



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERA

FACULTAD DE INGENIERIA

*RECUBRIMIENTOS SEMICONDUCTORES DE COMPUESTOS
Cu-Sb-Bi-S FORMADOS MEDIANTE PROCESOS DE
HORNEADO DE CuS-Sb/Bi*

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTORA EN INGENIERÍA
ENERGÍA - FUENTES RENOVABLES

P R E S E N T A:

MARÍA VERONICA ESTRELLA SUÁREZ

Director de Tesis: Dr. Karunakaran Nair Padmanabhan P.

Temixco, Mor. Mayo del 2006





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento al **Dr. Karunakaran Nair Padmanabhan Pankajakshy** y a la **Dra. Santhamma Nair Maileppallil Thankamma**, por su gran apoyo, paciencia y enseñanzas recibidas durante el desarrollo de mi proyecto de investigación. Así mismo, agradezco también a los demás miembros del jurado: **Dr. Aarón Sánchez Juárez, Dr. Víctor Manuel García Saldívar, Dr Punit Parmananda, Dr. Arturo Fernández Madrigal y Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón.**

Agradezco al **M. en C. José Campos Álvarez** por sus enseñanzas y el apoyo en las mediciones eléctricas. Agradezco al **Ing. Oscar Gómez-Daza** por todo su apoyo y colaboración con lo relacionado a los materiales del laboratorio.

Mi eterna gratitud por todo su apoyo en las buenas y en las malas a mis amigas: **Sarah Messina, Manuela Calixto R., Yamilet Rodríguez, Yolanda Peña, Cecilia López, Lupita y Harumi.** También agradezco a mis amigas: **Francisca Sánchez, Alejandra Monrroy, Erendira de Gante, Lucy Reyes y Antonio Herrera,** por darme ánimos de seguir adelante. A los compañeros y amigos: **David Avellaneda, Ovidio y José Ortega.**

Agradezco también a los colaboradores de la Coordinación del Programa de Posgrado: **Dr. Wilfrido Rivera, Dr. Edgar Santoyo y Lourdes Araujo.**

Deseo externar mi agradecimiento a la **M. en C. María Luisa Ramón García** por las mediciones de Difracción de Rayos X en el CIE. También deseo agradecer la colaboración de la **M. en C. Leticia Baños** del Instituto de Investigación en Materiales y **Dr. Jesús Arenas** del Instituto de Física de la UNAM, por las mediciones de SEM y EDS. Así mismo, agradezco también a la **M. en C. Patricia Altuzar** por las mediciones de XRF en el CIE.

Mis agradecimientos también para los que laboran en la Biblioteca por todo el apoyo brindado durante mi estancia en el CIE: **Lic. Angélica Ma. Rosas G., Patricia García, Bertha Cuevas P. y Carlos Ramírez V.** Agradezco al **Centro de Investigación en Energía de la Universidad Nacional Autónoma de México** por las facilidades otorgadas para el uso de sus instalaciones para desarrollar mi proyecto de investigación, y muy en particular al **Departamento de Materiales Solares.** Agradezco también el apoyo económico recibido para la realización de este trabajo por parte del **CONACyT** mediante la beca crédito y el proyecto **34368-E.**

DEDICATORIA

Esta tesis está dedicada con especial amor a:

Arturo González Vázquez
Rosa Angélica González Estrella
Angelito

A mis padres:

Angela y Francisco

A mis hermanos:

Sergio, Rosa, Alberto e Ismael

A LA MEMORIA DE UN BUEN SER HUMANO, AMIGO Y HERMANO:

ADRIAN MARTINEZ MILLAN

***PIENSA EN GRANDE Y CRECERAS
PIENSA EN PEQUEÑO Y QUEDARAS ATRÁS
PIENSA QUE PUEDES Y PODRAS
TODO ESTA EN EL ESTADO MENTAL***

Dr. Cristian Bernard

ÍNDICE

RESUMEN	VI
ABSTRACT	VIII
PREFACIO	X

CAPÍTULO I ANTECEDENTES

I.1 Introducción	1
I.2 Elaboración y modificación de compuestos mediante la difusión controlada	2
I.3 Métodos de depósito de las películas delgadas usadas en el presente trabajo	5
I.3.1 Depósito químico (DQ)	5
I.3.2 Evaporación térmica al vacío (ETV)	7
I.4 Elaboración de compuestos mediante la difusión en multicapas	7
I.4.1. Consideraciones especiales para la difusión en películas delgadas	8
I.5 Reacciones termoquímicas en la formación de los compuestos Cu-(Bi/Sb)-S	12
I.6 Estado del arte de las celdas solares en películas delgadas	14
I.7 Objetivos y metas del trabajo	16
Referencias del Capítulo I	17

CAPÍTULO II PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS DEL SISTEMA Cu-Bi-S

II.1 Introducción	21
II.2 Elaboración de películas delgadas y polvos de CuS	22
II.2.1 Depósito químico de películas delgadas y precipitado de CuS	22
II.2.2 Descomposición del precipitado de CuS y Cu_xS	24
II.3 Preparación de películas delgadas de Bi_2S_3 a partir de Bi evaporado	26
II.3.1 Proceso de evaporación del bismuto	26
II.4 Conversión del Bi a Bi_2S_3	27
II.4.1. Horneado de la película de Bi en presencia del polvo de CuS	27
II.4.2. Resultados y discusión	28
a) Determinación de la estructura cristalina por XRD	28
b) Propiedades ópticas de las películas delgadas de Bi_2S_3	30
c) Características eléctricas de la película delgada de Bi_2S_3	32
II.5 Preparación de las películas delgadas de Cu_3BiS_3 a partir de CuS- Bi_2S_3	34
II.5.1 Formación de la película de Cu_3BiS_3	36
II.5.2 Tratamiento térmico para la conversión de CuS-Bi a Cu_3BiS_3	36
II.5.3 Resultados y discusión	37
a) Morfología de la película delgada de Cu_3BiS_3	37

b) Estructura cristalina de Cu_3BiS_3 determinada por XRD	38
c) Perfil de difusión de Bi en CuS	39
d) Propiedades ópticas del Cu_3BiS_3	41
e) Propiedades eléctricas del Cu_3BiS_3	43
II.6 Formación de $\text{Cu}_3\text{BiS}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$	44
II.7 Conclusiones del Capítulo II	50
Referencias del Capítulo II	51

CAPÍTULO III PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS DEL SISTEMA Cu-Sb-S

III.1 Introducción	53
III.2 Detalles experimentales y caracterización	54
III.2.1 Depósito de la película delgada de CuS	54
III.2.2 Depósito de la película delgada de antimonio (Sb)	55
III.2.3 Tratamiento térmico de la capa CuS-Sb	55
III.2.4 Caracterización	56
III.3 Resultados y discusión	56
III.3.1 Formación y caracterización del Sb_2S_3 obtenido del Sb evaporado	56
III.3.2 Horneado de CuS-Sb	59
III.3.3 Formación de CuS-Sb	61
III.3.3.1 Caracterización por XRD	62
III.3.4 Formación del CuSbS_2	68
a) XRD	68
b) Propiedades ópticas	72
c) Propiedades eléctricas	73
d) Morfología del CuSbS_2	74
e) Composición del CuSbS_2 por EDS	75
III.3.5 Películas delgadas de Cu_3SbS_4	77
III.3.5.1 Formación de Cu_3SbS_4	77
III. 3.5.2 Características de las películas delgadas de Cu_3SbS_4	79
a) XRD	80
b) Propiedades ópticas de la película delgada Cu_3SbS_4	82
c) Propiedades eléctricas de la película delgada Cu_3SbS_4	83
d) Morfología del Cu_3SbS_4	83
e) Composición del Cu_3SbS_4 por EDS	84
III.4 Conclusiones del Capítulo III	86
Referencias del Capítulo III	87

**CAPÍTULO IV COMPUESTOS SEMICONDUCTORES FORMADOS
MEDIANTE EL HORNEADO DE Sb_2S_3 - Bi_2S_3 - CuS - Bi**

IV. 1 Desarrollo experimental para el depósito y proceso de horneado de las multicapas CuS - Sb_2S_3 - Bi y CuS - Bi_2S_3 - Bi	90
IV. 2. Resultados y discusión	91
IV.2.1 Análisis estructural mediante XRD de las películas multicapa Sb_2S_3 - CuS y Sb_2S_3 - CuS - Bi	91
IV.2.2 Análisis estructural por XRD de las películas multicapa Bi_2S_3 - CuS y Bi_2S_3 - CuS - Bi	96
IV.2.3 Propiedades ópticas de la multicapa $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{CuS} + \text{Bi}$	99
IV.2. 4 Propiedades ópticas de la multicapa $\text{CuS} + \text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{Bi}$	100
IV.3 Propuesta de aplicación del compuesto Cu_3BiS_3 en estructuras de celdas solares	102
IV.3.1 Preparación de las multicapas aplicadas en estructuras Fotovoltaicas	102
IV.3.2 Curva característica I - V de la estructura $\text{SnO}_2/\text{CdS}:\text{In}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Cu}_3\text{BiS}_3/\text{Ag}$	104
IV.4 Conclusiones del Capítulo IV	108
Referencias del Capítulo IV	109
CONCLUSIONES GENERALES Y TRABAJO FUTURO	110
APENDICE A	116
Técnicas de caracterización de las películas delgadas de Cu - Sb - S y Cu - Bi - S	116
a) Caracterización estructural con difracción de rayos-x (XRD)	116
b) Caracterización óptica con espectrofotometría de VIS-IR	117
c) Caracterización eléctrica	118

Resumen

El uso de películas delgadas semiconductoras en el desarrollo de las celdas solares para la aplicación terrestre es una necesidad indudable, dado que la generación fotovoltaica involucra grandes áreas. El depósito químico de películas semiconductoras ofrece grandes ventajas al respecto. Estas ventajas ha sido la motivación para la investigación y desarrollo sobre este tema sostenido a partir de 1986 en el Centro de Investigación en Energía de la Universidad Nacional Autónoma de México (CIE-UNAM). Las limitaciones de la técnica incluyen que los tamaños de cristales de varias películas son de < 5 nm, y es difícil encontrar formulaciones de mezclas químicas para depositar películas delgadas de composición ternarias, etc. En el Cu(GaIn)Se₂ (CIGS), que representa el más exitoso material absorbedor actualmente utilizado en celdas solares de película delgada de alta eficiencia, la presencia de Ga³⁺ y In³⁺ detienen el movimiento de Cu⁺ y previenen la degradación de la celda. Se planteo en el presente proyecto doctoral la hipótesis de que será posible formar compuestos del sistema Cu-Sb-Bi-S mediante el horneado de películas delgadas CuS (deposito químico) y películas evaporadas de Bi/Sb. Se postularon que las películas formadas serán estables en celdas solares, semejantes al CIGS, debido a los estados de oxidación, Bi³⁺ y Sb³⁺ y Sb⁵⁺ que existen en los elementos Bi y Sb. En el proceso de horneado de CuS-Bi/Sb, también se aprovechará la poca cristalinidad de las películas delgadas de CuS a través de un alto coeficiente de difusión atómica, mayor por cinco a ocho ordenes de magnitud en materiales amorfos y policristalinos comparado con en material monocristal. Así se espera la formación de los compuestos Cu-Bi/Sb-S a partir de las capas CuS-Sb/Bi a una temperatura relativamente baja, de 300-400°C, comparada con $> 600^\circ\text{C}$ comúnmente utilizados en proceso de difusión en estado sólido. La veracidad de estos planteamientos se presenta principalmente en los Capítulos II y III de la tesis. Se formaron compuestos Bi₂S₃, Cu₃BiS₃ y compuestos entre ellos a temperaturas de 280-350°C. Por primera vez aquí reporta el uso del precipitado del depósito químico como fuente de vapor de azufre a temperaturas mayor a 250°C por la descomposición del CuS a Cu_{2-x}S, evitando así el uso de un gas (H₂S) o de polvo elemental del azufre que desprenderá el vapor a temperaturas inferior al que requiere para la reacción química. El horneado de CuS-Sb forman compuestos que presentan el estado de oxidación de 3⁺ y 5⁺: CuSbS₂, Cu₃SbS₃, Cu₃SbS₄ y Cu₁₂Sb₄S₁₃ y adicionalmente el Sb₂S₃ y Cu₂S. Al controlar las condiciones se obtiene CuSbS₂ o Cu₃SbS₄, con brecha de energía 1.2 eV y

0.9 eV, respectivamente y conductividad eléctrica en un intervalo de 0.1 a 8 (ohm cm)⁻¹. Se discuten las características de las películas formadas, por el horneado de Bi₂S₃-CuS o de Sb₂S₃-CuS con una película de Bi/Sb depositada por evaporación térmica.

Se presentan las perspectivas para la formación de heterouniones por esta metodología y los resultados preliminares de algunas estructuras fotovoltaicas utilizando los materiales estudiados. La ventaja principal de formar los compuestos ternarios Cu-Bi-S y Cu-Sb-S a través del horneado de las capas CuS-Bi/Sb es la facilidad del depósito químico de CuS y la sencillez de la evaporación térmica en el vacío de un metal, comparado con la evaporación térmica de compuestos Cu-Sb/Bi-S. Se considera que el presente trabajo ofrece perspectivas para el desarrollo de nuevas tecnologías fotovoltaicas.

Abstract

Use of thin films of semiconductors in the development of solar cell technology makes it viable for terrestrial application. Chemical deposition offers many attractions in this respect producing large area coatings. This has been the primary motivation for initiating and sustaining the research and development work on chemically deposited semiconductor thin films at the Energy Research Center of the National University of Mexico (CIE-UNAM) for the past twenty years. However, this technique has its limitations – difficulty in attaining good crystalline grain size and deposition of ternary semiconductor compounds often required for thin film photovoltaic technology. In Cu(GaIn)Se₂ (CIGS), which is the most established thin film absorber, the presence of Ga³⁺ and In³⁺ is thought to prevent the movement of Cu⁺ ions through the lattice, which otherwise would degrade the cell. It was postulated that the same may be true in semiconductor thin films of Cu-Bi-S and Cu-Sb-S systems, because of the oxidation states, Bi³⁺ y Sb³⁺ y Sb⁵⁺. It was proposed that the compounds in these systems may be formed through heating layers of chemically deposited CuS thin films on which either Bi or Sb metal has been deposited by thermal evaporation. The very small crystalline grain size, of < 5 nm, of CuS thin films would permit the rapid diffusion of the evaporated metal through the abundant grain boundaries of CuS and would result in the formation of ternary compounds at temperatures much less than what is usual in diffusion in single crystals. The results presented in Chapters II and III show that these postulates are indeed true: Bi₂S₃ and Cu₃BiS₃, both photoconductive and adequate for photovoltaic technology are formed at temperatures 280-300°C. Compounds formed when CuS-Sb layers are heated at 300-400°C include: CuSbS₂, Cu₃SbS₃, Cu₃SbS₄ Cu₁₂Sb₄S₁₃, and additionally Sb₂S₃ and Cu_{1.96}S. Through a proper choice of the film thickness and the temperature of heating, one can obtain CuSbS₂ or Cu₃SbS₄, has

optical band gaps of 1.2 eV and 0.9 eV, respectively and electrical conductivity in the range of $0.1-8 \text{ (ohm cm)}^{-1}$. In Chapter IV, the results on of formation of compounds and stratified semiconductor layers through the heating of $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-CuS}$ or $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-CuS}$ with evaporated Bi/Sb layers are presented. Initial results on some photovoltaic structures utilizing the materials developed in this work are also presented. The major advantage of the present methodology toward producing thin films of Cu-Metal-S compounds for photovoltaic applications through heating CuS-Metal films is that CuS thin films are easily deposited on large area substrates and similarly metal thin films can be deposited on it through either vacuum process or even electroless process. Formation of compound semiconductor thin films by vacuum processes have so far shown lack of reproducibility in large area production because of variation in the electrical properties of the films by slight changes in the concentrations of the elements in the part per million level, which drastically affect device reproducibility. It is our hope that the present approach for the production of photovoltaic absorber materials is a contribution toward the search for a viable thin film solar cell technology.

Prefacio

La conversión fotovoltaica de energía solar a 10-15% de eficiencia implica la generación de 80-120 watts de potencia eléctrica por metro cuadrado de módulos fotovoltaico durante más de seis horas para una gran parte de la superficie terrestre. Varios estudios indican que en una fracción menor al 1% de superficie del territorio de varios países se puede generar la electricidad necesaria para alcanzar el desarrollo económico al nivel o superior de los países, que actualmente están clasificados como desarrollados. El impedimento para lograr esta meta en la actualidad es la falta de tecnología adecuada respecto al costo, tiempo de recuperación de energía invertida para su producción, disponibilidad de materiales y técnicas para una producción masiva a nivel mundial.

Dado que la generación fotovoltaica involucra grandes áreas comparadas con los de generación por plantas termoeléctrica, el uso de películas delgadas semiconductoras en el desarrollo de las celdas solares es una necesidad indudable. Al respecto, técnicas químicas para la producción de películas delgadas y en particular el depósito químico de películas semiconductoras ofrecen grandes ventajas de desarrollo en área grande y con tecnología accesible a los países en vías de desarrollo, que traería como consecuencia bajos costos de fabricación. Sin embargo, la técnica de depósito que ha sido sujeto de investigación y desarrollo en el Centro de Investigación en Energía de la Universidad Nacional Autónoma de México (CIE-UNAM) a partir del año 1986, tiene sus limitaciones también. Éstas incluyen que los tamaños de cristales de varias películas son de < 5 nm, así como, la dificultad de encontrar formulaciones de mezclas químicas para depositar películas delgadas de composición ternarias, etc.

En el desarrollo del material $\text{Cu}(\text{GaIn})\text{Se}_2$ (CIGS), que representa el más exitoso material absorbedor actualmente utilizado en celdas solares en forma de película delgada de alta eficiencia, fue establecida la necesidad de la presencia de Ga^{3+} y In^{3+} para detener el movimiento de Cu^+ y así prevenir la degradación electroquímica de la celda por la formación de micro filamentos de cobre a través de unión. Se planteó el presente proyecto doctoral con la hipótesis de que será posible formar compuestos del sistema Cu-Sb-Bi-S mediante el horneado de películas delgadas CuS (deposito químico) y películas evaporadas de Bi/Sb sobre éstas para formar películas que se comporten como absorbedoras, reuniendo las características semejantes al de CIGS debido al estados de oxidación, Bi^{3+} y Sb^{3+} y Sb^{5+} que existen para los elementos Bi y Sb. En el

proceso de horneado de CuS-Bi/Sb, también se aprovechara la poca cristalinidad de las películas delgadas de CuS a través de un alto coeficiente de difusión atómica, mayor por cinco a ocho ordenes de magnitud en materiales amorfa y policristalina comparado con en material monocristal. Así se espera la formación de los compuestos Cu-Bi/Sb-S a partir de las capas CuS-Sb/Bi a una temperatura relativamente baja, de 300-400°C, comparada con > 600°C comúnmente utilizados en procesos de difusión en estado sólido.

En el Capítulo I de la tesis se presentan: los antecedentes del trabajo respecto a la elaboración y modificación de los compuestos mediante la difusión en multicapas, los aspectos importantes de la técnica de depósito químico de películas semiconductoras, los aspectos significativos en el proceso de la difusión en materiales policristalinos que sustenta el presente trabajo, las reacciones termoquímicas involucradas en la formación de los compuestos, y el estado del desarrollo de estructuras fotovoltaicas en películas delgadas. Por último, se presenta los objetivos y metas propuestas para este proyecto de investigación en que se basa la presente tesis.

En el Capítulo II se presentan los resultados de la formación de los compuestos Bi_2S_3 , Cu_3BiS_3 y compuestos por las reacciones entre ellos. Por primera vez aquí se reporta el uso del precipitado del depósito químico como fuente de vapor de azufre a temperaturas mayores a 250°C mediante la descomposición del CuS a Cu_2S , evitando así el uso del gas de H_2S o de polvo elemental del azufre que desprenderá el vapor a temperaturas inferiores al que requiere para la reacción química.

El antimonio puede presentar el estado de oxidación de 3^+ y 5^+ . Así, los compuestos que se encontraron mediante el horneado de CuS-Sb han sido: CuSbS_2 , Cu_3SbS_3 , Cu_3SbS_4 , $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Cabe mencionar que el Sb_2S_3 y Cu_2S pueden existir simultáneamente dependiendo de la temperatura de horneado. Los resultados de este estudio se presentan en el Capítulo III. Se considera que el estudio establece que CuSbS_2 pose las características óptica y eléctrica y reúna también la estabilidad electroquímica semejante al del CuInSe_2 .

La formación de compuestos ternarios de Cu_3BiS_3 así como de Cu_3SbS_4 y CuSbS_2 mediante el horneado a 250-400°C de capas Bi_2S_3 -CuS o de Sb_2S_3 -CuS en las cuales ambas películas fueron obtenidas por depósito químico ha sido reportada del CIE-UNAM anteriormente. Una de las limitaciones de dicha metodología es la disolución de la primera capa semiconductor en el baño químico usado para el depósito de la segunda. Se consideró que será importante investigar la modificación que se tendrá

en las características de las películas formadas en el proceso de horneado, si esta presente una capa de Bi sobre las capas de los semiconductores $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-CuS}$ o de $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-CuS}$. Se esperaron la cristalización de los granos hacia un mayor tamaño, así como la formación de capas estratificadas tipo-p ó tipo-n con perspectivas de formación de heterouniones fotovoltaicas. Los resultados de este bosquejo se presentan en el Capítulo IV.

Por último se presenta las conclusiones principales de este trabajo y sugerencias para el trabajo futuro. La ventaja principal de formar los compuestos ternarios Cu-Bi-S y Cu-Sb-S a través del horneado de las capas CuS-Bi/Sb es la facilidad del depósito químico de CuS y la sencillez de la evaporación térmica en el vacío de un metal, comparado con la evaporación térmica de compuestos Cu-Sb/Bi-S. Se considera que el presente trabajo ofrece perspectivas para el desarrollo de nuevas tecnologías fotovoltaicas.

CAPÍTULO I ANTECEDENTES

I.1 Introducción

En el presente Capítulo se exponen los antecedentes que incluyen los trabajos previos sobre la preparación y modificación de compuestos por la evaporación de un metal sobre una película delgada preparada por depósito químico, y la descripción de las técnicas de preparación antes mencionadas. Se presenta un análisis comparativo del tipo de difusión que se observa en los diferentes materiales sólidos, así como las reacciones termoquímicas básicas en estado sólido que describen la formación de dichos compuestos. Lo anterior, y un bosquejo de las tecnologías de celdas solares en películas delgadas semiconductoras, provee los fundamentos para definir los objetivos del presente trabajo, que se encuentra al final de este Capítulo.

I.2 Elaboración y modificación de compuestos mediante la difusión controlada

En varias reacciones en estado sólido la transformación de fases y otros cambios del tipo microestructural se dan debido a una **difusión controlada**. La difusión controlada es altamente influenciada por la estructura de los materiales y por imperfecciones tales como **fronteras de grano**. Este proceso es particularmente relevante en películas delgadas, que son de principal interés en el presente trabajo.

Kaur *et. al.* [1, p 7] hacen un estudio de los antecedentes enfocados a la difusión de metales en películas delgadas y reportó que los primeros estudios acerca de la difusión en las fronteras de grano para la modificación de un material se realizaron desde 1927 [2], cuando Clausen explicó el resultado de la difusión del torio (Th) a lo largo de las fronteras del tungsteno (W). Tres años después Dushman y Koller [3] continuaron este trabajo y finalmente cuatro años más tarde en 1934, Langmuir [4] reportó la primera interpretación del fenómeno de difusión en las fronteras de grano usando los datos del trabajo reportado por Dushman y Koller, iniciando así el análisis de la difusión en las fronteras de grano.

Kaur *et. al.* [1 p 9] también discute el desarrollo de la investigación experimental más especializada en la modificación de materiales: Fensham [5] en 1950, describió la auto difusión del Sn, y Barnes presentó la difusión de Cu en las fronteras de grano de Ni a 1000°C. Como consecuencia de estas investigaciones previas, en 1951 Fisher [6] trató a la frontera de grano como un delgado escalón rectangular sumergido en un cristal semi-infinito y estableció que el coeficiente de difusión en las fronteras de grano es 10^5 - 10^6 veces más rápida, debido al desorden estructural que predomina en las fronteras, en comparación con el orden que presenta el interior del grano cristalino. Fisher también establece una solución con una aproximación matemática y a partir de aquí se han desarrollado una gran variedad de modelos como el de Whipple (1954) [7], el cual se basó en el modelo de Fisher para establecer que la frontera de grano puede considerarse como una fuente constante de los granos internos. En 1961 Suzuoka [8] planteó que de acuerdo al tiempo que tarda en moverse esta frontera a través de los granos, se puede considerar éste también como una fuente instantánea. Por tanto, con base en lo antes recopilado por Kaur *et. al.*, se puede observar que el fenómeno de difusión involucrado en la elaboración de materiales en forma de películas delgadas va estar fuertemente influenciado por el comportamiento que presente la **difusión en fronteras de grano**.

La formación y modificación de materiales mediante la difusión en las películas delgadas obtenidas por depósito químico han sido anteriormente estudiadas en el

Departamento de Materiales Solares (CIE-UNAM). Se reportó que una película delgada de metal con un punto de fusión $< 500^{\circ}\text{C}$, depositada sobre una película semiconductor elaborada por depósito químico, produce cambios sustanciales en la cristalinidad, composición y conductividad eléctrica durante un proceso de horneado a 150°C a 400°C . En la Tabla I.1 se presentan las características y condiciones de modificación bajo estos principios de algunos materiales que han sido reportados [9-17].

Tabla I.1 Materiales que han sido modificados por la difusión de un metal en una película delgada depositada previamente por Depósito Químico.

Compuestos	Condiciones de preparación	Observaciones	Ref.
CdS:In	CdS (DQ) + In (ETV) 15–30 min. $250\text{-}450^{\circ}\text{C}$, aire	$E_g = 2.36\text{-}2.53$ eV, $\sigma_n = 0.73\text{-}680$ (Ωcm) ⁻¹	[9]
CdSe:In	CdSe (DQ) + In (ETV) 30 min. a 325°C , aire	$E_g = 1.74$ eV, $\sigma_n = 400$ (Ωcm) ⁻¹	[10]
ZnSe:In-In₂O₃	ZnSe (DQ) + In (ETV) 15–30 min. de $250\text{-}350^{\circ}\text{C}$, aire	$E_g = 2.7$ eV, $\sigma_n = 10^2$ (Ωcm) ⁻¹	[11]
InSb	Sb ₂ S ₃ (DQ) + In (ETV) 300°C , 1 h, nitrógeno	$E_g = 0.3$ eV, $\alpha_{vis} = 10^4$ cm ⁻¹ $\sigma = 10^{-5}$ (Ωcm) ⁻¹	[12]
In-Bi₂S₃	Bi ₂ S ₃ (DQ) + In (ETV) 300°C , nitrógeno	$\sigma_n = 600$ (Ωcm) ⁻¹	[13]
PbS-In	PbS (DQ) + In (ETV) $350\text{-}400^{\circ}\text{C}$, nitrógeno	$E_g = 0.5\text{-}0.7$ eV $\sigma_n = 600$ (Ωcm) ⁻¹	[14]
CuInS₂	CuS (DQ) + In (ETV) 300°C , nitrógeno.	$E_g = 1.55$ eV, $\alpha_{vis} = 10^4$ cm ⁻¹ $\sigma_p = 10^{-5}\text{-}10^{-1}$ (Ωcm) ⁻¹	[15]
SnSe, SnSe₂	Se (DQ) + Sn (ETV) 200°C (nitrógeno–Se), 400°C (aire–Se).	$E_g = 1\text{-}1.27$ eV $\alpha_{vis} = 10^5$ cm ⁻¹ $\sigma = 0.01\text{-}0.2$ (Ωcm) ⁻¹	[16]
AgSbS₂	Sb ₂ S ₃ (DQ) + Ag (ETV) 80°C (nitrógeno–Se), para obtener Ag ₂ Se. 200°C ó 300°C (unida a una película de Se).	$E_g = 0.9$ eV $\alpha_{vis} = 10^5$ cm ⁻¹ $\sigma_p = 10^{-3}$ (Ωcm) ⁻¹	[17]

DQ: Depósito Químico, ETV: Evaporación térmica al vacío, E_g = Brecha de energía, α_{vis} = Coeficiente de absorción óptica, σ_p , σ_n = Conductividad eléctrica tipo-p ó tipo-n

Se han reportado también compuestos ternarios formados mediante la difusión en multicapas. En la Tabla I.2 se presentan algunos ejemplos [18-22] de los materiales semiconductores formados mediante un proceso térmico. En las Tablas I.1 y I.2 se muestran los procesos de elaboración y modificación de materiales mediante la utilización de una película de metal y de un semiconductor o multicapas de películas semiconductoras, a través de un proceso de horneado, que forman el antecedente principal para la presente investigación. La ventaja de preparación y modificación de materiales por esta metodología será el de tener un mayor control y reproducibilidad de las características de

las películas, sin la utilización de equipos sofisticados de control de espesores y de razones de depósito en procesos de evaporación múltiple o en la síntesis al vacío de polvos de compuestos semiconductores. La cantidad de metal que se utiliza en el proceso es de 5-100 mg, la cual es totalmente evaporada y provee un espesor definido sobre la película delgada preparada por depósito químico, está es colocada a una distancia de 12-20 cm del crisol. Los ligeros cambios debidos a la presión y temperatura no se esperan que afecten el espesor de la película del metal evaporado. Por tanto, se tiene una mejor reproducibilidad en los experimentos.

Tabla I.2 Materiales formados mediante un proceso de horneado de dos capas de películas delgadas, elaboradas por Depósito Químico (DQ).

Compuesto	Condiciones de preparación	Observaciones	Ref.
Cu ₃ BiS ₃	Bi ₂ S ₃ + CuS (DQ), 1 h a 200 - 300°C	Ortorrónica $E_g = 2.48$ eV, $\alpha_{vis} = 10^4 \text{cm}^{-1}$ $\sigma_p = 10^2-10^3 (\Omega\text{cm})^{-1}$	[18]
Cu ₃ SbS ₄	Sb ₂ S ₃ + CuS (DQ)	$\alpha_{vis} = 10^4 \text{cm}^{-1}$ σ_p	[19]
CuSbS ₂	Sb ₂ S ₃ + CuS (DQ) 30 min a 350-400°C	Ortorrónica, $E_g = 1.52$ eV $\alpha_{vis} = 10^4 \text{cm}^{-1}$ $\sigma_p = 0.03 (\Omega\text{cm})^{-1}$	[20]
CuTlS ₂	CuS + Tl ₂ S (DQ)	Tetragonal, $E_g = 1-1.3$ eV $\alpha_{vis} = 10^5 \text{cm}^{-1}$ $\sigma_p = 10^{-4} (\Omega\text{cm})^{-1}$	[21]
TlSbS ₂	Tl ₂ S + Sb ₂ S ₃ (DQ)	Triclónica, $E_g = 1.8$ eV $\alpha_{vis} = 10^5 \text{cm}^{-1}$ $\sigma = 10^{-7} (\Omega\text{cm})^{-1}$	[22]
TlBiS ₂	Tl ₂ S + Bi ₂ S ₃ (DQ)	Rombohedral, $E_g = 0.5$ eV $\alpha_{vis} = 10^5 \text{cm}^{-1}$ $\sigma_p = 0.03 (\Omega\text{cm})^{-1}$	[22]
Tl(Bi/Sb)S ₂	Bi ₂ S ₃ + Sb ₂ S ₃ + Tl ₂ S (DQ)	$E_g = 1.1$ eV $\alpha_{vis} = 10^5 \text{cm}^{-1}$ $\sigma_p = 10^{-4} (\Omega\text{cm})^{-1}$	[21]

E_g = Brecha de energía, α_{vis} = Coeficiente de absorción óptica, σ_p , σ_n = Conductividad eléctrica tipo-p ó -n

En el presente proyecto se planteó la elaboración de materiales ternarios del sistema Cu-Bi-S y Cu-Sb-S a través de un proceso de horneado de las multicapas de CuS-Bi, CuS-Sb, Bi₂S₃-CuS-Bi/Sb, Sb₂S₃-CuS-Sb/Bi, etc. Las películas delgadas de CuS, Sb₂S₃, Bi₂S₃, así como las de ZnS y CdS que se utilizaron en la parte final de este trabajo para la elaboración de estructuras fotovoltaicas, fueron preparadas por la técnica de **depósito químico** y la de los metales de Sb y Bi por **evaporación térmica en vacío**. A continuación

se hace una descripción de estas técnicas que se utilizaron para la preparación de las películas delgadas.

I.3 Métodos de depósito de películas delgadas usados en el presente trabajo

I.3.1 Depósito químico (DQ)

La técnica de depósito químico (DQ) es muy accesible para producir películas delgadas de espesores controlados sobre sustratos en área grande para aplicaciones relacionadas con la energía solar. El DQ consiste generalmente en depositar ion por ion, átomo por átomo, molécula por molécula, películas delgadas de calcogenuros de metal (MX) sobre sustratos inmersos en soluciones diluidas de iones de metal (M) y una fuente de iones (X) de hidroxilo (OH⁻), selenuro (Se²⁻) o sulfuro (S²⁻). Los reportes de las primeras películas obtenidas por esta técnica fueron hechos desde 1884 para el PbS [23]. Los principios fundamentales en los que se basa esta técnica y los trabajos iniciales sobre la aplicación en películas delgadas están dados por Bode [24-25], Kitaev *et. al.* [26-27] y Chopra *et. al.* [28-29]. Un resumen fundamental de los avances de esta técnica se encuentra publicado en 1982 [30] y los progresos subsecuentes se encuentran recopilados en 1991 [31], el cual enumera más de 35 compuestos preparados por esta técnica. En el 2000 se publicó otra revisión bibliografía [32] relacionada a ésta técnica y a los materiales desarrollados. También se ha reportado que algunos de los compuestos de PbS-CuS y ZnS-CuS, producen películas compuestas de conductividad tipo-p, que son estables hasta temperaturas de 300°C [33]. Las aplicaciones de las películas delgadas elaboradas por DQ fueron publicadas en 1998 [34-35] y en 2001 [36], en donde mencionan sus aplicaciones en energía solar y otros dispositivos.

La mayoría de las reacciones en el DQ son realizadas en una solución alcalina. Para prevenir la precipitación de los hidróxidos de metal se utiliza un agente acomplejante. El agente acomplejante también reduce la concentración de iones libres de metal, lo que ayuda a prevenir la precipitación acelerada [37].

En ocasiones al realizar depósitos por DQ no es posible que se forme la capa de nucleación con el material que se intenta depositar, como ya se ha reportado en el caso del depósito de Tl₂S [38] y Se [17], donde es necesario sensibilizar el sustrato con una capa delgada de un material que se adhiera a la superficie del sustrato, y provea centros de nucleación o una superficie catalítica para la condensación de iones que forman la película del material deseado. Para el depósito del CuS se sensibilizó el sustrato de vidrio con una capa delgada de ZnS (menos de 50 nm) de acuerdo al procedimiento reportado por Nair *et.*

al. [39]. Con un sustrato sensibilizado es posible en el DQ evitar las etapas de inducción y nucleación y pasar directamente a la fase de crecimiento de la película delgada.

Nair *et. al.* [40] reportó un estudio de como se lleva a cabo el DQ y el rendimiento como película delgada obtenida por esta técnica. Propusieron a través de un modelo fenomenológico, cómo influye en el crecimiento la concentración inicial de las fuentes de los iones, la temperatura de depósito y la separación entre sustratos. También describen las ventajas de optimizar el rendimiento del crecimiento de las películas delgadas mediante la optimización de la región activa del baño, la cual es la zona en donde la mayoría de los iones de la solución se depositan en el sustrato, formando la película delgada (Fig. I.1.a) [40]. El objetivo en el DQ es minimizar el precipitado en el baño, al disminuir la separación entre sustratos y ,por tanto, evitar esta zona pasiva (Fig. I.1.b) [40]. Se ha reportado que este procedimiento aumenta el rendimiento del baño, evitando la pérdida de los iones fuente como precipitado. En una configuración que involucra un par de sustratos separados a 0.1 mm, se estableció que el rendimiento de los iones del baño hacia la formación de las películas delgadas de CuS, Cu_{2-x}Se, CdS y CdSe es superior al 90%.

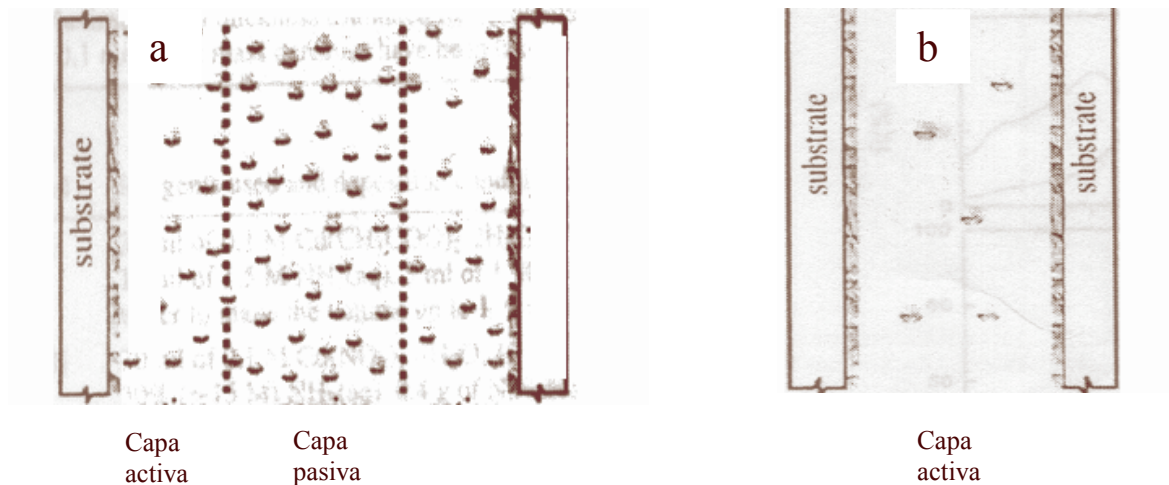


Fig. I.1 a) Distancia de separación grande, b) separación pequeña [40].

Por lo antes descrito, la técnica de DQ es adecuada para el desarrollo de películas delgadas semiconductoras para aplicaciones en área grande para aplicaciones en el aprovechamiento de la energía solar. La factibilidad que existe en la producción de

películas en áreas grandes, de alto rendimiento y con costos relativamente bajos, son aspectos importantes a considerar para su aplicación masiva.

I.3.2 Evaporación térmica al vacío (ETV)

En el presente trabajo se utiliza la técnica de evaporación en vacío para depositar las películas delgadas de Sb y Bi sobre la película delgada semiconductoras de CuS depositada previamente por DQ y mediante un proceso de horneado de las capas de CuS-Bi, CuS-Sb. Se formaron compuestos ternarios, producto de la reacción entre los elementos constituyentes.

Partiendo de que el fenómeno de evaporación involucra las transiciones de sólidos o líquidos al estado gaseoso, éste puede ser estudiado como un fenómeno atómico.

