precursor de calcio $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en medio acuoso, a como se muestra a continuación:



Y dado a que en medio ácido como en el que se realizó la experimentación el $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ forma sulfato de calcio insoluble y ácido acético, el calcio no se encuentra en el medio libre en su forma iónica para ser depositado, para ello es necesario la adición de complejantes que permitan la presencia de iones Ca^{2+} en la solución electrolítica ⁶¹.

La deposición de azufre se llevó a cabo a través de una cronoamperometría en la que se observó su formación, sin embargo, al extraer el electrodo por la poca adherencia el azufre quedó en la solución líquida. El mecanismo de deposición de azufre inicia con la disociación del precursor en un medio ácido a como se indica



los Na^+ son iones espectadores que no intervienen en la reacción y no modifican el pH. Los iones sulfito (SO_3^{2-}) pueden alcanzar el equilibrio y reaccionar para formar compuestos con otras especies de acuerdo al pH del medio en el que se encuentre, la Figura 21 muestra la especie formada a partir de iones SO_3^{2-} en función de pH. En el medio básico con $\text{pH} > 7.2$ dominan los iones SO_3^{2-} y en medio ácido con $\text{pH} = 1.3$ domina la formación de ácido sulfuroso H_2SO_3 como producto de la reacción del ion SO_3^{2-} con los iones H^+ , este compuesto es un ácido inestable en el agua y continúa reaccionando hasta formar dióxido de azufre (SO_2), el cual se reduce en la superficie del electrodo de trabajo para la obtención de azufre ⁶².

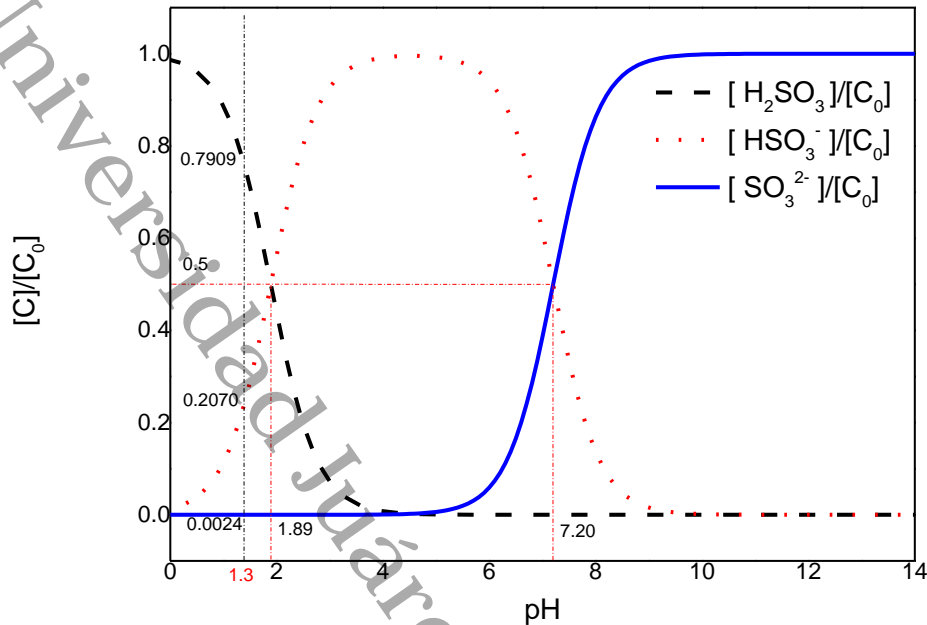
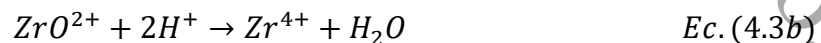
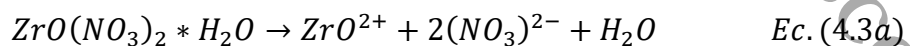


Figura 21. Concentraciones parciales de equilibrio de especies SO_3^{2-} en solución acuosa.

En un medio acuoso y pH ácido cercano a 2.0 una solución de acetato de zirconio da lugar a la formación de iones CH_3COO^- y el complejo $Zr(OH)_3(CH_3COO)_2$ ocurriendo de esta forma la polimerización de los complejos, lo que ocasiona la no deposición de zirconio, y por lo tanto, no se detectaron señales de reducción de especies de Zr en la voltamperometría cíclica ^{63, 64}.

Con base en los reportes de la electrodeposición de Zr por A. M. Sargar y colaboradores en 2009, y A. Panimaya en 2018. Se realizaron experimentos para la obtención de Zr por electrodeposición utilizando nitrato de zirconilo hidratado $[ZrO(NO_3)_2 \cdot H_2O]$ como fuente de iones Zr, Sargar reporta que en un medio ácido de pH = 1.9 el precursor reacciona para dejar expuesto los iones de Zr^{4+} activos para reaccionar mediante el estímulo del voltaje aplicado en solución de acuerdo con el siguiente mecanismo de reacción:



Por otro lado, y de manera similar para la obtención del ión Zr^{4+} , A. Panimaya reporta el siguiente mecanismo de reacción:

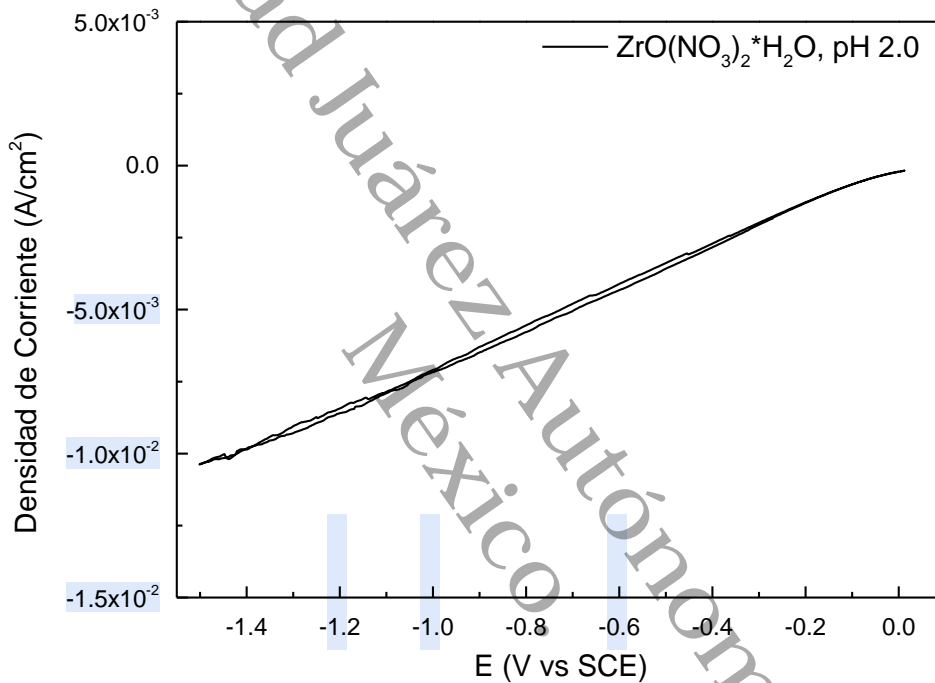
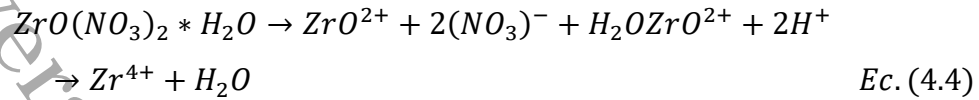
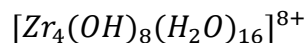


Figura 22. Voltamperograma en solución pH 2.0 con Nitrato de Zirconilo Hidratado.

En la etapa experimental se utilizó como electrodo de trabajo acero inoxidable con acabado espejo, se mantuvo un pH de 2.0 ± 0.1 y se realizó un barrido en el rango de potenciales de $-0.0 - -1.5$ V vs SCE (Figura 22) ^{30, 60, 65}. Los resultados no mostraron señal alguna relacionadas con reducción de las especies presentes en solución, esto es debido a que el nitrato de zirconilo se disuelve en el medio acuoso liberando los cationes ZrO^{2+} los cuales son solvatados hasta formar el tetrámero:



Este proceso contribuye a aumentar el grado de acidez como consecuencia de la tendencia de estas especies solvatadas de liberar H^+ en la solución electrolítica, y a su vez, se forman partículas de hidróxido de zirconio debido a la presencia de iones OH^- generadas por reducción de moléculas H_2O , disolución de O_2 o la presencia del ion nitrato. Sin embargo, al aplicar voltaje y llevarse a cabo las reacciones de reducción el pH en solución aumenta y las partículas de hidróxido de zirconio son depositadas en la superficie del electrodo de trabajo, y con la deshidratación de esas partículas se forma óxido de zirconio (ZrO_2). Dado a que el proceso es realizado a potenciales negativos permiten la reducción de H^+ contrarrestando la generación de OH^- y por lo tanto, a pH ácidos se inhibe la formación de ZrO_2 ⁶⁶.

El mecanismo de obtención de Zr metálico por electrodeposición no es un campo ampliamente explorado por lo que continúa siendo un reto. De forma general las investigaciones abordan la función de los líquidos iónicos como medio para sintetizar Zr, en la cual se busca ampliar la ventana de estabilidad electroquímica en solución, y de esta manera se neutralizan las especies iónicas que al interactuar con el Zr^{4+} no favorecen su disposición para electro reducirse ^{67, 68}.

4.1.2 Síntesis de sulfuro de estaño

Las voltamperometrías cíclicas en solución con iones precursores de Sn se realizaron en la región de potenciales negativos para explorar los potenciales de reducción del Sn^{2+} , con pH de 2.0, la Figura 23 muestra el voltamperograma obtenido.

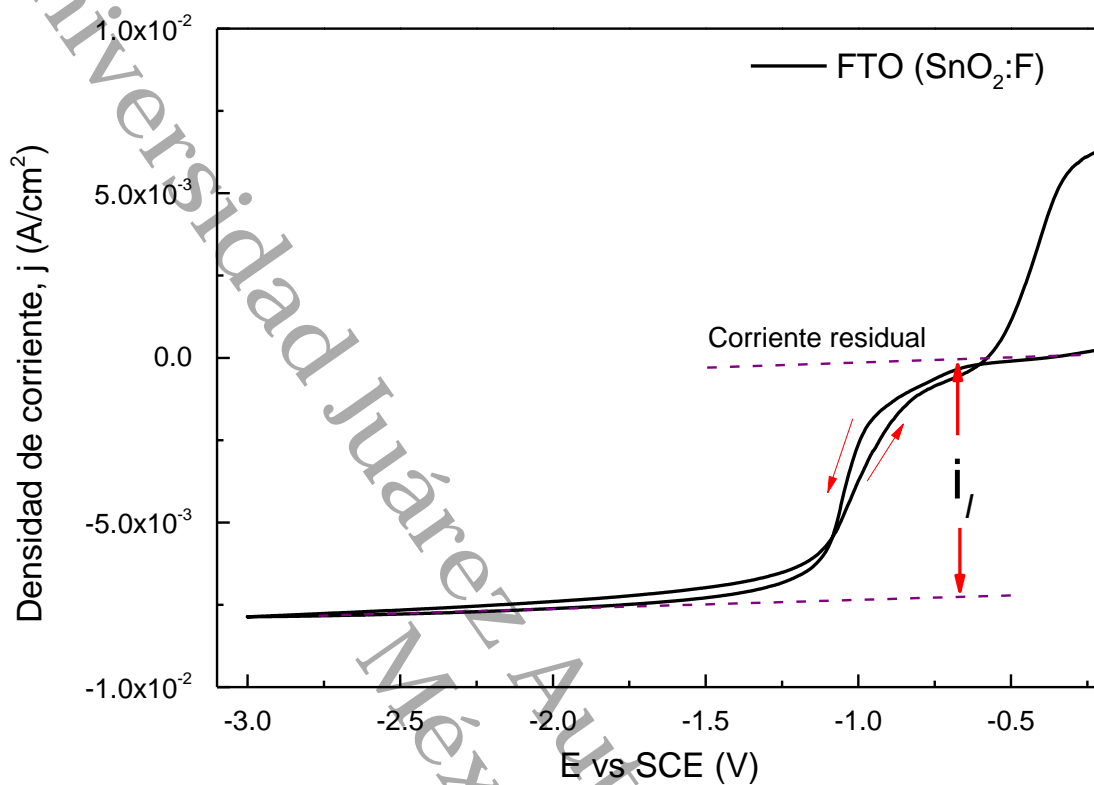


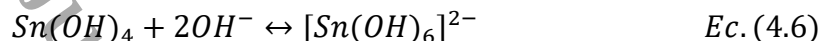
Figura 23. Voltamperometría cíclica en solución con pH 2.0.

La corriente límite i_l , es la corriente a la que disminuye la corriente residual (equilibrio) conforme el barrido de voltajes se hace a potenciales más negativos, la cual es a partir de -0.64 V vs SCE. Este proceso se lleva a cabo debido a que dentro de la celda existen especies iónicas que permiten el flujo de corriente, sin embargo, durante el barrido éstas son reducidas al electrodo de trabajo por lo que el seno de la solución electrolítica es pobre en iones y por ende la resistividad aumenta, lo que significa que la corriente disminuye debido a la reducción de estaño (Sn)⁶⁹. En el regreso de la voltamperometría cíclica se observa un cruce en -1.08 V vs SCE con la señal de la corriente catódica, lo que indica un proceso de nucleación y crecimiento de Sn en la superficie del electrodo confirmado la obtención de estaño metálico. El mecanismo de reducción de estaño en la superficie del electrodo de trabajo es debido a que en medios acuosos con pH

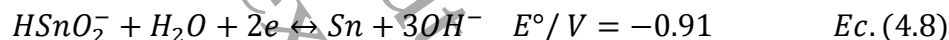
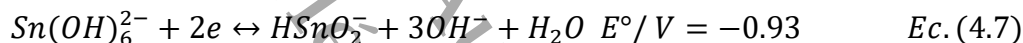
menor a 4 el SnO₂ libera estaño en forma iónica en diferentes concentraciones en relación a la solubilidad del SnO₂ en soluciones ácidas, la liberación de iones se entiende de acuerdo a la reacción ⁷⁰:



Los iones Sn⁴⁺ disueltos en la solución e hidrolizados en el medio dan lugar al siguiente posible mecanismo de equilibrio con la formación de complejos



A su vez, mediante el suministro de potenciales negativos origina las siguientes reacciones de reducción ⁷¹



Dando lugar a un recubrimiento de Sn en estado metálico de color gris.

4.2 Condiciones de tratamiento térmico.

Los recubrimientos fueron tratados térmicamente a temperatura de 400 °C durante una hora, con el fin de evitar la oxidación se aplicó flujo de nitrógeno. Inicialmente se observó un desprendimiento total del recubrimiento de la superficie del sustrato debido a la baja adherencia por lo que se realizó la activación del SnO₂:F (FTO) con el fin de modificar la carga superficial, para ello se siguió lo realizado por Keigo Ichinose en 2010 y Thierry Pauporté en 2000, en lo cual se hace un lavado con acetona seguido de 2-propanol y posteriormente una inmersión en una solución 45% peso en HNO₃ durante 2 minutos ^{72, 73}. Se realizó también otro proceso de activación con base en lo reportado por Eric L.

12 Hanson en 2005, Lai-Wan en 2007 y Yilong Zheng de 2016 que consiste en secar con nitrógeno los sustratos después del tratado mencionado y usarlos inmediatamente. Otro método de activación superficial del FTO que se realizó fue un grabado electroquímico en la que éste se sumerge como electrodo de trabajo en una celda electroquímica con una solución de acetato de zinc dihidratado 0.03 M diluida en HCl 2 M, se aplicó un voltaje constante de 0.03 V por 600 s. Después de ello se depositó la película sobre el sustrato y se llevó a **tratamiento térmico en atmósfera de azufre y con flujo de nitrógeno a 500 °C por una hora**, con los tres procesos se logró retener la película a temperaturas de 500°C por una hora mejorando la adherencia ^{74,75}.

El proceso de lavado inicialmente con agua desionizada y etanol se comparó con un lavado en solución de acetona y después en Isopropanol resultando que, en este último procedimiento las películas permanecieron sobre el sustrato siendo sometidas a un tratamiento térmico de 500° por una hora. Este cambio es debido a que el etanol en solución y en contacto con una especie con contaminantes orgánicos tiene la capacidad de que el enlace OH abandone la cadena de carbonos en forma iónica OH⁻ quedando abiertos a enlazarse con otras especies. El Isopropanol es un alcohol secundario más reactivo que el etanol, que es un alcohol primario. A diferencia de los alcoholes la acetona en solución con otras especies orgánicas es capaz de que uno de los dos enlaces del grupo funcional C=O se rompa dejando activo para reaccionar al oxígeno y el carbono, es de esta forma que la acetona remueve los contaminantes orgánicos en la superficie del sustrato FTO haciendo posible una mayor adherencia del material depositado en el sustrato en comparación con etanol. Se adoptó el método de limpieza de sustratos con acetona e Isopropanol en las siguientes actividades experimentales ⁷⁶⁻⁷⁸.

El recubrimiento de Sn obtenido es tratado térmicamente en atmósferas de azufre y con flujo de nitrógeno para desplazar el aire, este proceso es denominado como

sulfurización del recubrimiento. Para ello se expuso 1 hora a 400 °C, y durante el proceso los átomos en estado sólido del recubrimiento de estaño en la superficie del electrodo que poseen defectos, como falta o exceso de iones o átomos, dan lugar a la difusión de átomos de azufre en la red de Sn, lo anterior se expresa con la siguiente reacción química:



Obteniendo así un película cristalina de SnS₂ de 200 nm de espesor (Sección A del Anexo I) ⁷⁹.

4.3 Difracción de rayos X

4.3.1 Caracterización estructural de sustrato FTO (SnSO₂:F)

Se analizó por difracción de rayos X el sustrato de vidrio con la capa conductora de FTO, la Figura 24 muestra el difractograma en el que se observan los picos de difracción en los ángulos 2θ 26°, 34°, 37°, 51°, 54°, 61° y 66° que corresponden a los planos (110), (101), (200), (211), (220), (310) y (301), respectivamente, característicos de la estructura cristalina tetragonal del SnO₂ de acuerdo a la tarjeta cristalográfica PDF Card No. 77-0452, en los resultados no se observan difracciones asociadas con el Flúor ⁸⁰.

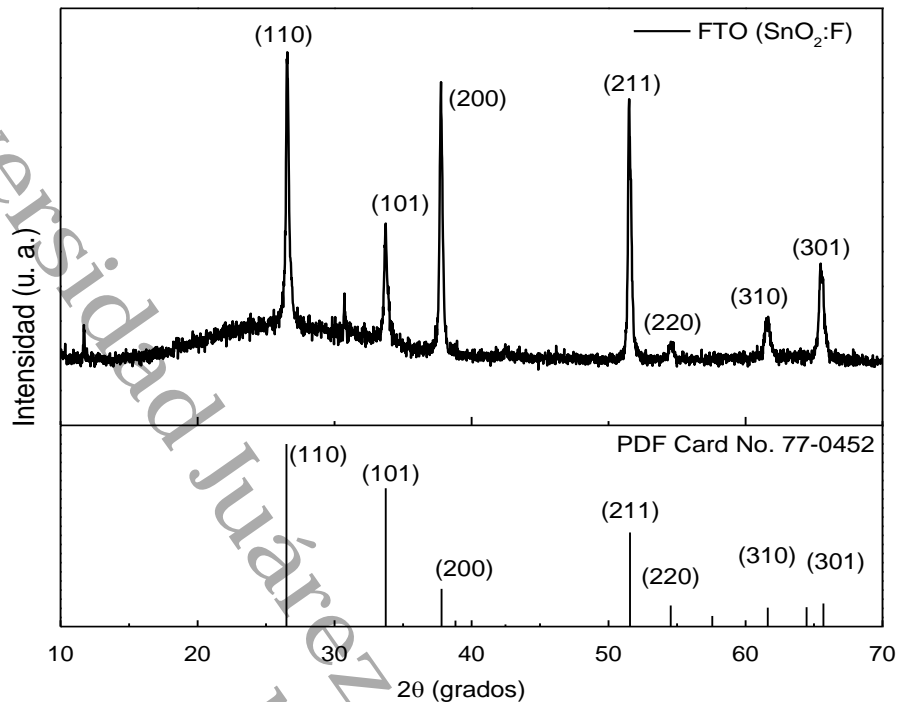


Figura 24. Difracción de rayos X del sustrato de vidrio con recubrimiento de FTO.