El tipo de evaporación que se aplicará en el presente trabajo para la evaporación de los metales de Sb y Bi, es de **una fuente puntual**, es decir, solo se evaporó un metal a la vez. Esta técnica consiste en la transición de una fase condensada, la cual puede ser sólida o líquida, a un estado gaseoso. Este vapor atraviesa un espacio entre la fuente de evaporación y el sustrato, en donde se da lugar a la condensación del metal para formar la película delgada sobre el sustrato [41], utilizando un sustrato de vidrio con un recubrimiento de una película de CuS previamente depositada por DQ.

I.4 Elaboración de compuestos mediante la difusión en multicapas

En esta sección se describe el fenómeno de difusión en películas delgadas asociado a la formación de compuestos y mezclas, previamente preparados por la combinación de las técnicas de DQ y ETV.

La difusión en el material es causada por las condiciones de gradientes de concentración de los elementos y de la temperatura existente. El proceso de difusión es altamente influenciado por la estructura de los materiales, imperfecciones y defectos, tales como interfaces de sólido-sólido y particularmente por las **fronteras de granos**, la cual afecta la velocidad de difusión por órdenes de magnitud.

La difusión en las fronteras de grano contribuye notablemente a la difusión total sólo cuando el tamaño de grano es suficientemente pequeño, que es el caso usual de las películas delgadas obtenidas por depósito químico.

I.4.1 Consideraciones especiales para la difusión en películas delgadas

La difusión de átomos/iones en películas delgadas ocurre más rápido que la difusión en cristales y policristales bien cristalizados [42]. Esto se debe a que en las películas delgadas la difusión es altamente influenciada por las fronteras de grano además de los defectos puntuales de la red.

En la Tabla I.3 se hace una comparación de las características del comportamiento del fenómeno de difusión de acuerdo al tipo de material sólido.

Tabla I.3 Características principales de los tipos de difusión que presentan los sólidos

Tipo de sólido	Características de difusión	Ref.
Monocristalino	La difusión es generada por los defectos puntuales de la red, tales como, intersticios, vacancias, divacancias o dislocaciones. Predominan dos tipos de regímenes de difusión: con una fuente constante de átomos y difusión con una fuente variable de átomos.	[42]
Policristalino	La difusión que se lleva a cabo es del tipo “corto circuito” y es favorecido por las fronteras de grano. El coeficiente de difusión a lo largo de los defectos o fronteras de grano es mayor en seis o más ordenes de magnitud, que la difusión en los monocristales.	[43] [44, p. 7]
Película delgada	La difusión es de naturaleza semicuantitativa, porque la difusión en las películas delgadas es fuertemente controlada por las fronteras de grano.	[45]
Amorfo	La difusión en los metales y semiconductores amorfos se considera en una dimensión dada la poca resistencia que ofrece, y teniendo coeficientes de interdifusión muy altos del orden de 10^{-20} - 10^{-10} m^2s^{-1}	[44, p. 196]

El análisis matemático de la difusión fue estudiado por A. Fick en 1865, desde el punto de vista que los especímenes son **monocristales** y que sólo contienen defectos puntuales en la red tales como: vacancias, divacancias e intersticios en equilibrio térmico [42]. El tipo de difusión que se involucra en el caso de películas delgadas policristalinas y amorfas es más complejo, entonces, para este caso la teoría tiene limitaciones. Por lo tanto, en este trabajo se realiza sólo una estimación de la difusión en películas delgadas basada en

la teoría de difusión de monocristales, en donde de una forma práctica se calculan valores conocidos de difusión del Bi en Si monocristalino [42 p 68] y se ajusta a un valor pronosticado para la difusión en las películas delgadas.

La estimación de la difusión presentada en las películas delgadas se hace considerando que la velocidad de difusión en un monocristal, es proporcional a:

- (i) área de la sección transversal,
- (ii) gradiente de concentración de los átomos del Bi difundidos en la red del Si,
- (iii) temperatura (cuando el gradiente es pequeño) y
- (iv) constante de proporcionalidad D_0 (factor de frecuencia).

En un intervalo limitado de temperatura y bajo condiciones de concentraciones mínimas, el coeficiente de difusión puede expresarse de acuerdo a la ecuación de Arrhenius:

$$D(T) = D_0 \exp(-E_a/k_B T) \quad (I.1),$$

donde, D_0 es el coeficiente de difusión, E_a es la energía de activación en la difusión, y k_B es la constante de Boltzman. En la Tabla I.4 se muestran los coeficientes de difusión típicos de algunos elementos de interés en el presente trabajo, evaluados a 300°C a partir la constante D_0 [46] sustituidas en la ecuación (I.1).

Tabla I.4 Coeficientes de difusión típicos de algunos elementos evaluados a 300°C por la ecuación (I.1) utilizando los valores de D_0 la referencia [46]

Red	Fundente (punto de fusión, °C)	Temp. (°C)	Factor de frecuencia, D_0 [cm^2/s]	Energía de Activación, E_a [eV]	Coef. Difusión, D [cm^2/s]
Si	Cu (1083)	300-700	4.70E-03	0.43	8E-07
	Ag (962)	1100-1350	2.00E-03	1.60	1.5E-17
	Sb (630)	1190-1398	1.29E+01	3.98	7E-35
	Bi (271)	1190-1394	1.08E+00	3.85	8E-35
Ge	Bi	650-850	3.30E+00	2.57	5E-23
	Cu	350-750	4.00E-03	0.33	5E-06
	Ag	700-900	4.40E-02	1.00	6E-11
	Sb	600-900	1.00E+01	2.50	7E-22
GaAs	Cu	450-750	6.00E-02	0.98	1E-10
	Ag	500-1150	4.00E-04	0.80	3E-11
ZnS	Cu	470-750	2.600E-03	0.79	3E-10
	S (112)	600-800	2.160E+4	3.15	3E-24
CdS	Cu	400-700	1.500E-03	0.76	3E-10
	S	800-900	1.60E-02	2.05	1E-20

En el caso de la difusión atómica de los elementos Cu y Ag, así como de Sb, y Bi en los cristales de Si y Ge, en la Tabla I.4 se observan las siguientes tendencias:

- (i) En la misma red, los átomos con menos radio atómico/iónico que ocupa un lugar arriba en el grupo posee relativamente alto coeficiente de difusión. (Se presenta los valores de los radios en la Tabla I.5)[47].
- (ii) El coeficiente de difusión para el mismo elemento es mayor en la red cristalina mientras mayor sea la constante de red (Tabla I.5)

En el caso de calcogenuro de metal, ZnS y CdS se observa que la difusión de átomo de Cu ($\sim 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) es más rápida que el del S ($\sim 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) y así la formación de los compuestos por la difusión atómica que se propone en este trabajo se puede considerar que va ser dominada por la difusión de los metales.

Tabla I.5 Datos atómicos/cristalino de los elementos de interés en el análisis de difusión [47]

Elemento (constante de red nm)	Radio atómico (Å)	Radio iónico (Å)
Si (0.543)	1.17	
Ge (0.564)	1.22	Ge ⁴⁺ =0.53
GaAs (0.565)	Ga = 1.22 As = 1.21	Ga ³⁺ = 0.62
ZnS (0.542)	Zn = 1.33 S = 1.04	Zn ²⁺ = 0.74 S ²⁻ = 1.84
Cu	1.28	Cu ⁺ = 0.96
Ag	1.44	Ag ⁺ = 1.26
Sb	1.41	Sb ⁺ = 1.41
Bi	1.46	Bi ⁺ = 1.46

Los valores se presentan en la Tabla I.4, se aplica para los monocristales. Para los materiales policristalinos de los mismos materiales (redes) se ha encontrado [44, p 7] que los valores de D_o son mayores de seis a ocho ordenes de magnitud, y E_a es hasta la mitad del valor con respecto al monocristalino. Tomando el caso de la difusión del Bi en la red cristalina de Si de la Tabla I.4, se pueden obtener valores para la difusión en la red policristalina del Si: $D_o \sim 10^6 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y $E_a \approx 2 \text{ eV}$.

En la Fig. I.2 se muestra el perfil de difusión (de concentración de átomos de Bi por cm^{-3}) en la red Si-policristalina evaluada para la temperatura de 300°C , para una fuente fija de una película delgada de 100 nm de Bi sobre el Si. Se utiliza para este cálculo la ecuación [42]:

$$C(x,t) = \frac{s}{\sqrt{\pi Dt}} \exp(-x^2 / 4Dt) \tag{I.2}$$

Aquí s , es la disponibilidad de los átomos difundentes de Bi (en cm^{-2}), t es la duración del proceso de la difusión, y x es la profundidad hacia en interior del volumen del cristal. Así, $C(x,t)$ es la concentración volumétrica (cm^{-3}) del átomo difundente a la posición x hacia el interior en tiempo t del proceso de la difusión.

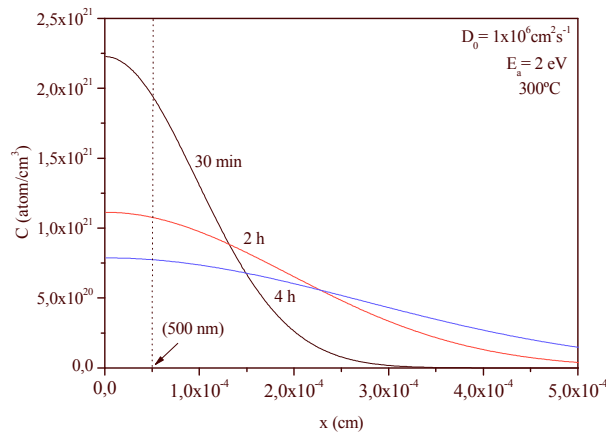


Fig. I.2 Perfil de difusión de átomos de Bi en la red de un Si-policristalino

Considerando la densidad de masa de 9.8 g/cm^3 y la masa atómica de 209 g/mol de Bi, el valor $s = 2.77 \times 10^{17}$ átomos por cm^{-2} para la película delgada de 100 nm de espesor. Se considera para la evaluación tres distintas duraciones de difusión: 30 min. , 2 h y 4 h . Se observa en la figura que la concentración de los átomos de Bi es de $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (10^{27} m^{-3}) a la profundidad en la red de $0.5 \times 10^{-4} \text{ cm}$ (500 nm). Éste es el espesor típico de la película delgada de CuS que se obtiene por depósito químico y será utilizado en el trabajo que se reporta en los siguientes Capítulos.

Considerando que el proceso de la difusión de Bi en redes policristalinas de Si y CuS son comparables, se puede proponer que la concentración de Bi ($\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) en el interior de CuS por el horneado a 300°C de la capa de CuS (500 nm , DQ)-Bi (100 nm , ETV) será suficiente para sostener la reacción:



Se espera que será un caso semejante para el horneado de la capa CuS+Sb. Así, de manera general, se propone en la Fig. I.3 el esquema de reacción que sustenta el presente trabajo doctoral.

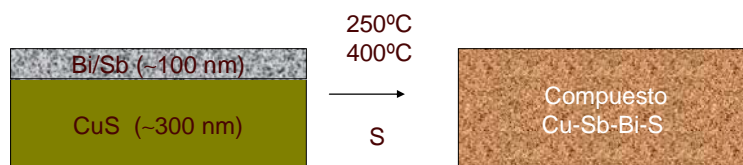


Fig. I.3 Esquema de reacción que sustenta el presente trabajo doctoral.

Lo antes mencionado está de acuerdo a los valores de la difusión en películas delgadas evaluadas por Gupta [44], Fisher, Whipple y Suzuoka [6-8], en donde establecen que la variación de la velocidad de difusión en películas delgadas va a ser más rápida hasta por seis ordenes mayor que la difusión en un monocristal. Así, se estima que la constante de difusión de los átomos de Bi en la película delgada de CuS va estar en el orden de $\sim 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (ó $\sim 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$). También se observa que los valores de D en la Tabla I.4 que el Cu posee valores ($10^{-10} - 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) semejantes en los materiales que facilitan la difusión hacia la película delgada de Sb/Bi.

1.5 Reacciones termoquímicas en la formación de los compuestos Cu-(Bi/Sb)-S

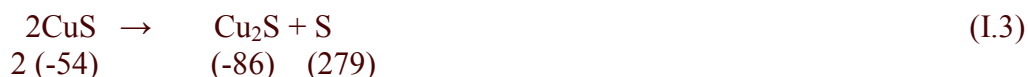
En la Tabla I.6 se muestran las entalpías de formación (ΔH_f) de los compuestos de interés en el presente trabajo. El calor de reacción (ΔH) se describe como la suma de ΔH_f de los productos menos a la suma de ΔH_f de los reactantes. El valor de ΔH es positivo para las reacciones endotérmicas y negativo para las exotérmicas.

Tabla I.6 Entalpías de formación (ΔH_f) [48]

Compuesto	ΔH_f (kJ/mol)
CuS	-53
Cu ₂ S	-86
Bi ₂ S ₃	-143
Sb ₂ S ₃	-147
S (g)	279

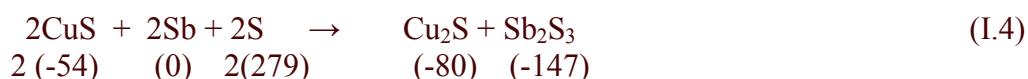
Se considera que las reacciones en las películas delgadas de CuS-Bi/Sb se inician por el proceso de difusión atómica del metal y subsecuentes reacciones termoquímicas en

la película delgada de CuS. La descomposición de CuS hacia Cu₂S inicia a temperaturas > 220°C, y es conocida en películas delgadas [49]:



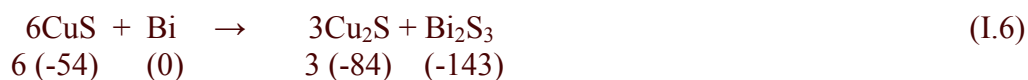
Esta reacción tiene el valor de $\Delta H = 150$ kJ/mol de CuS, y es endotérmica.

En la formación de los compuestos CuS-Bi/Sb se proponen las siguientes reacciones termoquímicas:



Las reacciones (I.4), $\Delta H = -681$ kJ/mol de los productos, así como (I.5), $\Delta H = -15.5$ kJ/mol de CuSbS₂, son exotérmicas. Por esto, el calor de la formación de CuSbS₂ a través de la reacción entre CuS y Sb en la presencia de vapor de azufre es -356 kJ/mol. El calor de la formación de CuSbS₂ por medio de la reacción en condiciones estándar fue reportado por Craig y Lees [50]. Las reacciones exotérmicas entre los elementos de Cu-In-2Se fueron reportadas por Wada [51] como auto-suficientes con $\Delta H = -175$ kJ/mol. En el presente trabajo se mostrará que las fases intermedias de Cu₂S y Sb₂S₃ están presentes y conducen a la formación de compuestos ternarios.

En el caso de la formación de Cu₃BiS₃ mediante el horneado de CuS-Bi a temperaturas >250°C, que se reportará en este trabajo, no se han detectado los compuestos intermedios Cu₂S y Bi₂S₃. En la literatura buscada no se encontró el valor del calor de la formación de Cu₃BiS₃, por lo tanto, para analizar el tipo de reacción se puede proponer la ecuación:



Se observa que la reacción es exotérmica (-71 kJ).

La reacción subsecuente será:



Y la reacción global,



No fue posible en el presente trabajo determinar el valor de ΔH del Cu_3BiS_3 por la limitación de los datos disponibles. Sin embargo, con base en los reportes anteriores sobre la formación del compuesto ternario a temperatura 300°C , se considera que esta reacción puede ocurrir entre CuS y Bi a temperaturas semejantes.

1.6 Estado del arte de las celdas solares en películas delgadas

En la Tabla I.7 se presenta una revisión del desarrollo de las tecnologías fotovoltaicas en películas delgadas semiconductoras. La ventaja principal de los materiales policristalinos de compuestos semiconductores es su alto coeficiente de absorción óptica $\approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$ en la región del visible, comparado con el $\approx 10^3 \text{ cm}^{-1}$ que presenta el Si monocristalino y policristalino. Esto hace que la absorción óptica eficiente ($>95\%$) pueda ocurrir en espesores de $\approx 0.3\text{-}3 \mu\text{m}$ del material comparado con $\approx 300 \mu\text{m}$ requeridos para el Si cristalino.

En la Tabla I.8 se presentan las características principales y técnicas de preparación de materiales utilizados en la tecnología de celdas solares con CdTe y CuIn(S/Se)_2 utilizados como películas absorbedoras.

Tabla I.7 Reportes actuales del desarrollo de las celdas solares [52-69].

Año	Descripción de la celdas reportadas
1980	Celda policristalina en película delgada de CdS/CuInSe_2 (CIS) con 5.7 % de eficiencia (Mickelsen <i>et. al.</i>) [52]
1982	Celdas CIS de película delgada con eficiencias del 10% (Mickelsen <i>et. al.</i>) [53]
1996	Celdas Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) con eficiencias 14-16% (Zweigart <i>et. al.</i> [54] y Contreras <i>et. al.</i> [55])
1997	Celda de $\text{CuInSe}_2 + \text{CdS/ZnO}$ como material ventana, con eficiencias del 10% (Scheer) [56]
1998	Celdas formadas del tipo $\text{CuInS}_2\text{-CdS-ZnO}$ y $\text{CuInS}_2\text{-CdS-ZnS}$ con eficiencias $\eta = 11.1\%$ (J. Klaer <i>et. al.</i>)[57] y de $\text{SnO}_2\text{-CdS-CdTe}$ $\eta = 13\%$ (S. K. Deb) [58]
1999	Celdas mejoradas de $\text{SnO}_2\text{-CdS-CdTe}$ $\eta = 16\%$ (T. D. Dzhafarov <i>et. al.</i>)[59]
2001	Celdas $\text{CuInS}_2\text{-CdS-ZnO}$ $\eta = 11.1\%$ (C. Eberspacher <i>et. al.</i>) [60] $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) a) $\eta = 19. \%$ y b) $\eta = 11.7\%$ (N. G. Dhere <i>et. al.</i>) [61] $\text{Ag/n-ZnO/i ZnO/CdS/CuInSe}_2$ $\eta = 9.59\%$ (D. Y. Lee <i>et. al.</i>) [62].
2003	Celdas $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ a) $\eta = 10\text{-}11.0\%$ (depositada en sustratos metálicos) [63], b) $\eta = 12.3\%$ (películas depositadas en sustratos de acero inoxidable aisladas por una capa de SiO_2 o Al_2O_3 [64-65].
2004	Celdas $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, se observa que dependiendo de la impurificación de Ga e In las eficiencias pueden aumentar hasta 19% [66-69].

Tabla I. 8 Características de los materiales comúnmente usados en tecnologías fotovoltaicas y técnicas de preparación utilizadas.

Tipo de celda	Características de los materiales	Técnicas de preparación
SnO ₂ -CdS-CdTe $\eta = 13\%-16\%$ (CSS) $V_{ca} = 830$ mV, $J_{cc} = 25$ mA/cm ² , AM 1.5	n-CdS (50-100 nm) $E_g = 2.41$ eV p-CdTe (3000-6000 nm)	Combinación de DQ, ED [63] ED, PVD [59], serigrafía, sublimación espacio cercano (CSS) [62].
CuInS ₂ -CdS-ZnO $\eta = 11.1\%$ $V_{ca} = 728$ mV $J_{cc} = 21.42$ mA/cm ²	CuInS ₂ (3 μ m), $E_{g(dir)} = 1.5$ eV CdS (0.05 μ m)	<i>sputtering</i> [57], <i>magnetron sputtering</i> [60].
CuIn _{1-x} Ga _x Se ₂ (CIGS) a) $\eta = 19. \%$, b) $\eta = 11.7\%$, c) $\eta = 18.0\%$ [62], d) $\eta = 14.7\%$ (área grande, 10 x 10 cm) [59], e) $\eta = 10.0\%$ [64], f) $\eta = 10-11.0\%$ (depositado en substratos metálicos) [65], g) $\eta = 12.3\%$ (depositada en substratos de acero inoxidable aislada por una capa de SiO ₂ o Al ₂ O ₃ [66],	CuGaInSe (3 μ m) CuIn _{1-x} Ga _x Se ₂ (1.05-1.74 eV)	<i>Sputtering</i> , evaporación, <i>spray</i> , [61], co-evaporación combinada con selenización/ sulfurización [64], <i>DC-magnetron sputtering</i> -evaporación térmica de Se, secuencial <i>sputtering</i> , electrodeposición y evaporación [69], co-evaporación [64], <i>RF magnetron sputtering</i> [64], electrodeposición [65] combinación de electrodeposición, evaporación física [66]; se observa que dependiendo de la impurificación de Ga e In las eficiencias pueden variar de 0-8% [67,68].
Ag/n-ZnO/i ZnO/CdS/CuInSe ₂ (CIS)- $V_{ca} = 417$ mV $J_{cc} = 37.9$ mA/cm ² $FF = 60.6\%$, $\eta = 9.59\%$	(3 μ m) p-CuInSe ₂ , (0.06 μ m) CdS i-ZnO (50 nm), $\rho = 10^6$ Ω cm ZnO (1 μ m) $\rho = 5 \times 10^{-4}$ Ω cm	Evaporación, DQ, <i>magnetron sputtering</i> [62].

DQ=depósito químico, ED=electrodeposito, PVD= *physical vapor deposition*, CSS= *close space sublimation*.

1.7 Objetivos y metas del presente trabajo

El objetivo principal del presente proyecto es preparar recubrimientos semiconductores de compuestos de los sistemas Cu-(Sb/Bi)-S aprovechando el proceso de difusión de Sb y Bi, en películas delgadas de CuS mediante el horneado sistemático a temperaturas de 200°C a 400°C.

Las metas del trabajo son principalmente la identificación de los compuestos obtenidos, mediante la técnica de difracción de rayos-x (XRD); la caracterización óptica y eléctrica de las películas delgadas y el análisis de las propiedades en el contexto de aplicación en estructuras fotovoltaicas.

El enfoque en este trabajo será el obtener películas delgadas semiconductoras mediante el horneado de una película delgada de Sb y Bi evaporada sobre una película delgada de CuS obtenida por depósito químico. Se optimizarán los espesores de las películas delgadas semiconductoras y de metales para obtener películas delgadas de Cu_3BiS_3 , Cu_3SbS_3 , CuSbS_2 , etc.

Los antecedentes y resultados acerca de los materiales del sistema Cu-Bi-S se presentan en el Capítulo II y del sistema Cu-Sb-S en el Capítulo III. En el Capítulo IV se presentan los resultados enfocados al desarrollo estructuras fotovoltaicas utilizando los materiales ternarios reportados en los Capítulos II y III.

Referencias del Capítulo I

- [1] I. Kaur, Y. Mishin, W. Gust, *Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion*. 3^{ra} Ed. (John Wiley, England) (1995).
- [2] P. Clausing, *Physica* **7** (1927) 193, citado en [1].
- [3] Dushman and Koller, no publicado, citado en [4].
- [4] I. Langmuir, *J. Franklin Inst.* **217** (1934) 543, citado en [1].
- [5] P. J. Fensham, *Australian J. Sci. Res.* **3** (1950) 105.
- [6] J. C. Fisher, *J. Appl. Phys.* **22** (1951) 74.
- [7] R. T. P. Whipple, *Phil. Mag.* **45** (1954) 1225.
- [8] T. Suzuoka, *Trans. Jap. Inst. Metals* **2** (1961) 25; *J. Phys. Soc. Japan* **19** (1964) 839.
- [9] P. J. George, A. Sánchez, P. K. Nair, M. T. S. Nair, *Appl. Phys. Lett.*, **66** (1995) 3624.
- [10] V. M. García, P. J. George, M. T. S. Nair, P. K. Nair, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 2892.
- [11] V. M. García, M. T. S. Nair, P. K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.*, **14** (1999) 366.
- [12] M. T. S. Nair, Y. Rodríguez-Lazcano, P.K. Nair, *J. Crystal Growth*, **208** (2000) 248.
- [13] R. S. Parra, P. J. George, A. E. Jiménez- González, L. Baños, P. K. Nair, *Solid State Chem.*, **138** (1998) 290.
- [14] R. Suárez Parra, P. J. George, A. E. Jiménez-González, L. Baños, P. K. Nair, *Phys. Chem. Sol.*, **61** (2000) 659.
- [15] Luis Ixtlilco Cortés, *Películas delgadas de CuIn(S/Se)₂ obtenidas por la combinación de las técnicas de depósito químico y evaporación térmica al vacío para materiales absorbedores en las celdas solares*, Tesis de Maestría, Postgrado en Ingeniería, Área Energía, Fuentes Alternativas, CIE-UNAM (2003).
- [16] K. Bindu, P. K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.* **19** (2004) 1348.
- [17] K. Bindu, José Campos, M. T.S. Nair, A. Sánchez, P. K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.* **19** (2005) 1348.
- [18] P. K. Nair, L. Huang, M. T. S. Nair, Hailin Hu, E. A. Meyers, R. A. Zingaro, *J. Mater. Res.*, **12** (1997) 651.
- [19] M. T. S. Nair, Y. Peña, J. Campos, V. M. García, P. K. Nair, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 2113.
- [20] Y. Rodríguez-Lazcano, M. T. S. Nair, P. K. Nair, *J. Crystal Growth* **223** (2001) 399.
- [21] Verónica Estrella, “*Compuestos semiconductores de Cu_x(Tl/Sb/Bi)_y(S/Se)_z en películas delgadas como capas absorbedoras en celdas solares*”, Tesis de Maestría, Posgrado en Ingeniería, Fuentes Renovables, CIE-UNAM (2002).

- [22] Verónica Estrella, M. T. S Nair, P. K. Nair. *Semicond. Sci. Technol.* **17** (2002) 1198.
- [23] Emerson-Reynolds, *J. Chem. Soc.*, **45** (1884) 162.
- [24] D. E. Bode, *Proc. Natl. Elec. Conf.*, **19** (1963) 630, citado en [18].
- [25] D. E. Bode, *Physics of Thin Films*, (Academic Press, New York) **3** (1996) 275.
- [26] G. A. Kitaev, A. A. Uristakaya and S. G. Mokrushin, *Soviet J. Phys. Chem.*, **39** (1965) 1101.
- [27] G. A. Kitaev and T. P. Solova, *Soviet J. Phys. Chem.*, **15** (1970) 167.
- [28] N. C. Sharma. H. K. Sehgal, K. L. Chopra, *Thin Solid Films* **60** (1979) 55.
- [29] I. Kaur, D. K. Pandya, K. L. Chopra, *J. Electrochem. Soc.*, **127** (1980) 943.
- [30] K. L. Chopra, R. C. Kainthla, D. K. Pandya, A. P. Thakoor, *Physics of Thin Films*, Ed. G.Hass, M.H. Francombe and J.L. Vossen (Academic, New York), **12** (1982) 201.
- [31] C. D. Lokhande, *Mater. Chem. Phys.*, **127** (1991) 1.
- [32] R. S. Mane, C. D. Lokhande, *Mater. Chem. Phys.*, **65** (2000) 1.
- [33] L. Huang, P. K. Nair, M. T. S. Nair, R. A. Zingaro, E. A. Meyers, *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994) 2537.
- [34] P. K. Nair, M.T.S. Nair. V .M. García, O. L. Arenas, Y. Peña, A Castillo, I. T. Ayala, O. GomezDaza, A. Sanchez, J. Campos, H. Hu, R. Suárez y M. E. Rincón, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **52** (1998) 313.
- [35] O. Savadogo, *Sol. Energy Mater. Sol Cells*,. **52** (1998) 361.
- [36] T. P. Niesen and M.R. Deguire, *J. Electroceramics*, **6** (2001) 169.
- [37] G. Hodes. *Chemical Solution Deposition of Semiconductors Films*, (Marcel Dekker, New York) (2003) 1.
- [38] V. Estrella, M. T. S. Nair, P. K. Nair, *Thin Solid Films*, **414** (2002) 281.
- [39] P. K. Nair and M. T. S. Nair, *Semicond. Sci. Technol.* **7** (1992) 239.
- [40] P.K. Nair, P. Parmananda, M. T. S. Nair, *J. Crystal Growth*, **206** (1999), 68.
- [41] L. I. Maissel, R. Glang, *Handbook of Thin Film Technology*, Mc Graw–Hill (1970).

- [42] S. M. Sze, *Physics of Semiconductors Device*, (Wiley, New York) 1981, 67.
- [43] A.P. Sutton and R. W. Balluffi, *Interfaces in Crystalline Materials*, (Oxford University, New York), (1995) 468.
- [44] D. Gupta and S. Paul, *Diffusion Phenomena in Thin Films and Microelectronic Materials*, Ed. By Devendra Gupta and Paul S.Ho, (Park, Ridge New, Jersey:Noyes) (1988).
- [45] J. C. M. Hwang and R.W. Balluffi, *J. Appl. Phys.* **50** (1973) 1340.
- [46] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC. Press, 76th Edition, Boca Raton (1995-1996) 12-96.
- [47] M. C. D. and J. Selbin, *Theoretical Inorganic Chemistry*, (Reinhold Publishing, New York), 5th edition (1966) 98.
- [48] G. H. Aylward and T. J. V. Findlay, *SI Chemical data*, (Wiley: Hong Kong) 2^{da} edition (1974).
- [49] M. T.S. Nair, L. Guerrero and P. K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.* **13** (1998) 1164.
- [50] **Craig y Lees (1972)**
- [51] T. Wada, *MRS*, San Fco, CA, Abstracts (2005) 165.
- [52] R. A. Mickelsen and W. S. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **36** (1980) 371.
- [53] R. A. Mickelsen and W. S. Chen, *Proc. 16th Photovoltaic Specialists Conf.*(IEEE:New York) 1982 p 781.
- [54] S. Zweigart, S. M. Sun, G. Bilger and H. W. Schock, *Sol. Energy Mater Sol. Cells*, **41/42** (1996) 219.
- [55] M. A. Contreras, J. Tuttle, A. Gabor, A. Tennant, K. Ramanathan, S. Asher, A. Franz, J. Keane, L. Wang and R. Noufi, *Sol. Energy Mater. and Sol. Cells*, **41/42** (1996) 231.
- [56] R. Scheer, I. Luck, H. Sehnert and H. J. Lewerenz, *Sol. Energy Mater. and Sol. Cells*, **41/42** (1996) 261.
- [57] J. Klaer, J. Bruns, R. Henninger, K. Siemer, R. Lenk, K. Ellmer, D. Braunig, *Semicond. Sci. Technol.* **13** (1998) 1456.
- [58] S. K. Deb, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **3** (1998)51
- [59] T. D. Dzhabarov, Maltunbas, A. I. Kopya, V. Novruzov, E. Bacaksiz, *J. Phys.D: Appl. Phys.* **32**(1999) L.1.2.5.
- [60] C. Eberspacher, K. Pauls, J. Serra, *Mat. Res. Symp. Proc.* **668** (2001) H.2.5.1.
- [61] N. G. Dhere and S. R. G. Ghongadi, *Mat Res. Symp. Proc.* **668** (2001), H.3.4.1.
- [62] D. Y. Lee, J. H. Yun, B. T. Ahn, K. H. Yonn, J. Song, *Mat. Res. Symp. Proc.* **668** (2001) H.8.8.1.
- [63] K. Herz, A. Eicke, F. Kessler, R. Wachter, M. Powalla, *Thin Solid Films* **431-432** (2003) 392.
- [64] T. Satoh, Y. Hashimoto, S. Shimakawa, S. Hayashi, T. Negami, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **75** (2003) 65.

- [65] I. Zhang, F. D. Jiang, J.Y. Feng, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **80** (2003) 483.
- [66] J. E. Leisch, R. N. Bhattacharya, G. Teeter, J. A. Turner, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **81** (2004) 249.
- [67] J. Song, S. S. Li, C. H. Huang, O. D. Crisalle, T. J. Anderson, *Solid State Electronics* **48** (2004) 73.
- [68] M. V. Yakushev, A. V. Mudryi, V. F. Gremenok, E. P. Zaretskaya, V. B. Zalesski, Y. Feofanov, R.W. Martin, *Thin Solid Films* **451-542** (2004) 133.
- [69] V. Probst, W. Stetter, W. Riedl, H. Vogt, M. Wendl, H. Calver, S. Zweigart, K. D. Ufert, B. Freienstein, H. Cerva and F. H. Karg, *Thin Solid Films*, **387** (2001) 262.

CAPÍTULO II

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS DEL SISTEMA Cu-S-Bi

II.1 Introducción

En este capítulo se presentan los antecedentes de investigación de los materiales: CuS, Bi₂S₃ y Cu₃BiS₃; la elaboración de las películas delgadas y polvos del CuS; el procedimiento correspondiente a la formación de Cu₃BiS₃ a través del horneado de las capas de CuS-Bi depositadas mediante la combinación de las técnicas de Depósito Químico (DQ) y Evaporación Térmica al Vacío (ETV). Se analiza la factibilidad de uso del precipitado del baño de depósito químico de las películas delgadas de CuS como fuente de azufre en los tratamientos térmicos, para la conversión del Bi a Bi₂S₃ y la formación simultánea de los compuestos Bi₂S₃-Cu₃BiS₃. Los detalles de las técnicas de caracterización utilizadas se describen en el apéndice A.

II.2 Elaboración de películas delgadas y polvos de CuS

El sulfuro de cobre fue reportado por Reynolds *et. al.* (1954) [1] como un semiconductor que tiene un comportamiento rectificador en la unión $\text{Cu}_x\text{S-CdS}$ formado al calentar el contacto de Cu-CdS . A partir de ahí, las películas delgadas de sulfuro de cobre han tenido un interés de investigación por varios grupos para aplicaciones fotovoltaicas, reportadas por Stanley (1975) [2], Chopra y Das (1983) [3] y Farenbruch y Bube (1983) [4]. El sulfuro de cobre tiene la ventaja de que es un material que se puede obtener a bajos costos, y la abundancia del mismo le proporcionan una alta disponibilidad. Los compuestos de Cu-S puede tener cinco fases cristalinas: covelita (CuS , hexagonal), dijurelita ($\text{Cu}_{1.9}\text{S}$, ortorrómbica), digenita ($\text{Cu}_{1.8}\text{S}$, cúbica), chalcocita (Cu_2S , hexagonal), anilita ($\text{Cu}_{1.75}\text{S}$, cúbica) [5]. La conductividad de estas películas es de tipo-p con valores $10^2\text{-}10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [6]. Se reporta que las películas delgadas de sulfuro de cobre tienen perspectivas de aplicación en el control de la radiación solar [7], y se han formado compuestos ternarios mediante el horneado de las capas $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-CuS}$ y $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-CuS}$ [8-10]. La brecha de energía (E_g) del sulfuro de cobre cambia de acuerdo a la fase que presente y puede variar de 1.05 a 1.7 eV [11, p 12]. En el trabajo presentado en este capítulo, los compuestos se forman mediante el horneado de la película delgada de CuS-Bi depositada en forma secuencial. El sulfuro de cobre fue preparado por depósito químico, seguido por la evaporación de Bi. Así mismo, se utilizará el precipitado de CuS obtenido del baño químico, como fuente de azufre en los tratamientos térmicos a temperaturas $\geq 250^\circ\text{C}$, en donde el CuS se disocia a Cu_2S , liberando S.

II.2.1 Depósito químico de películas delgadas y precipitado de CuS

En el presente trabajo, se eligió la formulación publicada por Nair *et. al.* [6] por que se obtienen espesores de la película de CuS de 400-500 nm, durante 5-6 h de un depósito.

El baño está constituido por 5 ml (1 M) de $\text{CuCl}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, 9 ml (1M) de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, y 10 ml (0.5 M) de dimetiltiurea y agua destilada, para una mezcla de 100 ml en volumen. Para este estudio se utilizaron portaobjetos de vidrio marca “Corning” (75x25x1mm). Éstos fueron limpiados en una solución jabonosa, enjuagados con agua y secados. Antes de depositar la película delgada de CuS se depósito sobre el vidrio una película delgada de ZnS , durante 16 h a

temperatura ambiente. De acuerdo a lo reportado en [12], se observó que este tratamiento previo mejora la adherencia de las películas delgadas en los sustratos de vidrio, sin influenciar sus características ópticas y eléctricas.

En términos generales el depósito químico consta de 3 etapas: incubación-nucleación, crecimiento y fase terminal. En el presente caso, el depósito de las películas delgadas se realizó sobre 8 sustratos en el vaso de precipitados.

En la Fig. II.1 se muestra la curva de crecimiento de la película delgada de CuS. Los espesores de la película fueron medidos usando el equipo “Alfa-Step 100” utilizando un promedio de la medición de 3 muestras. Se obtuvieron películas delgadas con espesores de 75 nm en 3 h y 350 nm en 6 h de depósito. Como se observa en la gráfica, el depósito de la película comienza alrededor de las 2 h de depósito y se debe esperar al menos una hora más para tener una película de suficiente espesor para su medición. Las películas fueron secadas a temperatura ambiente y almacenadas en un desecador para evitar la degradación al medio ambiente.

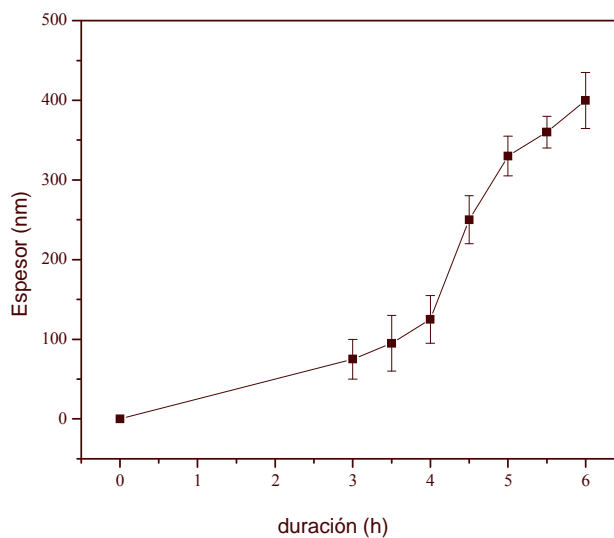


Fig. II.1 Gráfica de variación del espesor contra la duración de depósito a 60°C de las películas de CuS.

El subproducto que se obtiene del baño de las películas delgadas de CuS preparadas por depósito químico, es el precipitado en polvo de CuS en el fondo del vaso de precipitado. La cantidad de este precipitado es de aproximadamente 180 mg de CuS por cada 100 ml del baño químico. Al finalizar el depósito, el precipitado fue filtrado, lavado con agua destilada, secado

a 60°C y se guarda en un desecador. Este fue utilizado en el presente estudio para generar el vapor de azufre a través de la descomposición del $2\text{CuS} \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + \text{S}$ a temperaturas de entre los 300-400°C.

II.2.2 Descomposición del precipitado de CuS a Cu_xS

En la conversión de 25 mg de polvo de CuS a $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ cerca de 300°C, la cantidad de vapor producido es de $\approx 1 \times 10^{-4}$ mol de azufre. Si la conversión es parcial durante 30 min. a 1 h de la reacción, el vapor liberado puede ser típicamente un décimo de esta cantidad de $\approx 1 \times 10^{-5}$ mol.