4.3.2 Caracterización estructural de películas sobre FTO (SnO₂:F).

En la Figura 25 se muestran los resultados de la difracción de rayos X realizada a los recubrimientos obtenidos y descritos en la sección 4.1.1 por voltamperometría cíclica sin tratamiento térmico. Se observan picos de difracción en los ángulos 2θ 30°, 32°, 43°, 44°, 56°, 63°, 64° y 65°, que corresponden respectivamente a los planos de (200), (101), (220), (211), (301), (112), (400) y (321) de la estructura tetragonal del Sn de acuerdo con la tarjeta cristalográfica No. 04-0673.

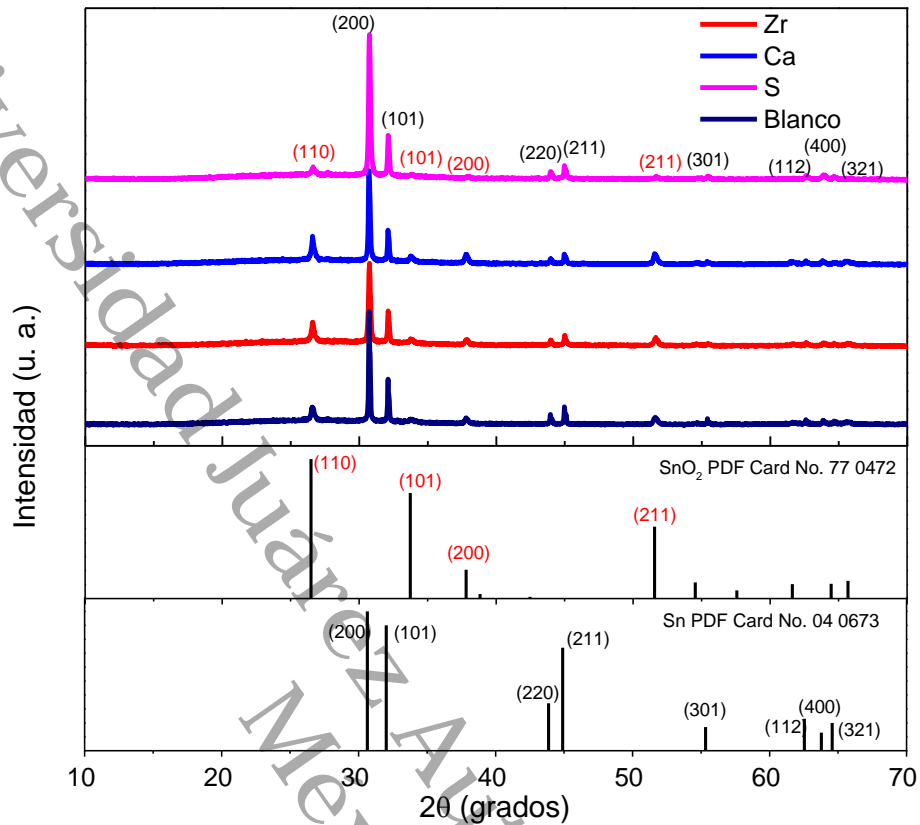


Figura 25. Difracción de rayos X de recubrimientos obtenidos por voltamperometría cíclica.

Los resultados de difracción de rayos X al mostrar picos característicos de Sn metálico después de someter el electrodo de trabajo a sobrepotenciales negativos comprueba que durante la voltamperometría cíclica se estaba realizando el proceso de nucleación y crecimiento de una película de Sn sobre el sustrato de SnO₂:F.

4.3.3 Caracterización estructural de películas de Sn y SnS₂

Los resultados de difracción de rayos X realizados al recubrimiento obtenido en solución con pH 2 se muestra en la Figura 26 en donde se observan picos intensos en los ángulos 2θ 30°, 32°, 43° y 44° que corresponden a los planos (200), (101), (220) y (211) de la estructura tetragonal de Sn metálico de acuerdo con la tarjeta cristalográfica PDF Card No. 04-0673, confirmado de esta manera

la reducción de Sn⁴⁺ en el sustrato ⁸¹. En el difractograma también se observan picos de difracción menos intensos que corresponden a la estructura cristalina del SnO₂.

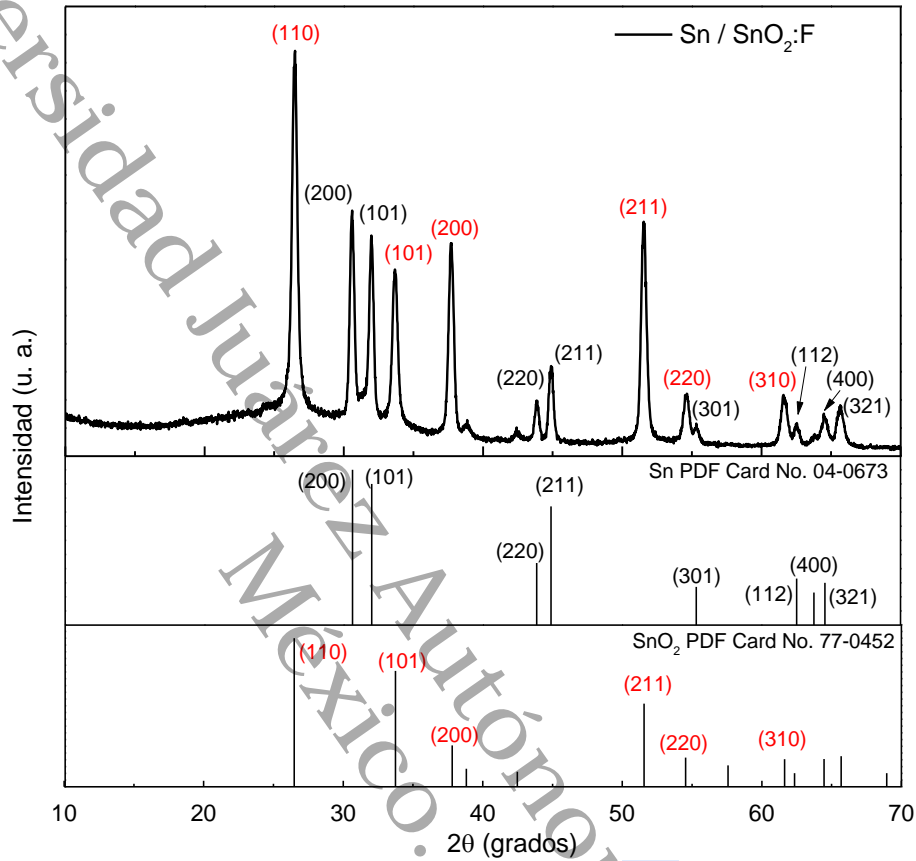


Figura 26. Difracción de rayos X del recubrimiento.

La difracción de rayos X para el recubrimiento sometido al proceso de sulfurización se muestra en la Figura 27 y se observan picos característicos correspondientes a la estructura hexagonal del sulfuro de estaño (SnS₂) de acuerdo con la tarjeta cristalográfica PDF Card No. 23-0677 ⁸².

6

2

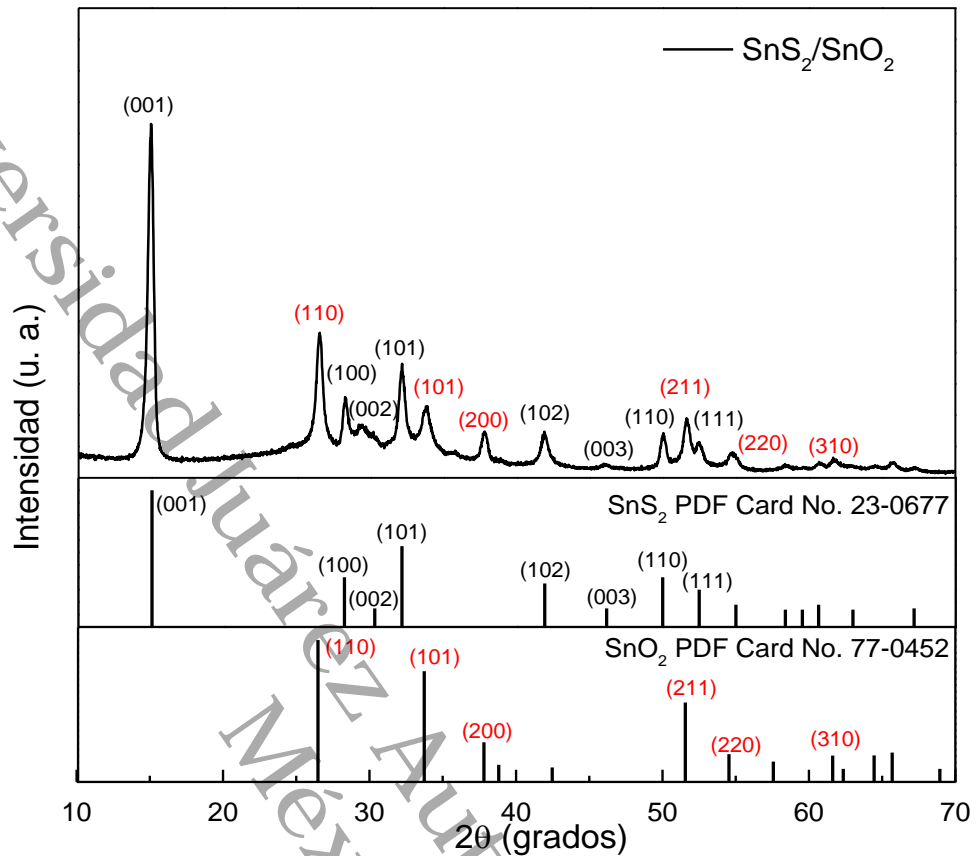


Figura 27. Difracción de rayos X de recubrimiento sulfurado a 400 °C.