La Fig. II.2 muestra los patrones de difracción de rayos-X (XRD) del precipitado del baño químico de CuS, obtenidos antes y después de hornearse a diferentes temperaturas durante 1 h a 200°C, 280°C 300°C y 325°C bajo una atmósfera de nitrógeno a 300 mTorr. Se observa que el comportamiento es similar al reportado en [6] para las películas delgadas de CuS. El precipitado de CuS recuperado y secado en aire, no es muy cristalino (Fig. II.2.a). Sin embargo, después del horneado a 200°C por 1 h (Fig. II.2.b.), la estructura del precipitado es identificada con el mineral covelita de composición CuS (PDF 06-0464). Al hornear el precipitado a 280°C por 1 h, el patrón de XRD (Fig. II.2.c) indica los picos dominantes de la fase covelita, pero además expone una fase adicional, la cual es identificada con la digenita, de composición $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ (PDF 24-0061). Tal composición ocurre con una disociación del compuesto: $9\text{CuS} \rightarrow (4\text{Cu}_2\text{S} + \text{CuS}) + 4\text{S}$, con la evolución del azufre. El horneado del precipitado a 300°C para 1 h hace a la reacción progresar hacia el interior de las partículas. Los picos de XRD que corresponden a la fase de la digenita ahora dominan el patrón (Fig. II.2.d). Cuando el precipitado se hornea a 325°C por 1 h y después se enfría a temperatura ambiente, el patrón de XRD (Fig. II.2.e) se parece completamente al del digenita, con la fase de la covelita casi desaparecida. Se puede asumir en esta etapa que casi 100 μmol del vapor del azufre se han generado por los 25 mg del precipitado. El precipitado horneado a 400°C se puede convertir a Cu_2S [6], suministrando así, vapor de azufre adicional, llegando a un total de 0.5 mol de vapor de azufre por mol del precipitado de CuS.

Sin embargo, las temperaturas de horneado altas no son recomendables, pues se sabe que en los casos donde se produce sulfuro de metal con la reacción en vapor del azufre, se puede perder la película parcialmente por sublimación, lo que conduciría a la formación de

películas semiconductoras no estequiométricas, con un exceso de metal, teniendo como consecuencia, una conductividad eléctrica relativamente alta, $10^2 \text{ } (\Omega\text{-cm})^{-1}$. Este es el caso de las películas delgadas del sulfuro de bismuto sometidas a temperaturas de hornados mayores a 300°C [19].

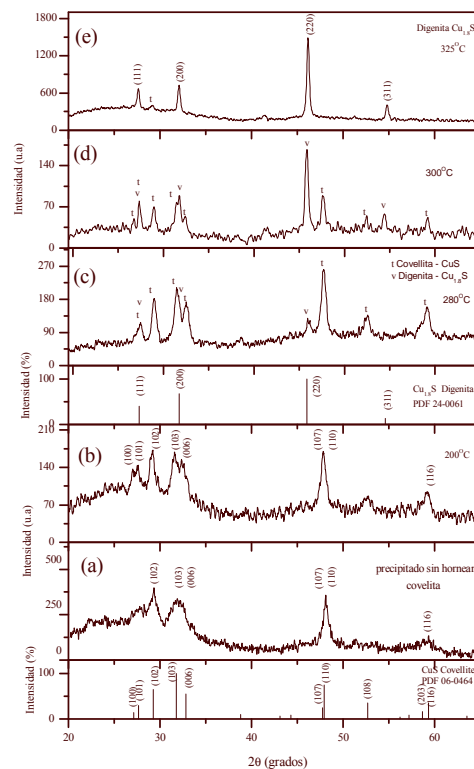


Figura II.2. Los patrones de XRD obtenidos usando radiación $\text{Cu K}\alpha$, para los polvos del precipitado del baño químico de CuS : a) sin hornear, y hornados a: b) 200°C , c) 280°C , d) 300°C y e) 325°C , que demuestra el cambio de fase del CuS a $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$.

El propósito de este trabajo es utilizar el vapor de azufre que se obtiene de la conversión de CuS a Cu_2S al hornear a temperaturas de 280°C a 400°C , para que reaccione con las películas delgadas que necesiten esta fuente de azufre. La suficiencia de la cantidad de vapor de azufre liberado por la reacción, para formar la película delgada de Bi_2S_3 a partir de la película del metal Bi se discute a continuación.

II.3 Preparación de películas delgadas de Bi₂S₃ a partir de Bi evaporado

El sulfuro de bismuto (Bi₂S₃) se presenta en la naturaleza como bismutinita; se cristaliza en el sistema ortorrómbico (*a*: 1.1149, *b*: 1.1304 y *c*: 0.3981 nm). La densidad de masa de este material es de $6.81 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$, calculada en [13]; el punto de fusión es de 763°C y su brecha de energía ($E_{g(opt)}$) es de 1.45 eV (77 K) y 1.3 eV (300 K) [11, p 50]. Por lo tanto, este compuesto tiene características adecuadas como un absorbedor en la conversión fotovoltaica de energía solar. Debido a lo antes mencionado, se ha sostenido el interés de investigar el depósito y las propiedades de este material en los últimos 25 años [14].

Las películas delgadas de Bi₂S₃ han sido preparadas por diversas técnicas: electroquímicas [14,15], químicas [16-18], depósito al vacío [19], depósito en fase vapor a baja temperatura usando el precipitado del sulfuro del bismuto [20], y evaporación térmica [21]. La película delgada de Bi₂S₃ producida por la técnica de depósito químico es generalmente de naturaleza amorfa, pero se cristaliza cuando es horneada ≈ 5 minutos a 200°C [21]. Al hornear las películas delgadas de Bi₂S₃ a 200°C a 350°C se pierde S y se cambia la composición de la película a Bi/Bi₂S₃. La conductividad eléctrica de las películas delgadas de sulfuro de bismuto varía de $10^{-5} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ para películas delgadas sin tratamiento térmico, hasta $10^2 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ después del tratamiento térmico [21].

II.3.1. Proceso de evaporación del bismuto

Los sustratos de vidrio fueron colocados a 12 cm arriba del crisol de tungsteno en una cámara de evaporación térmica. Después de una serie de pruebas, se encontró que la evaporación de 30 mg de bismuto produce una película delgada de aproximadamente 100 nm de espesor. El metal del bismuto para la evaporación fue cortado de tiras alargadas de bismuto al 99.999% de pureza marca “Aldrich”. Un vacío de 6.5×10^{-6} Torr fue establecido en la cámara de evaporación antes de que la temperatura de la fuente fuera aumentada a 800-900°C y mantenida allí al menos 30 s para evaporar totalmente la cantidad de bismuto.

II.4 Conversión del Bi a Bi_2S_3

En este trabajo se realizó el depósito al vacío de las películas delgadas de bismuto y se convirtieron éstas al sulfuro de bismuto en una atmósfera de azufre, usando el precipitado de CuS del baño químico como la fuente del vapor de azufre. En el esquema de la Fig. II.3 se muestra como se lleva a cabo esta reacción. Como se ilustró en la Fig. II.2 el polvo de CuS es una fuente de azufre liberada paulatinamente a 300°C de: $2\text{CuS} \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + \text{S}\uparrow$. Esta reacción que ocurre en los polvos de CuS ha sido reportada anteriormente en la película delgada de CuS [6]. La ventaja en este proceso de utilizar el vapor de azufre liberado solamente alrededor de la temperatura de 300°C , ocurre la reacción de: $2\text{Bi} + 3\text{S} \rightarrow \text{Bi}_2\text{S}_3$. Así se evita la contaminación o corrosión de los equipos de horneado por el vapor de azufre proveniente del polvo de azufre o el gas del H_2S . Es lógico que la formación de Bi_2S_3 por la reacción del bismuto y del polvo del azufre resulte en una capa inicial de Bi_2S_3 , así que requerirán una temperatura de horneado más allá del punto de fusión de Bi_2S_3 (763°C) para terminar la reacción [21]. En este caso, las películas delgadas de Bi_2S_3 de espesores de $0.17\ \mu\text{m}$ a $0.3\ \mu\text{m}$ se forman a una temperatura de 300°C .

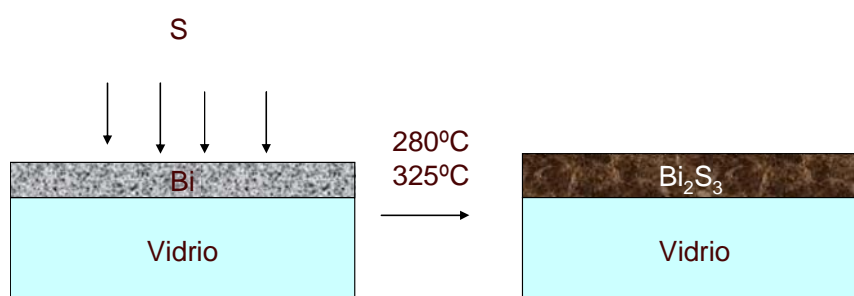


Fig. II.3 Esquema representativo de la formación de Bi_2S_3 a través del horneado de la capa de Bi en una atmósfera de azufre a 280 y 325°C .

II.4.1 Horneado de la película de Bi en presencia del polvo de CuS

Se colocaron $25\ \text{mg}$ de polvo de CuS junto con las muestras de la película delgada de bismuto ($2.5\ \text{cm} \times 2.5\ \text{cm}$) en una caja “petri”. Se introdujo ésta en un horno de vacío y se genera un vacío de $20\ \text{mTorr}$, y se aumentó la presión hasta $300\ \text{mTorr}$ con nitrógeno. Considerando el punto de fusión del bismuto (271°C), se realizó la reacción a 280 , 290 y

325°C, durante 30 min y 1 h. El horno fue enfriado a 60°C antes de sacar la caja “petri”. La cantidad de polvo de CuS requerida para la reacción se puede determinar de la reacción:



Una película delgada de sulfuro de bismuto de 100 nm contiene 4.7×10^{-7} mol/cm² de Bi o 4.7×10^{-6} mol del átomo del bismuto en 10 cm² área de la película. Por lo tanto, el requerimiento de azufre para la conversión de Bi a Bi₂S₃ es 7×10^{-6} mol por 10 cm² de la película delgada. De acuerdo a la que fue discutido en II.2, los 25 mg de CuS proporcionan más de 10^{-4} mol de azufre en vapor al hornear las muestras a 300°C debido a la conversión del CuS a Cu₂S. Esto significa que el vapor de azufre será suficiente para la conversión completa de Bi a Bi₂S₃.

II.4.2 Resultados y discusión

a) Determinación de la estructura cristalina por XRD

La película delgada de Bi₂S₃ (178 nm) que se forma con la conversión completa de una película de bismuto (100 nm) en una atmósfera de azufre se pueden estimar de las densidades totales 9.8 g/cm³ y 6.81 g/cm³ y de la fórmula de masas (209 g/mol y 514.2 g/mol) del bismuto y sulfuro del bismuto, respectivamente. Una película de bismuto de espesor de 100 nm que tiene apariencia de un espejo metálico opaco antes del tratamiento térmico, se transformó y adquirió una tonalidad rojo oscuro en la transmisión, después de la reacción en el vapor del sulfuro (producido por los polvos de CuS) a 280°C durante una hora. El espesor de la película delgada, medido en el “Alpha-Step 100”, es de $\cong 170$ nm. Este resultado es de acuerdo al espesor esperado en la reacción estequiométrica. La película formada a 325°C es más delgada; el espesor medido fue de $\cong 120$ nm y tuvo una tonalidad rojo-claro en la transmisión.

En la Fig. II.4 (b) se muestra el patrón de XRD de la película delgada que resulta de hornear la película de bismuto (100 nm) a 280°C en el vapor de azufre durante 1 h. En la Fig. II.4 (c) se observa que los picos de la muestra se ubican bien en intensidades y en las posiciones 2θ correspondientes al estándar de Bi₂S₃ (bismutinita, PDF 43-1471). El tamaño de grano cristalino de la película calculado para el pico (220) es ≈ 30 nm. Las intensidades de los picos de XRD de la película producida en el horneado del bismuto a 325°C para 1 h son relativamente inferiores a debido a la pérdida del material por sublimación y tienen un tamaño

(Bi_2S_3), PDF 43-1471. El diámetro del grano cristalino de la película es de ≈ 50 nm, evaluado para el pico correspondiente al plano (220).

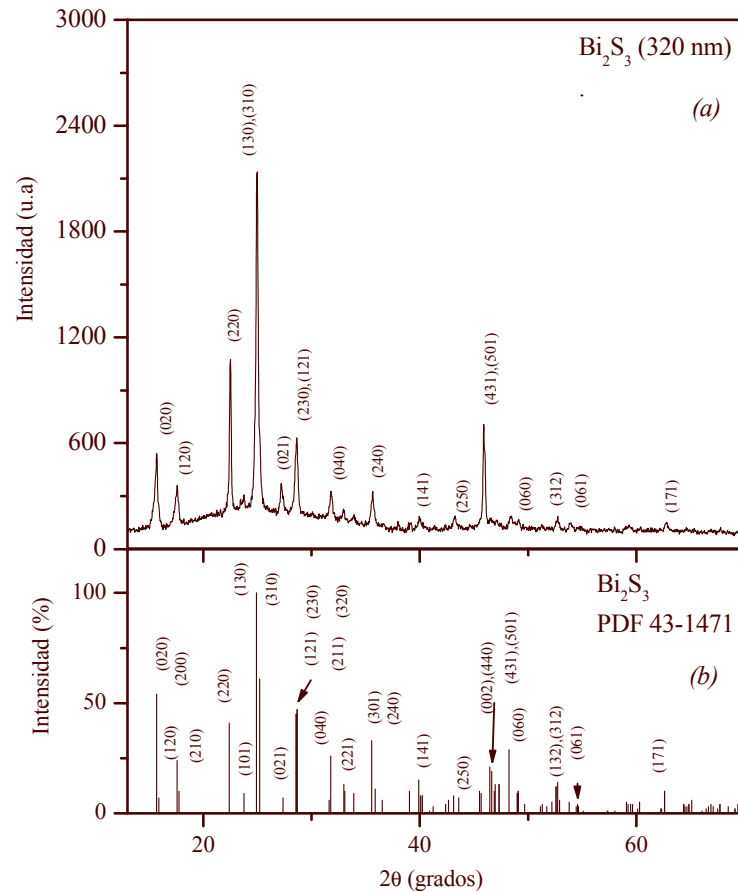


Fig. II. 5. (a) Patrón de XRD de la película delgada de Bi_2S_3 de espesor de 320 nm, obtenido de una película delgada de Bi de 200 nm, horneada a 290°C durante 30 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno con presión de 300 mTorr, (b) patrón estándar correspondiente al mineral bismutinita, Bi_2S_3 , PDF 43-1471.

b) Propiedades ópticas de las películas delgadas de Bi_2S_3

La Fig. II.6. (a) muestra la transmitancia óptica, la reflectancia especular y la transmitancia corregida, que compara el error de la primera reflexión definida por:

$$T_{\text{corr}}(\%) = \frac{100T(\%)}{100 - R(\%)}. \quad [\text{Apéndice A}].$$

Para la película delgada de Bi_2S_3 con espesor de 120 nm, preparada mediante el horneado de una película delgada de bismuto de 100 nm en vapor de azufre a 325°C , el producto del coeficiente de absorción óptico α (cm^{-1}) y la energía del

fotón $h\nu$ (eV) es graficada contra $h\nu$ en la Fig. II.6 (b). La gráfica de $(\alpha h\nu)^{2/3}$ contra la energía del fotón es mostrada en la Fig. II. 6 (c). Una línea recta extendida sobre el intervalo de la energía del fotón de 1.75-2.45 eV posee la intercepción a 1.26 eV, y éste corresponde al inicio de la absorción óptica más importante, mostrado en la Fig. II. 6 (a). Así se concluye que el Bi_2S_3 posee una brecha de energía directa, con transiciones ópticas prohibidas, de acuerdo a los criterios discutidos en [22].

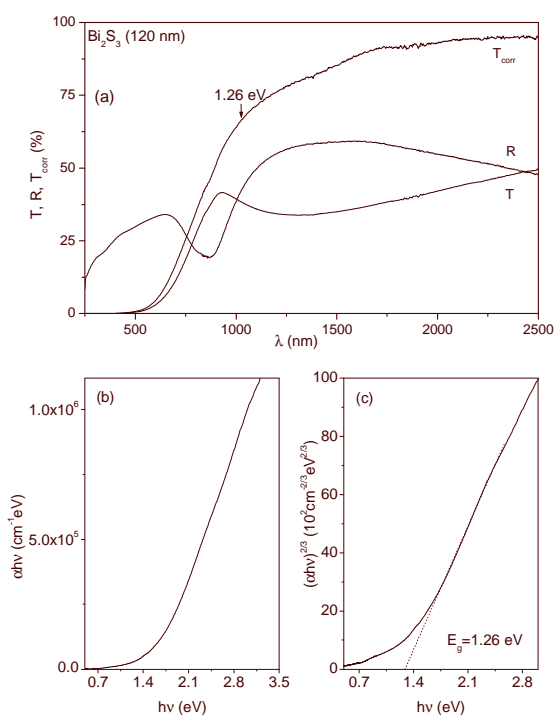


Fig. II.6. (a) Gráficas de la transmitancia óptica, T , reflectancia especular, R y la transmitancia corregida, T_{corr} , para las películas de Bi_2S_3 con espesor de 120 nm; (b) $(\alpha h\nu)$ contra $(h\nu)$ evaluada a partir de los valores de T_{corr} y el espesor de la muestra; (c) gráfica de $(\alpha h\nu)^{2/3}$ mostrando una $E_{g(directa)} = 1.26$ eV.

En la Fig. II.7 (a)-(c) están dadas las curvas de la transmitancia óptica, la reflectancia especular y la transmitancia corregida para la película delgada de Bi_2S_3 , de espesor de 320 nm. La región lineal de la Fig. II. 7 (c), se extiende de 1.4-2.1 eV, y la brecha de energía es de 1.1 eV y está corresponde al valor de la longitud de onda del inicio de la absorción óptica en la curva de transmitancia de la Fig. II. 7. (a). Los valores de la brecha de energía (Fig. II. 6 y II. 7) son cercanos a los valores reportados para este material, 1.3 eV a 300 K y 1.1 eV obtenidos de la medición de la conductividad eléctrica [11].

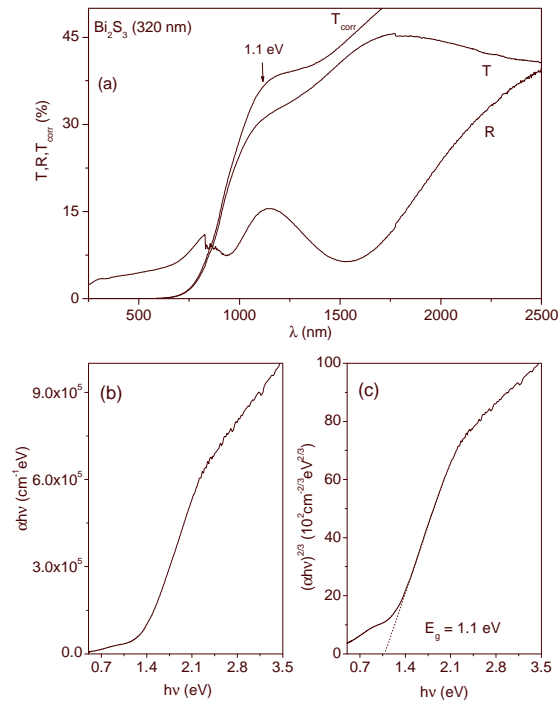


Fig. II. 7. (a) Gráficas de la transmitancia óptica, T , reflectancia especular, R y la transmitancia corregida, T_{corr} , para las películas de Bi_2S_3 con espesores de 320 nm; (b) $(d(h\nu))$ contra $(h\nu)$ evaluada con los valores de T_{corr} y el espesor de la muestra; (c) grafica de $(d(h\nu))^{2/3}$ y $h\nu$ mostrando una $E_g = 1.1$ eV.

La disminución de la brecha de energía, con el incremento del espesor, es usualmente asociado al incremento del tamaño de grano cristalino. En el presente caso, el tamaño de grano cristalino fue 20 nm para la película delgada de 120 nm y 50 nm para la película delgada de espesor de 320 nm.

c) Características eléctricas de la película delgada de Bi_2S_3

La Fig. II.8 muestra la fotocorriente de las películas delgadas de Bi_2S_3 de 120 nm y 170 nm en espesor bajo la iluminación de una lámpara de tungsteno-halógeno, aplicado en un intervalo de 20 s a 40 s. El voltaje directo fue de 1 V, aplicado a través de los electrodos

coplanares (0.5 cm x 0.5 cm). La conductividad eléctrica de las películas en oscuridad evaluado para este resultado es de $1 - 0.16 (\Omega \text{ cm})^{-1}$.

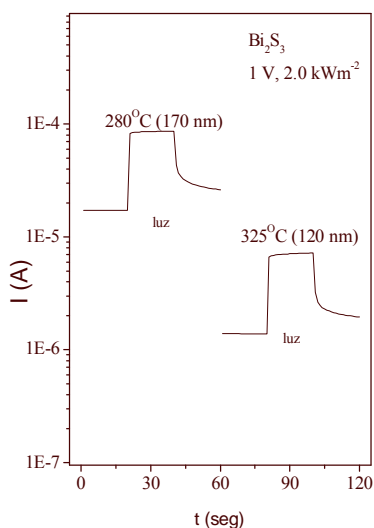


Fig. II.8. Respuesta de la fotocorriente en las películas delgadas de Bi_2S_3 formadas mediante el horneado de Bi en el vapor de azufre generada por la descomposición del polvo de CuS.

Para los datos de la Fig. II. 9 (a), la muestra de Bi_2S_3 de 300 nm en espesor muestra que la conductividad en oscuridad (primeros 40 s) es de $0.76 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ y tiene una fotoconductividad de $1.63 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ debido a la iluminación aplicada durante (40 s a 80 s) de un ciclo total de medición de 120 s. Es conocido que el cambio de la conductividad en la película delgada de un semiconductor policristalino bajo iluminación resulta como consecuencia de la generación de electrones y de huecos, la modulación de la movilidad de portadores debido a la variación en la altura de la barrera del intergrano, así como por el efecto térmico resultante del calentamiento de la muestra. El aumento paulatino de la fotocorriente en la película delgada de Bi_2S_3 que se muestra en la Fig. II.9 (a) es debido a estas razones.

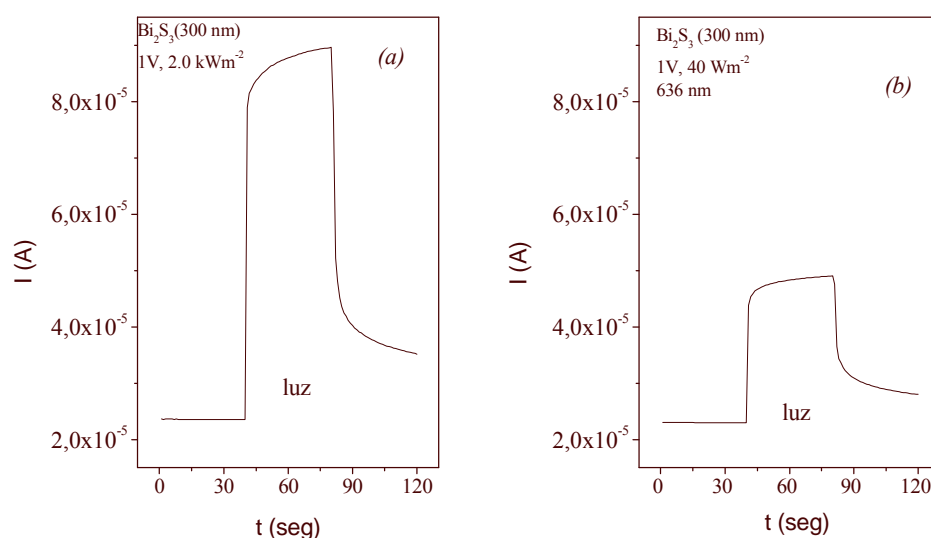


Fig. II. 9 (a) Respuesta a la fotocorriente de la película delgada de Bi_2S_3 de 320 nm de espesor, (b) Respuesta de fotocorriente bajo una iluminación monocromática (636 nm) de $\approx 40 \text{ Wm}^{-2}$ de intensidad.

En la Fig. II.9 (a) la subida inicial de la fotocorriente a 1 s después de la iluminación (a 41 s) se asocia a la fotogeneración de los portadores de la carga. Hay una disminución correspondiente de la corriente en 81 s, porque la iluminación fue suspendida en el 80 s. En la Fig II. 8 (b) se observa la misma muestra (320 nm) bajo la iluminación monocromática. Se utilizó un filtro de interferencia (*Oriel interference filter*) para una longitud de onda de 636 nm, el cual fue interpuesto entre la fuente y la muestra.

II.5 Preparación de las películas delgadas de Cu_3BiS_3 a partir de $\text{CuS-Bi}_2\text{S}_3$

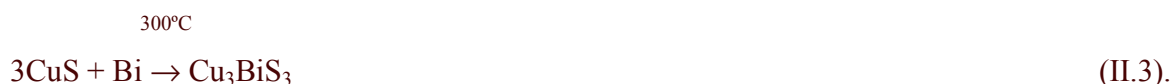
El compuesto Cu_3BiS_3 se encuentra en la naturaleza como el mineral wittichenita, en la mina de *Wittichen* en Alemania [23]. Su estructura cristalina al igual que la del Bi_2S_3 , es ortorrómbica: $a = 0.7725$, $b = 1.0395$, $c = 0.6716$ nm; con una densidad de masa calculada de $6.01 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ [24] y el contenido ideal de la celda de $4[\text{Cu}_3\text{BiS}_3]$. El material también ha sido preparado mediante el horneado de una mezcla estequiométrica de los elementos [24]. El compuesto Cu_3BiS_3 es estable a temperatura ambiente; y es uno de los 13 compuestos identificados en el sistema ternario de la aleación del Bi-Cu-S [25].

El compuesto Cu_3BiS_3 ha sido preparado por la técnica de depósito químico de Bi_2S_3 - CuS [8], y horneado bajo una atmósfera de nitrógeno a 200°C - 300°C . También se ha preparado este material a partir de multicapas de Cu/Bi horneadas en una atmósfera de H_2S durante 2 h a 250, 300, 350 y 400°C [26].

En artículos anteriores ha sido reportado la formación de la película delgada de Cu_3BiS_3 mediante el horneado a 300°C durante 1 h, de una película delgada CuS obtenida por DQ sobre una película delgada de Bi_2S_3 [8] o los polvos de $\text{CuS-Bi}_2\text{S}_3$ [27], postulando que el compuesto está formado a través de la reacción,



En esta reacción, la presencia de un exceso de CuS en la película o el precipitado del mismo conduce a la formación de una película delgada eléctricamente conductora de Cu_2S . Esto introduce una reflectancia muy significativa en el cercano infrarrojo de la capa compuesta. Por lo tanto, las características eléctricas y ópticas de la película delgada de Cu_3BiS_3 no podían ser determinadas. En el actual trabajo se propone que la película delgada de Cu_3BiS_3 se forme mediante la reacción,



Aquí, se utilizará una película delgada de Bi evaporada sobre una película delgada de CuS obtenida por depósito químico. En la Fig. II.10 se muestra el esquema de esta reacción. En esta sección se discute la estructura cristalina del material producido para confirmar la formación de Cu_3BiS_3 bajo diferentes condiciones de horneado, así como las propiedades ópticas y eléctricas de las películas.

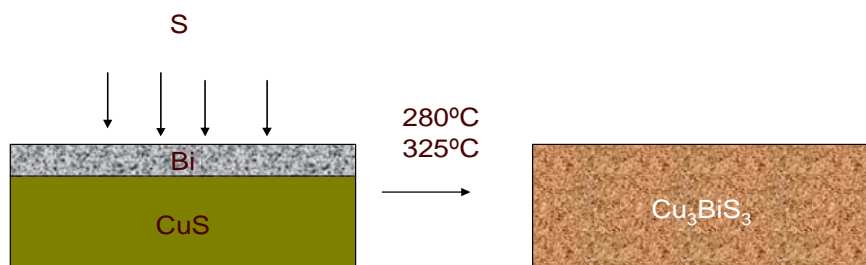
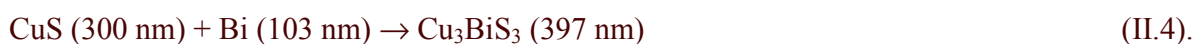


Fig II. 10 Esquema de la reacción $3\text{CuS} + \text{Bi} \rightarrow \text{Cu}_3\text{BiS}_3$

II.5.1 Formación de la película Cu_3BiS_3

En el presente trabajo se discute que la película delgada de Cu_3BiS_3 se forma mediante la reacción (II.3). Aquí, una película delgada del metal bismuto es depositada por evaporación térmica sobre una película delgada de CuS , elaborada por depósito químico. El espesor de las películas requerido para la reacción estequiométrica se estima con base en las densidades de masa de los materiales participantes (CuS , $4.6 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$; Bi , $9.8 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$; Cu_3BiS_3 , $6.01 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$) y la respectivas masas atómicas/moleculares (95.6 g/mol, 209.0 g/mol y 495.8 g/mol) de los reactantes:



Con base en la información de los reportes que establecen que la formación del Cu_3BiS_3 se realiza mediante el horneado de una película delgada o del precipitado de $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-CuS}$ a 300°C , las temperaturas de trabajo en esta investigación se mantuvieron en el intervalo de 250°C - 325°C .

II.5.2 Tratamiento térmico para la conversión de CuS-Bi a Cu_3BiS_3

El tratamiento térmico para la formación de la película delgada de Cu_3BiS_3 a partir de las películas delgadas de CuS-Bi se realizó a 250, 280, 300, 325°C durante 1 h. Se colocaron las muestras en una caja “petri” y se introdujeron en un horno de vacío. Después de llegar a un vacío de 25 mTorr, se incremento la presión a 400 mTorr, con el abastecimiento de nitrógeno en la cámara.

II.5.3 Resultados y discusión

a) Morfología de la película delgada de Cu_3BiS_3

En este apartado se describe la morfología que muestra la película delgada de Cu_3BiS_3 de 400 nm de espesor, formada a 300°C en donde se observa que la película tiene una uniformidad de depósito en forma general (Fig. II.11) y específica (Fig. II. 12). Además se muestran que existe la formación de partículas (de ≈ 0.1 a 1 μm) sobre la superficie de la muestra; la naturaleza y composición de estas partículas no fueron analizadas en el presente estudio.

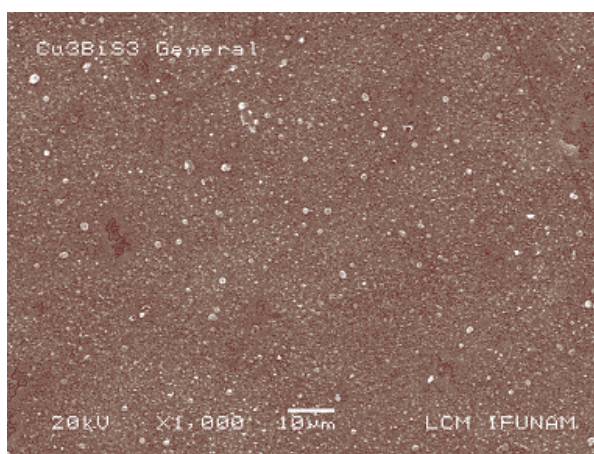


Fig. II.11 Microfotografía de la película delgada de Cu_3BiS_3 , de 400 nm de espesor a 1000X obtenida por SEM

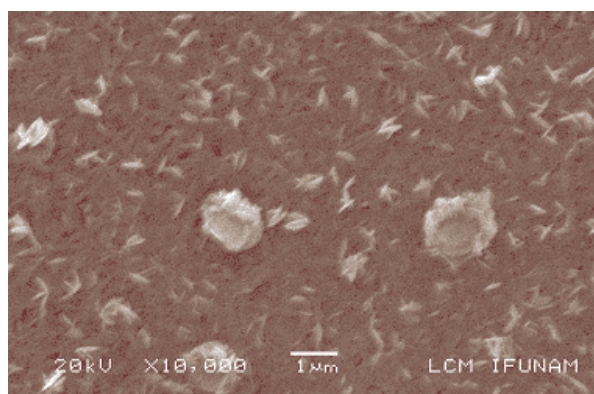


Fig. II.12 Microfotografía de la película delgada de Cu_3BiS_3 , de 400 nm de espesor, a 10000X

b) Estructura cristalina de Cu_3BiS_3 determinada por la difracción de rayos-x (XRD)

La Fig. II.13 muestra los patrones de XRD de la película delgada del CuS-Bi horneada (300°C , 1 h). Los espesores de las películas delgadas fueron aproximadamente de 250 nm (Fig. II.13.b) y 400 nm (Fig. II.13. c). La comparación de los patrones observados para las películas horneadas con el estándar Cu_3BiS_3 (wittichenita, PDF 73-1185) en la Fig. II 13 a, muestra una conversión de $\text{CuS} + \text{Bi}$ a Cu_3BiS_3 en ambos casos. Existe una correlación de menos de una centésima de Å entre las distancias interplanares, respecto a los patrones de XRD de la muestra y del estándar. Las intensidades relativas de los patrones de XRD obtenidos también son comparables. Los picos característicos de $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ (digenita) que normalmente se obtienen durante el tratamiento térmico de la película delgada de CuS a 300°C [6] o los picos debido al metal bismuto no reaccionado están ausentes en ambos casos. El tamaño de grano cristalino estimado usando la fórmula de Scherrer (con base en los datos del software de JADE del equipo de XRD) para el pico (111) a $2\theta = 19.453^\circ$ es ≈ 40 nm en ambos casos. El tamaño de grano es mayor comparado con el reportado para la película delgada obtenida por depósito químico de CuS que es < 5 nm [6].

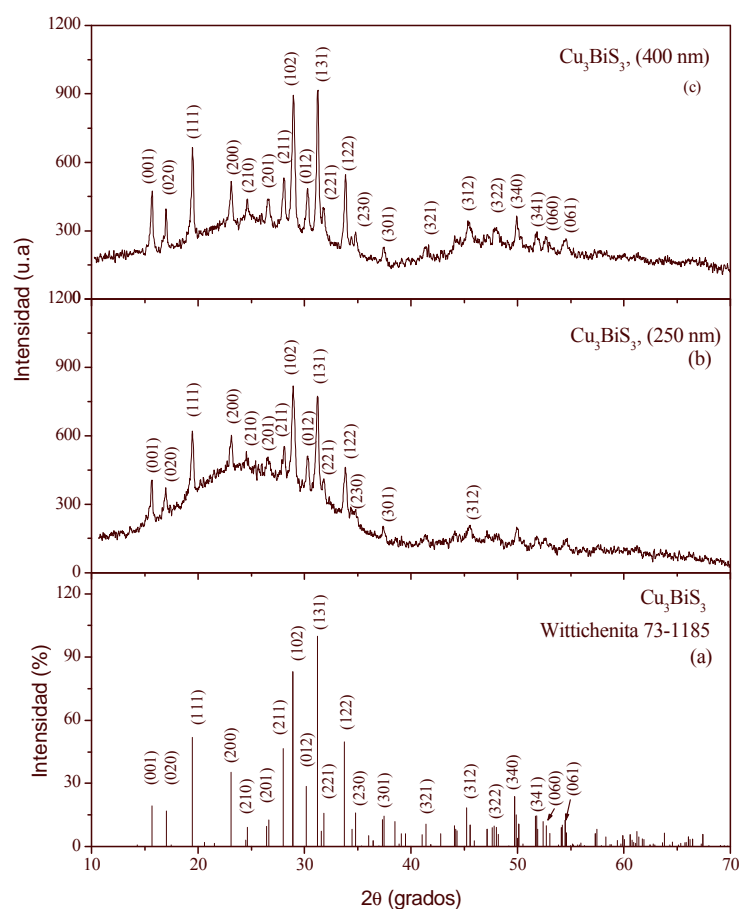


Fig. II. 13 Los patrones de XRD registrados usando radiación $\text{Cu K}\alpha$, de las películas delgadas de Cu_3BiS_3 de espesores ≈ 250 y 400 nm, formadas mediante el horneado de capas: (b) CuS (180 nm)- Bi (60 nm) y (c) CuS (300 nm)- Bi (100) a 300°C por 1 h en una atmósfera de nitrógeno

c) Perfil de difusión de Bi en CuS

En la Fig. II.13 (c) se observa que todos los picos en el patrón del material formado por el horneado de CuS (300 nm) – Bi (100 nm) a 300°C por 1 h bajo una atmósfera de nitrógeno se puede identificar con el patrón estándar de Cu_3BiS_3 – wittichenita. No están presentes picos que correspondan a otras fases del sistema Cu-S o Bi-S. Esto sugiere la conversión del material $\text{CuS} + \text{Bi}$ a Cu_3BiS_3 . Se propone que éste ocurre a través de una difusión del Bi al volumen de la película de CuS a temperaturas hasta 300°C y de una reacción subsecuente o concurrentemente. Si se conoce la duración de la reacción (t) de 1 h (3600 s) y el modelo de

difusión de una capa fija a un medio semi-infinito con fronteras estacionarias, con el tiempo de difusión y la longitud de difusión ($L = 300$ nm de espesor de CuS) se pueden relacionar estos con la constante de difusión a 300°C (573 K) [28]:

$$L = \sqrt{Dt} \quad (\text{II.5})$$

Sustituyendo los valores queda como sigue:

$$300 \times 10^{-9} \text{ m} = \sqrt{D(3600 \text{ s})}. \text{ Por lo tanto } D(300^\circ\text{C}) = \frac{9 \times 10^{-14}}{3600} = 2.5 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ ó } 2.5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}.$$

Con este valor de D , se puede estimar el perfil de difusión de Bi en CuS, sustituido en la ecuación (II.5). El resultado se muestra en la gráfica de la Fig. II.14, donde se observa que la concentración del Bi difundido en la película de CuS es de $4.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Utilizando la densidad de CuS (4.6 g/cm^3) y la masa molecular (95.6 g/mol), se obtiene la concentración atómica (de Cu o S) en el interior es de $2.89 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. Considerando la ecuación (II.3), el requerimiento de Bi para la reacción: $3\text{CuS} + \text{Bi} \rightarrow \text{Cu}_3\text{BiS}_3$, es $\approx 1/3$ de $2.89 \times 10^{22} \sim 9.6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Por lo cual este requerimiento está casi satisfecho por la concentración de Bi de $\cong 4.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ disponible para la difusión

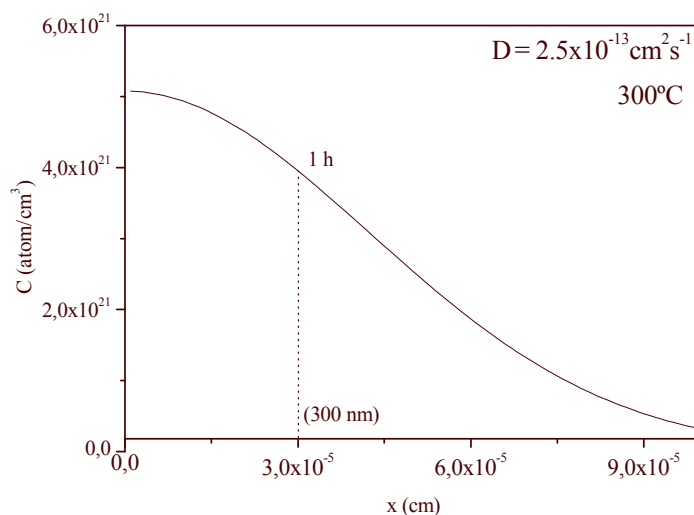


Fig. II.14 Perfil de difusión de átomos de Bi en la red de una película delgada de CuS

d) Propiedades ópticas del Cu_3BiS_3

La Fig. II.14 (a) muestra la transmitancia óptica (T) y la reflectancia (R) de una película delgada de Cu_3BiS_3 de 250 nm de espesor. Como una primera aproximación la curva de transmitancia fue corregida para las pérdidas por la reflexión a: $T_{corr}(\%) = \frac{100T(\%)}{100 - R\%}$. El

coeficiente de la absorción óptica, $\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{100}{T_{corr}(\%)} \right]$, se evaluó para diferentes energías del fotón $h\nu$ (eV), donde h es la constante de Planck y ν , la frecuencia de la radiación óptica.

La gráfica de $(\alpha h\nu)$ contra $h\nu$ para la película se da en la Fig. II.14 (b). En los semiconductores $(\alpha h\nu)$ es proporcional a $(h\nu - E_g)^n$. Una gráfica de $(h\nu\alpha)^{1/n}$ contra $(h\nu)$ podría arrojar una línea recta, y E_g se observa como intersección en el eje de la energía del fotón. Las transiciones ópticas y la brecha de energía (E_g) es conocido que pueden ser directas, directas prohibidas, indirectas e indirectas prohibidas para $\frac{1}{n} = 2, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}$ respectivamente [22]. El

diagrama de $(\alpha h\nu)^{2/3}$ contra $h\nu$ para la brecha de energía directa prohibida en la Fig. II.14 (c) se observa una porción de la línea recta extendida sobre el intervalo de la energía del fotón de > 0.5 eV y da una intersección de 1.28 eV en el eje $h\nu$. La $E_g = 1.28$ eV, sugiere el inicio de la absorción óptica ≈ 970 nm, indicado en la curva de T_{corr} en Fig. II.14 (a). Para la película delgada Cu_3BiS_3 de 400 nm de espesor, el valor E_g es obtenido también de esta manera y es de 1.14 eV. Así, el inicio de la absorción óptica importante en Cu_3BiS_3 es directa de 1.2 ± 0.1 eV, e involucran transiciones prohibidas [22].

Además de la absorción óptica dominante, hay también una absorción óptica débil en las bandas de energías bajas del fotón, que se pueden ajustar para obtener transiciones prohibidas indirectas en $(\alpha h\nu)^{1/3}$ contra $h\nu$, demostrado en la Fig. II.14 (c). La diferencia de (0.4 eV) en las dos intersecciones (0.85 eV – 0.45 eV) es el doble de la energía del fonón, y la brecha de energía es aproximadamente 0.65 eV (0.85 – 0.2 eV). Este valor de la energía del fotón corresponde a una longitud de onda de 1900 nm y se representa en la curva de T_{corr} en la Fig. II.14 (a), indicando el inicio de la absorción óptica. El valor de T_{corr} está cerca del 100% a la longitud de onda superior a éste. Este comportamiento es distinto de las películas delgadas de Cu_3BiS_3 reportadas antes [27], en las cuales la presencia de una capa de $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$

(conductividad típica $3 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) sobre la película Cu_3BiS_3 causó pérdidas ópticas por reflexión y absorción debido a los portadores libres. En tales casos, T_{corr} es $< 50\%$ en la región de la longitud de onda larga.

Una continua y lenta disminución de la transmitancia óptica de películas delgadas, a partir de la región de la longitud de onda larga hacia la región en el cual inicia la absorción óptica, pueden también ser causada por las pérdidas ocasionadas por una superficie con polvos. Esto es, porque la pérdida por esparcimiento óptico el cual es inversamente proporcional a una potencia (> 1) de la longitud de onda. Según los resultados del SEM de las figuras II.11 y II.12 no se descarta un efecto de esparcimiento debido al polvo superficial en la película.

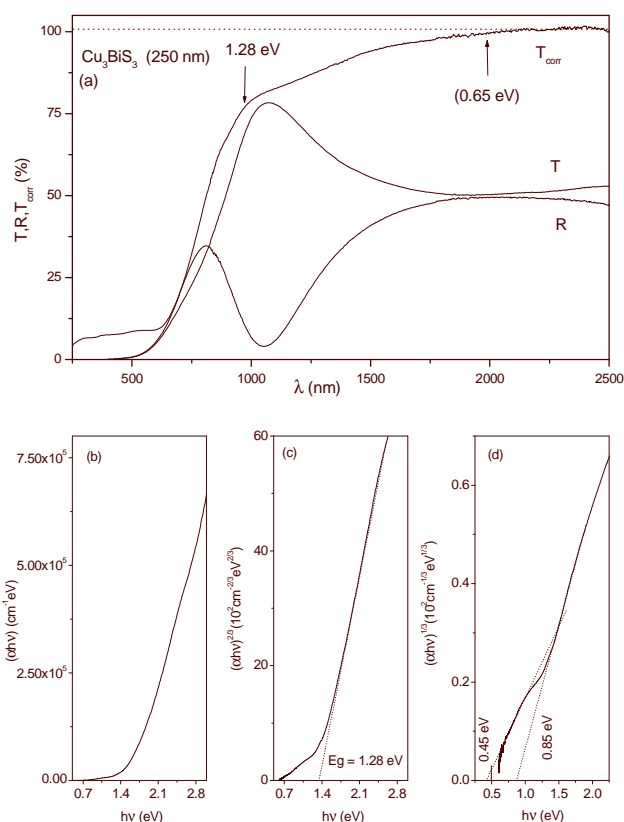


Fig. II. 14 (a) Transmitancia óptica, T , reflectancia especular, R , y transmitancia corregida por las pérdidas por reflexión, T_{corr} observadas en la película delgada de Cu_3BiS_3 con espesor de 250 nm; (b) gráfica de $(\alpha h\nu)$ versus $h\nu$ para la película delgada de Cu_3BiS_3 , c) gráfica de $(\alpha h\nu)^{2/3}$ versus $h\nu$ y (d) gráfica de $(\alpha h\nu)^{1/3}$ versus $h\nu$.

e) Propiedades eléctricas del Cu_3BiS_3

En la Fig. II.15 (a) se muestra la respuesta de fotocorriente de una película delgada de Cu_3BiS_3 , de 250 nm en espesor. La conductividad en oscuridad de la película es $0.03 \Omega^{-1}\text{-cm}^{-1}$. La prueba de punta caliente demostró que la conductividad de la película es tipo-p. Para los datos de la Fig. II.15 (a), la muestra fue iluminada durante 800 s; el aumento de la corriente y la conductividad eléctrica alcanzada en un estado estacionario a 2400 s es de $0.1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bajo la intensidad de iluminación (lámpara de tungsteno-halógeno) de 700 Wm^{-2} sobre la superficie de la muestra. Para obtener los datos en la Fig. II.15 (b), la muestra fue iluminada durante 20-40 s. El aumento inicial de la fotocorriente en el primer segundo después de la iluminación (en 21 s) se asocia indudablemente a la fotogeneración de los portadores de carga. Existe también la disminución de la corriente a 41 s, porque la iluminación es interrumpida a los 40 s. Esto pone a la fotoconductividad del Cu_3BiS_3 en un 3 % sobre el valor obtenido en la oscuridad.

Para registrar los datos de la Fig. II.15 (c) se interpuso entre la fuente y la muestra un filtro de interferencia óptica a una longitud de onda de 636 nm. La intensidad, 37 W m^{-2} (1.2×10^{20} fotones/ $\text{m}^2 \text{ s}$) de la radiación monocromática fue medida usando un piramanómetro. En una película delgada de Cu_3BiS_3 de 400 nm de espesor, esta radiación se absorbe casi totalmente, y por lo tanto la absorción promedio del fotón en el volumen de la muestra es de 3×10^{26} fotones/ $\text{m}^3 \text{ s}$. Esto corresponde a la tasa de generación de portadores de carga (G). Debido a que el aumento de la conductividad bajo la iluminación uniforme del estado estacionario, es: $\Delta\sigma = eG\mu\tau$, se puede obtener el valor para el producto de la movilidad (μ) y el tiempo de vida (τ) de los portadores fotogenerados. El valor determinado es de $\approx 3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}$. Se considera este como el límite inferior para el producto de la movilidad-tiempo de vida para los portadores de carga fotogenerada en este material. Esto es debido a que la iluminación no es uniforme a través del espesor de la película y que no se ha alcanzado el nivel del estado estacionario de la fotocorriente.

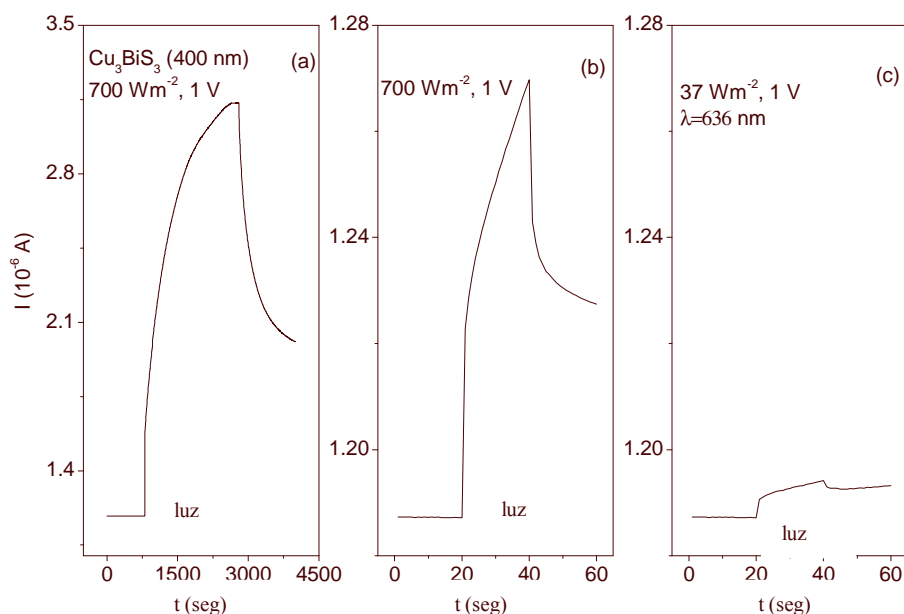


Fig. II.15 (a) Fotocorriente de la película delgada de Cu_3BiS_3 , bajo la intensidad de iluminación 700 Wm^{-2} (lámpara de tungsteno-halógeno), (b) aumento inicial de la fotocorriente a 1.22×10^{-6} A, 1 s después de la iluminación a 20 s, (c) Fotocorriente bajo una iluminación monocromática (636 nm) de 37 Wm^{-2} de intensidad

II.6 Formación de $\text{Cu}_3\text{BiS}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$

Como una extensión del procedimiento para obtener Bi_2S_3 o Cu_3BiS_3 , se obtuvo la formación simultánea de una mezcla de $\text{Cu}_3\text{BiS}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$ mediante el depósito de una película delgada de Bi evaporada sobre una película delgada de CuS preparada por depósito químico. Lo interesante de formar este tipo de estructuras es que una parte del bismuto reaccionaría con CuS de forma que: $3\text{CuS} (300 \text{ nm}) + \text{Bi} (150 \text{ nm}) \rightarrow \text{Cu}_3\text{BiS}_3 (450)$ y el exceso de Bi no reaccionado con la película delgada de CuS, puede producir una película delgada de Bi_2S_3 . Si la película delgada de Bi_2S_3 está estratificada en la superficie, resultaría en la formación de la heterounión: (p) Cu_3BiS_3 –(n) Bi_2S_3 , ofreciéndose la posibilidad de una estructura fotovoltaica, misma que se muestra en la Fig. II.16.(1), donde se describe el esquema de reacción hipotético. Sin embargo, la película obtenida en este estudio resultó en una mezcla de los compuestos de $\text{Cu}_3\text{BiS}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$, a través del espesor, bajo estas condiciones de horneado (Fig. II.16. (2)), que

no resultó en capas estratificadas, de acuerdo a los resultados XRD mostrados en las Fig. II. 17, II.18, II.19 y II.20.

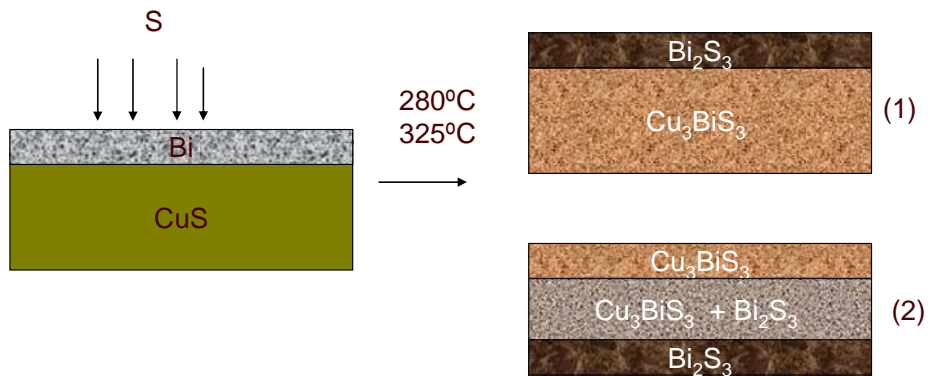


Fig. II. 16 Esquema de reacción de $\text{CuS} + \text{Bi}$.

En la Fig. II.17 (a) se muestra el patrón de XRD de la formación simultánea de la película delgada de $\text{Cu}_3\text{BiS}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$ formado mediante el horneado de CuS-Bi . En la Fig. II.17 (b) y (c) se presentan los patrones estándares de los minerales de wittechenita y bismutinita para su comparación.

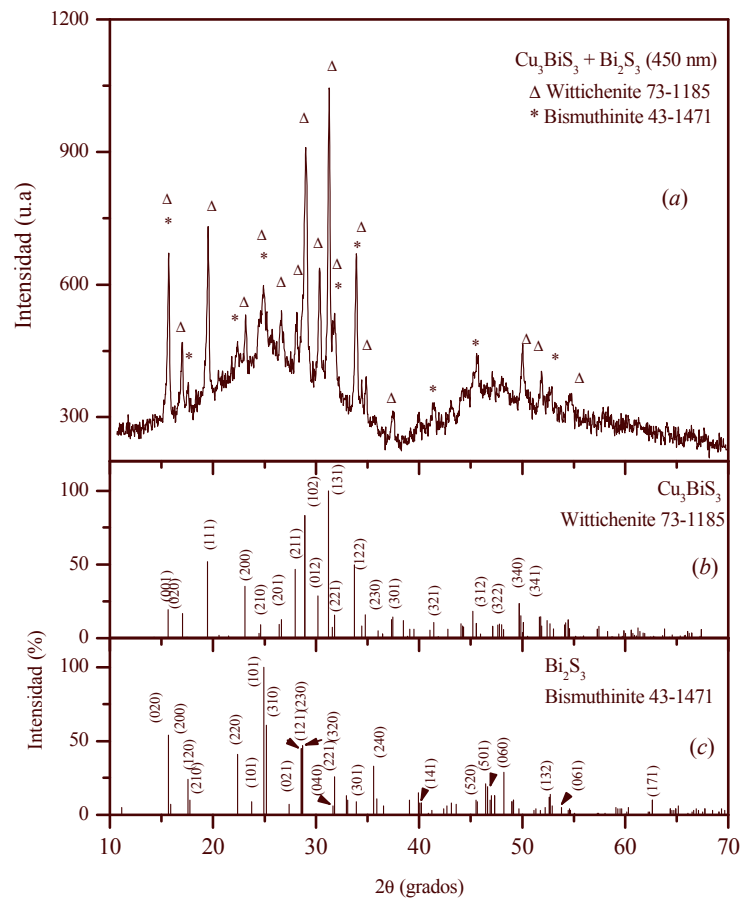


Fig. II.17 (a) Patrones de XRD de la película delgada $\text{Cu}_3\text{BiS}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$, (b) y (c) patrones estándares

En la Fig. II.18 se presenta un análisis más detallado de los picos en el intervalo de $2\theta =$ de 15° a 40° , en la cual se observa que los picos están compuestos por las contribuciones de los materiales $\text{Cu}_3\text{BiS}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$.

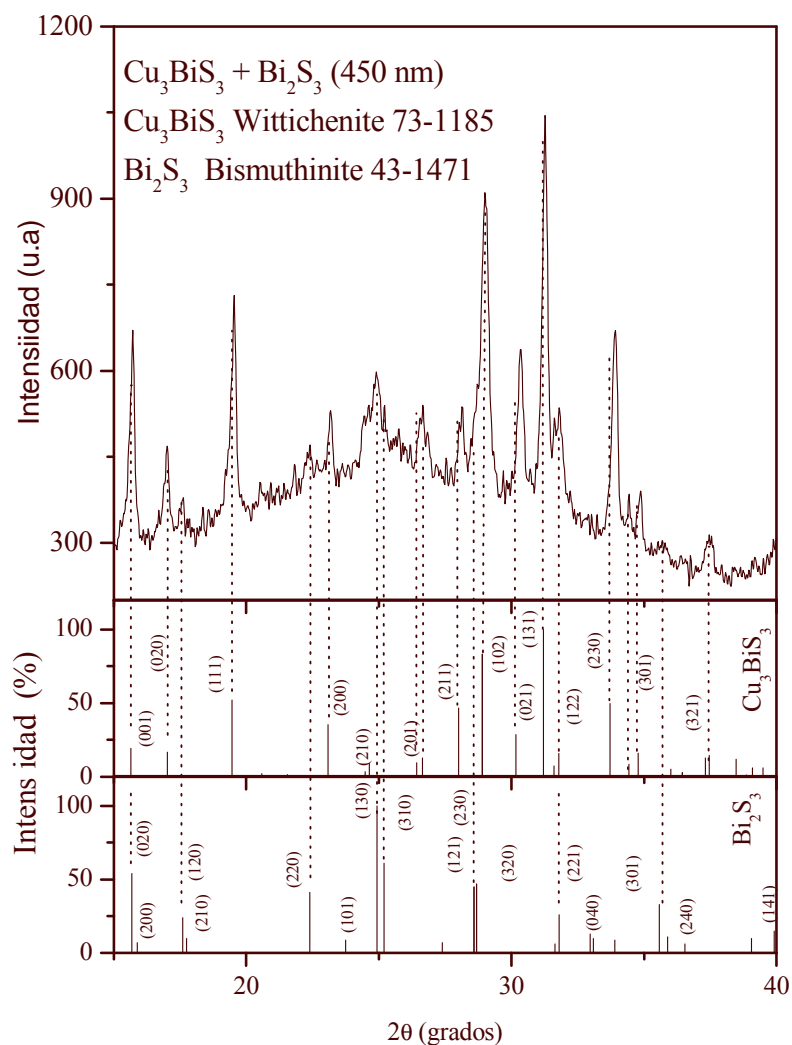


Fig. II.18 Patrones de XRD de la película delgada $\text{Cu}_3\text{BiS}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$ en el intervalo de $2\theta = 15\text{-}40^\circ$.

Para confirmar que existe o no una capa estratificada de Bi_2S_3 se realizaron los análisis de XRD en ángulos razantes con $\theta = 1.5^\circ$ y 0.2° . Se observa en la Fig. II. 19 que en la superficie de la muestra ($\theta = 0.2^\circ$) domina la fase de Cu_3BiS_3 con los picos correspondientes a las reflexiones de los planos (111), (031) y a $\theta = 1.5^\circ$ se observa la mezcla $\text{Cu}_3\text{BiS}_3 + \text{Bi}_2\text{S}_3$. Sin embargo, existe la posibilidad de que debido a la facilidad del Bi de difundirse dentro de la película delgada de CuS , produzca un exceso de Bi_2S_3 en el fondo de la muestra, cerca del lado del vidrio, por lo cual no se pudo apreciar su formación dominante.

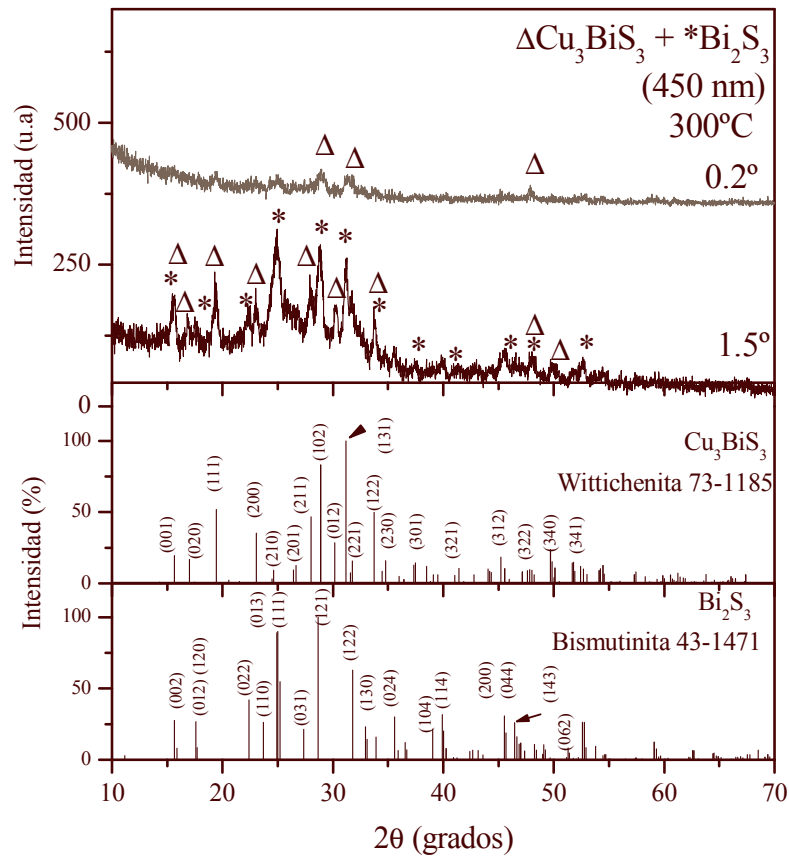


Fig. II.19 Patrones de XRD en ángulos razantes para la película delgada $\text{Cu}_3\text{BiS}_3 + \text{Bi}_2\text{S}_3$.

Además, en forma similar a la medición estándar, se realiza en la Fig. II.20 un análisis más detallado de los picos en el intervalo de $2\theta =$ de 15° a 40° , en la cual se observa que los picos dominantes siguen perteneciendo al compuesto de Cu_3BiS_3 .

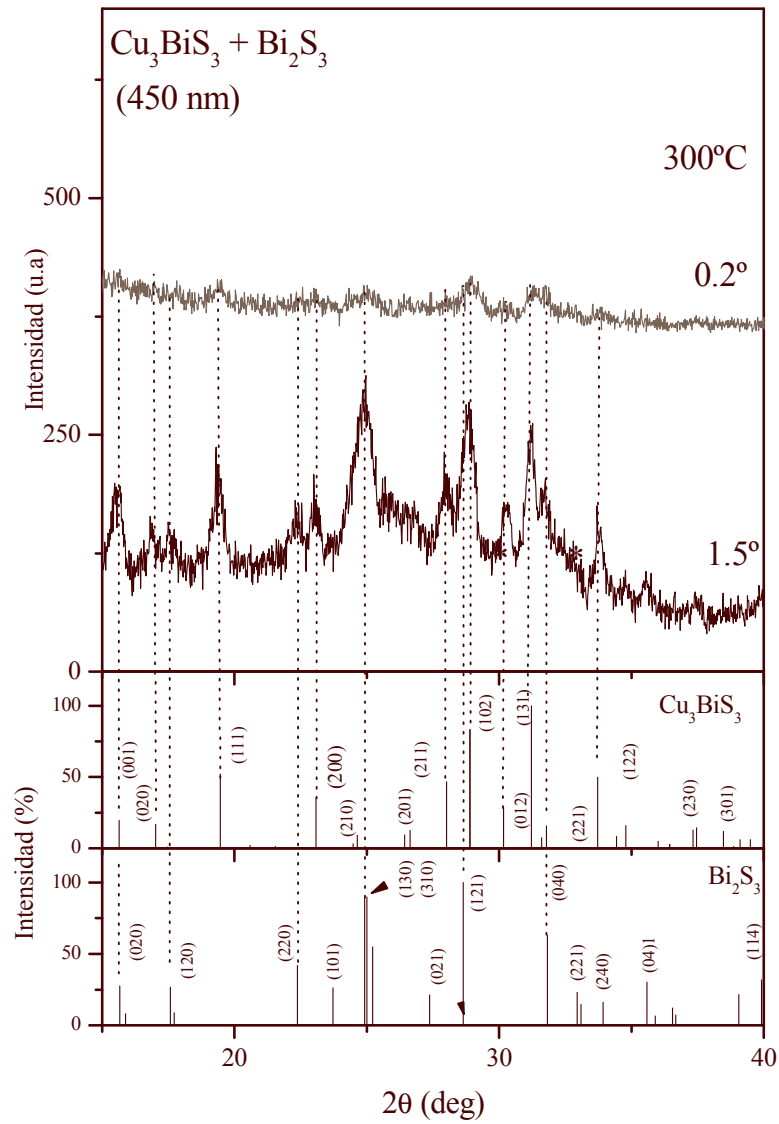


Fig. II.20 Patrones de XRD en ángulos razantes para la película delgada $\text{Cu}_3\text{BiS}_3 + \text{Bi}_2\text{S}_3$ en el intervalo de $2\theta = 15 - 40^\circ$

II.7 Conclusiones del Capítulo II

En este capítulo se mostró que el vapor de azufre generado de la descomposición de los polvos de CuS a Cu₂S a temperaturas de horneado cercanas o mayores a 300°C, puede ser utilizado para convertir una película delgada de bismuto a sulfuro de bismuto. La ventaja que se tiene, es que el vapor de azufre se abastece lentamente mediante la conversión de los polvos de CuS a Cu₂S a 300°C, siendo una temperatura cercana a la de fusión del bismuto (271°C) dando lugar a la formación del compuesto Bi₂S₃.

También se presenta el método para producir películas delgadas de Cu₃BiS₃, a partir de las películas delgadas de Bi evaporadas térmicamente sobre las películas delgadas de CuS preparadas por depósito químico. La difusión del bismuto a través del espesor de la película delgada de CuS fue facilitada por el tamaño de grano cristalino muy pequeño (< 5 nm) en películas obtenidas por depósito químico. El tamaño de grano cristalino fue de ≈ 40 nm en las películas delgadas de Cu₃BiS₃.

Se espera una reproducibilidad en la estequiometría del compuesto Cu₃BiS₃ en el procedimiento desarrollado. Como un material absorbedor para las estructuras de heterounión fotovoltaica, la película delgada semiconductor de Cu₃BiS₃, cumple con los requisitos de conductividad eléctrica (10^{-4} - $10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), coeficiente de la absorción óptica ($\sim 10^5 \text{cm}^{-1}$) en la región del visible y brecha de energía óptica (1-1.6 eV). El producto del tiempo de vida y la movilidad en las películas delgadas de Cu₃BiS₃ es de $10^{-6} \text{cm}^2 \text{V}^{-1}$. Este valor es inferior a los materiales utilizados en la celda solar de silicio cristalino y CuInSe₂ policristalino. Sin embargo, esta situación se puede mejorar con la optimización del proceso del tratamiento térmico para aumentar el tamaño de grano y por consiguiente disminuir las fronteras de grano que causan la disminución del tiempo de vida de los portadores de carga fotogenerados en este material.

La difusión del Bi en la película delgada de CuS para formar estructuras estratificadas de las capas de Cu₃BiS₃-Bi₂S₃ no fue exitosa en las condiciones experimentales presentes. Se encontró que el Bi se difunde a través de la película de CuS a temperaturas entre 100°C y 200°C; antes de la formación del compuesto Cu₃BiS₃. Así sólo se obtuvo una mezcla de Cu₃BiS₃-Bi₂S₃, en el volumen y se observó por XRD en ángulos razantes de 0.2° y 1.5° la fase dominante de Cu₃BiS₃ en la superficie.

Referencias Capítulo II

- [1] D. O. Reynolds, G. Leies, L-T. Antes, R. E Marburger, *Phys. Rev.* **96** (1954) 533.
- [2] A. G. Stanley, *Applied Solid State Sciences*, Ed., R. Wolf (New York, Academic) **5** (1975), 25.
- [3] K. L. Chopra, S. R. Das, *Thin Film Solar Cells*, Plenum Press (New York,) 1983.
- [4] A. L. Farenbruch, R.H. Bube, *Fundamentals of Solar Cells* (New York: Academic) (1983) 417.
- [5] V. M. García, “*Superficies Selectivas de Sulfuros de Metales para Aplicaciones Solares*”, Tesis de Maestría, UNAM (1991) 129.
- [6] M. T.S. Nair, L. Guerrero, P. K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.* **13** (1998) 1164
- [7] M. T. S. Nair, P. K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.* **4** (1989) 599.
- [8] P. K. Nair, L. Huang, M. T. S. Nair, H. Hu, E. A. Meyers, R. A. Zingaro, *J. Mater.* **12** (1997) 651.
- [9] M. T. S. Nair, Y. Peña, J. Campos, V. M. García, P. K. Nair, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 2113.
- [10] Y. Rodriguez-Lazcano, M.T.S. Nair, P. K. Nair, *J. Crystal Growth* **223** (2001) 399.
- [11] O. Madelung (editor), *Semiconductors other than group IV elements and III-IV Compounds*, (Springer Verlag, Berlin) 1992.
- [12] Verónica Estrella, “*Compuestos semiconductores de $Cu_x(Tl/Sb/Bi)_y(S/Se)_z$ en películas delgadas como capas absorbedoras en celdas solares*”, Tesis de Maestría, Posgrado en Ingeniería, Fuentes Renovables, CIE-UNAM (2002).
- [13] Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, Card **42-1393**
- [14] B. Miller and A. Heller, *Nature* **262** (1976) 680.
- [15] A. Baranski, W.R. Fawcett, C. M. Gilbert, *J. Electrochem. Soc.* **130** (1983) 2423.
- [16] R. N. Bhattacharya y P. Pramanik, *J. Electrochem. Soc.* **129** (1982) 332.
- [17] M. T. S. Nair y P. K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.* **5** (1990) 1225.
- [18] R. S. Mane, C. D. Lokhande, *Mater. Chem. Phys.*, **65** (2000) 1.
- [19] J. Lukose y B. Pradeep, *Solid State Commun.* **78** (1990) 535.
- [20] M. E. Rincón y P. K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.* **12** (1997) 467.
- [21] M. E. Rincón, M. Sánchez, P. J. George, A. Sánchez, M. T. S. Nair, P. K. Nair, *Solid State Chem.* **136** (1998) 167.
- [22] R. A. Smith, *Semiconductors*, 2nd Ed, Cambridge University Press (Cambridge) (1978) **309**.

- [23] E. W. Nuffield, *Econ. Geol.* **42** (1947) 147.
- [24] V. Kocman and E.W. Nuffield, *Acta Crystallogr.* **B29**(1973) 2528.
- [25] P. Villars, A. Prince and H. Okamoto, *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams* (ASM International: Ohio), **5** (1994) 6148.
- [26] N. J. Gerein and J. A. Haber, *Mater. Res. Symp. Proc.* **865** (2005) F. 5. 2. 1.
- [27] H. Hu, O. Gomez-Daza, P.K. Nair *J. Mater. Res.* **13** (1998) 2453.
- [28] A. P. Sutton and R. W. Balluffi, *Interfaces in Crystalline Material*, Clarendon Press (Oxford) 1995, 468.

CAPITULO III

ELABORACION Y CARACTERIZACION DE LOS COMPUESTOS DEL SISTEMA Cu-Sb-S

III.1 Introducción

En este capítulo se presenta la formación de las películas delgadas semiconductoras del sistema Cu-Sb-S que se obtuvieron mediante la combinación de las técnicas de Depósito Químico y Evaporación al Vacío. La información presentada está organizada en: introducción, preparación, caracterización y análisis de las películas delgadas de los compuestos Sb_2S_3 , $CuSbS_2$ y Cu_3SbS_4 .

Como se presenta en la Tabla III.1, el sistema Cu-Sb-S incluye compuestos tales como CuSbS_2 , Cu_3SbS_3 , Cu_3SbS_4 y $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($3 \text{Cu}_3\text{SbS}_3 + \text{Cu}_3\text{SbS}_4$), etc. En todos los casos el cobre esta presente en estado de oxidación Cu(I) y Sb como Sb^{3+} o Sb^{5+} . Así el movimiento de iones de Cu^+ esta limitado por los iones de Sb^{3+} o Sb^{5+} ofreciendo la estabilidad del material compuesto.

Tabla III.1 Compuestos selectos del sistema Cu-Sb-S horneados entre 300-400°C.

Reacción en estado sólido (ecuación)	Compuesto formado	# PDF, estructura cristalina, parámetros de red :a, b, c (nm), ρ (g/cm ³)
$2\text{Sb} + 3\text{S} \rightarrow \text{Sb}_2\text{S}_3$ (III.1)	Sb_2S_3	42-1393, ortorrómbica a = 1.123, b = 1.13, c = 0.38 ρ : 4.7 [1]
$\text{CuS} \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + \text{S}$ (III.2)	Cu_2S	26-1116, hexagonal, a = b = 0.399, y c = 0.67, ρ : 5.7 [2]
$2\text{CuS} + \text{Sb}_2\text{S}_3 \rightarrow 2\text{CuSbS}_2 + \text{S}$ (III.3)	CuSbS_2	44-1417, ortorrómbica, a = 1.45, b = 0.60 y c = 0.379, ρ : 4.9 [3]
$\text{CuS} + \text{Sb} \xrightarrow{\text{S}} \text{CuSbS}_2$ (III.4)	CuSbS_2	44-1417, ortorrómbica, a = 1.45, b = 0.60 y c = 0.379, ρ : 4.9 [3]
$3\text{CuS} + \text{Sb} \rightarrow \text{Cu}_3\text{SbS}_3$ (III.5)	Cu_3SbS_3	31-0450, cúbica, a = b = c = 2.08, ρ : 5.5 [4]
$3\text{CuS} + \text{Sb} \xrightarrow{\text{S}} \text{Cu}_3\text{SbS}_4$ (III.6)	Cu_3SbS_4	35-0581, tetragonal, a = b = 0.538 y c = 1.07, ρ : 4.5 [5]
$3\text{Cu}_3\text{SbS}_3 + \text{Cu}_3\text{SbS}_4 \rightarrow \text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (III.7)	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	42-0561, cúbica a = b = c = 1.03, ρ : 4.9 [6]

III. 2 Detalles experimentales y caracterización

III. 2.1 Depósito de la película delgada de CuS

Para la preparación de la película delgada de CuS se uso un baño químico que contiene tiosulfato-cuprato (I) y dimetiltiurea como se describe en II (II.2.1)[7]. Los sustratos fueron portaobjetos de vidrio con una película delgada de ZnS; ambas películas fueron preparadas por depósito químico. Para obtener películas de CuS, los sustratos de vidrio pretratados con ZnS fueron colocados verticalmente en la mezcla del baño. La duración de depósito vario entre 3.5, 4, 4.5, 5, 5.5 y 6 h; obteniéndose espesores 75, 100, 125, 240, 300, 350 nm respectivamente. Los sustratos fueron enjuagados en agua

desionizada, secados a temperatura ambiente y almacenados en un desecador para prevenir la degradación debido a la humedad del ambiente.

III 2.2 Depósito de la película delgada de antimonio (Sb)

Los sustratos de vidrio con una película delgada de CuS de distintos espesores, así como sustratos de vidrio sin CuS, fueron colocados en una distancia vertical de 12 cm sobre el crisol de molibdeno en una cámara de evaporación térmica. Dependiendo del caso específico se evaporaron 15, 30 o 40 mg de antimonio (99.999 % de pureza de la marca "Aldrich"), para obtener diferentes compuestos resumidos en la Tabla III.1, y las mezclas entre ellos. El metal de antimonio para la evaporación, fue cortado de perdigones y sometido a un vacío de 10^{-6} Torr previamente establecido en la cámara de evaporación antes de que la temperatura del crisol fuera aumentada a 700-800°C y mantenida 60-120 s para evaporar lentamente la cantidad de antimonio.

III 2.3 Tratamiento térmico de la capa CuS-Sb

El horneado de las películas delgadas de CuS-Sb se realizó en un horno de vacío, y de acuerdo a sus reacciones (III.4-III-8) de la Tabla III.1, se tuvo la necesidad de proveer una fuente adicional de S. La cuál se obtuvo colocando las muestras en una caja *petri* con 25 mg de polvos de CuS y polvo de azufre elemental (500 mg). Se espera que a temperaturas $< 250^{\circ}\text{C}$, el polvo de azufre actué como fuente de S-vapor y a temperaturas $> 300^{\circ}\text{C}$, el polvo de CuS continúe aportando la fuente de S-vapor por la descomposición hacia Cu_2S de acuerdo a la ecuación (III.2) mostradas en la Tabla III.1. Se estableció que después de llegar a un vacío de 25 mTorr, una atmósfera de nitrógeno fue abastecida hasta 300 mTorr para el horneado a 300,350 y 380°C, y 400 mTorr en el horneado a 400°C para inhibir la sublimación del material de la película delgada. La duración para los horneados fue de 2 h.

III.2.4 Caracterización

De acuerdo al anexo A, la caracterización de las películas delgadas de CuS-Sb consistió en el estudio por difracción de rayos-x (XRD), en un equipo Rigaku D-Max 2000 en el modo estándar θ - 2θ usando una radiación de Cu-K α . ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). La transmitancia óptica y reflectancia especular (5° respecto a la normal), fueron realizadas utilizando un espectrofotómetro *Shimadzu* UV 3100PC. Las mediciones se hicieron incidiendo directamente la luz de las lámparas en el lado de la película de CuS, y el lado del sustrato de vidrio se removió previamente a la medición, con un algodón humedecido por una solución diluida de HCl. Un par de electrodos de pintura de plata, de 5 mm de largo por 5 mm de separación, fue aplicado en la superficie de la película para medir las propiedades eléctricas. Para la medición de fotocorriente, la muestra fue introducida en una cámara en oscuridad. Que tiene instalado un sistema de adquisición de datos computarizado, integrado por un multímetro *Keithley 690*, una fuente de voltaje, una lámpara de tungsteno halógeno, activada por la computadora y que entrega 250 Wm^{-2} de iluminación directa la superficie de la muestra. Las mediciones de SEM y EDS fueron realizadas a 20 kV, a una resolución de 1000 y 10000 aumentos, en un equipo de alto vacío *Jeol 15600* (10^{-6} Torr).