Utilizando la ecuación de Scherrer se calculó del tamaño de cristalito de los recubrimientos, también se realizó el cálculo de parámetros de red, los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros de red y tamaño de cristalito de las estructuras cristalinas de los recubrimientos.

Muestra	Parámetros de red (nm)			Tamaño de cristalito (nm)
	a	b	c	
SnO ₂ :F	4.75	4.75	3.20	31
SnO ₂ de Sn/SnO ₂	4.78	4.78	3.21	22
SnO ₂ de SnS ₂ /SnO ₂	4.75	4.75	3.19	17
Sn	5.87	5.87	3.19	24
SnS ₂	3.65	3.65	5.95	19

El tamaño de cristal del SnS₂ y los parámetros de red coinciden con lo reportado, indicando alta cristalinidad que favorece el transporte de electrones ⁸³⁻⁸⁵.

4.4 Espectroscopia Raman de películas de SnS₂

El espectro Raman de la Figura 28a muestra dos modos vibracionales característicos del SnS₂, la banda en 212 cm⁻¹ pertenece al modo de vibración E, mientras que la banda intensa en 308 cm⁻¹ al modo asignado a la simetría A, de esta manera se confirma la presencia de SnS₂ confirmando los resultados de la difracción de rayos X. El análisis por microscopia Raman fue realizado por mapeo en un área establecida como se muestra en la Figura 28b.

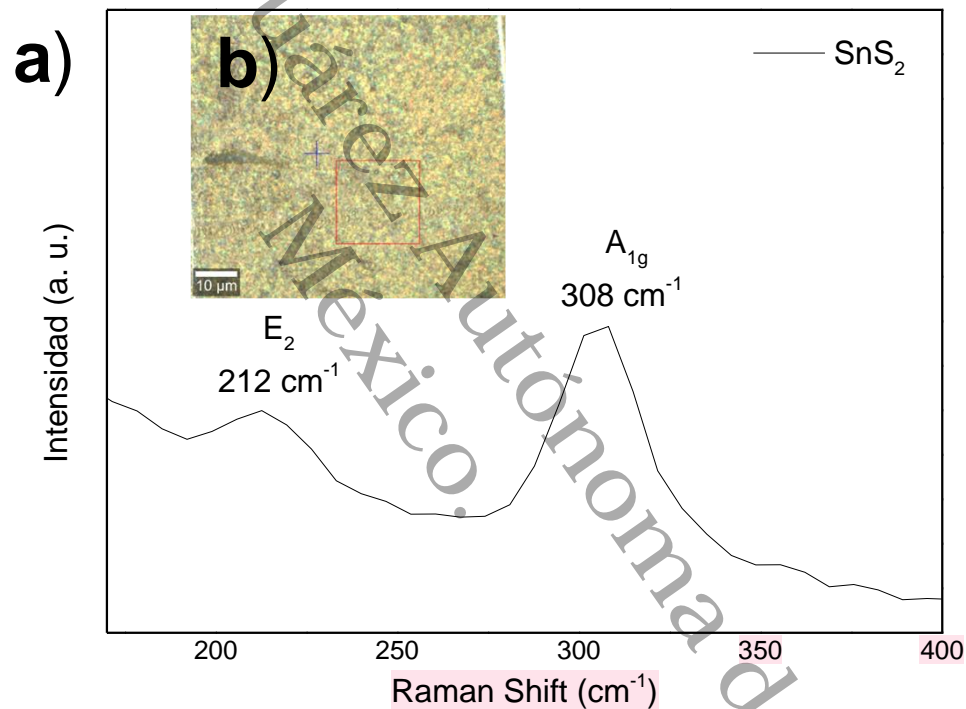


Figura 28. a) Espectro Raman de SnS₂ y b) Área de análisis.

El análisis se realizó en tiempo real en la cual no hubo variaciones en la posición de los modos vibracionales lo que indica que el recubrimiento es homogéneo. La estructura hexagonal del SnS₂ es estable a temperaturas de hasta 450 °C por tiempos de 8 horas de acuerdo a los resultados por microscopia Raman mostrados en la sección B del Anexo I.

11

4.5 Espectroscopia de rayos X de dispersión de energía de películas de SnS₂

La Figura 29 muestra la distribución de O, Si, del sustrato que soporta la película de SnS₂, así también se observa la distribución de Sn y S como resultado del análisis de espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS) confirmando los resultados de homogeneidad por Microscopia Raman. En la Tabla 3 se muestran los porcentajes masa de los compuestos que conforman la película incluyendo el sustrato, en donde se obtiene presencia de azufre después de la sulfurización.

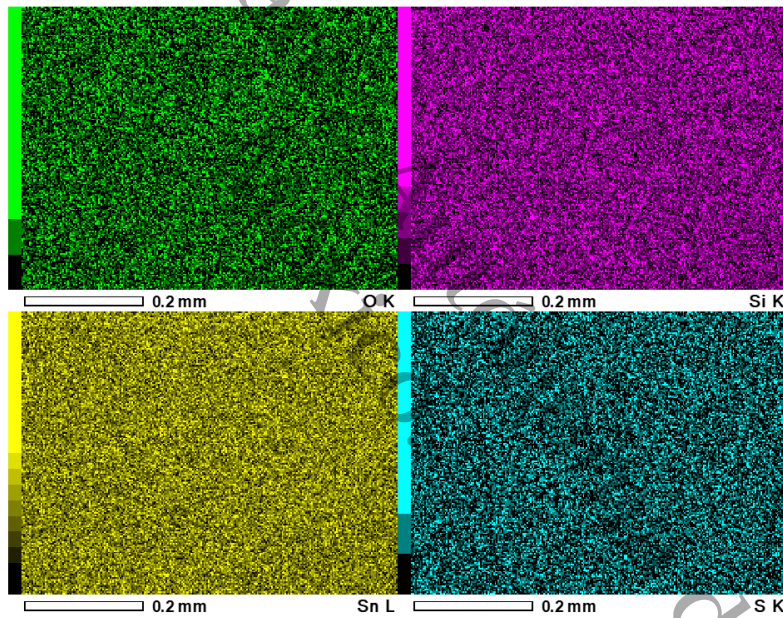


Figura 29. Análisis EDS de películas de SnS₂.

Tabla 3. Composición elemental de la película de SnS₂.

Porcentaje en peso					
Sample	O	F	S	Si	Sn
SnO ₂ : F	25.04	0.90	-	5.36	68.71
SnS ₂	17.29	0.74	1.66	7.61	72.72

4.6 Espectroscopia Uv-Vis de películas de SnS₂

Las mediciones por espectroscopia Uv-Vis se realizaron en la región del espectro electromagnético de 200 a 1100 nm. En la Figura 30 se observa que la película de SnS₂ absorbe en la región visible y continúa absorbiendo alcanzando un porcentaje de transmitancia mayor a 20 %, característico de un semiconductor tipo n como el SnS₂, en cambio el FTO (SnO₂:F) presenta un rango de absorción en la región ultravioleta y transmitiendo en 70 % la región visible.

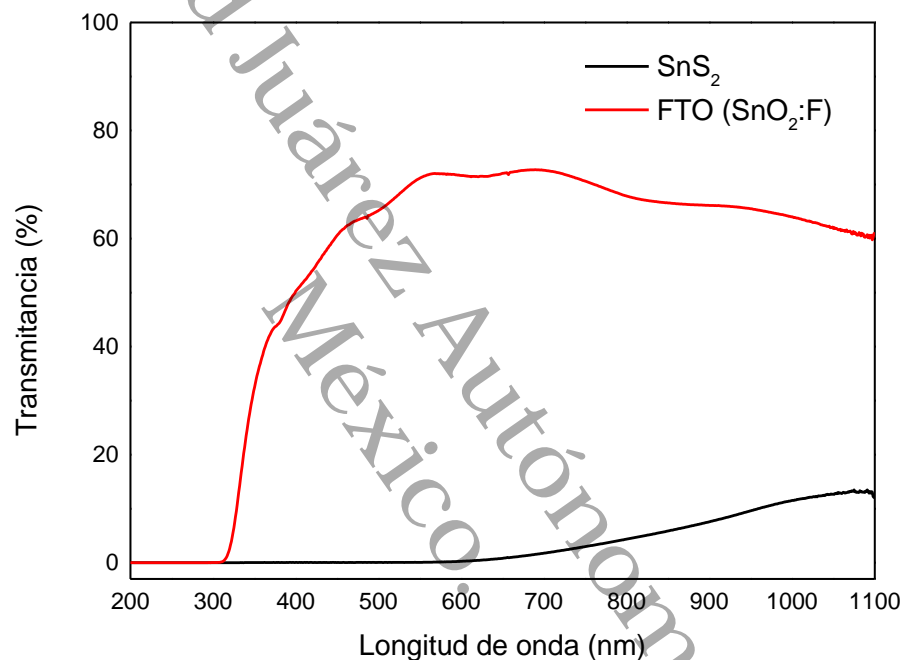


Figura 30. Transmitancia de película de SnO₂:F y SnS₂.

A través del método de Tauc se calculó la brecha de energía de las películas y se estimó gráfica y numéricamente en 3.79 y 2.06 eV para SnO₂:F y SnS₂, respectivamente, el resultado se muestra en la Figura 31. Esta propiedad óptica se mantiene en los recubrimientos de SnS₂ sometidos a tratamientos térmicos de 8 h (sección B del Anexo I). Con una brecha de energía menor a los óxidos semiconductores aplicados como ETL en celdas de perovskitas con la aplicación de SnS₂ se podría mejorar el rendimiento de celda con la alineación de energía con perovskitas con niveles de energía en la banda de conducción similar y por lo tanto facilitar el transporte de electrones al fotoánodo ²⁴.

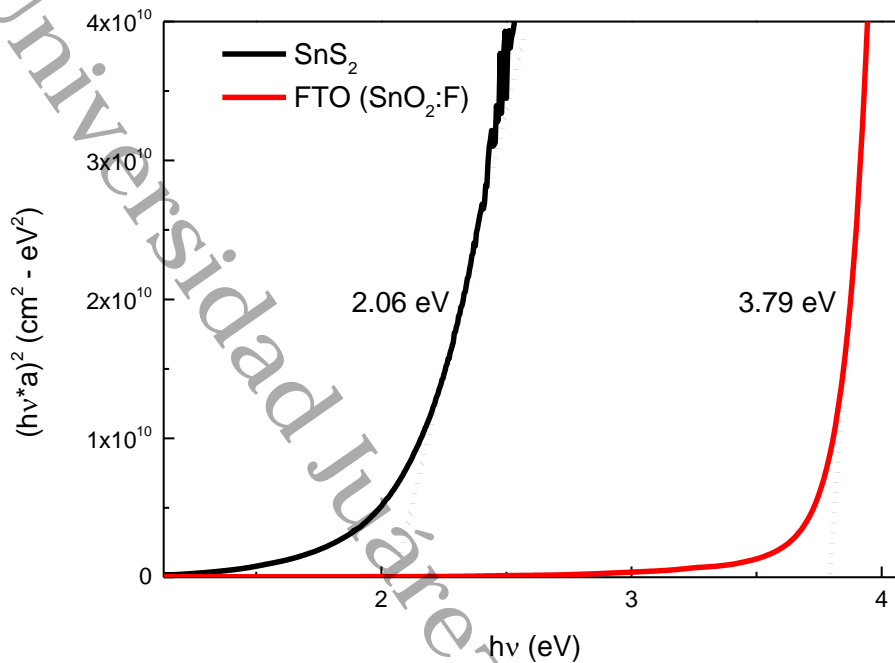


Figura 31. Band gap de película de $\text{SnO}_2:\text{F}$ y SnS_2 .

4.7 Microscopía de fuerza atómica de películas de SnS_2

El análisis topográfico a través de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) se muestra en la Figura 32a y 32c para el FTO ($\text{SnO}_2:\text{F}$) y SnS_2 , respectivamente. Se midió la rugosidad superficial estimando un valor de 158 nm para FTO y 172 nm para SnS_2 , por lo que no se considera una película lisa, y al ser demasiado rugosa se atribuye a los efectos del proceso de obtención, sin embargo, someter un material con estas características topográficas a procesos de difusión para el acoplamiento de capas en la fabricación de un celda solar de perovskitas podría brindar la disminución de la rugosidad ^{19, 86}. El estudio de la topografía se realizó también a través de Microscopía de Fuerza Lateral (LFM) que es un derivado de AFM. A diferencia de la medición común por AFM, en el principio de funcionamiento de LFM se mide la torsión del cantiléver captando una señal de deflexión lateral de su movimiento en la superficie de la muestra. Esta deflexión está relacionada con la fricción ejercida por la superficie y la punta del cantiléver.

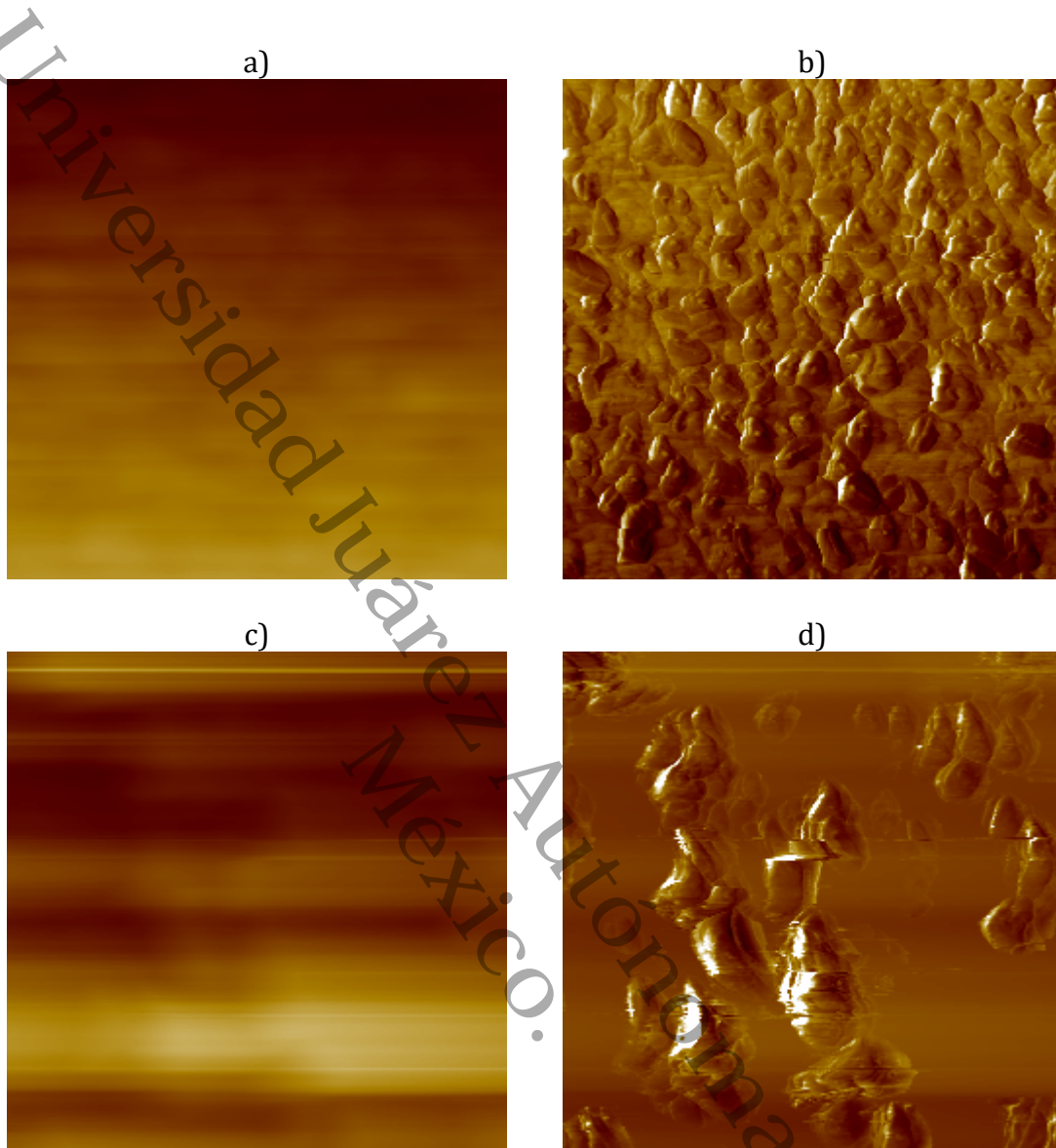


Figura 32. Topografía por AFM para a) FTO y c) SnS_2 Topografía LFM para b) FTO y d) SnS_2 .

Se observa que la superficie FTO (Figura 32b) está conformada por partículas con una distribución homogénea, mientras que en el SnS_2 (Figura 32d) las partes brillantes de la topografía indican un voltaje alto durante la medición al presentarse mayor fricción debido a que son las partes altas de la superficie y no se muestra una distribución uniforme de granos como consecuencia de aglomeración durante el proceso de sulfurización ⁸⁷.

4.8 Fotorrespuesta de películas de SnS₂

La medición de fotorrespuesta es mostrada en la Figura 32. Se observa que la corriente disminuye inicialmente con y sin luz durante la medición. La disminución de corriente se debe a las reacciones de fotocorrosión que se llevan a cabo en la superficie del recubrimiento, este fenómeno se podría contrarrestar al proteger la película de la exposición directa del electrolito utilizando catalizadores como capa protección ⁸⁸.

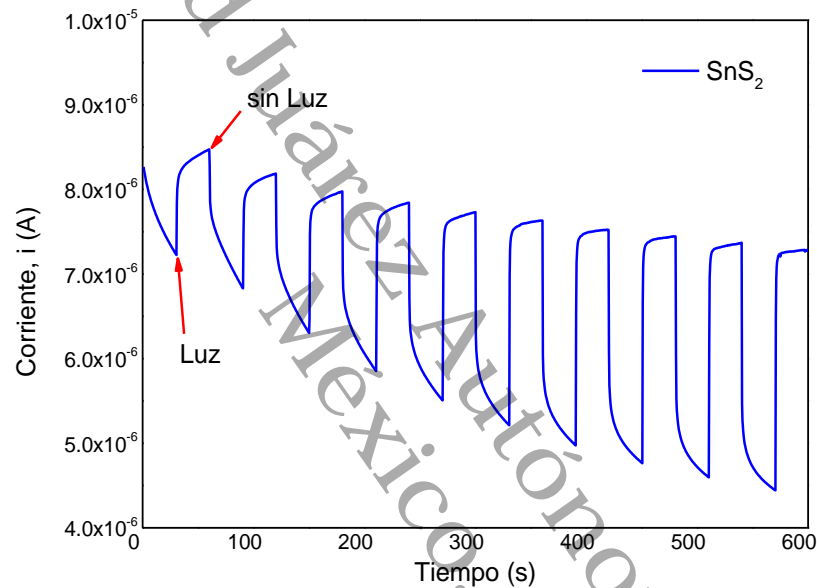


Figura 33. Fotorrespuesta vs tiempo.

Así también, se observa que con la incidencia de luz en el electrodo de trabajo la corriente registrada es mayor en comparación que la corriente en condiciones de oscuridad. Esto se debe a que el potencial aplicado es positivo (1 V vs SCE) y proporciona un gradiente de potencial al recubrimiento dando lugar a la generación de portadores de carga y por ende, reduciendo la tasa de recombinación ⁸⁹, esta característica abona al SnS₂ como ETL en donde se requiere reducir el fenómeno de recombinación.