III.3 Resultados y discusión

III.3.1 Formación y caracterización del Sb₂S₃ obtenido de Sb evaporado

Con base a las características semiconductoras que presenta el Sb₂S₃, ha sido propuesto en arreglos con celdas fotovoltaicas, fotoelectroquímicas y también ahora, se tiene gran interés para enfocarlo en la aplicación de la nanociencia y nanotecnología. Savadogo *et. al.* (1994) reporta al Sb₂S₃, con la presencia de WO₃ preparadas por depósito químico, como un semiconductor tipo n, acoplado con p-Ge, para tener una celda con eficiencia del 7.2% [8]. Este grupo también reporta una celda de barrera Schottky (Pt/n-Sb₂S₃), con una eficiencia de 5.5% [9]. Deshmukh *et. al.* (1994) publica los resultados de la celda fotoelectroquímica n-Sb₂S₃/ferroceno-DMSO/C, que presenta un voltaje de circuito abierto (V_{ca}) = 0.155 V y una densidad de corriente a corto circuito (J_{cc}) = 0.14 mA/cm² [10]. Grozdanov (1998) mostró que en el Sb₂S₃ elaborado por *electroless*, el cambio de

brecha de energía es de 2.48 eV en su forma amorfa y disminuye a 1.70 eV al hornear la película a 200°C [11]. Mane *et. al.* prepararon al Sb_2S_3 por medios no acuosos, y reportan una brecha de energía directa de 1.75 eV en forma amorfa y de 1.57 eV al hornear a 200°C. Al hornear esta película presenta una conductividad tipo n y una resistividad del orden de $10^7 \Omega \text{ cm}$ [12]. Rodríguez-Lazcano *et. al.* prepararon al Sb_2S_3 por depósito químico y reportan que tiene una $E_{g_{dir}} = 2.2 \text{ eV}$ sin hornear y $E_{g_{dir}} = 1.78 \text{ eV}$ al hornear a 350°C en una atmósfera de nitrógeno [13]. Salem *et. al.* [14] y Mane [15-17] analizaron el control del tamaño de grano de Sb_2S_3 para modificar sus propiedades ópticas y eléctricas en el área de la nanociencia y nanotecnología. Encontraron que pueden variar la brecha óptica de energía al variar el tamaño de grano cristalino de 4 a 100 nm.

En la Fig. III.1 muestra los patrones de XRD de la película delgada del Sb evaporada sobre sustratos de vidrio. Esta película es cristalina con picos correspondientes de XRD en posiciones de acuerdo a el estándar de antimonio (PDF 35-0732) con estructura rombohedral y constantes de red: $a = b = 0.43 \text{ nm}$ y $c = 1.12 \text{ nm}$ [18]. Al reaccionar la película delgada de Sb con el vapor de S en el horneado a 350°C, se convierte a Sb_2S_3 de acuerdo a la reacción propuesta (III.1) de la Tabla III.1. El espesor de las películas delgadas de Sb_2S_3 formada a 350°C es $\approx 120 \text{ nm}$ (medido por Alpha-Step). En el horneado a 380°C, se observa el cambio de espesor a $\approx 90 \text{ nm}$, indicando una pérdida de material acompañado de la disminución de las intensidades de todos los picos. La comparación de los patrones observados para las películas horneadas a 350°C tomando como referencia el patrón estándar Sb_2S_3 (estibinita, PDF 42-1393, $a = 1.123$, $b = 1.13$ y $c = 0.38$) [1], sugiere la conversión de Sb a Sb_2S_3 en una atmósfera de S. Esta formación de Sb_2S_3 -cristalino ésta de acuerdo a los resultados publicados de la preparación del Sb_2S_3 por depósito químico, en donde se menciona que las películas deben ser horneadas a temperaturas de $\approx 300^\circ\text{C}$ en nitrógeno para obtener una fase cristalina [19]. El tamaño de grano cristalino estimado usando la fórmula de Scherrer para el pico (120) a $2\theta = 17.450^\circ$ es de $\approx 30 \text{ nm}$ para ambas películas horneadas de Sb_2S_3 .

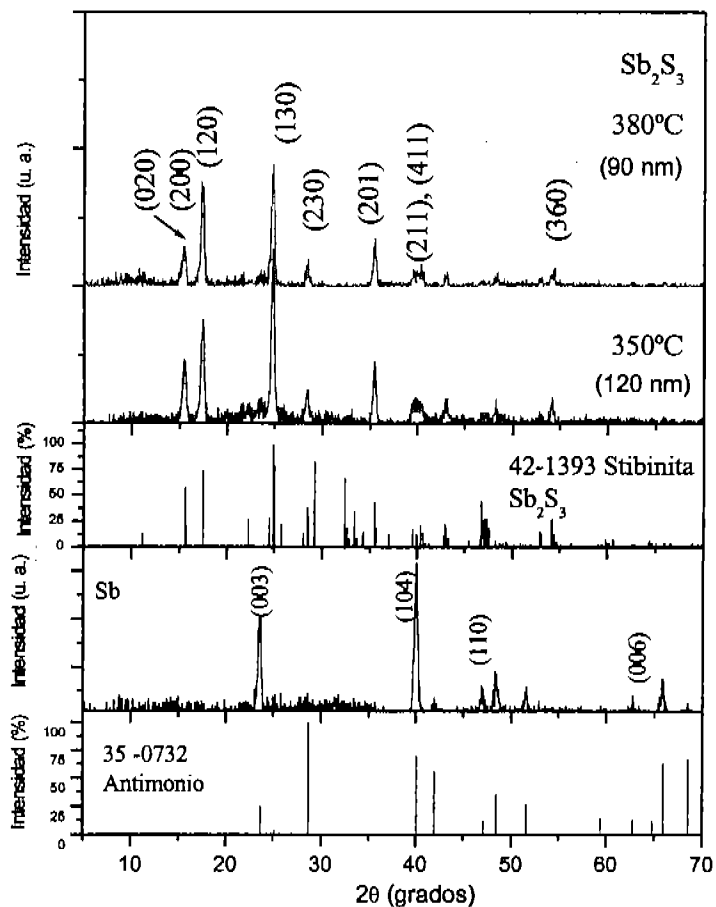


Fig. III.1 Patrones de XRD de las películas delgadas de Sb y Sb_2S_3 formadas a 350 y 380°C en una atmósfera de S-nitrógeno a 300 mTorr.

En su fase cristalina las películas delgadas de Sb_2S_3 han sido reportadas como fotoconductoras [19]. En la figura III.2 se muestra la respuesta a la fotocorriente de la película delgada Sb_2S_3 formada a 350°C. La conductividad en oscuridad de la película es $10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ y la fotoconductividad de un orden más alta; de $\approx 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Para los datos de la Fig. III.2, la muestra fue mantenida en oscuridad por 24 h para estabilizarla antes de comenzar la medición. La intensidad de iluminación fue suministrada por una lámpara de tungsteno-halógeno de 250 Wm^{-2} .

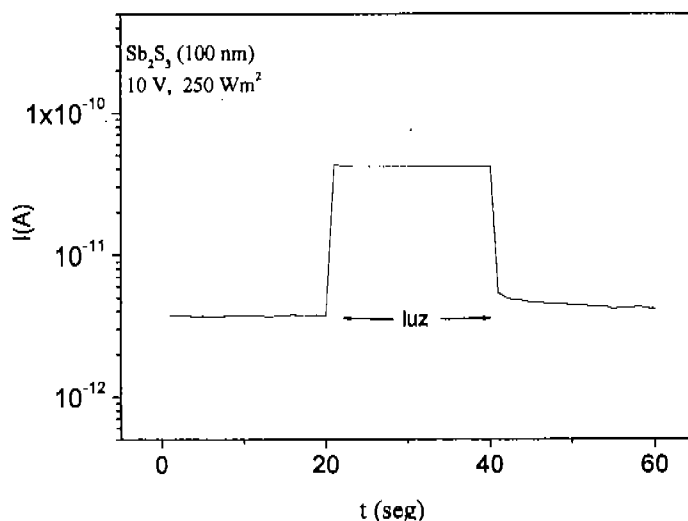
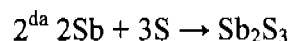
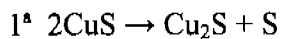


Fig. III.2 Fotorrespuesta de la película delgada de Sb_2S_3 (100 nm) formada de Sb a 350°C , durante 1 h, bajo una atmósfera S-nitrógeno a 300 mTorr.

Resumiendo, de los resultados se pueden establecer que se encontraron las condiciones para obtener una película delgada de Sb_2S_3 , mediante el horneado bajo una atmósfera de S-nitrógeno a 350°C por 2 h a una presión de 300 mTorr, de una película delgada de Sb evaporada. Los patrones de XRD muestran la formación de Sb_2S_3 con un tamaño de grano cristalino de ≈ 30 nm. La película delgada presentó una conductividad eléctrica de $10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, común en esta película [12].

III.3.2 Horneado de CuS-Sb

Para establecer los mecanismos de reacción entre el CuS- Sb_2S_3 para la formación de los compuestos de la Tabla III.1, se horneó la capa de CuS (100 nm) – Sb (75 nm) a 300°C . En la Fig. III.3 se observa que la formación de los compuestos ternarios se inicia a través de la formación de los siguientes compuestos:



De acuerdo a la primera reacción, se observa en la Fig. III.3 considerando $\theta = 1.5^\circ$ la película delgada de CuS horneada a 300°C se transforma a $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ (ecuación III.3, Tabla III.1), y de acuerdo a la segunda reacción se forma el Sb_2S_3 - estibinita. Se puede establecer por XRD realizados a $\theta = 0.2^\circ$ y 1.5° que la formación de $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ y Sb_2S_3 es homogénea a través del espesor de la capa. Debido a que están presentes los picos en el difractograma de XRD de ambos compuestos en la capa superior, que participan en el XRD a $\theta = 0.2^\circ$.

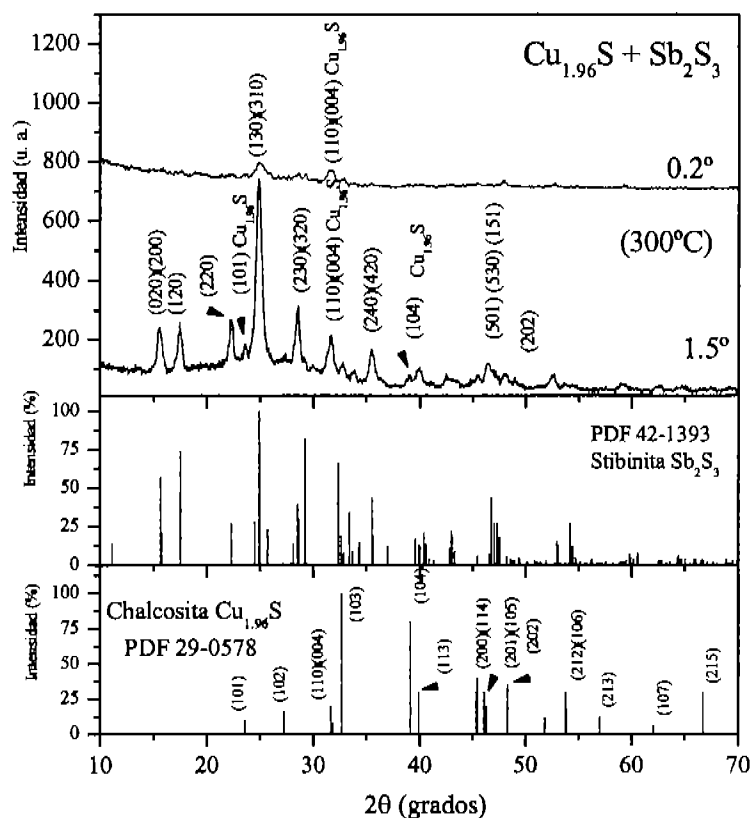


Fig. III. 3 Formación del compuesto de $\text{Cu}_{1.96}\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ a 300°C .

Así, se puede establecer que durante 2 h de horneado a 300°C ocurre la difusión de Sb a través de todo el espesor de la película de CuS. El orden de magnitud de la constante de difusión involucrada se puede estimar como:

$$100 \text{ nm} \approx (D \times 7200 \text{ s})^{1/2}$$

$$D = 10^{-14} \text{ m}^2 / 7.2 \times 10^3 \text{ s} \approx 1.5 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ ó } \approx 1.5 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Este valor de coeficiente de difusión atómica a 300°C (573 K) es solo un orden menor al del Bi. Se debe reconocer aquí que el proceso de difusión CuS-Sb también

involucra la difusión del Cu hacia Sb/Sb₂S₃, agilizado por un alto coeficiente de difusión del Cu en un sólido de $\approx 10^{-10} - 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Tabla I.4)

En la Fig. III. 3 se muestra el esquema de la formación de Sb₂S₃ a través de la reacción de la película delgada de Sb sobre CuS que ocurre a la temperatura de 300°C, que es menor que en caso del Sb (350°C) depositado directamente sobre sustratos de vidrio. En el presente caso la fuente de vapor-S del polvo elemental se azufre esta complementado por el azufre generado por la descomposición de la película delgada de CuS a Cu_{1.96}S a 300°C. Por otra parte la descomposición de CuS a Cu_{1.96}S es utilizada por la presencia de Sb y su conversión a Sb₂S₃ dado que una película delgada de CuS se debe hornear a 400°C para convertirla a Cu_{1.96}S [1] Con base en este criterio se propone el esquema de la Fig. III.4 donde se muestra la reacción de acuerdo a lo observado en el patrón de XRD que se muestra en la Fig. III.3

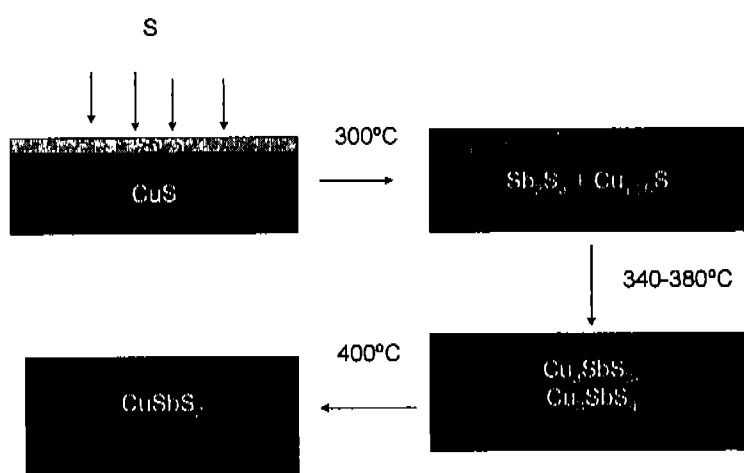


Fig. III.4 Esquema para la formación de compuestos Cu-Sb-S mediante el horneado de las capas de CuS-Sb en vapor de S.

III.3.3 Formación de CuS-Sb

El compuesto CuSbS₂ (chalcostibita) se encuentra en la naturaleza como un mineral gris oscuro reportado desde 1942 de la región de *Rhar el Anz*, en Tunisia y Marruecos. Este material se cristaliza en forma ortorrómbica con constantes de red: $a = 1.4501 \text{ nm}$, $b = 0.6019 \text{ nm}$ y $c = 0.3796 \text{ nm}$; la densidad de masa calculada es de 4.999 g cm^{-3} y de 4.950 g cm^{-3}

cm^{-3} medida [3]. Una muestra típica de CuSbS_2 de Wolfsberg en las montañas de Harz, fue analizada por Robert R. Seal II *et. al.* La composición química que reportan ésta basado en los estudios de XRD y micropueba electrónica y es: Sb = 26.36 ± 0.15 %, Cu = 25.57 ± 0.21 % y S= 49.24 ± 0.35 % [20]. Las propiedades del mineral CuSbS_2 fueron presentadas en el año de 1976 por I. Grigas *et. al.* El mineral CuSbS_2 presenta una conductividad eléctrica de $2 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ a 300 K y la constante dieléctrica del material a 300 K es de 130 [21]. En 1970 Gadzhiv *et. al.* realizaron un estudio de la conductividad térmica y el efecto de fases del CuSbS_2 en un intervalo de temperaturas de 100 K a 300 K en una atmósfera de He y Ar, observando que la conductividad térmica del material decrece con el aumento de la temperatura, pero en el estado líquido la conductividad del CuSbS_2 aumenta con la temperatura. Concluyeron que el CuSbS_2 tiene un $E_g = 0.42$ eV y conductividad eléctrica que puede variar de $140 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (40 K) hasta $40 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (688 K) [22]. El material CuSbS_2 ha sido preparado por Wachtel *et. al.* mediante síntesis química a $552.25 \pm 0.14^\circ\text{C}$, obteniendo un $E_g = 0.28$ eV (300 K) y $E_g = 0.58$ eV (80 K), de acuerdo con las reportadas antes por Grigas y Gadzhiev [23]. En el año de 2001 Rodríguez Lazcano *et. al.* [24] reportan la formación del CuSbS_2 , mediante la técnica de depósito químico, a partir de la multicapa de $\text{CuS-Sb}_2\text{S}_3$. Se obtuvo la formación del CuSbS_2 al hornearse a temperaturas por arriba de 350°C , con un tamaño de grano del orden de 20 nm (400°C), presentando una $E_g = 1.52$ eV y una conductividad eléctrica tipo-p de $0.3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. En esta publicación se plantea la perspectiva de utilizar este semiconductor como absorbedor en las celdas solares siendo también, uno de los motivos del presente estudio sobre los compuestos del sistema Cu-Sb-S. Actualmente la investigación para obtener CuSbS_2 incluye técnicas tales como: descomposición hidrotérmica [25], etanol térmica [26] y solvotérmica (*ethylenediamine*) [27]. Cabe mencionar que las estructuras fotovoltaicas de $\text{SnO}_2:\text{F-CdS}:\text{In-Sb}_2\text{S}_3\text{-CuSbS}_2$, utilizando $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-CuSbS}_2$ como películas absorbedoras, se encuentran publicadas en el 2005 [28].

III.3.3.1 Caracterización por XRD

En el caso general, el horneado de CuS-Sb a temperaturas mayores a $380\text{-}400^\circ\text{C}$ resulta en la formación de una mezcla de los compuestos Cu-Sb-S.

En la Fig. III.5 se presentan los patrones de XRD de la película delgada que resulta del horneado a 380°C durante 2 h de una capa de CuS (100 nm) + (100 nm) Sb bajo la atmósfera de S-nitrógeno. En el patrón de XRD a $\theta = 0.5^\circ$ están presentes picos correspondientes a CuSbS_2 (111) y (410) (chalcostibita, PDF # 44-1417) y Cu_3SbS_3 (PDF # 75-1574), con los planos (444) a $\theta = 29.832^\circ$ con un valor en la distancia interplanar (d) de menos de 0.03 Å. Por otro lado, al analizar la muestra por ángulos rasantes $\theta = 0.2^\circ$, se observan los picos dominantes del Cu_3SbS_3 en intensidades por los picos correspondientes al plano (444) a $\theta = 29.832^\circ$ con un error en d de menos de 0.007 Å y al plano (400) a $2\theta = 17.132$ con un error de d 0.032 Å.

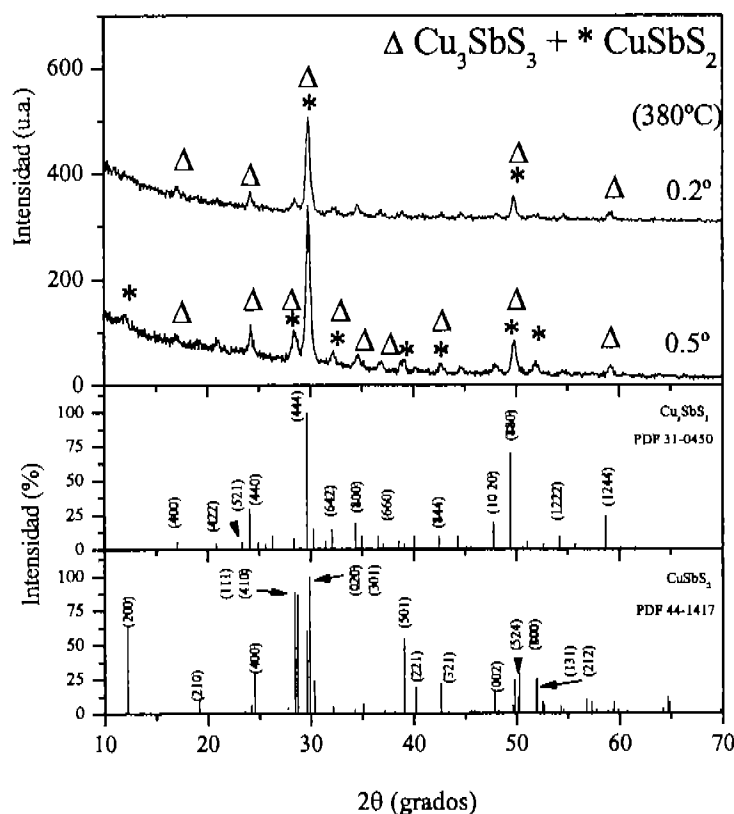


Fig. III.5 Patrones de XRD de la capa de CuS-Sb horneada a 380°C, que sugiere la formación simultánea de $\text{CuSbS}_2 + \text{Cu}_3\text{SbS}_3$.

Esto indica que el compuesto Cu_3SbS_3 mejor definido en la superficie de la muestra. Se considera esta situación razonable debido a la atmósfera de S disponible en la superficie proveniente de la descomposición de los polvos de CuS. El esquema se ilustra en la Fig. III.6

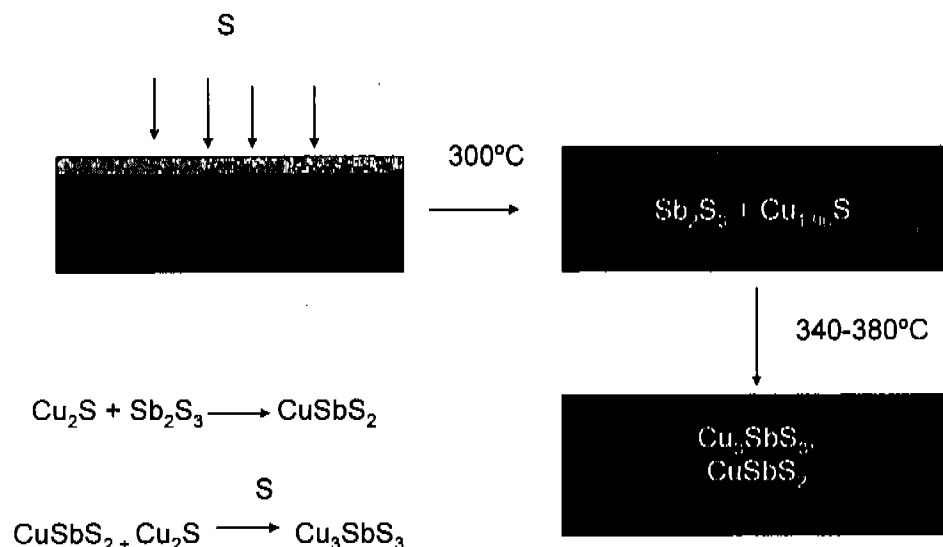


Fig. III.6 Esquema que indica la formación simultánea del compuesto CuSbS_2 y Cu_3SbS_3 .

En la Fig. III. 7 se muestran los patrones de XRD de la película delgada formada mediante el horneado de CuS (350 nm) + Sb (100 nm) a 380°C durante 2 h en una atmósfera de S-nitrógeno a 300 mTorr. Se observa que al aumentar el espesor de la película de CuS, las intensidades de los picos correspondientes a CuSbS_2 y la fase $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (tetrahedrita) son comparables. En el patrón de XRD a un ángulo rasante de $\theta = 0.2^\circ$ se muestra que el pico correspondiente a los planos de difracción (111) y (410) de CuSbS_2 disminuye en intensidad relativa pero de todos los picos correspondientes al material $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ mantiene sus intensidades relativas. Esto sugiere como en el caso anterior que el CuSbS_2 se ubica en la parte inferior de la película formada.

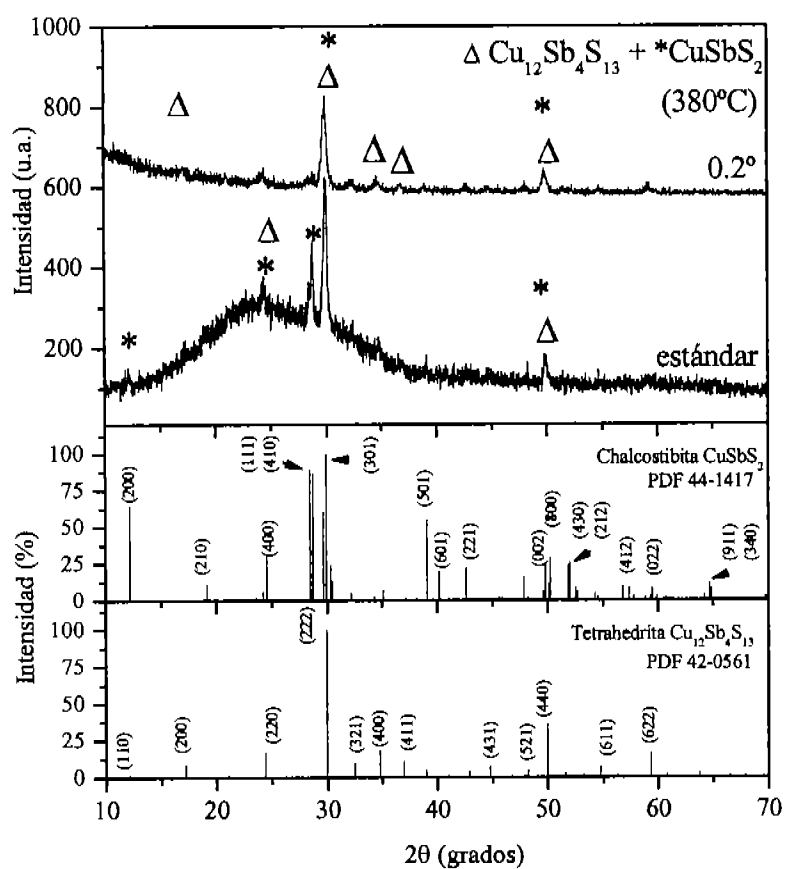


Fig. III. 7. Patrones de XRD correspondientes a los compuestos $\text{CuSbS}_2 + \text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$

En la Fig. III. 8 se muestran los patrones de XRD en ángulos incidentes a 1.5° y 0.2° de la capa de CuS (350 nm) + Sb (100 nm) horneada de 340°C , donde se observa la formación simultánea de $\text{CuSbS}_2 + \text{Cu}_3\text{SbS}_4$. Los picos correspondientes a los planos (101), (112), (200), (204) y (116) correspondientes a la fase famatinita con PDF # 35-0581 [5] con intensidades dominantes comparado con los de la fase CuSbS_2 (chalcostibita). En el patrón de XRD es notable que a $\theta = 0.2^\circ$, solo se observan los picos pertenecientes a Cu_3SbS_4 . Esto indica una vez más la formación de la capa de Cu_3SbS_4 formada preferencialmente sobre CuSbS_2 . Debido a que el pico principal de CuSbS_2 ubicado en los planos (301) a $2\theta = 29.880^\circ$ se desaparece. Este esquema formación se presenta en la Fig. III.9.

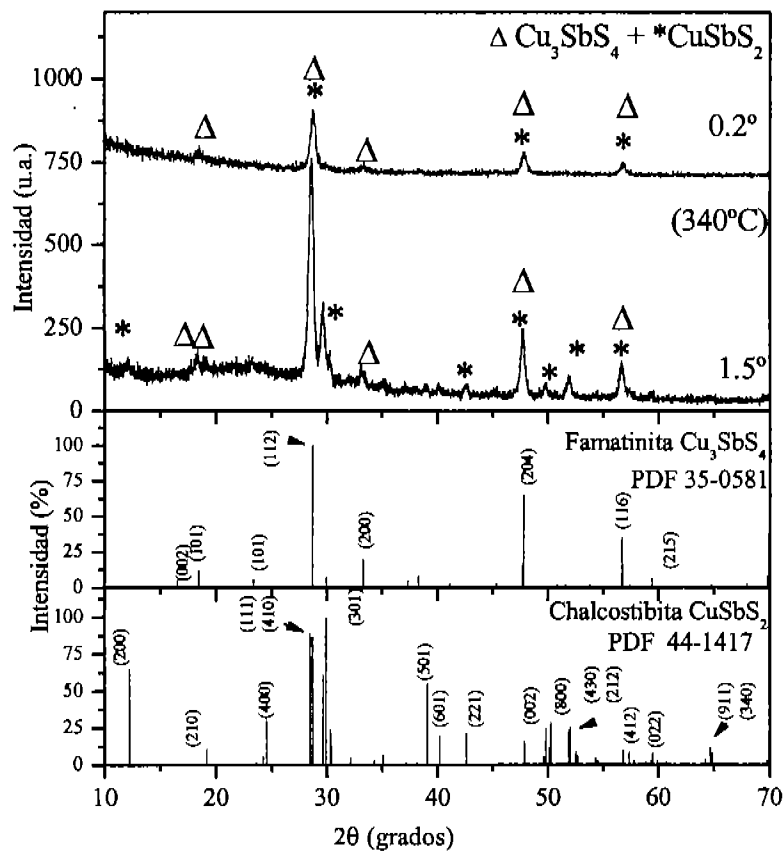


Fig. III. 8 Patrones de XRD que muestran el orden de Cu_3SbS_4 sobre CuSbS_2

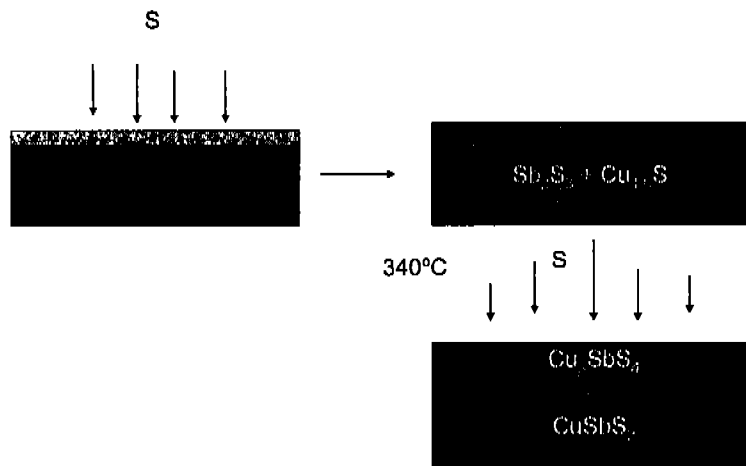
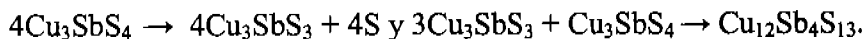


Fig. III.9 Esquema representativo de la formación de una capa estratificada de Cu_3SbS_4 sobre CuSbS_2 a través del horneado de la capa de CuS-Sb a 340°C .

Es posible que la fase de Cu_3SbS_4 al hornearse a 380°C se modifique a:



La formación de los compuestos Cu_3SbS_3 , $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ y CuSbS_2 fueron presentados en las figuras III.5 y III.7.

Con base en los resultados anteriores se concluye que dependiendo de la disponibilidad de S proveído de los polvos de CuS, y de la temperatura de horneado entre $340\text{-}400^\circ\text{C}$ se formaran diferentes compuestos del sistema Cu-Sb-S: $\text{CuSbS}_2 + \text{Cu}_3\text{SbS}_3$ ó $\text{CuSbS}_2 + \text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, $\text{CuSbS}_2 + \text{Cu}_3\text{SbS}_4$, etc. Por tanto, para tener la fase única del CuSbS_2 se necesitan optimizar los espesores relativos de CuS-Sb, así como las condiciones de trabajo. Mismas que se discutirán a continuación.

En la Tabla III.2 se muestran las condiciones en la que es posible formar el compuesto CuSbS_2 en un intervalo de espesores de la película delgada de CuS entre 75 y 120 nm ($\approx 100 \pm 20$ nm), y una película evaporada de Sb de 30-40 mg ($\approx 100\text{-}130$ nm), bajo una atmósfera S-nitrógeno de 300 mTorr (25 mg CuS), al hornear durante 2 h a 340, 380 y 400°C . La atmósfera de S proviene de la descomposición del polvo de CuS a $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ a temperaturas mayores de 300°C ; o de S-elemental, si la temperatura de horneado es menor a 300°C . La atmósfera de nitrógeno es introducido al horno, una vez que alcanza previamente una presión de 20 mTorr en el mismo, para mantener una presión total de a 300-400 mTorr.

La reacción estequiométrica propuesta es:

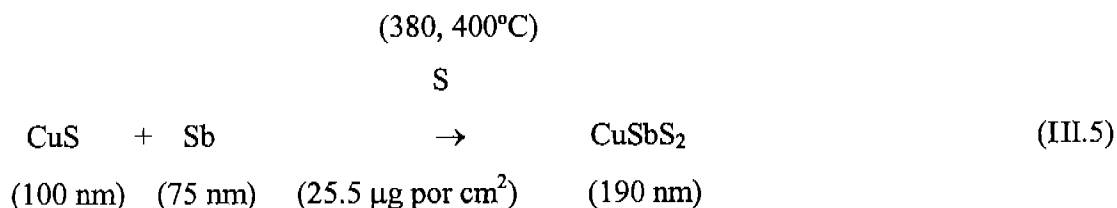


Tabla III.2 Condiciones experimentales y análisis de estructura cristalina por XRD para las películas delgadas del sistema Cu-Sb-S teniendo (3.5, 6 h) CuS + (30 mg) Sb y horneadas por 2 h a 300, 340, 380 y 400°C, bajo una atmósfera de S-nitrógeno de 300 mTorr.

Condiciones de preparación	Análisis de composición por XRD a) $\theta = 1.5^\circ$, b) $\theta = 0.2^\circ$
(3.5 h)CuS + (30 mg) Sb (100 nm) + (100 nm) 2h 300°C,(500 mg S + 50 mg CuS)	a)Sb ₂ S ₃ + Cu _{1.96} S b) Sb ₂ S ₃ + Cu _{1.96} S
(5.5 h)CuS + (30 mg) Sb (100 nm) + (100 nm) 2h 300°C,(500 mg S + 50 mg CuS)	a)CuSbS ₂ + Sb ₂ S ₃ Cu _{1.96} S b) Sb ₂ S ₃ + Cu _{1.96} S
(3.5 h)CuS + (30 mg) Sb (100 nm) + (100 nm) 2h 340°C,(500 mg S + 50 mg CuS)	a)CuSbS ₂ + Cu ₁₂ Sb ₄ S ₁₃ (3Cu ₃ SbS ₃ + Cu ₃ SbS ₄) b)CuSbS ₂ + Cu ₃ SbS ₃
(6 h)CuS + (30 mg) Sb (370 nm) + (100 nm) 2h 340°C,(500 mg S + 50 mg CuS)	a) Cu ₃ SbS ₄ +CuSbS ₂ b) Cu ₃ SbS ₄
(3.5 h)CuS + (30 mg) Sb (100 nm) + (100 nm) 2h 380°C,(500 mg S + 50 mg CuS)	a)CuSbS ₂ b)CuSbS ₂
(6 h)CuS + (30 mg) Sb (370 nm) + (100 nm) 2h 380°C,(500 mg S + 50 mg CuS)	a)CuSbS ₂ + Cu ₁₂ Sb ₄ S ₁₃ b)CuSbS ₂ + Cu ₁₂ Sb ₄ S ₁₃
(3.5 h)CuS + (30 mg) Sb (100 nm) + (100 nm) 2h 400°C (25 mg CuS)	a)CuSbS ₂

III. 3.4 CuSbS₂

a) XRD

En la Fig. III.9 se muestran los patrones de XRD de las capas CuS-Sb horneada a 300, 340, 380 y 400°C. Aquí se puede observar que a 300°C la reacción más importante es el cambio del Sb a Sb₂S₃ y de CuS a Cu_{1.96}S. También se aprecia que se inicia la conversión a CuSbS₂ a 340°C es completa al hornear a temperaturas a 340-380°C. La formación de CuSbS₂ a las temperaturas de 380-400°C es de acuerdo a lo antes publicado en [24]. El espesor de las películas delgadas de CuSbS₂ es \approx 200 nm; la cantidad del antimonio usada para la evaporación fue de 30 mg (\approx 100 nm). Cabe mencionar que al tratamiento térmico tuvo dos fuentes de azufre: S elemental y de polvos de CuS. El S elemental se utilizó para darle un tratamiento inicial a 250°C a las películas, para promover la formación del Sb₂S₃, debido a que para obtener S de la reacción de $1.8 \text{ CuS} \rightarrow \text{Cu}_{1.8}\text{S} + \text{S}$, se requieren temperaturas $>$ a 250°C.

La Fig. III.9 se puede realizar una comparación del patrón de la muestra con el estándar de CuSbS_2 (chalcosibita, PDF 44-1417, ortorrómbica $a = 1.45$ $b = 0.60$ $c = 0.379$ nm)[3]. Esto permite concluir que al hornear una multicapa de CuS (≈ 100 nm) + Sb en una atmósfera de S a 400°C , durante 2 h se logra una conversión completa de $\text{CuS} + \text{Sb}$ a CuSbS_2 . Existe una correlación con un error (δ) inferior a una centésima de Å de los valores de ejes entre los patrones de XRD de la muestra y del estándar. También la correlación es buena en intensidades relativas y de la posición 2θ de los picos (Tabla III.3). Los picos de Cu_2S (chalcocita), que normalmente se forman durante el horneado de los polvos y película delgada de CuS a 400°C [1] o los picos debido al metal del antimonio no reaccionado, están ausentes en el patrón presentado en la Fig. III.9. El diámetro de grano

crystalino de CuSbS_2 fue estimado usando la fórmula de Scherrer,
$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$
 (calculado por el software de JADE instalado en el sistema de XRD) para el pico (501) en $2\theta = 39.042^\circ$ es alrededor de 40 nm. Se espera que el antimonio (Sb con punto de fusión de 630°C), experimente una difusión rápida a través de la película delgada de CuS (posee un tamaño de grano cristalino < 5 nm) durante el horneado a temperaturas $> 300^\circ\text{C}$. A 340°C se inicia la reacción química hacia la formación del CuSbS_2 y la reacción se completa durante el horneado por 2 h a temperaturas entre 380°C - 400°C . A 400°C , la película se mantiene estable. Con base en los resultados se establece que para la formación de la película delgada de CuSbS_2 es mediante el horneado de la capa CuS (100 nm) + Sb (100 nm) bajo una atmósfera de S -nitrógeno a las temperaturas de 380 - 400°C .