5 CONCLUSIONES

- La electrodeposición de Ca y Zr metálico en solución acuosa se inhibe por la presencia de protones de H^+ que favorecen la evolución de H_2 y la formación de complejos, por lo que se requiere de un medio electrolítico asistido por líquido iónico para ampliar la ventana de estabilidad electroquímica hasta el potencial de reducción de Ca y Zr.
- La electrodeposición de azufre a partir de Na_2SO_3 es posible en condiciones ambientales y pH de 2.0 ± 0.1 , sin embargo, no se mantiene adherido a sustratos de FTO.
- En condiciones de pH de 2.0 ± 0.1 el FTO aporta iones de Sn al medio acuoso que se reducen a Sn metálico por electrodeposición a temperatura ambiente.
- El estaño metálico obtenido por electrodeposición reacciona con la nube de azufre del proceso de sulfurización a $400\text{ }^\circ\text{C}$ y a una hora de exposición se obtiene SnS_2 .
- El SnS_2 obtenido por electrodeposición y sulfurización es un semiconductor nanoestructurado con estructura hexagonal con tamaño de cristal de 19 nm con orientación preferencial en el plano (001).
- Los recubrimientos de SnS_2 son homogéneos en la superficie del electrodo y estables a temperaturas de hasta $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 h.
- El band gap de SnS_2 se encuentra en el rango de $2.1 \pm 0.25\text{ eV}$, apropiado para aplicarse en celdas solares como ETL en perovskitas con niveles de energía en la banda de conducción similares.
- La rugosidad superficial del electrodo de trabajo aumenta con el recubrimiento de SnS_2 por la formación de aglomeraciones de granos.
- La técnica de LFM ofrece imágenes topográficas más pronunciadas en comparación con la técnica convencional de AFM.

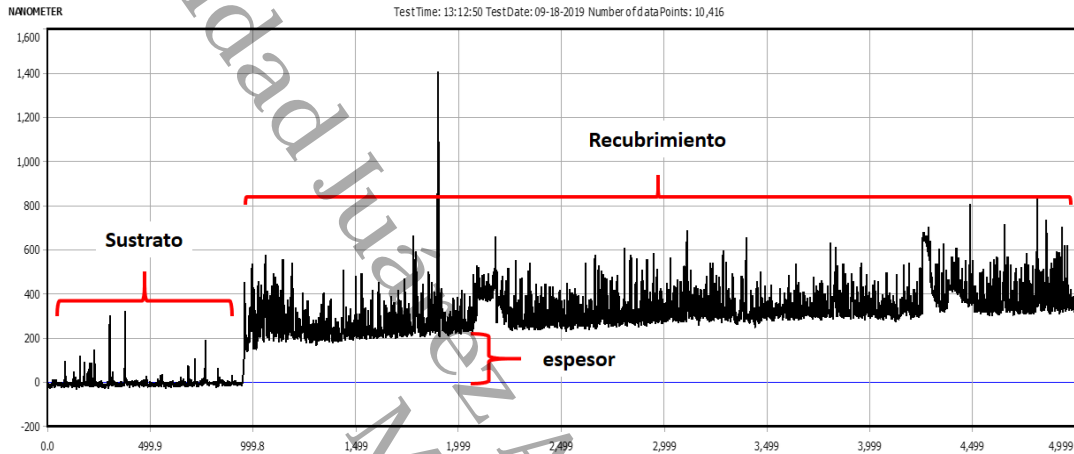
- La fotorrespuesta de SnS_2 se ve favorecida con la interacción de luz visible en el medio experimental por la mayor generación de portadores de cargas.
- El SnS_2 en películas delgadas por sus propiedades ópticas, estructurales y estabilidad es un candidato apropiado para aplicarse como capa transportadora de electrones en celdas solares basadas en perovskita.

PERSPECTIVAS

- Electrodepositar Zr metálico utilizando el precursor $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en medio electrolítico asistido por líquido iónico.
- Obtener películas de SnS_2 con fase cristalina hexagonal a través del electrodeposito simultaneo de Sn y S, tomando como fuente de iones Sn el FTO y como precursor de S el Na_2SO_3 .
- Evaluación de la película SnS_2 como capa transportadora de electrones en una celda solar basada en perovskita.

ANEXO I

- A. La Figura 34 muestra el gráfico de las diferencias de posiciones de nivel respecto a una referencia en el equipo Perfilómetro D – 500 KLA para estimar los espesores de recubrimientos de SnS₂.



- B. Los análisis por microscopía Raman de películas de SnS₂ sometidas a procesos de sulfurización de 8 h a temperaturas de 350, 400 y 500 °C en la Figura 35, y cálculo de band gap para las mismas en la Figura 36.

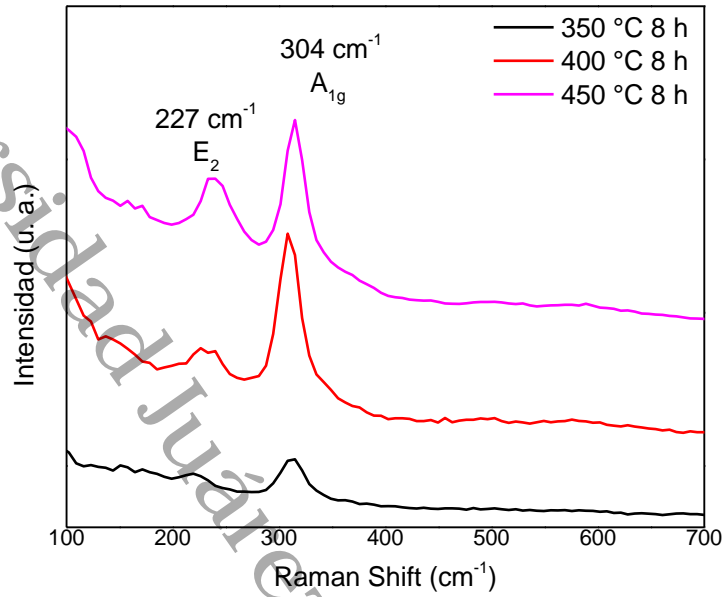


Figura 35. Microscopia Raman de SnS₂ variando temperatura.

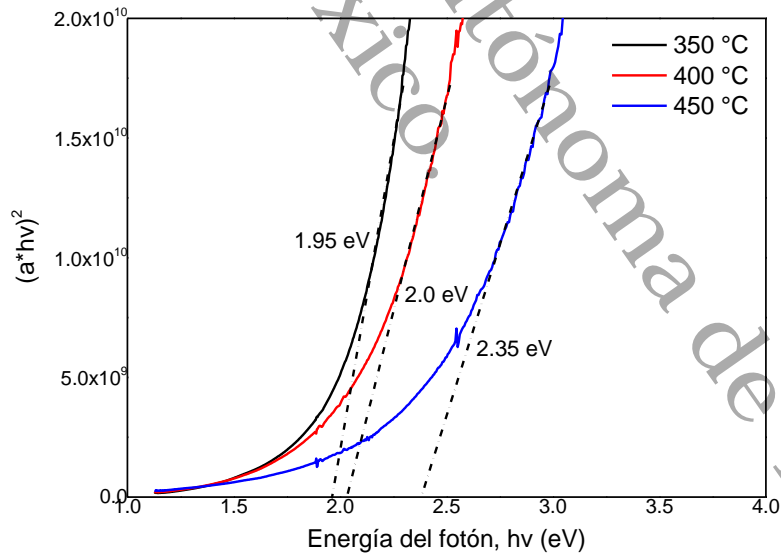


Figura 36. Cálculo de band gap de recubrimientos de SnS₂ tratadas a diferentes temperaturas.

REFERENCIAS

1. Naeem, M. A., Karim, S., Farid, S. & Tiwari, A. K. Comparing the asymmetric efficiency of dirty and clean energy markets pre and during COVID-19. *Econ Anal Policy* **75**, 548–562 (2022).
2. Mehta, K., Mingaleva, E., Zörner, W. & Degembaeva, N. Comprehensive analysis of the energy legislative framework of Kyrgyzstan : Investigation to develop a roadmap of Kyrgyz renewable energy sector. *Cleaner Energy Systems* **2**, 100013 (2022).
3. Yang, J. *et al.* The Synthesis and Application of Silver and Copper Nanowires in High Transparent Solar Cells. *Advanced Powder Materials* 100045 (2022) doi:10.1016/j.apmate.2022.100045.
4. Dwivedi, G., Munjal, G., Bhaskarwar, A. N. & Chaudhary, A. Dye-sensitized solar cells with polyaniline: A review. *Inorg Chem Commun* **135**, 109087 (2022).
5. Sampaio, P. G. V. & González, M. O. A. Photovoltaic solar energy: Conceptual framework. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **74**, 590–601 (2017).
6. Xiu, Z. Preparation of tin-based perovskite solar cell thin films assisted by stannous fluoride. *Energy Reports* **8**, 1079–1089 (2022).
7. Basumatary, P. & Agarwal, P. A short review on progress in perovskite solar cells. *Mater Res Bull* **149**, 111700 (2022).
8. Bae, S., Park, J. S., Han, I. K., Shin, T. J. & Jo, W. H. CH₃NH₃PbI₃ crystal orientation and photovoltaic performance of planar heterojunction perovskite solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **160**, 77–84 (2017).
9. Artini, C. Crystal chemistry, stability and properties of interlanthanide perovskites: A review. *J Eur Ceram Soc* **37**, 427–440 (2017).
10. Bin Adnan, M. A., Arifin, K., Minggu, L. J. & Kassim, M. B. Titanate-based perovskites for photochemical and photoelectrochemical water splitting applications: A review. *Int J Hydrogen Energy* **43**, 23209–23220 (2018).
11. Wang, H., Gou, G. & Li, J. Nano Energy Ruddlesden – Popper perovskite sulfides A₃B₂S₇: A new family of ferroelectric photovoltaic materials for the visible spectrum. **22**, 507–513 (2016).
12. Perera, S. *et al.* Chalcogenide Perovskites – an Emerging Class of Ionic Semiconductors. 1–20.
13. Solid, O. F. Preparation and Crystal Structures Sulfides, Ba, ZrS, and Ba₃Zr₃S₇, of New Barium Zirconium. 286–294 (1991).
14. Ijdo, D. J. W. & Laboratories, G. Sulphides with the GdFeO₃ Structure. 3–6 (1980).
15. Manuscript, A. Energy & Environmental Science. 0–20 (2017) doi:10.1039/b000000x.
16. Shaili, H. *et al.* Synthesis of the Sn-based CaSnS₃ chalcogenide perovskite thin film as a highly stable photoabsorber for optoelectronic applications. **851**, 1–9 (2021).

17. Strijdhorst, R. & Thesis, M. Synthesis and Characterization of the Chalcogenide Perovskite : BaZrS₃ MSc Chemistry : Science for Energy and Sustainability. 1–37 (2020).
18. Chen, Q. *et al.* Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells via Vapor-Assisted Solution Process. 3–6 (2014) doi:10.1021/ja411509g.
19. Kim, J. Y., Lee, J. W., Jung, H. S., Shin, H. & Park, N. G. High-Efficiency Perovskite Solar Cells. *Chem Rev* **120**, 7867–7918 (2020).
20. Mahmood, K., Sarwar, S. & Mehran, M. T. Current status of electron transport layers in perovskite solar cells: materials and properties. *RSC Adv* **7**, 17044–17062 (2017).
21. Zhang, Y. & Yang, Z. Efficient band structure engineering and visible-light response in ZrS₂/GaS heterobilayer by electrical field or external strains. *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics* **383**, 2969–2973 (2019).
22. Zhao, X. *et al.* Magnetic doping in two-dimensional transition-metal dichalcogenide zirconium diselenide. *J Alloys Compd* **698**, 611–616 (2017).
23. Zhao, Q. *et al.* Elastic, electronic, and dielectric properties of bulk and monolayer ZrS₂, ZrSe₂, HfS₂, HfSe₂ from van der Waals density-functional theory. *Phys Status Solidi B Basic Res* **254**, (2017).
24. Chu, W. *et al.* High-performance flexible perovskite solar cells with a metal sulfide electron transport layer of SnS₂ by room-temperature vacuum deposition. *ACS Appl Energy Mater* **2**, 382–388 (2019).
25. Patil, P. *et al.* Hybrid interfacial ETL engineering using PCBM-SnS₂ for High-Performance p-i-n structured planar perovskite solar cells. *Chemical Engineering Journal* **397**, 125504 (2020).
26. Rui, Y., Li, T., Li, B., Wang, Y. & Müller-Buschbaum, P. Two-dimensional SnS₂ nanosheets as electron transport and interfacial layers enable efficient perovskite solar cells. *J Mater Chem C Mater* 1–10 (2022) doi:10.1039/d2tc02452g.
27. Wang, X. & Wang, J. Effects of Pt and Au adsorption on the gas sensing performance of SnS₂ monolayers: A DFT study. *Mater Sci Semicond Process* **121**, 105416 (2021).
28. Hu, K. *et al.* Introducing sulfur vacancies and in-plane SnS₂/SnO₂ heterojunction in SnS₂ nanosheets to promote photocatalytic activity. *Chinese Chemical Letters* **31**, 2809–2813 (2020).
29. Leem, M. *et al.* Intriguing morphological evolution during chemical vapor deposition of HfS₂ using HfCl₄ and S on sapphire substrate. *Appl Surf Sci* **509**, 144701 (2020).
30. Rakkini, A. P. V. & Mohanraj, K. Effect of different combinations of precursors of zirconium and selenium in the electrodeposited ZrSe₂ thin films. *Ionics (Kiel)* **24**, 1243–1252 (2018).
31. Shen, S., Zhang, X., Mubeen, S., Soriaga, M. P. & Stickney, J. L. Optimization of the nucleation-site density for the electrodeposition of cadmium sulfide on indium-tin-oxide. *Electrochim Acta* **316**, 105–112 (2019).

32. Shooshtari, L., Esfandiari, A., Orooji, Y., Samadpour, M. & Rahighi, R. Ultrafast and stable planar photodetector based on nanosheets / perovskite structure. *Sci Rep* 1–15 (2021) doi:10.1038/s41598-021-98788-x.
33. Ramoni Lasisi, A. Synthesis and Characterization of Electrodeposited Tin Disulphide (SnS_2) Thin Films for Photovoltaic Application. *International Journal of Materials Science and Applications* **5**, 188 (2016).
34. Klochko, N. P. *et al.* Tin sulfide films obtained by sulfurization of electrodeposited tin precursors. *Journal of Nano- and Electronic Physics* **7**, 1–8 (2015).
35. Boudaira, R. *et al.* Optimization of sulphurization temperature for the production of single-phase CZTS kesterite layers synthesized by electrodeposition. *Surface Engineering* **36**, 1000–1011 (2020).
36. Han, C. H., Han, S. Do, Gwak, J. & Khatkar, S. P. Synthesis of indium tin oxide (ITO) and fluorine-doped tin oxide (FTO) nano-powder by sol-gel combustion hybrid method. *Mater Lett* **61**, 1701–1703 (2007).
37. Korjenic, A. & Raja, K. S. Electrochemical Stability of Fluorine Doped Tin Oxide (FTO) Coating at Different pH Conditions. *J Electrochem Soc* **166**, C169–C184 (2019).
38. Wang, F., Liu, X. K. & Gao, F. *Fundamentals of solar cells and light-emitting diodes. Advanced Nanomaterials for Solar Cells and Light Emitting Diodes* (Elsevier Inc., 2019). doi:10.1016/B978-0-12-813647-8.00001-1.
39. Jalaja, M. A. & Dutta, S. Ferroelectrics and multiferroics for next generation photovoltaics. *Adv Mater Lett* **6**, 568–584 (2015).
40. Park, N. G., Grätzel, M. & Miyasaka, T. Organic-inorganic halide perovskite photovoltaics: From fundamentals to device architectures. *Organic-Inorganic Halide Perovskite Photovoltaics: From Fundamentals to Device Architectures* 1–366 (2016) doi:10.1007/978-3-319-35114-8.
41. Singh, R., Singh, P. K., Bhattacharya, B. & Rhee, H. W. Review of current progress in inorganic hole-transport materials for perovskite solar cells. *Appl Mater Today* **14**, 175–200 (2019).
42. Manuscript, A. *Energy & Environmental Science*. 0–20 (2017) doi:10.1039/b000000x.
43. Ijdo, D. J. W. & Laboratories, G. Sulphides with the GdFeO_3 Structure. 3–6 (1980).
44. Meng, W. *et al.* Alloying and Defect Control within Chalcogenide Perovskites for Optimized Photovoltaic Application Alloying and Defect Control within Chalcogenide Perovskites for Optimized Photovoltaic Application. (2016) doi:10.1021/acs.chemmater.5b04213.
45. Charles, U. A., Ibrahim, M. A. & Teridi, M. A. M. Electrodeposition of organic-inorganic tri-halide perovskites solar cell. *J Power Sources* **378**, 717–731 (2018).

46. Kim, J. *et al.* Electrodeposition: An efficient method to fabricate self-supported electrodes for electrochemical energy conversion systems. *Exploration* **2**, (2022).
47. Edition, S. *FUNDAMENTALS OF DEPOSITION SECOND EDITION*.
48. Bicelli, L. P., Bozzini, B., Mele, C. & D'Urzo, L. A review of nanostructural aspects of metal electrodeposition. *Int J Electrochem Sci* **3**, 356–408 (2008).
49. Saji, V. S. Electrodeposition in bulk metallic glasses. *Materialia (Oxf)* **3**, 1–11 (2018).
50. Orlando, A. *et al.* A comprehensive review on Raman spectroscopy applications. *Chemosensors* **9**, 1–28 (2021).
51. Guglielmi, M., Kickelbick, G. & Martucci, A. *Sol-Gel Nanocomposites*.
52. Dinh, H. N. *Photoelectrochemical Water Splitting Standards , Experimental Methods , and Protocols*.
53. Guglielmi, M., Kickelbick, G. & Martucci, A. *Sol-Gel Nanocomposites*.
54. Wang, Q., Lai, J. & Sun, D. Review of photo response in semiconductor transition metal dichalcogenides based photosensitive devices. *Opt Mater Express* **6**, 2313 (2016).
55. Linares I., Martínez V., B. C. Oxidation of Persistent Organic Matter in Industrial Wastewater By. *Avances en Ciencias e Ingeniería* **2**, 21–36 (2011).
56. Zúkalova, M., Bousa, M., Bastl, Z., Jirka, I. & Kavan, L. Electrochemical Doping of Compact TiO₂ Thin Layers. *Journal of Physical Chemistry C* **118**, 25970–25977 (2014).
57. Tsai, F. Te *et al.* The HER/OER mechanistic study of an FeCoNi-based electrocatalyst for alkaline water splitting. *J Mater Chem A Mater* **8**, 9939–9950 (2020).
58. Rakkini, A. P. V. & Mohanraj, K. Effect of different combinations of precursors of zirconium and selenium in the electrodeposited ZrSe₂ thin films. *Ionics (Kiel)* **24**, 1243–1252 (2018).
59. Bhagat, D., Waldiya, M. & Mukhopadhyay, I. Electrochemical deposition of cabbage-like lead microstructures on fluorine-doped tin oxide for oxygen sensor application. *Journal of Solid State Electrochemistry* **23**, 159–167 (2019).
60. Sargar, A. M., Patil, N. S., Mane, S. R., Gawale, S. N. & Bhosale, P. N. Optostructural and electrical studies on electrodeposited Indium doped ZrS₂ thin films. *J Alloys Compd* **474**, 14–17 (2009).
61. Cai, C. *et al.* Two dimensional holey carbon nanosheets assisted by calcium acetate for high performance supercapacitor. *Electrochim Acta* **283**, 904–913 (2018).
62. Zelinsky, A. G. & Pirogov, B. Y. Electrochemical oxidation of sulfite and sulfur dioxide at a renewable graphite electrode. *Electrochim Acta* **231**, 371–378 (2017).
63. Geiculescu, A. C. & Rack, H. J. X-ray scattering studies of polymeric zirconium species in aqueous xerogels. *J Non Cryst Solids* **306**, 30–41 (2002).