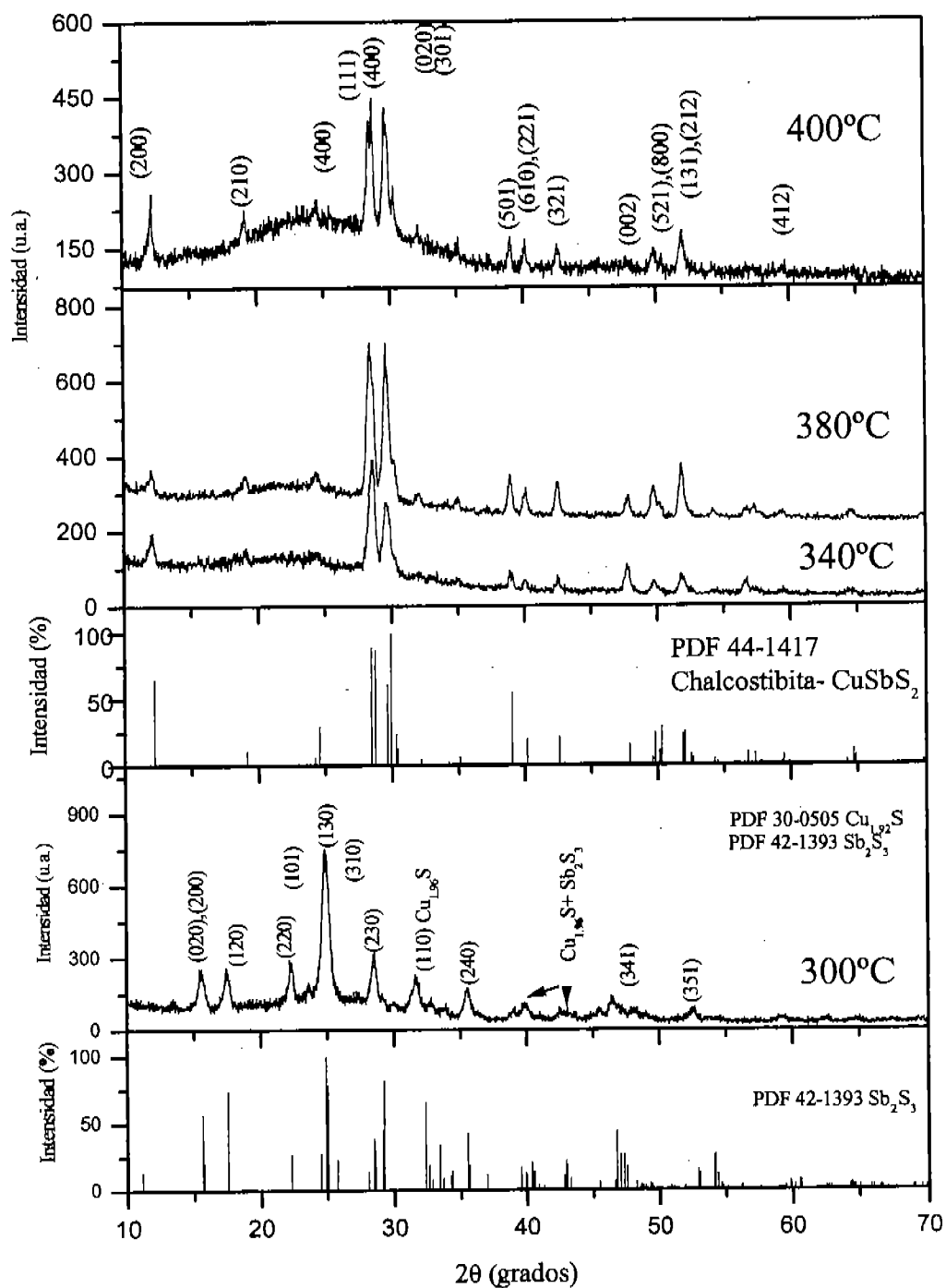


Fig. III.9. Difractogramas de XRD en ángulo rasante de 1.5° de las películas delgadas del sistema Cu-Sb-S. Teniendo una película delgada de CuS (100 nm) con una fuente de Sb (100 nm en espesor), horneadas a 300, 340, 380 y 400°C ; en una atmósfera de S-nitrógeno a 300 mTorr.

Tabla III.3. Correlación de distancia interplanar (d) de la película delgada de CuSbS_2 (≈ 200), homeada a (400°C); respecto al estándar del mineral chalcosibita (PDF 44-1417), ortorrómbica $a = 1.45$, $b = 0.60$ y $c = 0.379$ nm.

(400°C), I(%)		$d(\text{Å})$	$d(\text{Å})$	(hkl)	Delta
Muestra/Estándar		<i>muestra</i>	PDF 44-1417		(Å)
(58.1)	(65.0)	7.2832	7.2480	(200)	0.059
(27.5)	(11.0)	4.6485	4.6330	(210)	0.064
(22.5)	(30.0)	3.6170	3.6250	(400)	-0.055
(100)	(87.0)	3.1192	3.1050	(410)	0.133
(95.0)	(61.0)	3.0071	3.0100	(020)	-0.030
(38.8)	(24.0)	2.9541	2.9470	(120)	0.074
(18.1)	(5.0)	2.7847	2.7800	(220)	0.056
(13.8)	(3.0)	2.6022	2.6140	(510)	-0.161
(16.9)	(7.0)	2.5506	2.5550	(320)	-0.063
(28.8)	(55.0)	2.3070	2.3047	(501)	0.040
(23.8)	(20.0)	2.2430	2.2432	(221)	-0.005
(21.3)	(22.0)	2.1211	2.1199	(321)	0.025
(9.4)	(16.0)	1.9011	1.8989	(002)	0.059
(22.5)	(25.0)	1.8282	1.8299	(521)	-0.048
(15.0)	(29.0)	1.8099	1.8133	(800)	-0.102
(38.1)	(26.0)	1.7585	1.7561	(212)	0.076
(7.5)	(10.0)	1.6195	1.6198	(412)	-0.012
(11.3)	(3.0)	1.5467	1.5434	(630)	0.139

a) Propiedades ópticas

La Fig. III.10 a) muestra la transmitancia óptica (T) y la reflectancia especular (R) de una película delgada de CuSbS_2 de ≈ 200 nm de espesor formada a 380°C . Como una primera aproximación una curva de transmitancia corregida (T_{corr}), para las pérdidas por

reflexión a la superficie aire-película se puede obtener de la relación:
$$T_{corr}(\%) = \frac{100T(\%)}{100 - R\%}$$

El coeficiente de la absorción óptica (α) es:
$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{100}{T_{corr}(\%)} \right]$$
, y los valores de α se pueden obtener para diferentes energías del fotón $h\nu$ (eV). La gráfica de $(\alpha h\nu)$ contra $h\nu$ para la película de CuSbS_2 , se muestra en Fig. III.10 (b). En el diagrama de $(\alpha h)^{2/3}$ contra $h\nu$ para la película, que se muestra en la Fig. III.10 (c) da una intersección de 1.24 eV en el eje $h\nu$. Este valor corresponde a la brecha directa con transiciones prohibidas. La longitud de onda correspondiente a 1000 nm, y se ve indicada en la curva de T_{corr} en Fig. III.10. (a). El valor de $E_g = 1.24$ eV corresponde al inicio de la absorción óptica para la película delgada de CuSbS_2 . Las transiciones prohibidas implican un cambio en el número cuántico del orbital por $> |\pm 1|$ durante la transición de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción [29]. El valor reportado aquí (1.24 eV) para el E_g de CuSbS_2 es menor que el valor reportado de 1.5 eV en [9]. La diferencia es que el tamaño de grano es más grande (≈ 40 nm), en el presente caso comparado con los valores que se obtuvieron anteriormente para el CuSbS_2 formado mediante el horneado de la capa de $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{CuS}$. Es conocido como consecuencia del efecto de confinamiento cuántico, en donde la brecha de energía aumenta en materiales policristalinos para tamaños de grano cristalino inferiores a 10 nm [30].

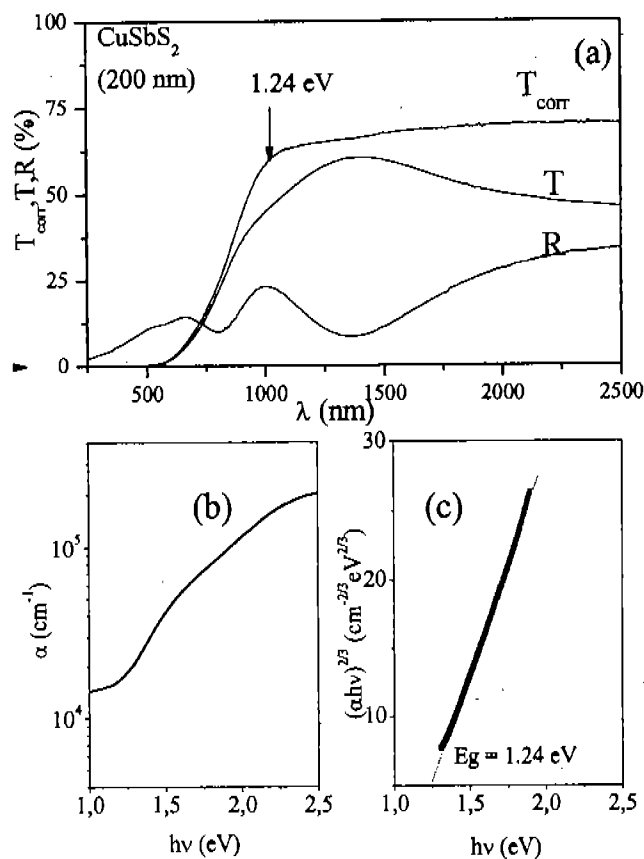


Fig. III. 10 (a) Transmitancia óptica (T), reflectancia (R) y T_{corr} , de una película delgada de CuSbS_2 de 200 nm de espesor, (b) Diagrama de α contra $h\nu$ y (c) $(\alpha h\nu)^{2/3}$ contra $h\nu$.

c) Propiedades eléctricas

La Fig. III.11 muestra la respuesta a la fotocorriente de una película delgada de CuSbS_2 de 200 nm de espesor. La conductividad en oscuridad de la película es de $0.1 (\Omega \text{ cm})^{-1}$. La prueba de punta caliente demostró que la conductividad es tipo-p. Para realizar la medición mostrada en la Fig. III. 11, la muestra fue mantenida en oscuridad por 24 horas antes de comenzar la medición de 800 s bajo oscuridad. Después la muestra fue iluminada por 2000 s. El aumento de la corriente y la conductividad eléctrica alcanzada en un estado estacionario que se observa a más de 2500 s es de $0.14 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bajo la intensidad de la iluminación de una lámpara de tungsteno-halógeno de 250 Wm^{-2} en la superficie de la

muestra. Para explicar en detalle los datos generados, se considera en cuadro insertado (A) la corriente durante los segundos de 780 s a 820 s. Se observa aquí la fotocorriente a 1 s después de la iluminación (en 801 s) que varía de $\approx 3.4 \times 10^{-6}$ a 3.5×10^{-6} A. Esta corriente se asocia indudablemente a la fotogeneración de los portadores de la carga. Esto pone el aumento de la fotoconductividad solamente 2 %, sobre el nivel de la conductividad en oscuridad, típico para los semiconductores de conductividades relativamente altas. Al suspender la iluminación a 2800 s, se observa en el recuadro (B) que ocurre una caída de la fotocorriente de 4.88×10^{-6} A a 4.8157×10^{-6} A en 2801 s. Ambos cuadros establecen que la película delgada de CuSbS_2 es fotoconductiva. La variación paulatina de la fotocorriente durante la iluminación resulta del aumento de la temperatura y por el aumento de la movilidad de los portadores de carga que no han sido analizados.

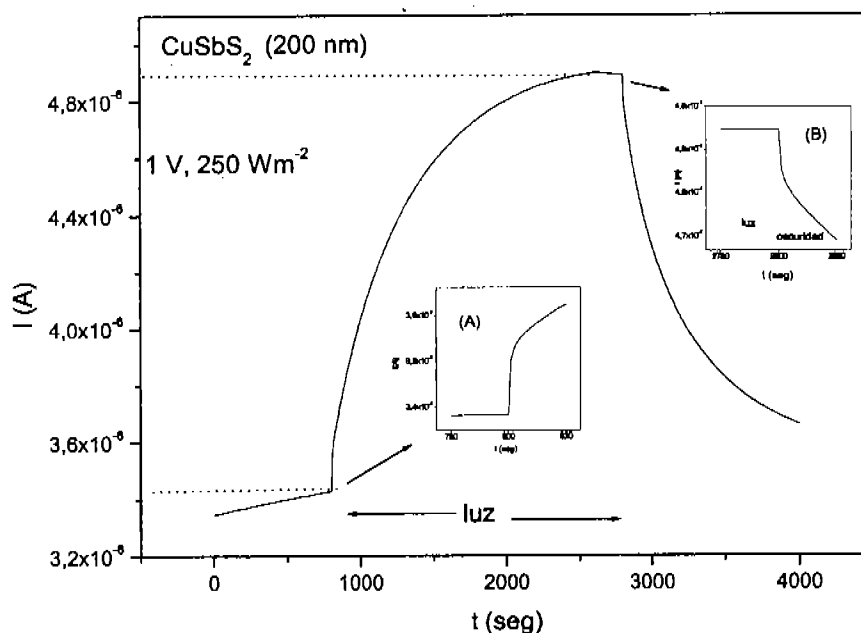


Fig. III.11 Fotorrespuesta de la película delgada de CuSbS_2 (200 nm) formada durante el horneado de CuS-Sb a 2 h a 400°C .

d) Morfología del CuSbS_2

En la Fig. III.12 se muestra la microfotografía a 10000X de la superficie de la película CuSbS_2 de (200 nm) formada a 400°C . En la misma se observa que sobre la

superficie de la muestra están presentes estructuras con tamaños $>$ de $1\mu\text{m}$ en diámetro. La causa de estas estructuras no están claras en esta etapa de análisis, pero pueden ser responsables de que en el valor de la T_{corr} , de $< 75\%$, (Fig. III.3), y no sea del 100% a $\lambda > 1000\text{ nm}$. Debido a que las estructuras no están conectadas entre si, la conductividad eléctrica y fotoconductividad (Fig. III.4), no se ve afectada por esta modificación.

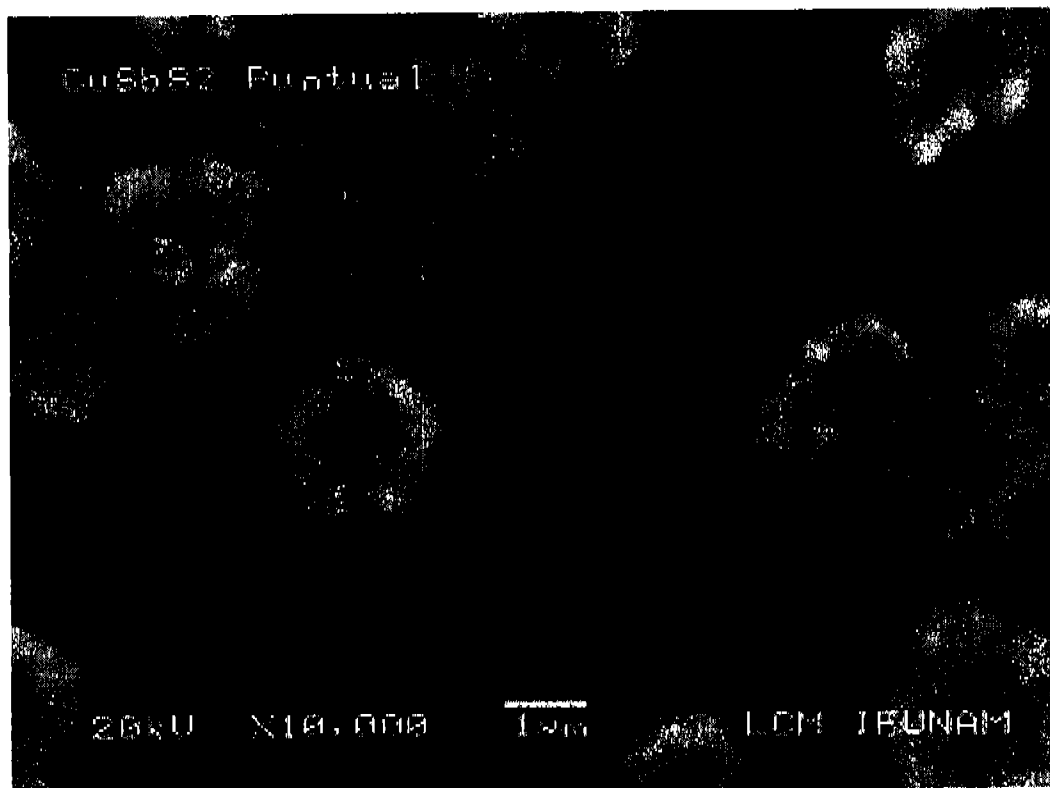


Fig. III. 12 Microfotografía de la película delgada de CuSbS_2 (200 nm) formada 2 h a 400°C , a $10000\times$.

e) Composición del CuSbS_2 por espectrometría de energía dispersa (EDS)

En la Fig III.13 muestra el espectro EDS de la muestra de CuSbS_2 , en donde se observan picos correspondientes a los elementos de Si, Sb, Cu, S, O. Debido a que la muestra tiene 200 nm de espesor, y el haz de electrones penetra cerca de 1000 nm, es de esperarse que los picos de los elementos del vidrio, Si, O e impurezas de Mg y Al del vidrio contribuyan al patrón. Dado que el Sb, S, Cu son los elementos de interés para el análisis

de CuSbS_2 no se consideraron los picos correspondientes al sustrato de vidrio y se normalizó su relación en % atómico a los tres elementos de interés. El resultado se resume en la Tabla III. 4, en donde se observa que además de la composición estequiometrica del CuSbS_2 , existe un exceso de Cu. Es posible que en la película delgada de CuSbS_2 estén presentes fases adicionales, tales como, Cu_3SbS_3 , Cu_3SbS_4 , $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, Cu_xS , etc. Que pueden contribuir al exceso de Cu sin presentar picos notables en el patrón de XRD.

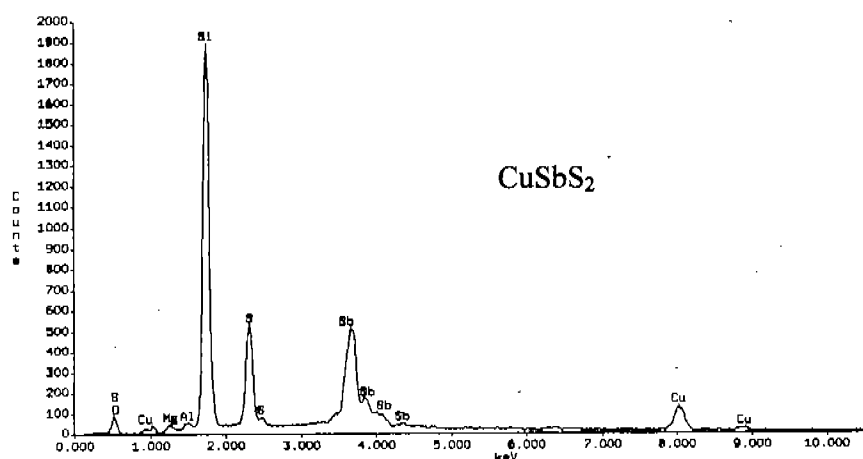


Fig. III.13 EDS de la película delgada de CuSbS_2 (200 nm) formada a 400°C .

Tabla III. 4 Análisis de EDS para determinar el % atómico de los elementos Sb, Cu, S de la película delgada de CuSbS_2 (200 nm).

Elemento	% atómico	Relación estequiometrica
Sb	22.31	1
S	45.38	2
Cu	32.30	1.4

Con base en los resultados de esta sección se establece que se forma la película delgada de CuSbS_2 mediante el horneado de CuS-Sb a 400°C . El tamaño de grano cristalino es de $\cong 40$ nm. Las películas delgadas de CuSbS_2 presentan un coeficiente de absorción óptico $> 10^5 \text{ cm}^{-1}$ en la región del espectro visible y tiene una brecha óptica de energía directa (con transiciones prohibidas) de 1.24 eV. La conductividad eléctrica en oscuridad es tipo-p de $0.1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, y es fotoconductiva.

III.3.5 Películas delgadas de Cu_3SbS_4

El mineral famatinita (Cu_3SbS_4), es de apariencia gris-violeta oscuro. Cristaliza en forma tetragonal con constantes de red de $a = b = 0.5385$ nm y $c = 1.074$ nm, la densidad de masa calculada es 4.695 g cm^{-3} y medida de 4.580 g cm^{-3} [5]. El interés científico alrededor de este compuesto aumentó en los últimos 10 años. En 1998 Nair *et. al.* prepararon por la técnica de depósito químico, la multicapa compuesta por $\text{CuS-Sb}_2\text{S}_3$. Mediante el horneado en nitrógeno a 250°C por 1 h, obtuvieron el compuesto de famatinita (Cu_3SbS_4), que proponen en filtros solares debido a que posee una transmitancia y reflectancia en la región visible de: $T_{vis} = 15\%$ y $R_{vis} = 12\%$. También reportan que el material tiene una conductividad eléctrica tipo p [18]. M. Posfai *et. al.* señalan que por síntesis, la temperatura de formación de este compuesto es a 350°C [31]. Actualmente An *et. al.* [32] reportaron la elaboración de este compuesto por síntesis química utilizando un método solvotérmico a 155°C ; durante 14-20 h, obteniendo nanofibras de Cu_3SbS_4 con tamaños de grano de 40-60 nm. Además validaron por XPS la presencia de Sb en su estado de oxidación Sb^{5+} . En este trabajo se realizó la preparación y caracterización del compuesto Cu_3SbS_4 mediante la combinación de las técnicas de **depósito químico y evaporación térmica**

III.3.4.1 Formación de Cu_3SbS_4

En la Tabla III.1 se mostraron las posibles reacciones que se pueden establecer en el sistema CuS-Sb y en particular la ecuación III.6 describe la reacción que puede presentarse al formarse el compuesto Cu_3SbS_4 . Para llegar a dicha composición se estableció una experimentación sistemática con condiciones experimentales que se detallan en la Tabla III.5. Se observa por XRD, que se obtiene el compuesto Cu_3SbS_4 , cuando se somete a un proceso de horneado a 340°C , durante 2 h la capa formada por una película evaporada de Sb (40 nm) sobre una película delgada de CuS de $\cong 300$ nm obtenido por depósito químico. Este tratamiento térmico se realizó bajo una atmósfera de S-nitrógeno a 300 mTorr.

La reacción estequiométrica propuesta para la reacción en estado sólido es:

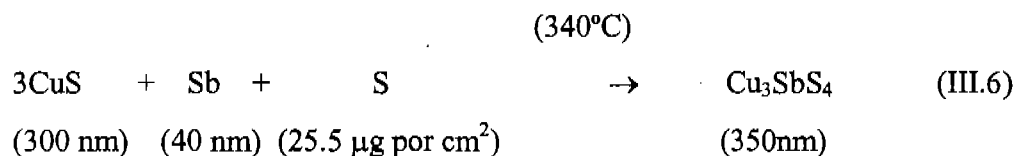


Tabla III. 5 Resumen de experimentos y análisis de XRD de las películas delgadas del sistema Cu-Sb-S en donde se establecen las condiciones para formar el compuesto Cu_3SbS_4 , sometidas a una atmósfera S-nitrógeno (500 mg S + 50 mg CuS) a 300 mTorr.

Condiciones de preparación	Análisis XRD a) $\theta = 1.5^{\circ}$, b) $\theta = 0.3^{\circ}$
(3.5 h) CuS + (15 mg) Sb (100 nm) + (40 nm) 2 h, 340°C	a) $\text{Cu}_3\text{SbS}_4 + \text{CuSbS}_2?$ b) $\text{Cu}_3\text{SbS}_4 + \text{CuSbS}_2?$
(6 h) CuS + (15 mg) Sb (300 nm) + (40 nm) 2 h, 340°C	a) Cu_3SbS_4 b) Cu_3SbS_4
(3.5 h) CuS + (15 mg) Sb (100 nm) + (40 nm) 2 h, 380°C	a) $\text{Cu}_3\text{SbS}_4 + \text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ b) $\text{CuSbS}_2 + \text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$
(6 h) CuS + (15 mg) Sb (300 nm) + (40 nm) 2 h, 380°C	a) $\text{Cu}_3\text{SbS}_4 + \text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ b) $\text{CuSbS}_2 + \text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$

Se ha reportado que la formación de Cu_3SbS_4 a partir de las películas delgadas de $\text{CuS-Sb}_2\text{S}_3$ sucede a temperaturas $\geq 250^{\circ}\text{C}$ [6]. En este trabajo se realizó el horneado a 300, 340 y 380°C durante 2 h. Se observó que a temperaturas $\leq 300^{\circ}\text{C}$ la reacción no procede; a temperaturas mayores de 380°C la película se deteriora. Por lo tanto, la temperatura de trabajo que se definió para la elaboración de estas películas fue en el intervalo de $340\text{-}380^{\circ}\text{C}$. Las muestras fueron colocadas en una *caja petri* con 500 mg de S y 50 mg de CuS en polvo e introducida en un horno de vacío. Después de llegar a un vacío de 25 mTorr, una atmósfera de nitrógeno fue abastecida hasta incrementar la presión a 400 mTorr.

La caracterización de las películas delgadas de Cu_3SbS_4 fue similar a la que fue realizada sobre el compuesto CuSbS_2 .

III. 3.4.2 Características de las películas delgadas de Cu_3SbS_4

a) XRD

En la Fig. III.14 se muestran los difractogramas de XRD del Cu_3SbS_4 formadas a 340°C , medidos en ángulos razantes de 0.3° y 1.5° . A 0.3° de incidencia sólo se observan los picos correlacionados a los planos (101), (112), (200), (220, 204) y (312, 116), con un defasamiento $<$ de una centésima de Å en el valor de d , tomando como referencia al patrón PDF 35-0581 [5] correspondiente al mineral famatinita Cu_3SbS_4 , los cuales se describen en las Tablas III.6 y III. 7. Al aumentar el ángulo de incidencia a 1.5° , todos los picos aumentan en intensidad manteniendo la misma razón entre las intensidades, esto comprueba que el material Cu_3SbS_4 ésta formado de manera homogénea a través de todo el espesor de la muestra. El espesor de la película delgada de Cu_3SbS_4 es de ≈ 350 nm. En la Fig. III.15 se muestra que a la temperatura de 380°C se mantiene la composición principalmente del Cu_3SbS_4 , y además aparece un pico correspondiente a la reflexión del plano (440) de la fase tetrahedrita ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), y está resulta de una deficiencia de S en la superficie de la película. El tamaño de grano cristalino estimado usando la fórmula de Scherrer

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \text{ para el pico (112) a } 2\theta = 28.699^\circ \text{ es } \approx 25 \text{ nm.}$$

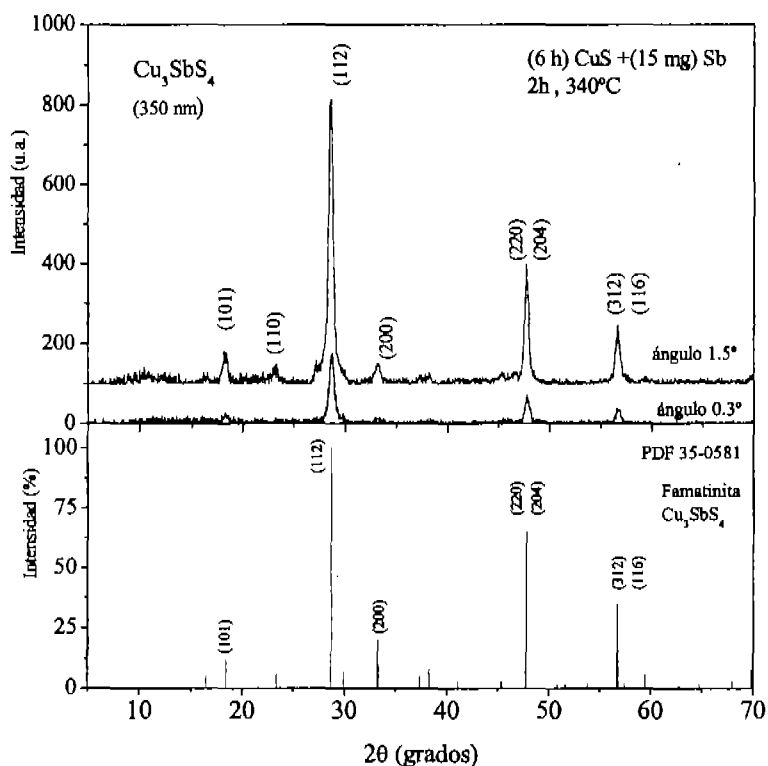


Fig. III.14 XRD de las películas delgadas del Cu_3SbS_4 (350 nm), formadas a 340°C , bajo una atmósfera de S-nitrógeno (50 mg de CuS) a 300 mTorr.

Tabla III.6 Correlación de la distancia interplanar (d) de las películas delgadas de Cu_3SbS_4 formadas a 340°C durante 2 h con el estándar de la famatinita (PDF 35-0581), de estructura cristalina tetragonal con constantes de red de $a = b = 0.5385$ nm y $c = 1.074$ nm.

Fase (340°C), $I_{\text{muestra}}(\%)/\text{patrón}$	(hkl)	d (Å) PDF 35-0581	d (Å) muestra	Delta (Å)
(11.9)/(12.0)	(101)	4.832	4.814	0.073
(100)/(100)	(112)	3.115	3.108	0.068
(7.8)/(20)	(200)	2.692	2.692	0.003
(10)(42.0)/(16)(65)	(220), (204)	1.903	1.904	-0.008
(19.7)/(35)	(312)	1.623	1.623	-0.001

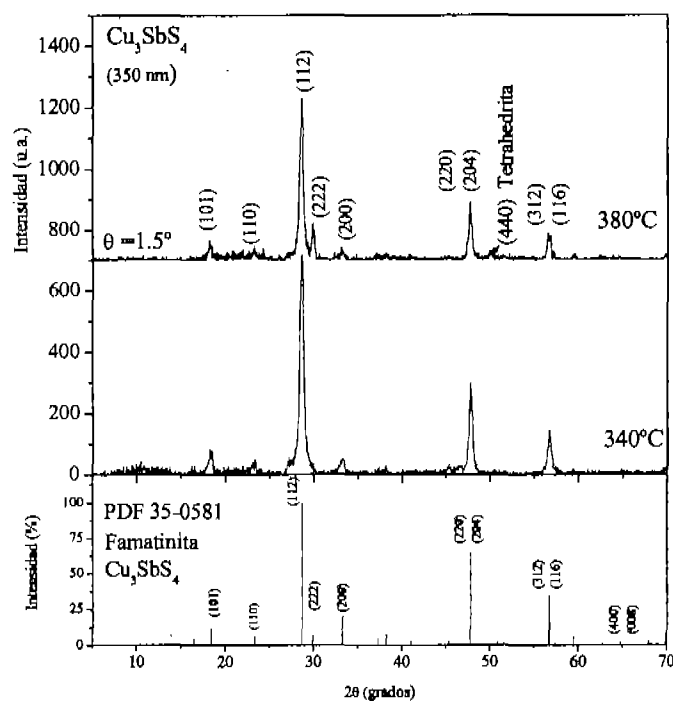


Fig. III. 15 XRD de las películas delgadas del Cu_3SbS_4 (350 nm), formadas a 340°C y 380°C en una atmósfera de S-nitrógeno (50 mg de CuS) a 300 mTorr.

Tabla III.7 Correlación interplanar de las películas delgadas de Cu_3SbS_4 homeadas 2 h a 340°C y 380°C , con el estándar de la famatinita (PDF 35-0581)

Cu_3SbS_4 (340°C), $I_{\text{muestra}} (\%)/\text{patrón}$	(hkl)	$d(\text{nm})$ muestra	$d(\text{nm})$ PDF 35-0581	Delta (Å)
(10.8)/(12)	(101)	4.832	4.814	0.073
(100)/(100)	(112)	3.116	3.108	0.080
(7.2)/(20)	(200)	2.696	2.692	0.055
(10),(34.0)/(16)(65)	(220)(204)	1.904	1.904	-0.002
$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (*)/(36)	(440)	1.819	1.824	-0.148
(15.8)/(35)	(312)	1.624	1.623	-0.029

(*) no está definida en la hoja de datos.

b) Propiedades ópticas de la película delgada Cu_3SbS_4

En la Fig. III.16. a, muestra la transmitancia óptica (T) y la reflectancia especular (R) de una película delgada de Cu_3SbS_4 de 350 nm de espesor. El análisis de la brecha de energía a través de la evaluación de los valores de α se hizo de acuerdo a la metodología explicada en el apéndice A. En la Fig. III.16.c se observa que la gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ contra $(h\nu)$ tiene una porción de línea recta que da una intersección de ≈ 0.9 eV en el eje $h\nu$. Este valor de E_g , sugiere una brecha directa y el inicio de la absorción óptica cerca de 1390 nm, indicada en la curva de T_{corr} de la Fig. III.16 a.

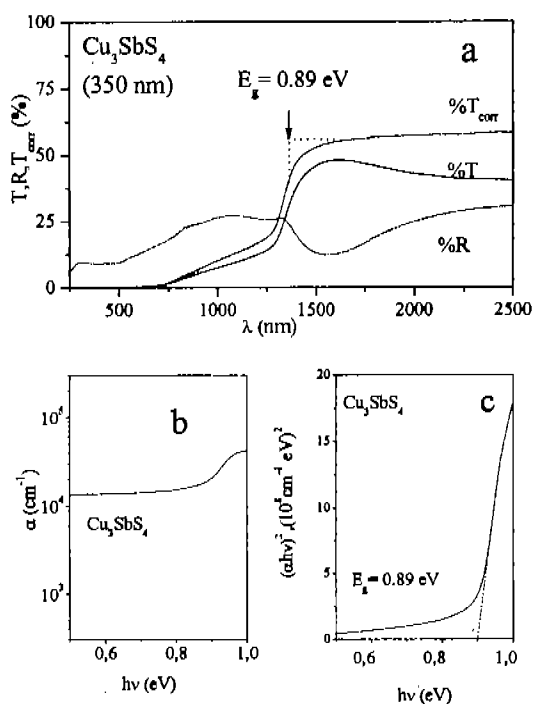


Fig. III.16 a) Curvas de la transmitancia óptica (T), la reflectancia especular (R) y T_{corr} , de una película delgada de Cu_3SbS_4 de 350 nm de espesor, (b) diagrama de α contra $h\nu$ y (c) $(\alpha h\nu)^2$ contra $h\nu$.

c) Propiedades eléctricas de la película delgada Cu_3SbS_4

En la Fig. III.17 se muestra que el compuesto Cu_3SbS_4 tiene poca fotosensibilidad a temperatura ambiente. La conductividad eléctrica de la película es de $\approx 8 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. La prueba de punta caliente demostró que la conductividad es tipo-p. Para los datos de la Fig. III.17, la muestra fue mantenida en oscuridad por 24 h antes de comenzar la medición bajo oscuridad, la cual duró 20 s. Después, la muestra fue iluminada por 20 s, observándose un aumento en la corriente poco significativa. La prueba se realizó bajo la iluminación de una lámpara de tungsteno-halógeno de 250 W m^{-2} de intensidad sobre la muestra.

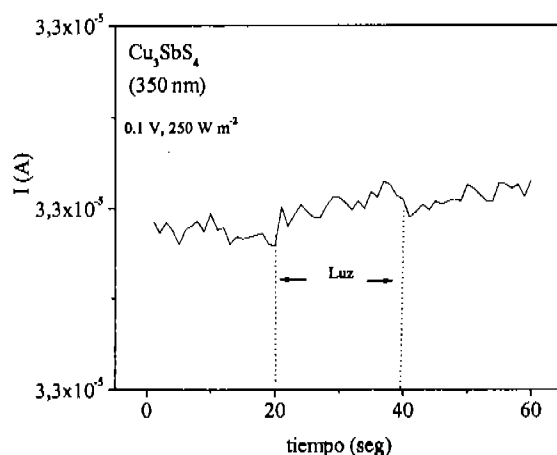


Fig. III. 17 Fotorrespuesta de la película delgada de Cu_3SbS_4 (350 nm) homeada 2 h a 340°C .

d) Morfología del Cu_3SbS_4

La Fig. III.18 muestra la microfografía (SEM) a 18,000X de la superficie de la película delgada de Cu_3SbS_4 de (350 nm) formada a 400°C durante 2 h en una atmósfera de S-nitrógeno proveída de 500 mg de S y 50 mg de polvos de CuS. Se observa que la superficie, como en el caso del CuSbS_2 contiene estructuras con tamaños $>$ de $1 \mu\text{m}$. La composición de estas estructuras no fue analizada.

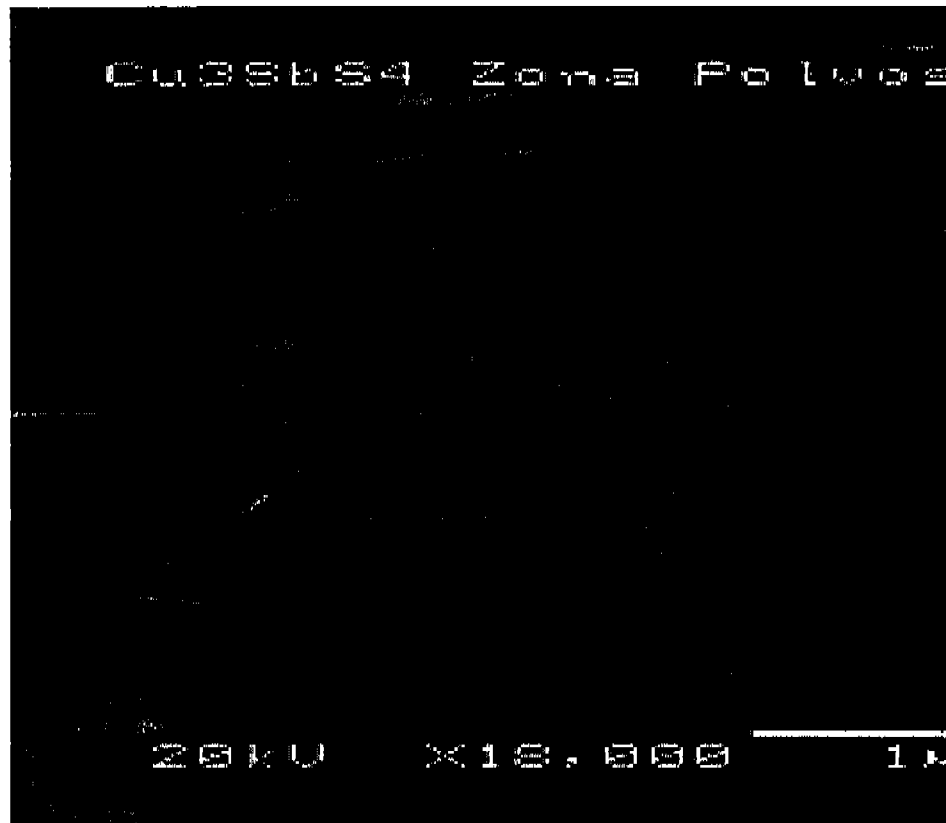


Fig. III. 18 Microfotografía por SEM de la película delgada de Cu_3SbS_4 (350 nm) formada a 340°C , a 18,000X aumentos.

e) Composición del Cu_3SbS_4 por espectrometría de energía dispersa (EDS)

En la Fig. III.19 se muestra el espectro EDS de la muestra de Cu_3SbS_4 . Se registraron picos de los elementos de Si, Sb, Cu, S, O. Los picos de los elementos del sustrato de vidrio, no fueron considerados para la evaluación de la comparación elemental de la película. La relación del porcentaje atómico de los elementos Sb, S, Cu son resumidos en la Tabla III.8. Se observa que como en el caso de análisis de la película delgada de CuSbS_2 , además de la composición estequiometrica 3:1:4 perteneciente a la película delgada de Cu_3SbS_4 , existe un exceso de Cu y de S. Es posible que la estructura discontinua sobre la superficie este asociado a fases Cu_{2-x}S , etc, mismos que no se aprecian en el difractograma de XRD.