64. Bremholm, M., Birkedal, H., Iversen, B. B. & Pedersen, J. S. Structural Evolution of Aqueous Zirconium Acetate by Time-Resolved Small-Angle X-ray Scattering and Rheology. *Journal of Physical Chemistry C* **119**, 12660–12667 (2015).
65. Sargar, A. M., Patil, N. S., Mane, S. R. & Bhosale, P. N. Optostructural and electrical studies on electrodeposited zirconium sulphoselenide (ZrS_{0.5}Se_{0.5})₂ thin films. *Rasayan Journal of Chemistry* **2**, 364–370 (2009).
66. Lopes, N. I. A., Henrique Jardim Freire, N., Resende, P. D., Santos, L. A. & Buono, V. T. L. Electrochemical deposition and characterization of ZrO₂ ceramic nanocoatings on superelastic NiTi alloy. *Appl Surf Sci* **450**, 21–30 (2018).
67. Ashraf, M. A., Valtiner, M., Gavrilovic-Wohlmuther, A., Kampichler, J. & Pichler, C. M. Electrochemical behavior of ionic and metallic zirconium in ionic liquids. *Frontiers in Chemical Engineering* **4**, 1–9 (2022).
68. Vacca, A. *et al.* Electrodeposition of Zirconium from 1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium-Bis(Trifluoromethylsulfonyl)imide: Electrochemical Behavior and Reduction Pathway. *Materials and Manufacturing Processes* **31**, 74–80 (2016).
69. Ko, Y. *et al.* Electrodeposition of SnO₂ on FTO and its Application in Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells as an Electron Transport Layer. *Nanoscale Res Lett* **12**, 10–16 (2017).
70. Andersen, J. C. Ø., Cropp, A. & Paradise, D. C. Solubility of indium-tin oxide in simulated lung and gastric fluids: Pathways for human intake. *Science of the Total Environment* **579**, 628–636 (2017).
71. Antelman, M. S. & Harris, F. J. Electrochemical Series. *The Encyclopedia of Chemical Electrode Potentials* 1–81 (1982) doi:10.1007/978-1-4613-3374-6_1.
72. Ichinose, K., Kimikado, Y. & Yoshida, T. The effect of pre-treatments of F-doped SnO₂ substrates for cathodic nucleation of ZnO crystals in aqueous ZnCl₂ solution with dissolved O₂. *Electrochemistry* **79**, 146–155 (2011).
73. Pauporté, T. & Lincot, D. Electrodeposition of semiconductors for optoelectronic devices: Results on zinc oxide. *Electrochim Acta* **45**, 3345–3353 (2000).
74. Bae, J. W., Koo, B. R., An, H. R. & Ahn, H. J. Surface modification of fluorine-doped tin oxide films using electrochemical etching for dye-sensitized solar cells. *Ceram Int* **41**, 14668–14673 (2015).
75. Tang, P. *et al.* Surface modification effects of fluorine-doped tin dioxide by oxygen plasma ion implantation. *Appl Surf Sci* **436**, 134–140 (2018).
76. Zheng, Y. *et al.* Surface modification of indium-tin oxide with functionalized perylene diimides: Characterization of orientation, electron-transfer kinetics and electronic structure. *Journal of Physical Chemistry C* **120**, 20040–20048 (2016).
77. Chong, L. W., Lee, Y. L. & Wen, T. C. Surface modification of indium tin oxide anodes by self-assembly monolayers: Effects on interfacial morphology and charge injection in organic light-emitting diodes. *Thin Solid Films* **515**, 2833–2841 (2007).

78. Hanson, E. L., Guo, J., Koch, N., Schwartz, J. & Bernasek, S. L. Advanced surface modification of indium tin oxide for improved charge injection in organic devices. *J Am Chem Soc* **127**, 10058–10062 (2005).
79. Lin, Y. T., Shi, J. Bin, Chen, Y. C., Chen, C. J. & Wu, P. F. Synthesis and characterization of tin disulfide (SnS₂) nanowires. *Nanoscale Res Lett* **4**, 694–698 (2009).
80. Riveros, R., Romero, E. & Gordillo, G. Synthesis and characterization of highly transparent and conductive SnO₂:F and In₂O₃:Sn thin films deposited by spray pyrolysis. *Brazilian Journal of Physics* **36**, 1042–1045 (2006).
81. Prohini, P. P. *et al.* Tin-decorated reduced graphene oxide and NaLi_{0.2}Ni_{0.25}Mn_{0.75}O₈ as electrode materials for sodium-ion batteries. *Materials* **12**, 1–17 (2019).
82. Ma, D., Zhou, H., Zhang, J. & Qian, Y. Controlled synthesis and possible formation mechanism of leaf-shaped SnS₂ nanocrystals. *Mater Chem Phys* **111**, 391–395 (2008).
83. Panda, S. K., Antonakos, A., Liarokapis, E., Bhattacharya, S. & Chaudhuri, S. Optical properties of nanocrystalline SnS₂ thin films. *Mater Res Bull* **42**, 576–583 (2007).
84. Xia, J. *et al.* Large-Scale Growth of Two-Dimensional SnS₂ Crystals Driven by Screw Dislocations and Application to Photodetectors. *Adv Funct Mater* **25**, 4255–4261 (2015).
85. Jia, X. *et al.* Thickness-Dependently Enhanced Photodetection Performance of Vertically Grown SnS₂ Nanoflakes with Large Size and High Production. *ACS Appl Mater Interfaces* **10**, 18073–18081 (2018).
86. Ermolaev, G. A. *et al.* Broadband optical constants and nonlinear properties of SnS₂ and SnSe₂. *Nanomaterials* **12**, (2022).
87. Peled, A., Castro, J. & Weiss, W. J. Atomic force and lateral force microscopy (AFM and LFM) examinations of cement and cement hydration products. *Cem Concr Compos* **36**, 48–55 (2013).
88. Wu, F. *et al.* Two-dimensional heterojunction SnS₂/SnO₂ photoanode with excellent photoresponse up to near infrared region. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **207**, 110342 (2020).
89. Qiao, H., Chen, X., Wang, B., Huang, Z. & Qi, X. Novel tin disulfide/graphene photoelectrochemical photodetector based on solid-state electrolytes and its performances. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **30**, 3208–3213 (2019).

Juan Carlos Solís Cortazar.pdf

 Universidad Juárez Autónoma de Tabasco

Detalles del documento

Identificador de la entrega

trn:oid:::3117:584703069

Fecha de entrega

29 abr 2026, 5:27 p.m. GMT-6

Fecha de descarga

29 abr 2026, 5:48 p.m. GMT-6

Nombre del archivo

Juan Carlos Solís Cortazar.pdf

Tamaño del archivo

3.1 MB

73 páginas

12.912 palabras

89.121 caracteres




8% Similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para ca...

Filtrado desde el informe


- ▶ Bibliografía
- ▶ Texto citado
- ▶ Coincidencias menores (menos de 8 palabras)
- ▶ Abstract

Fuentes principales

- 7%  Fuentes de Internet
- 2%  Publicaciones
- 0%  Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

Marcas de integridad




N.º de alerta de integridad para revisión

-  **Caracteres reemplazados**
304 caracteres sospechosos en N.º de páginas
Las letras son intercambiadas por caracteres similares de otro alfabeto.

Los algoritmos de nuestro sistema analizan un documento en profundidad para buscar inconsistencias que permitirían distinguirlo de una entrega normal. Si advertimos algo extraño, lo marcamos como una alerta para que pueda revisarlo.

Una marca de alerta no es necesariamente un indicador de problemas. Sin embargo, recomendamos que preste atención y la revise.

Fuentes principales

- 7%  Fuentes de Internet
- 2%  Publicaciones
- 0%  Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

Fuentes principales

Las fuentes con el mayor número de coincidencias dentro de la entrega. Las fuentes superpuestas no se mostrarán.

1	Internet	doczz.net	2%
2	Internet	hdl.handle.net	<1%
3	Internet	www.caceisystem.org.mx:797	<1%
4	Internet	repositorio.udec.cl	<1%
5	Internet	www.coursehero.com	<1%
6	Internet	stutzartists.org	<1%
7	Internet	repositorio.cinvestav.mx	<1%
8	Publicación	Nelly Maria Rosas Laverde. "Diseño sostenible de materiales cerámicos multifunc...	<1%
9	Internet	eprints.uanl.mx	<1%
10	Internet	eprints.ucm.es	<1%
11	Internet	www.theinsightpartners.com	<1%

12	Internet	ri-ng.uaq.mx	<1%
13	Internet	www.slideshare.net	<1%
14	Internet	revistas.uis.edu.co	<1%
15	Publicación	Rivera Gavidia, Luis Miguel. "Catalizadores Catodicos Altamente Eficientes Para Pi..."	<1%
16	Internet	cybertesis.uni.edu.pe	<1%
17	Internet	revistaciencia.uat.edu.mx	<1%
18	Internet	backend.orbit.dtu.dk	<1%
19	Internet	fenix.tecnico.ulisboa.pt	<1%
20	Internet	repository.eia.edu.co	<1%
21	Internet	www.researchgate.net	<1%
22	Internet	www.semanticscholar.org	<1%
23	Publicación	Díaz Vera, Ma. Jesica. "Papel funcional de la matriz intravesicular en la exocitosis"...	<1%
24	Publicación	Pérez-Sequera, Ana Cristina. "Electroreducción de CO2 para la generación de pro..."	<1%
25	Publicación	Rizo Parraga, Ruben Javier. "Catalizadores de Pt-Sn Para la Reaccion de Oxidacion..."	<1%

26	Internet	datapdf.com	<1%
27	Internet	digital.library.unt.edu	<1%
28	Internet	docplayer.com.br	<1%
29	Publicación	Gemma Roselló Márquez. "Eliminación de pesticidas organofosforados mediante ...	<1%
30	Publicación	Rocío García Aboal. "Propiedades optoelectrónicas en perovskitas halogenadas y ...	<1%
31	Internet	archive.org	<1%
32	Internet	coek.info	<1%
33	Internet	de.slideshare.net	<1%
34	Internet	dgsa.uaeh.edu.mx:8080	<1%
35	Internet	fr.slideshare.net	<1%
36	Internet	repositorioinstitucional.buap.mx	<1%
37	Internet	ri.ujat.mx	<1%
38	Internet	vdocuments.net	<1%