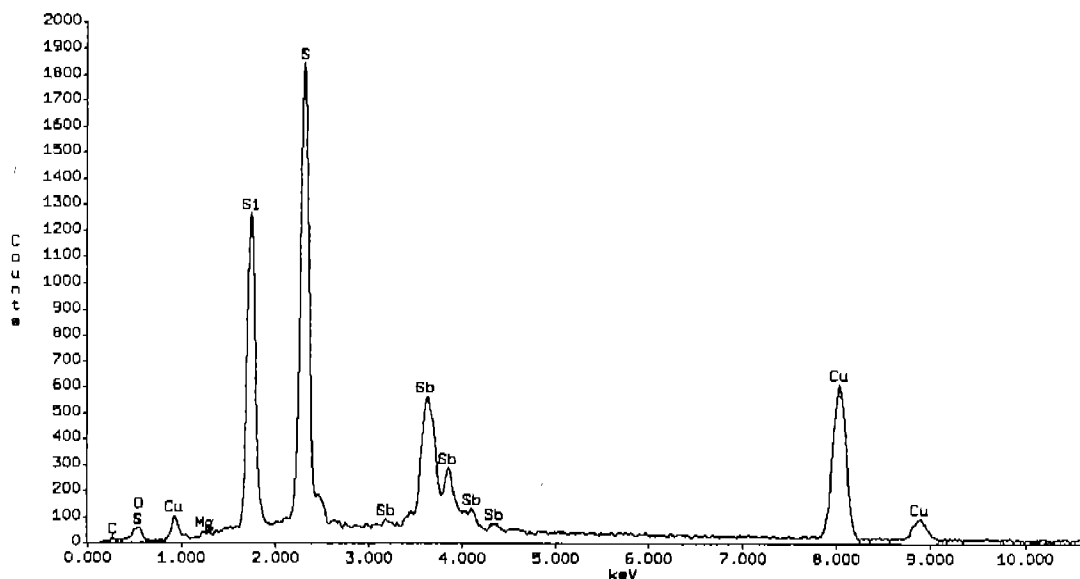


Fig. III.11 EDS de la película delgada de Cu_3SbS_4 (350 nm) formada a 340°C .

Tabla III.8 Análisis de EDS para determinar el % atómico de los elementos Sb, Cu, S de la película delgada de Cu_3SbS_4 (350 nm).

Elemento	% atómico	Relación estequiométrica
Sb	10.45	1
S	43.91	4.2
Cu	45.63	4.4

Resumiendo, en los resultados se encontraron que una película delgada de Cu_3SbS_4 se formó mediante el horneado de una película delgada de Sb (40 nm) evaporada sobre una película delgada de CuS (300 nm). La formación de Cu_3SbS_4 resultó del horneado de la capa de CuS-Sb en una atmósfera de S-nitrógeno a 340°C durante 2 h, a una presión de 300 mTorr. Los patrones de XRD corresponden en intensidad y posiciones al mineral famatinita (Cu_3SbS_4) con un tamaño de grano cristalino de aproximadamente 30 nm. Este material posee una estructura tetragonal ($a = b = 0.5385$ y $c = 1.0748$ nm). El coeficiente óptico de absorción es de 10^5 cm^{-1} en la región del visible y tiene una brecha óptica de energía (directa) de 0.9 eV. Estas películas delgadas poseen una conductividad tipo-p de $\approx 8 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

III.4 Conclusiones del capítulo III

En el presente se capítulo se muestra la formación de la película delgada de Sb_2S_3 al hornear una película delgada de Sb a 340 y 380°C, con la estructura cristalina correspondiente a la estibinita.

Se obtuvieron películas delgadas semiconductoras de CuSbS_2 y Cu_3SbS_4 mediante el horneado de la multicapa de CuS-Sb, la primera por depósito químico y la última por evaporación. La formación se realiza mediante el horneado de la multicapa en una atmósfera de azufre proporcionada por polvos de CuS o S-elemental, a 300 - 400°C durante 2 h, a una presión de 300 mTorr.

Se forma el compuesto de CuSbS_2 ortorrómbico con constantes de red: $a = 1.4501$ nm, $b = 0.6019$ nm y $c = 0.3796$ nm; de acuerdo a los patrones de XRD, corresponden en intensidad y posiciones al mineral chalcostibita con un tamaño de grano cristalino de aproximadamente 40 nm. La película presenta un coeficiente de absorción óptica $> 10^5 \text{ cm}^{-1}$ en la región del visible con una brecha óptica de energía directa (prohibida) de 1.24 ± 0.04 eV. Las películas delgadas de CuSbS_2 poseen una conductividad tipo-p de $\approx 0.1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Con base en las propiedades antes descritas, la película delgada de CuSbS_2 tiene perspectivas de aplicación como absorbedor en un dispositivo fotovoltaico.

El compuesto Cu_3SbS_4 , formado de acuerdo a el análisis de XRD, posee una estructura tetragonal ($a = b = 0.5385$ y $c = 1.0748$ nm); una brecha directa de 0.9 eV y un coeficiente de absorción del orden de 10^5 cm^{-1} en la región visible. La conductividad eléctrica tipo-p de $8 (\Omega \text{ cm})^{-1}$.

Referencias del capítulo III

- [1] Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, Card **42-1393**.
- [2] Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, Card **26-1116**.
- [3] Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, Card **44-1417**.
- [4] Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, Card **31-0450**.
- [5] Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, Card **35-0581**.
- [6] Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, Card **42-0561**.
- [7] M. T. S. Nair, L. Guerrero and P. K. Nair. *Semicond. Sci. Technol.* **13** (1998) 1164.
- [8] O. Savadogo and K. C. Mandal, *J. Electrochem. Soc.* **14** (1994) 2871.
- [9] O. Savadogo and K. C. Mandal, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **27** (1994) 1070.
- [10] L. P. Deshmukh, S. G. Holikatti, B. P. Rane, B. M. More y P. P. Hankare, *J. Electrochem. Soc.* **7** (1994) 1779.
- [11] I. Grozdanov, *Semicond. Sci. Technol.* **9** (1994) 1234.
- [12] R. S. Mane, B. R. Sankapal, C. D. Lokhande, *Thin Solid Films*, **353** (1999) 29.
- [13] Y. Rodríguez-Lazcano, L. Guerrero, O. Gomez Daza, M. T. S Nair y P. K. Nair, *Superficies y Vacío* **9** (1999) 100.
- [14] A. M. Salem y M. Soliman Selim, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **34** (2001) 12.
- [15] R. S. Mane, C. D. Lokhande, *Materials Chemistry and Physics*, **78** (2002) 385.
- [16] R. S. Mane, C. D. Lokhande, *Materials Chemistry and Physics*, **82**(2003) 347.
- [17] R. S. Mane, C. D. Lokhande, *Surface and Coatings Technologies*, **172** (2003) 51.
- [18] Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, Card **35-0732**.
- [19] M. T. S. Nair, Y. Peña, J. Campos, V. M. García and P.K. Nair, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (6) (1998) 2113.
- [20] R. R. Seal II, R. A. Robie, P.B. Barton, B.S. Hemingway, *Economic Geology*, **87** (1992) 1911.
- [21] I. Grigas, N. N. Mozgova, A. Orlyukas, V. Samulenis, *Sov. Phys. Crystallogr.* **20** (6) (1976) 741.
- [22] G. G. Gadzhiev, Y.B. Magomedov, S.M. Ismailov, *Teplofizika Vysokikh*

- Temperatur*, **18 (1)** (1970) 213-215, Original article submitted October 1969, Reprinted Consultants Bureau, a division of Plenum Publishing Corporation, New York, (1970) 204.
- [23] A. Wachtel, A. Noreika, *J. Electronic Mater.*, Vol **9**, No.2 (1980) 281.
- [24] Y. Rodriguez-Lazcano, M.T.S. Nair, P. K. Nair, *J. Crystal Growth* **223** (2001) 399.
- [25] C. An, Q. Liu, K. Tang, Q. Yang, X. Chen, J. Liu, Y. Qian. *J. Crystal Growth* **256** (2003) 128.
- [26] D. Chen, G. Shen, K. Tang, X. Liu, Y. Qian, G. Zhou, *J. Crystal Growth* **253** (2003) 512.
- [27] H. Su, Y. Xie, S. Wan, B. Li, Y. Qian, *Solid State Ionics* **123** (1999) 319.
- [28] Rodríguez-Lazcano, M. T. S. Nair, P. K. Nair, *J. Electrochem, Soc.* (2005) p
- [29] R. A. Smith, *Semiconductors* 2nd Ed, Cambridge University Press, Cambridge (1978) 309.
- [30] G. Hodes. *Chemical Solution Deposition of Semiconductore Films*, Marcel Dekker, New York (2003) 342.
- [31] M. Pósfai y P. R. Buseck, *American Mineralogist*, **83** (1998) 373.
- [32] C. An, Y. Jin, K. Tang y Y. Quian, *J. Mater.Chem.* **13** (2003) 301.

CAPÍTULO IV

COMPUESTOS SEMICONDUCTORES FORMADOS MEDIANTE EL HORNEADO DE Sb_2S_3 - Bi_2S_3 - CuS - Bi

Introducción

En este capítulo se describen las condiciones de preparación que se utilizaron para formar las multicapas CuS - $(\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Sb}_2\text{S}_3)$ - Bi , combinando la técnica de Depósito Químico y Evaporación Térmica en Vacío. Se investigó la factibilidad de integrar las películas delgadas absorbedoras Cu_3BiS_3 y CuSbS_2 en estructuras fotovoltaicas.

IV.1 Desarrollo experimental para el depósito y proceso de horneado de las multicapas CuS - Sb_2S_3 - Bi y CuS - Bi_2S_3 - Bi

El trabajo experimental sobre el horneado de las multicapas se planteo bajo la hipótesis de que una película delgada de Bi evaporada sobre las multicapas de $\text{CuS} + \text{Sb}_2\text{S}_3$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{CuS}$, $\text{CuS} + \text{Bi}_2\text{S}_3$, $\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{CuS}$, etc., previamente preparadas por depósito químico, puede influir en la formación de compuestos (Cu_xSbS_y o Cu_xBiS_y) + Bi_2S_3 . Se considera que por esta metodología se ofrece la flexibilidad de variar el depósito de los compuestos de la multicapa de acuerdo a las necesidades de una estructura fotovoltaica.

En la Tabla IV.1 se muestran las temperaturas de horneado aplicadas dependiendo de los compuestos de las multicapas.

Tabla IV.1 Temperaturas de horneado de las multicapas

Multicapa	Temperatura de horneado
$\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{CuS}$ $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{CuS} + \text{Bi}$	300°C y 350°C
$\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{CuS}$ $\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{CuS} + \text{Bi}$	250°C y 300°C

En la Tabla IV.2 se describe la formulación de los baños químicos utilizados en la preparación de las películas delgadas que integraron las multicapas.

Tabla IV.2 Composición de los baños químicos y el depósito para la preparación de los compuestos que integraron las multicapas CuS - Bi_2S_3 / Sb_2S_3 - Bi . En todos los casos se utilizaron sustratos de vidrio pretratados con una película delgada de ZnS (≈ 20 nm)

Composición del baño químico	Depósitos químicos
CuS [1] 10 ml de solución de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de 0.5 M 8 ml de solución 50% de (TEA) 8 ml de solución 15 M de NH_4OH , 10 ml de solución 1 M de NaOH , 6 ml 1 M de tiourea (TU), para un volumen total de 100 ml.	Se obtuvieron películas delgadas con espesores de 150 nm en un baño de CuS , que se depositó durante 3 h a 30°C .
Sb_2S_3 [2] 650 mg de SbCl_3 2.5ml de acetona 25 ml de solución 1 M de $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_3$ y se completa el volumen del baño a 100 ml.	Se obtuvieron películas delgadas de Sb_2S_3 de 250 nm, durante 4 h a 10°C .
Bi_2S_3 [3] 10 ml de solución 0.5 M de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 8 ml de solución al 50% de TEA 68 ml de agua 4 ml de solución 1M, para un volumen total de 100 ml.	Se obtuvieron películas delgadas de Bi_2S_3 de 250 nm, durante 7 h a 20°C .

Después de obtener las películas delgadas por depósito químico, les evaporaron 10 mg de Bi para poner una película delgada de un espesor ~ 20 nm. Para el tratamiento térmico las muestras fueron selladas con cinta adhesiva de *kapton polimida* antes de colocarse en el horno. El intervalo de temperaturas de trabajo se aplicó de acuerdo a la Tabla IV.1.

Las características ópticas y estructurales de las películas fueron analizadas utilizando los métodos descritos en los capítulos anteriores.

IV.2. Resultados y discusión

IV.2.1 Análisis estructural mediante XRD de las películas multicapa Sb_2S_3 - CuS y Sb_2S_3 - CuS - Bi

En la Fig. IV.1 se muestran los patrones de XRD de la multicapa $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{CuS}$ horneadas a 300°C y 350°C . En la Fig. IV.1.a) se muestra la multicapa horneada a 300°C donde se observan los picos que corresponden a los planos (112), (220) (209), (312) (116) del compuesto Cu_3SbS_4 y la posible combinación de los picos (111), (020) y (412) de la fase de

$CuSbS_2$ sin los picos característicos del Sb_2S_3 o CuS no reaccionados. Al hornear estas muestras a $350^\circ C$ (Fig. IV.1.b), se observa en el difractograma además de los picos de Cu_3SbS_4 y de $CuSbS_2$ un pico en el plano (103) de $Cu_{1,96}S$.

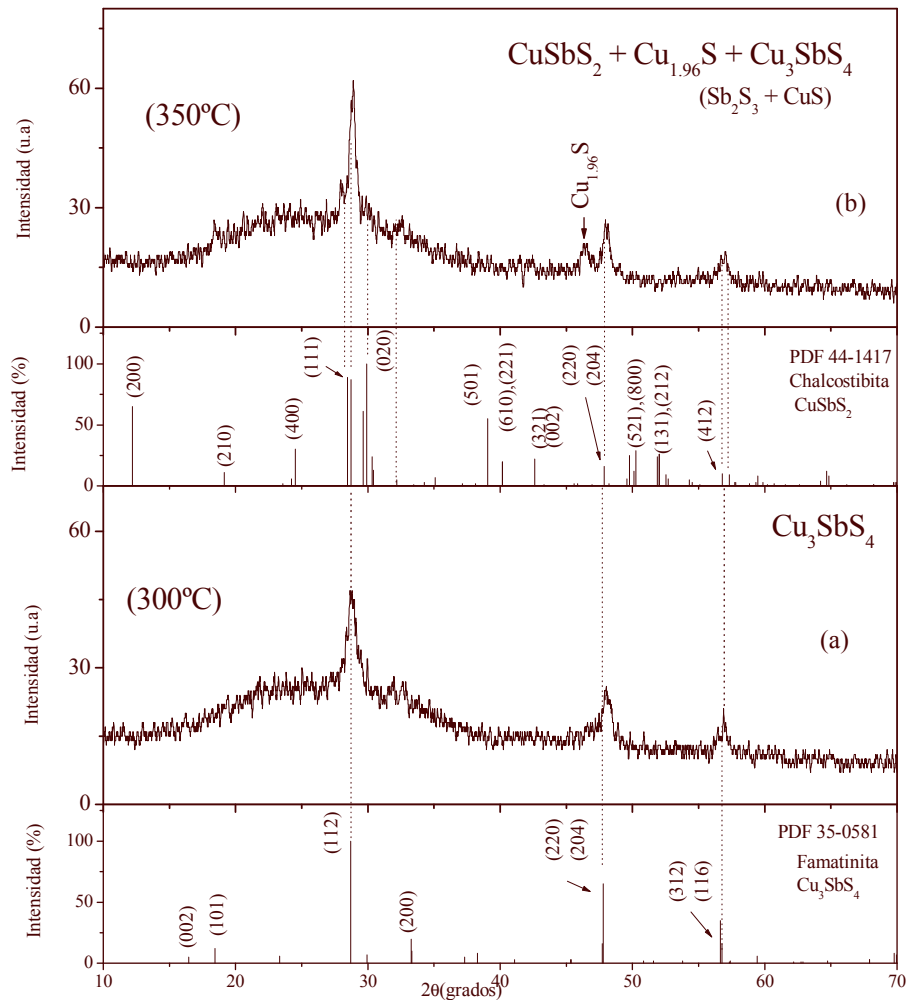


Fig. IV. 1. a) Patrones de XRD de la multicapa $Sb_2S_3 + CuS$ horneada a 300 y $350^\circ C$

En la Fig. IV.2 se muestra el patrón de XRD de la multicapa en condiciones de depósito invertidas respecto a la analizada en la Fig. IV.1, por que el orden de depósito fue $CuS + Sb_2S_3$, la cual fue horneada a $300^\circ C$. En el difractograma se observa que además de las posibles fases Cu_3SbS_4 y $CuSbS_2$, está presente la fase del Sb_2S_3 , lo cual significa que es

probable que la película delgada de Sb_2S_3 se disuelva al entrar en contacto con el baño para depositar la película delgada de CuS . Esta situación se modifica al invertir el orden del baño pues existe la fase de Sb_2S_3 .

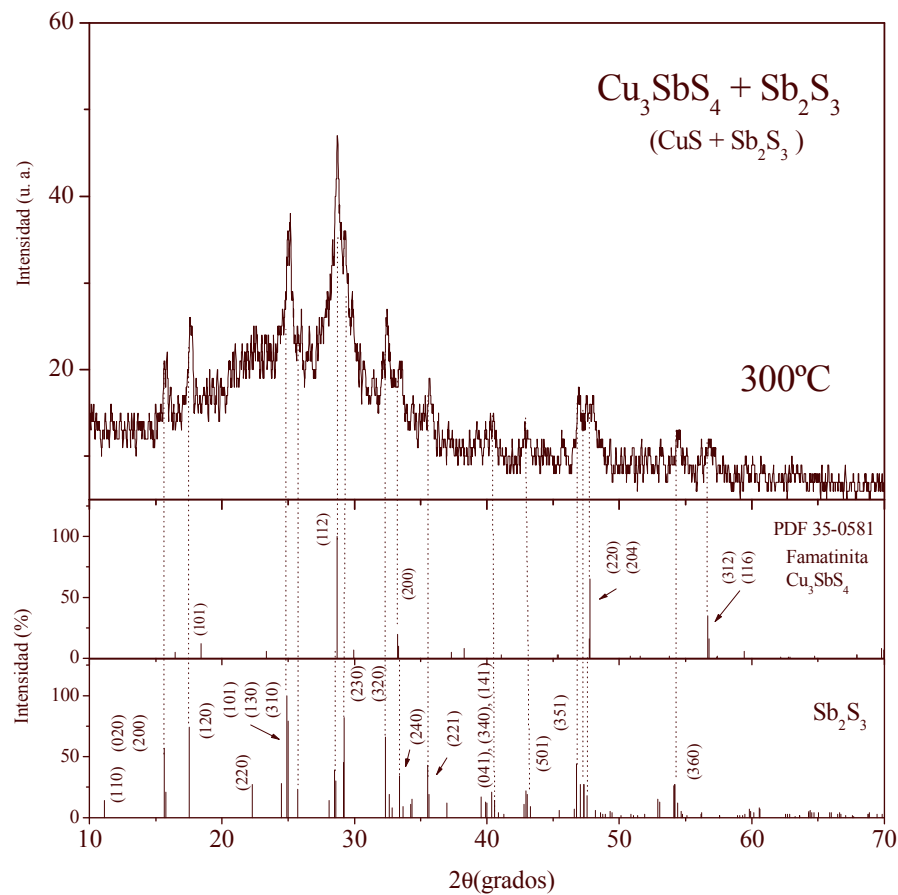


Fig. IV. 2. a) Patrones de XRD de la multicapa $CuS + Sb_2S_3$ horneada a $300^\circ C$

En la Fig. IV.3 se muestra el patrón de XRD de la multicapa $Sb_2S_3 + CuS + Bi$ horneadas a $300^\circ C$ y $350^\circ C$ donde se pretende observar las modificaciones que tiene la multicapa al evaporar una película delgada de Bi . En la Fig. IV.3 (a) se observa la formación simultánea del Cu_3BiS_3 y del Cu_3SbS_4 . Al hornear esta película a $350^\circ C$, la cuál se muestra en

la Fig. IV.3 (b), se observa, además de las fases del Cu_3BiS_3 y Cu_3SbS_4 los picos pertenecientes a los planos (400) y (020) correspondientes a la fase $CuSbS_2$.

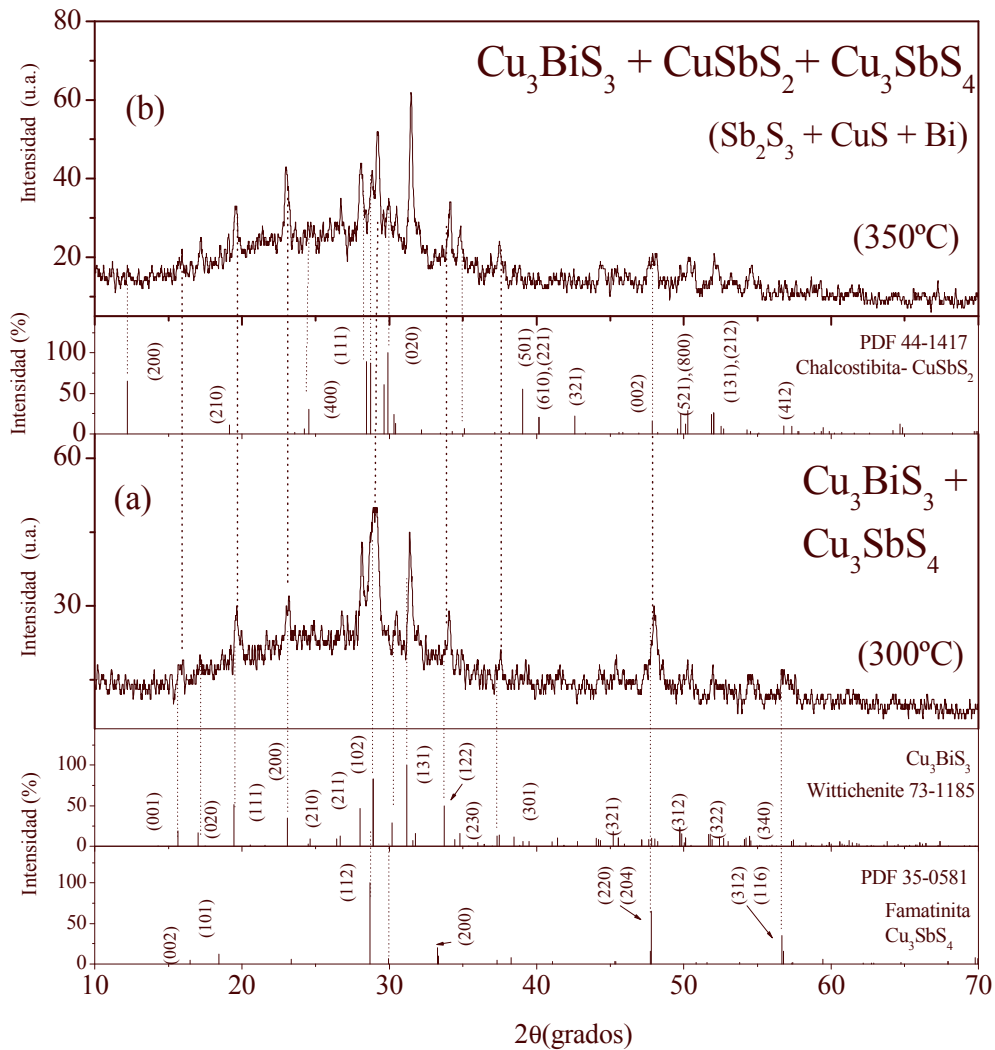


Fig. IV. 3 Patrón de XRD de la multicapa $Sb_2S_3 + CuS + Bi$ horneada: a) 300°C y b) 350°C

En la Fig IV.4 se muestran los patrones de XRD donde se analiza la película de $Sb_2S_3 + CuS + Bi$ horneada a 300 y 350°C. En éstos se puede observar que aunque se forman en las mismas temperaturas $Cu_3SbS_4 + Cu_3BiS_3$ (300°C), y $Cu_3SbS_4 + Cu_3BiS_3 + CuSbS_2$ (350°C), siempre predominan los picos (111), (200), (131), (220) pertenecientes al compuesto Cu_3BiS_3 .

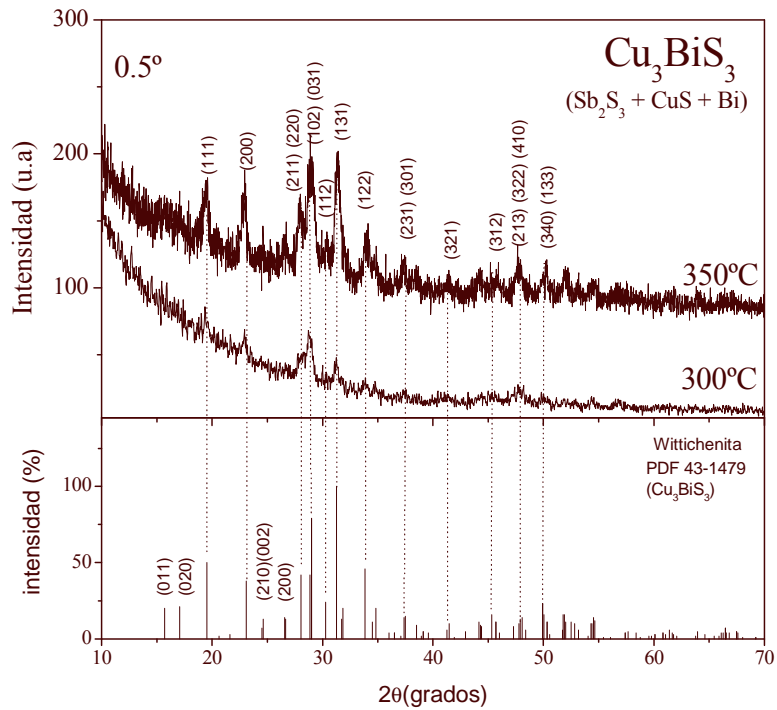


Fig. IV.4 Patrón de XRD en ángulo rasante (0.5°) de la multicapa $Sb_2S_3 + CuS + Bi$ horneada a $300^\circ C$ y $350^\circ C$

Con base en lo antes mencionado, se puede proponer que van a existir dos caminos de formación de las multicapas de $Sb_2S_3 + CuS$ a las mismas temperaturas de horneado, dependiendo si se tiene o no, la película delgada de Bi evaporada. En la Fig. IV.5 se muestra el esquema de formación propuesto para estas multicapas.

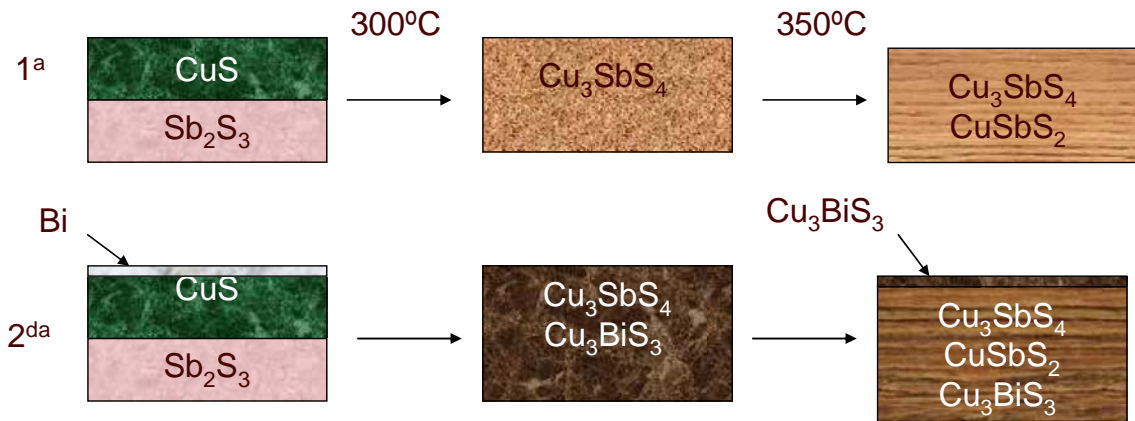


Fig. IV.5 Esquemas de reacción para la multicapa: 1^a $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{CuS}$ y 2^{da} $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{CuS} + \text{Bi}$ horneadas a 300°C y 350°C

IV.2.2 Análisis estructural por XRD de las películas multicapa Bi_2S_3 - CuS y Bi_2S_3 - CuS - Bi

En la Fig. IV.6 se muestran los patrones de XRD correspondientes a la multicapa $\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{CuS}$ horneada a 250 y 300°C. En estos patrones se observa que la fase de Cu_3BiS_3 comienza a formarse desde los 250°C.

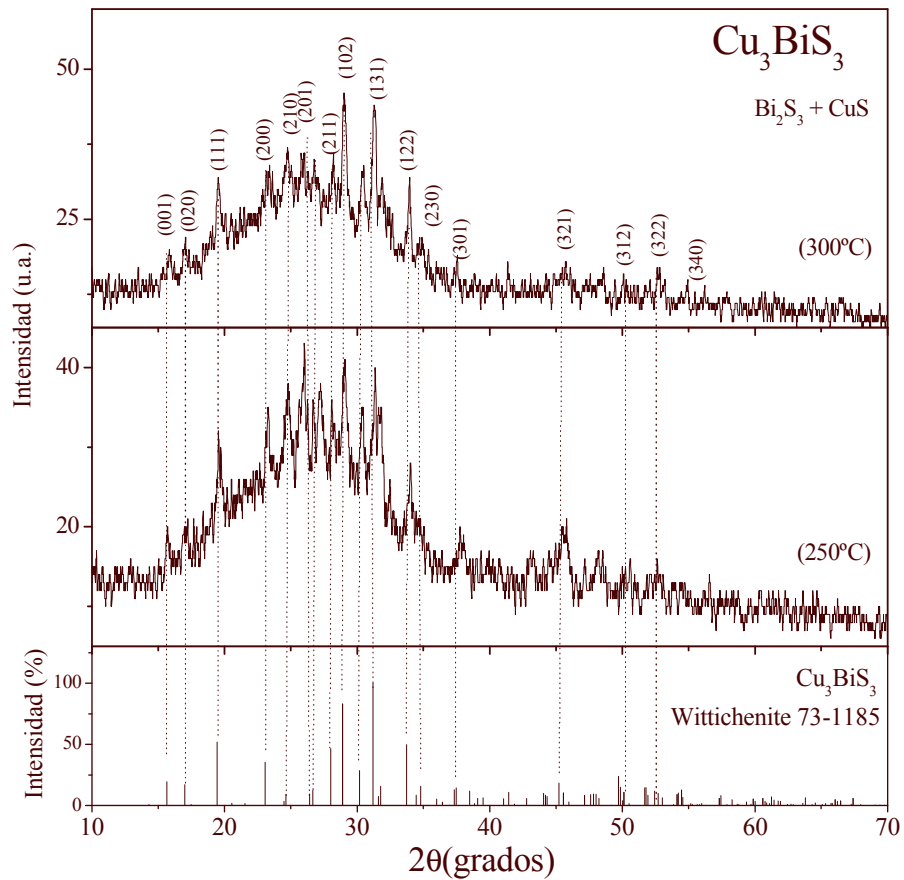


Fig. IV. 6 Patrón de XRD de la multicapa $Bi_2S_3 + CuS$ horneada: a) 250°C y b) 300°C

En la Fig. IV.7 se muestran los patrones de XRD de las multicapas: $Bi_2S_3 + CuS + Bi$ y $CuS + Bi_2S_3 + Bi$ horneadas a 250°C. La Fig. IV. 7 (a) muestra que cuando el CuS está cerca del Bi , se forma preferencialmente el Cu_3BiS_3 , pero cuando el Bi_2S_3 está cerca del Bi , observa un pico dominante (101) perteneciente a la fase del Bi_2S_3 (Fig. IV.7 (b), además del Cu_3BiS_3).

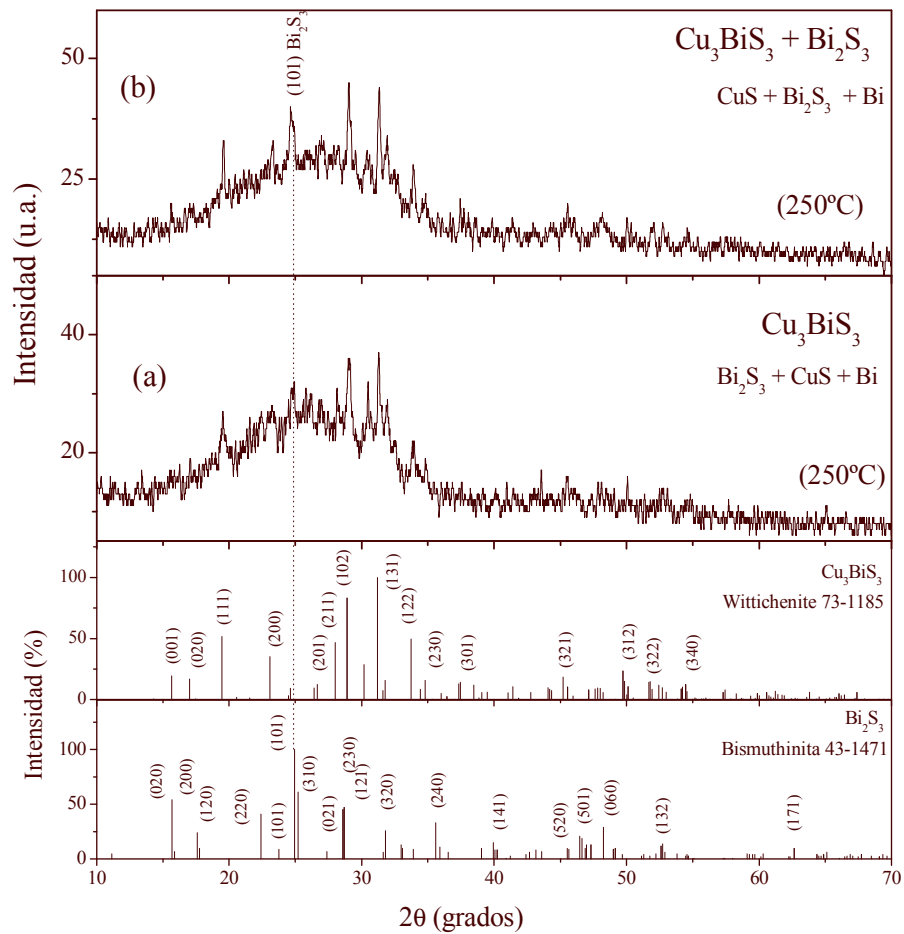


Fig. IV. 7 Patrón de XRD de las multicapas a) $Bi_2S_3 + CuS + Bi$ y b) $CuS + Bi_2S_3 + Bi$ horneadas $250^\circ C$

Con base en lo antes observado por XRD se puede proponer que el mejor arreglo de multicapa que involucre las películas delgadas de CuS - Bi_2S_3 - Bi y Bi_2S_3 - CuS - Bi , es la multicapa de CuS - Bi_2S_3 - Bi , debido que la película delgada de Bi_2S_3 obtenida a $250^\circ C$ puede idealmente comportarse como una unión p-n. En las siguientes secciones se discuten las propiedades ópticas de algunas multicapas de interés del presente trabajo.

IV.2.3 Propiedades ópticas de la multicapa $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{CuS} + \text{Bi}$

En la Fig. IV.8 a) se muestra las curvas de transmitancia (T), reflectancia especular (R) y transmitancia corregida (T_{corr}), correspondientes a los compuestos Cu_3BiS_3 y Cu_3SbS_4 , los cuales fueron formados mediante un proceso de horneado a 300°C de la multicapa $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{CuS} + \text{Bi}$. De acuerdo a las curvas mostradas en la Fig. IV.8 (a), la multicapa horneada a 300°C presenta dos absorciones importantes. La primera se observa a una longitud de onda de 1300 nm , de $\approx 0.93\text{ eV}$ asociada a la absorción óptica del Cu_3SbS_4 analizado previamente en el Capítulo III.3. La segunda absorción es a $827\text{ nm} \approx 1.5\text{ eV}$, la cual es relativamente cercana a la que posee el Cu_3BiS_3 (1.2 eV) [1].

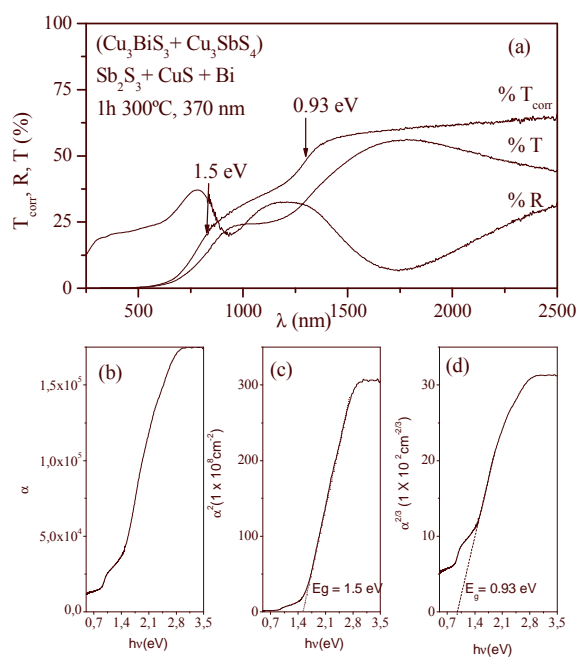


Fig. IV. 8 Propiedades ópticas de la multicapa $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{CuS} + \text{Bi}$ horneada: a) 300°C

En la Fig IV.9 se muestra el comportamiento óptico de esta multicapa $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{CuS} + \text{Bi}$ horneada a 350°C . De acuerdo con los patrones de XRD, a esta temperatura se obtiene la formación de los compuestos $\text{Cu}_3\text{BiS}_3 + \text{Cu}_3\text{SbS}_4$ y CuSbS_2 . La primera absorción que se presenta en la Fig. IV.9 (a) a una longitud de onda de 1086 nm con un valor de brecha directa

(prohibida) de ~ 1.13 eV, que es un valor intermedio de los valores de los compuestos que integran la multicapa, debido a que sus brechas de energía discutidos en los capítulos II, III son: para el $CuSbS_2$ de ≈ 1.2 eV y para el Cu_3BiS_3 de ~ 1.1 eV.

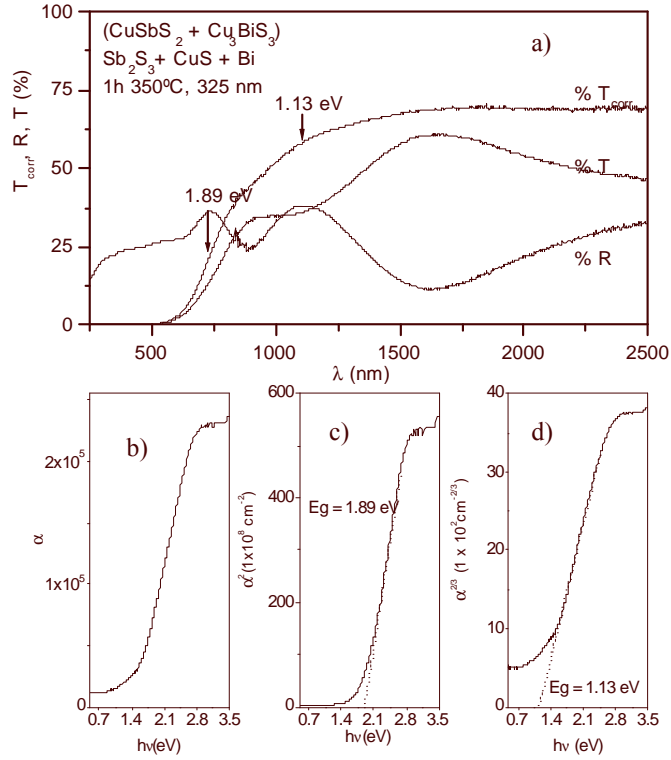


Fig. IV. 9 Propiedades ópticas de la multicapa $Sb_2S_3 + CuS + Bi$ horneada a $350^\circ C$.

IV.2. 4 Propiedades ópticas de la multicapa $CuS + Bi_2S_3 + Bi$

En análisis óptico para el materiales formado a partir del horneado de la multicapa $CuS + Bi_2S_3 + Bi$ se utilizaron dos criterios de análisis: el de la primera reflexión, que involucra la reflexión existente entre el aire y la película ajustada por T_{corr} , explicado en la sección II.11 y el de múltiples reflexiones donde se obtiene directamente el valor de (α) considerando las reflexiones múltiples: aire-película y película-sustrato, [4], de acuerdo a la ecuación

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{(1-R)^2}{2T} + \left[\frac{(1-R)^2}{2T} + R^2 \right]^{1/2} \right), \quad (IV.1)$$

En las Fig. IV.10 y IV.11 se muestra la multicapa $\text{CuS} + \text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{Bi}$ horneada a 300°C . Con base en los resultados de XRD Fig. IV.7 (b), en esta película se tiene la formación simultánea de los compuestos de Cu_3BiS_3 y Bi_2S_3 . En las figuras IV.10 y IV.11 a) presentan las curvas de transmitancia (T), reflectancia especular (R) y transmitancia corregida (T_{corr}). Para realizar el cálculo del coeficiente de absorción (α), indicado en las figuras IV.10 y IV.11 b), donde se aprecia que la multicapa tiene una absorción óptica importante, en la longitud de onda de 1476 nm.

En las figuras IV.10 y IV.11 c) se indican la intersecciones del ajuste lineal de $(\alpha h\nu)^{2/3}$ contra $(h\nu)$, y se observa que se tiene una brecha inicial con valores $\approx 0.84\text{-}0.87\text{ eV}$. Para el criterio de la primera y segunda reflexión respectivamente. El anterior análisis es la evidencia de que no existe una diferencia contrastante, por lo cual, se concluye que la primera reflexión es la predominante en esta multicapa.

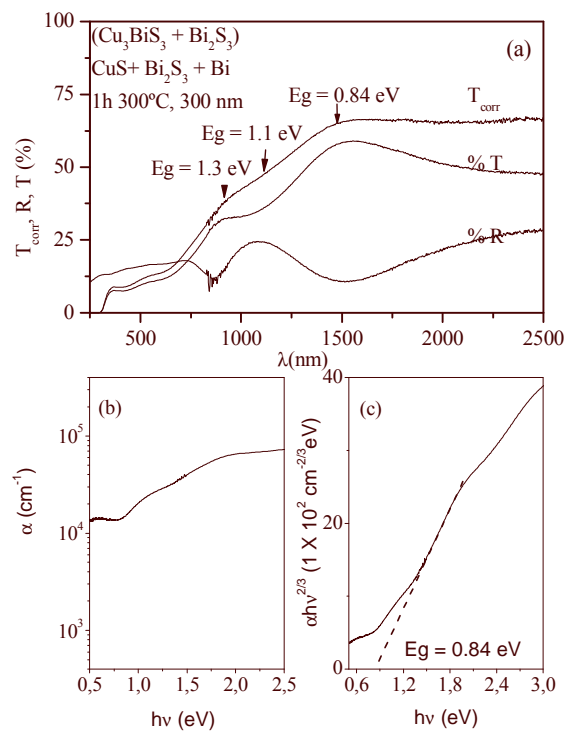


Fig. IV. 10 Propiedades ópticas calculadas considerando la primera reflexión de la multicapa $\text{CuS} + \text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{Bi}$ horneada a 300°C

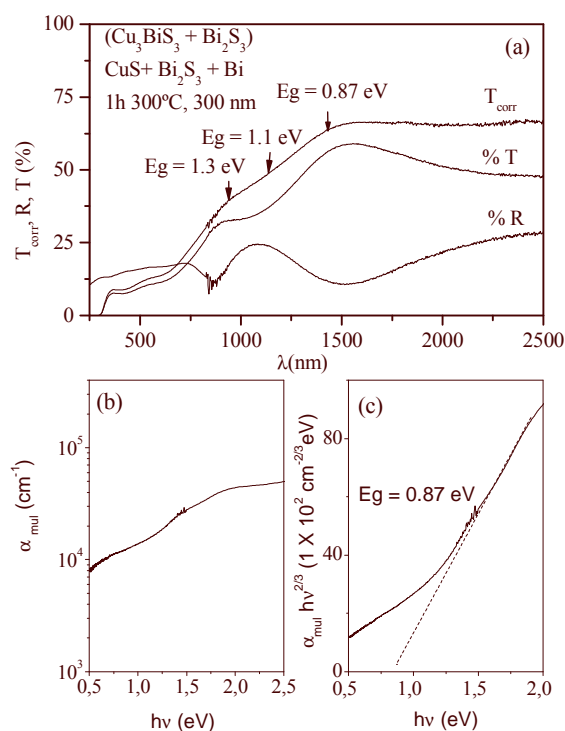


Fig. IV. 11 Propiedades ópticas calculadas por reflexión múltiple de la multicapa $\text{CuS} + \text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{Bi}$ horneada a 300°C

En la siguiente sección se realizan los experimentos que ayudan a demostrar la factibilidad de comprobar la estabilidad en el depósito secuencial de los compuestos Cu_3BiS_3 y CuSbS_2 mediante la elaboración multicapas aplicadas en estructuras fotovoltaicas.

IV.3 Propuesta de aplicación de los compuestos Cu_3BiS_3 y CuSbS_2 en estructuras de celdas solares

IV.3.1 Preparación de las multicapas aplicadas en estructuras fotovoltaicas

En la Tabla IV. 3 se presentan los resultados y condiciones de preparación de las multicapas que fueron sometidas a la caracterización eléctrica de la curva característica I-V, con el fin de determinar sus perspectivas de aplicación en estructuras fotovoltaicas. Las multicapas fueron depositadas en tres diferentes sustratos: Mo, SnO_2 y ITO en los cuales se les depositó en forma secuencial las multicapas antes analizadas, utilizando como absorbedor en las estructuras la película delgada de los compuestos de Cu_3BiS_3 y CuSbS_2 .

Tabla IV.3 Condiciones de preparación y resultados de las multicapas aplicadas en estructuras fotovoltaicas, elaboradas mediante la combinación del Deposito Químico y Evaporación Térmica en Vacío.

Preparación de la estructura	Inspección visual	Observaciones
Mo-ZnS+(3 h +5 h) Bi_2S_3 +6 h CuS (Tiosulfato y DMTU) 1 h 300°C, bajo una atmósfera de nitrógeno a 300 mTorr	Degradación de la multicapa	Antes de hornear presenta buena apariencia Después de hornear a 300°C se desprendió.
Mo-ZnS+(3 h+5 h) Bi_2S_3 + 6 h CuS (TEA, NaOH, y Amoniaco, TU)	Degradación de la multicapa	Antes de hornear se presenta corrosión en el sustrato de Mo.
ITO-(3 h+5 h) Bi_2S_3 + 6 h CuS (Tiosulfato y DMTU) 1h 300°C, bajo una atmósfera de nitrógeno a 300 mTorr	Desprendimiento de la película	Antes de hornear presenta buena apariencia Después de hornear a 300°C parcialmente se desprendió.
SnO_2 -(10 mg) In:CdS(30min a 250°C)+ Sb_2S_3 (1 h 300 nitrógeno)+ Bi_2S_3 + CuS: Cu_xSe 30 min 250°C, bajo una atmósfera de nitrógeno a 300 mTorr	Se usa como el absorbedor el Cu_3BiS_3 $V_{ca}= 126$ mV $J_{cc}= 0.01$ mAcm ⁻²	El voltaje varia entre 100 mV-300 mV, en las áreas que se depositó el Cu_xSe se observa corto circuito.
Mo-ZnS+ 6 h CuS (Tiosulfato y DMTU) + (30 mg) Bi+1 h Bi_2S_3 + (3h Sb_2S_3)+ CdS:In	Degradación de la película	Al depositar el CdS la película se degrado por las orillas originando un corto circuito en la multicapa.
Mo-ZnS+ 6 h CuS(TEA, NaOH, y Amoniaco, TU) h 30 min a 350°C+ 6 h CuS (Tiosulfato y DMTU) + (30 mg) Bi+1 h Bi_2S_3 +(3 h Sb_2S_3)+ CdS:In	Degradación de la película	Al depositar la película de CdS, la multicapa se degrado.
SnO_2 -(2mg) In+ 2 h CdS (30min a 250°C)+ Sb_2S_3 (1 h 300 nitrógeno)+ Bi_2S_3 + CuS + Cu_xSe 30 min a 250°C, bajo una atmósfera de nitrógeno a 300 mTorr	Se teniendo como absorbedor el Cu_3BiS_3 $V_{ca}= 290$ mV $J_{cc}= 0.1$ mA cm ⁻²	El voltaje varia entre 100 mV-300 mV, en las áreas donde se deposito el Cu_xSe se observa corto circuito en la multicapa.
Mo- ZnS+ 6 h CuS(2D y 3D (Tiosulfato y DMTU)+ (30 mg,40 mg, 60 mg) Bi horneados en una atmósfera de S+CuS	Multicapas en corto circuito	No se observa efecto fotovoltaico en ninguna de las opciones.

Con base en los resultados de la Tabla IV.3, se tiene la evidencia de la importancia de cuidar la reactividad del sustrato con la solución de los baños para formar la multicapa total, debido a que las multicapas que se depositaron en sustratos de Mo eran estables hasta que se depositó el CdS. Las películas reaccionaron con el amoniaco contenido en el baño de CdS, disolviendo y degradando a la multicapa.

La Fig. IV.11 muestra el proceso de preparación de la estructura en donde se observó un efecto fotovoltaico, utilizando como absorbedor el compuesto Cu_3BiS_3 .

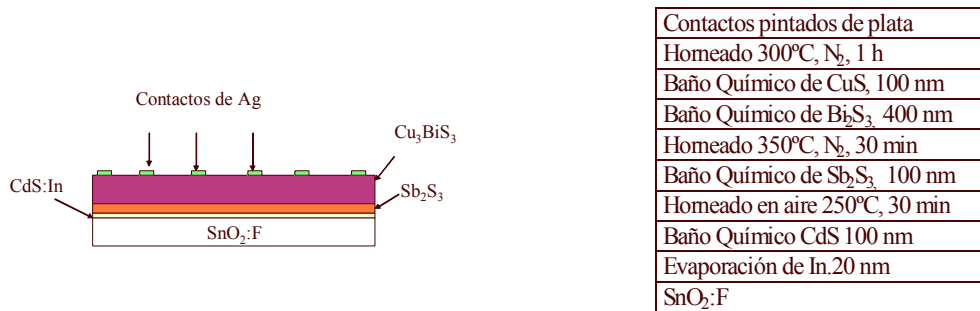


Fig. IV.12 Proceso de preparación de la multicapa por depósito químico utilizando el Cu_3BiS_3 como absorbedor.

IV.3.2 Curva característica I-V de la estructura $SnO_2/CdS:In/Sb_2S_3/Cu_3BiS_3/Ag$

En las figuras IV.13-16 se muestran las características I-V de las películas multicapa, en forma secuencial; para estimar el comportamiento eléctrico durante el proceso de elaboración de las multicapas preparadas por baño químico sobre sustratos de $SnO_2:F$.

En la Fig. IV.13 se muestra la curva I-V del compuesto $CdS:In$, medida en la configuración $Ag-SnO_2:F-CdS:In-Ag$ (pintura de plata) donde se observa que tiene un comportamiento ohmico en el intervalo de voltajes de -0.4 a 0.4 V. Cabe mencionar que esta película se está considerando como la ventana de la estructura fotovoltaica.

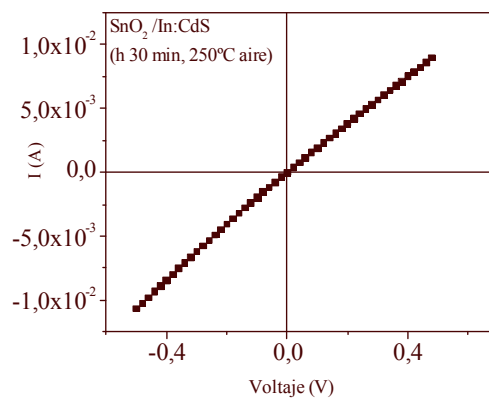


Fig. IV.13. Característica I-V de la estructura $Ag-SnO_2:F-CdS:In-Ag$ (pintura).

En la Fig. IV.14 se muestra la curva característica I-V de la multicapa secuencial de $CdS:In/Sb_2S_3$, en donde se observa que al depositar la película delgada de Sb_2S_3 y hornearla a

300°C, se inicia con la estratificación de la multicapa dado que el Sb_2S_3 no reacciona con el CdS a 300°C. Debido a la conductividad tipo-p del Sb_2S_3 se tiene una rectificación.

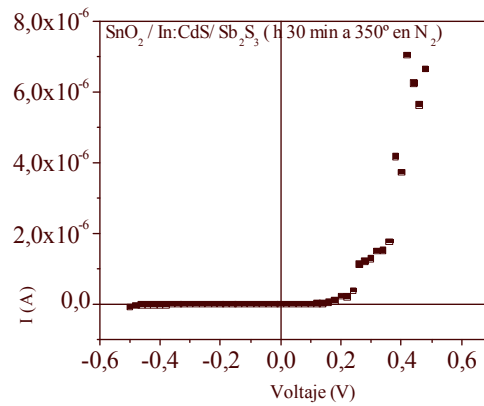


Fig. IV.14. Característica I-V de la estructura SnO_2 :F-CdS:In- Sb_2S_3 -Ag (pintura), considerando un electrodo de Ag de $\sim 1 \text{ mm}^2$

En la Fig IV.15 se muestra la característica I-V de la multicapa SnO_2 :F/ CdS:In / Sb_2S_3 / Bi_2S_3 , donde se observa que al depositar una película delgada de Bi_2S_3 se disminuye la corriente por tres ordenes y el aumento de la corriente en la polarización negativa va a Bi_2S_3 . Esto es debido a la conductividad tipo-n de Bi_2S_3 , formando la unión: n-CdS:In /p- Sb_2S_3 /n- Bi_2S_3 .

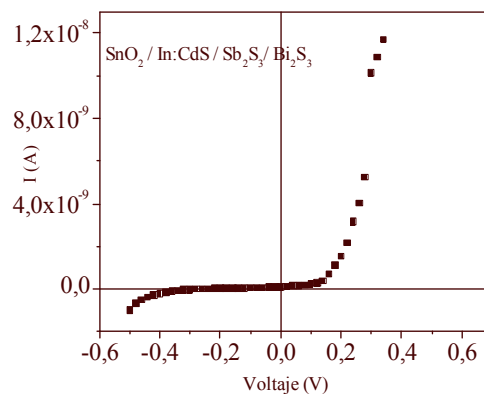


Fig. IV.15. Característica I-V de la estructura SnO_2 :F-CdS:In- Sb_2S_3 - Bi_2S_3 - Ag (pintura).

En la Fig. IV.16 se muestra la característica I-V de las multicapas $\text{CdS:In/Sb}_2\text{S}_3/\text{Cu}_3\text{BiS}_3$, donde se observa que al depositar una película delgada de CuS al final y hornearse a 300°C , se forma el compuesto de Cu_3BiS_3 el cual es parte del absorbedor de conductividad tipo-p y se acopla para tener la estructura completa tipo n-p. Esta estructura presentó un $V_{ca} = 126 \text{ mV}$ y una $J_{cc} = 0.01 \text{ mA cm}^{-2}$. Cabe mencionar que cuando se varió la cantidad de In evaporado de 10 mg a 2 mg la estructura presento mejor característica fotovoltaica: V_{ca} de hasta 290 mV y J_{cc} de 0.1 mA/cm^2 , mostrada en la Fig. IV.17.

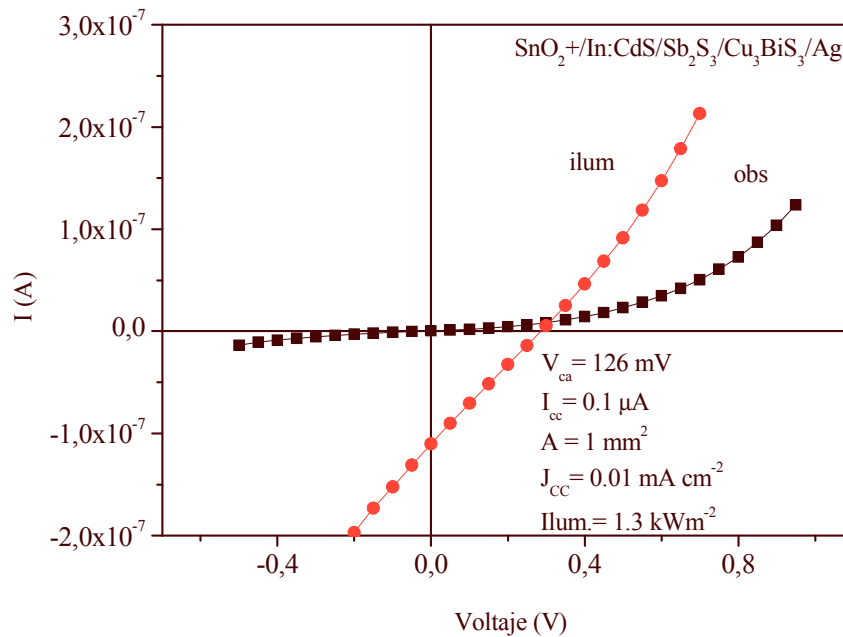


Fig. IV.16. Característica I-V de la estructura $\text{SnO}_2\text{:F-CdS:In (10 mg)- Sb}_2\text{S}_3\text{- Cu}_3\text{BiS}_3\text{- Ag (pintura)}$

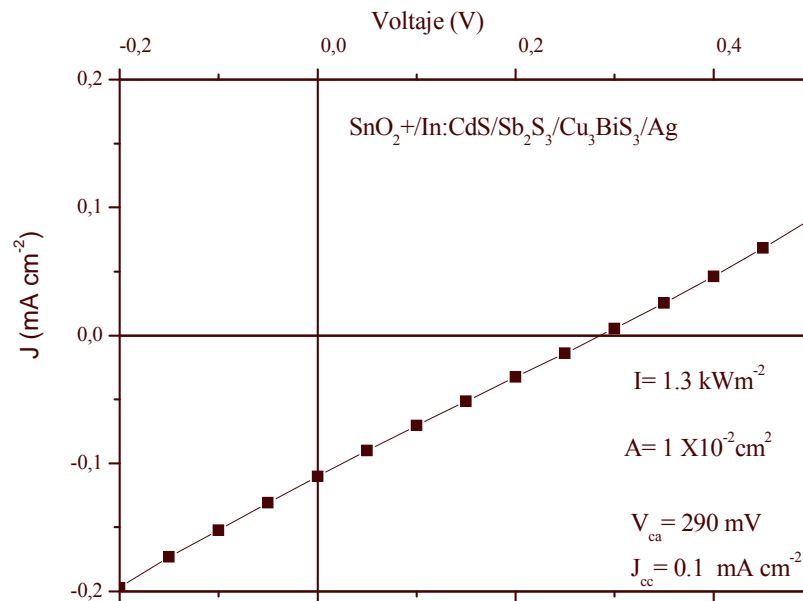


Fig. IV.17. Característica I-V de la estructura $\text{SnO}_2:\text{F}-\text{CdS}:\text{In}$ (2 mg)- $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Cu}_3\text{BiS}_3\text{-Ag}$ (pintura)

Se considera que la diferencia que existe entre las características fotovoltaicas presentada en las figuras IV 16 y 17 se debe a la formación de InSb , cuando la estructura esta formada, evaporando 10 mg de In sobre la película transparente conductor de $\text{SnO}_2:\text{F}$, con el motivo de convertir la película delgada de CdS a tipo-n. Se ha reportado que el Sb_2S_3 se convierte en la presencia de In a InSb , con brecha de energía de $\approx 0.3 \text{ eV}$ a temperaturas $> 250^\circ\text{C}$ [5]. Así, es posible que en la estructura al que corresponda la Figura IV.16, el exceso de In modifica la unión como: $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{n}-\text{CdS}:\text{In}/\text{n}-\text{InSb}/\text{p}-\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{p}-\text{Cu}_3\text{BiS}_3\text{-Ag}$, en la cual la presencia de InSb de brecha de energía $\approx 0.3 \text{ eV}$ junto a la capa ventana perjudica la absorción óptica en la zona de deserción de la unión.

IV.4 Conclusiones del capítulo IV

El orden de depósito de las películas delgadas $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-CuS}$, $\text{CuS-Sb}_2\text{S}_3$, etc., si altera la preferencia de formación de los compuestos involucrados: Cu_3SbS_4 , $\text{Cu}_3\text{SbS}_4\text{-CuSbS}_2$, etc.

Al depositar en estas multicapas la película delgada de Bi, también se está propiciando una nueva composición como es el caso de la película $\text{CuS + Bi}_2\text{S}_3 + \text{Bi}$ horneada a 300°C , que forma simultáneamente los compuestos de $\text{Cu}_3\text{BiS}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$.

En la multicapa $\text{SnO}_2/\text{CdS:In/Sb}_2\text{S}_3/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Cu}_3\text{BiS}_3$, se observó mediante la curva característica $J\text{-}V$ un voltaje de circuito abierto (V_{ca}) de 290 mV y una densidad de corriente de corto circuito (J_{cc}) de 0.1 mA/cm^2 .

Referencias del Capítulo IV

- [1] P. K. Nair, V. M. García, A. M. Fernández, M. T. S. Nair, *J. Phys.D: Appl.Phys.*, **24** (1991) 441.
- [2] M. T. S. Nair, Y. Peña, J. Campos, V. M. García, P. K. Nair, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 2113.
- [3] M. T. S. Nair and P. K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.* 5 (1990) 1225.
- [4] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, (Dover, New York) First Edition (1975) 93.
- [5] M. T. S. Nair, Y. Rodríguez-Lazcano, P. K. Nair, *J. Crystal. Growth*, **208** (2000) 248.

CONCLUSIONES GENERALES Y TRABAJO FUTURO

El desarrollo de películas delgadas semiconductoras de compuestos ternarios que reúnen características ópticas y eléctricas de material absorbedor **para la tecnología fotovoltaica** mediante el horneado de las capas CuS-Bi/Sb ha sido la meta del presente trabajo. Se propuso que los átomos de metal de una capa evaporada están sujetos a una difusión rápida en la película delgada de CuS debido al tamaño de grano < 5 nm, común en las películas obtenidas por depósito químico. **Los resultados presentados en esta tesis confirman que se forman distintos compuestos ternarios a temperaturas de 250 - 400°C que benefician la difusión rápida e incluyen Cu_3BiS_3 , Cu_3SbS_4 , CuSbS_2 y que las multi-capas de $\text{CdS-Sb}_2\text{S}_3\text{-Cu}_3\text{BiS}_3$ presentaron rectificación.** Las conclusiones específicas de los resultados presentados en los Capítulos I-IV son las siguientes:

Capítulo I:

- (i) En la revisión de literatura que se presentó en este capítulo se encuentra que los factores que influyen en la optimización de la mezcla de las soluciones químicas que constituyen el baño son: el espacio entre los substratos y la temperatura del depósito. Es posible obtener películas delgadas de CuS y de otros materiales con rendimiento en forma de películas de 50-90%. Dado que la técnica ofrece uniformidad y compatibilidad con la producción en áreas grandes requerida para aplicación en energía solar, el uso de esta película como precursor para formar los compuestos ternarios es una opción atractiva.
- (ii) Respecto a la evaporación térmica en vacío de metales sobre la película delgada ya depositada, se puede realizar la evaporación de manera sencilla, comparado con la evaporación de compuestos ternarios de múltiples crisoles que necesitan un control estricto de la presión y la temperatura.
- (iii) Con base en el análisis del proceso de difusión de Bi o Sb en CuS, se concluyó que éste será semejante a la difusión de Bi en Si-policristalino, caracterizada por un coeficiente de difusión de $10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a 300°C, que

facilita el suministro de cantidad adecuada de Bi o Sb en el CuS para la reacción química para la formación del compuesto ternario (Fig. I. 2).

Capítulo II

- (iv) **Uso de precipitado del CuS como fuente de vapor de azufre a temperaturas 200-325 °C:** Por primera vez a través de un estudio sistemático (Fig. II. 2) se estableció que al hornear a 280-325 °C en nitrógeno el precipitado de CuS obtenido del depósito químico, se convierte el polvo a Cu₂S, liberando así >0.4 mol de S-vapor por cada mol de CuS utilizado, durante 30 min de horneado. Por cada 25 mg del precipitado utilizado, el vapor liberado es de $\approx 10^{-4}$ mol de azufre, adecuado para la conversión de películas de metales a sulfuro de metales así como para las reacciones tales como, $\text{CuS} + \text{Sb} \rightarrow \text{CuSbS}_2$.
- (v) **En la formación de la película delgada de Bi₂S₃ mediante el horneado de la capa de metal de Bi** (Fig. II.4,5), se recomienda el uso de polvo de azufre y de CuS simultáneamente para que a temperatura < 250°C, se inicie la formación del sulfuro de metal, y a mayores temperaturas, 280°C-325°C, la descomposición del CuS continua suministrando el vapor-S. De este estudio también se concluye que para evitar la pérdida por sublimación de Bi₂S₃ formada, las temperaturas de la reacción deben ser de 280-290°C. Las películas de Bi₂S₃ formadas así son cristalinas con diámetro de cristales de 30-50 nm; la brecha de energía óptica es de 1.1-1.26 eV (Fig. II.7) y son fotoconductoras con conductividad tipo-n. Así estos materiales pueden servir como componentes absorbedores en heterouniones formadas por películas delgadas semiconductoras.
- (vi) **La formación de Cu₃BiS₃ mediante el horneado de CuS + Bi ocurre a temperaturas de 280-325°C.** Sin embargo, para evitar la pérdida del material formado y para asegurar la reacción completa, el horneado de la capa a 300°C durante 1 h, es la condición que se recomienda con base en el presente estudio (Fig. II.13). Una evaluación del coeficiente de la difusión del Bi en CuS sugiere el valor, $2.5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, y el perfil de difusión que se puede evaluar (Fig. II.14) indica que el proceso de difusión facilita la

disponibilidad de una cantidad adecuada de Bi, para la reacción, $3\text{CuS} + \text{Bi} \rightarrow \text{Cu}_3\text{BiS}_3$. La estructura cristalina del material formado es idéntica a la del mineral wittichenita, y el tamaño de grano cristalino de ≈ 40 nm es superior al que se obtiene en el material formado por el horneado de $\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{CuS}$ a la misma temperatura. El Cu_3BiS_3 es un semiconductor con brecha de energía correspondiente a la absorción óptica principal de 1.3 eV (directa, y transiciones prohibidas); posee conductividad tipo-p de $0.1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ y muestra fotoconductividad (Fig. II.15) con el producto de movilidad y tiempo libre de portadores foto generados de $10^{-6} \text{cm}^2 \text{V}^{-1}$. Se concluye que el material posee características adecuadas para servir como componente absorbedor en estructuras fotovoltaicas.

- (vii) **Se estableció que al utilizar una cantidad en exceso de Bi evaporado sobre una película delgada de CuS, es posible formar un compuesto $\text{Cu}_3\text{BiS}_3:\text{Bi}_2\text{S}_3$** (Fig. II.18), sin embargo, los altos valores del coeficiente de difusión de Bi en CuS de $2.5 \times 10^{-13} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, así como de Cu en el Bi/ Bi_2S_3 de $> 10^{-10} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, no permiten la formación de una heterounión n- Bi_2S_3 /p- Cu_3BiS_3 . Esta conclusión se debe a los resultados de XRD-ángulo razante (Fig.II.20).

Capítulo III

- (viii) **Para la formación de Sb_2S_3 por el horneado de película de Sb se requieren una temperatura (350°C) y duración (2 h) mayores, comparado con el de Bi_2S_3 .** Sin embargo, la formación de Sb_2S_3 mediante el horneado de la capa de Sb en una atmósfera de S proveniente del polvo de CuS ocurre a 300°C (Fig. III.3), y según los espesores de las películas y temperaturas ($340\text{-}400^\circ\text{C}$) resulta la formación de diferentes compuestos del sistema Cu-Sb-S: Cu_3SbS_3 , Cu_3SbS_4 , $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, y CuSbS_2 (Fig. III. 5-8).
- (ix) **Con base en los estudios se estableció que al hornear $\text{CuS}(100 \text{ nm}) + \text{Sb}(100 \text{ nm})$ a $340\text{-}400^\circ\text{C}$ en una atmósfera de S generado por la disociación del polvo de CuS, es posible formar el material CuSbS_2 con estructura cristalina idéntica al mineral chalcostibita (Fig. III.9) con diámetros de cristales de 40 nm.** La película delgada formada presenta brecha de energía óptica de 1.24 eV (directa con transiciones prohibidas);

posee una conductividad eléctrica tipo-p de $0.1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ y presenta fotoconductividad (Fig.III.11). Se concluye que el material formado será útil para celdas solares.

- (x) **Es posible formar el compuesto Cu_3SbS_4 al hornear una capa CuS (300 nm) + Sb (40 nm) durante 2 h a 340°C en presencia de vapor-S generado por la disociación de CuS (50 mg) (Fig. III.14).** La estructura cristalina corresponde a la del mineral famatinita. La brecha de energía del material es de 0.9 eV (Fig. III.16); es fotoconductiva, y tiene expectativas de aplicación como material fotovoltaico.

Capítulo IV

- (xi) Se estableció que es posible formar capas de $\text{Cu}_3\text{BiS}_3\text{-Cu}_3\text{SbS}_4$ o de $\text{Cu}_3\text{BiS}_3\text{-CuSbS}_2$ mediante el horneado de $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-CuS-Bi}$ (Fig. IV. 3); y el horneado de $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-CuS}$ o de $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-CuS}$ forma películas de sólo un compuesto ternario, con o sin un exceso del compuesto binario. **Se concluye que este resultado es importante para el desarrollo de estructuras fotovoltaicas.**
- (xii) **Se mostraron las características de rectificación y efecto fotovoltaico de algunas estructuras utilizando los materiales desarrollados,** sin embargo estas estructuras deben mejorarse en trabajos futuros.

TRABAJO FUTURO

Como se planteó en el **Prefacio**, la conversión fotovoltaica de la energía solar a 10-15 % de eficiencia genera de 80-120 watts de potencia eléctrica por metro cuadrado de superficie terrestre. Esto implica que en una fracción pequeña de superficie del territorio de varios países puede generar la electricidad necesaria para su desarrollo económico y social. Sin embargo, esta área pequeña significa órdenes de magnitud mayores comparado con la generación termoeléctrica, por lo tanto se sugieren tecnologías de celdas solares en películas delgadas para generar los miles de mega-watts de potencia eléctrica.

En el presente trabajo se subrayó la ventaja de utilizar las películas delgadas obtenidas por el depósito químico con películas delgadas de metales obtenidas por evaporación térmica. El equipo de evaporación térmica en vacío de un metal o de una aleación (Sb/Bi) es relativamente sencillo.

Se sugieren los siguientes trabajos futuros:

- (i) Hacia la conclusión del presente trabajo de tesis doctoral se establecieron las condiciones de formación de fases únicas de Cu_3BiS_3 , CuSbS_2 , y Cu_3SbS_4 . En trabajo futuro las estructuras fotovoltaicas deben desarrollarse utilizando estos materiales tipo-p formados sobre sustratos conductivos y las capas de tipo ventana diferentes a CdS o de ZnS/ZnO que degradaron a las películas en el presente trabajo.
- (ii) También, es posible utilizar películas delgadas de selenio como fuentes de vapor-Se para sustituir parte del componente de azufre de los compuestos para generar semiconductores con una amplia gama de características. La técnica de depósito químico de películas-Se y las metodologías para su uso como fuente de vapor-Se se desarrolló en el CIE-UNAM hacia la conclusión del presente trabajo.
- (iii) Se considera que será posible formar películas delgadas de metales Bi, Sb, etc., sobre sustratos conductivos y realizar el depósito químico de CuS sobre estos. Las condiciones de horneado establecidas en esta tesis servirán como

guía para este trabajo, que evitaría el uso de evaporación en vacío y así abarataría el costo de producción. Existen en el CIE conocimientos acumulados sobre el depósito electroquímico o de *electroless* de varios metales que se puede aprovechar al respecto.

Se considera, que será posible en trabajo futuro con estas metodologías encontrar materiales con características comparables con el de Cu(GaIn)Se₂ (CIGS), pero con tecnologías y materiales más adecuados para la producción masiva de módulos fotovoltaicos.

APENDICE A

Técnicas de caracterización de las películas delgadas de Cu-Sb-S y Cu-Bi-S

a) Caracterización estructural con difracción de rayos-x (XRD)

El análisis de las estructuras cristalinas de las películas se realizó en el modo estándar θ - 2θ y con ángulos razantes: $\theta = 0.2, 0.3, 0.5$ y 1.5° .

La caracterización estructural de las películas delgadas se llevó a cabo en un equipo *Rigaku DMax 2000*, con radiación Cu-K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). El diámetro de grano se calculó en base a la ecuación de Scherrer, utilizada en el software JADE del equipo.

b) Caracterización óptica con espectrofotometría de VIS-IR

Las propiedades ópticas de las películas delgadas semiconductoras, son la consecuencia de los fenómenos de absorción, reflexión, transmisión, interferencia, esparcimiento, etc. Para el cálculo se utilizan los valores de transmitancia T y reflectancia especular R , observada en las muestras en función de la longitud de onda (λ) de la radiación electromagnética incidente, para evaluar el coeficiente de absorción óptica (α). La relación entre α_λ (cm^{-1}) y $h\nu$ (donde h es la constante de Planck = $6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$, y ν es la frecuencia de la radiación), ayuda a valorar las propiedades ópticas de las películas semiconductoras, para su posible aplicación en las celdas solares.

Considerando las reflexiones en ambas superficies del material, se toma como base que la radiación incidente es igual a 1, de acuerdo a la ecuación^[1]

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

En la ecuación I.3 se observa, que la intensidad transmitida está afectada por la reflectancia superficial y por la pérdida exponencial $e^{-\alpha d}$. Cuando $R = 0$, la intensidad transmitida no será reducida por pérdidas por reflexión, y resulta la ley de Buger-Lambert^[2]

$$I_T = I_I e^{-\alpha d} \quad (\text{A.2})$$

Así, el coeficiente de absorción será la tasa de pérdida de energía de cambio en la intensidad¹ por unidad de intensidad incidente y unidad de longitud de penetración, bido únicamente a la absorción en el semiconductor.

En este trabajo para analizar las propiedades ópticas de la muestra debido a su naturaleza especular de la superficie de las mismas, se considera solo la primera reflexión, ubicada entre el aire y la muestra. De los datos de transmitancia y reflectancia de la muestra, se puede calcular también la transmitancia corregida para incluir las perdidas por reflexión en superficie aire-película mediante la siguiente ecuación:

$$T_{CORR}(\%) = \frac{T\%}{100 - R\%} * 100. \quad (A.3)$$

Con base a lo antes descrito, en este caso el coeficiente de absorción óptico es:

$$\alpha_{\lambda} = \frac{1}{d} * \ln \frac{100}{T_{CORR} \%}. \quad (A.4)$$

Analizando esta relación espectral, se puede determinar el tipo de transiciones electrónicas de la banda de valencia a la banda de conducción del semiconductor, así como su brecha de energía (E_g), directa o indirecta.

Para las transiciones directas (α_d), se utiliza la gráfica de α^2 contra la energía del fotón ($h\nu$), la cual se presentara como una línea de tendencia recta con el eje de energía ($h\nu$). Las transiciones directas son procesos de primer orden que involucran solamente la absorción de fotones con valores de absorción $\alpha \approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$ [3]. Para la brecha de energía indirecta se utiliza la gráfica $(\alpha_i h\nu)^{1/2}$ contra $h\nu$ con valores de $\alpha \approx 10^3 \text{ cm}^{-1}$.

En el caso de los semiconductores donde las transiciones son directas, pero involucran transiciones electrónicas prohibidas por reglas de selección espectroscópica,

¹ Pankove, *Optical processes in semiconductors*, Dover Publications, New York (1971) 93.

² K. V. Shalimova, *Física de Semiconductores*, Impreso en la URSS (1975) 299.

³ S. M. Sze, *Physics of Semiconductors*, (Wiley, New York) 1991, 67.

la relación es lineal entre $(\alpha h\nu)^{2/3}$ y $(h\nu)$, y en el caso de transiciones prohibidas y brecha indirecta la relación lineal es entre $(\alpha h\nu)^{1/3}$ y $h\nu$.

Las mediciones se realizaron seleccionando de entre un promedio de 3 películas, de las propiedades ópticas de transmitancia y reflectancia se hicieron en el intervalo espectral de 250 nm a 2500 nm en un espectrofotómetro *UV-3101 PC UV-VIS-NIR SCANNING SPECTROPHOTOMETER* marca *SHIMADZU*. En la medición de la transmitancia T , se tomó como referencia al aire, y para la reflectancia especular R , se empleo un aditamento especial: *SPECULAR REFLECTANCE ATTACHEMENT P/N 206-14046* (ángulo de incidencia 5°). Se usó como referencia, un espejo estándar de aluminio P/N 200-34449.

c) Caracterización eléctrica

Involucra la medición de la fotorrespuesta de las películas delgadas utilizando electrodos de 5 mm de largo por 5 mm de separación de pintura de plata aplicados en su superficie, la muestra se expone a un periodo de obscuridad e iluminación, bajo un voltaje aplicado. Se utilizó un sistema de medición computarizada para la adquisición de datos de la corriente con respecto al tiempo o voltaje.

Al calcular la fotoconductividad, también se puede estimar el producto de la movilidad y tiempo de vida ($\mu\tau$) de los portadores fotogenerados. El cálculo involucra el incremento de la conductividad ($\Delta\sigma$) en iluminación (σ_{ilum}) relativa a la conductividad en oscuridad (σ_{obs}).

$$\Delta\sigma = \sigma_{ilum} - \sigma_{obs} \quad (A.5)$$

Se utilizó un filtro para el control de la radiación a una longitud de onda, en este caso fue a 636 nm. En función de la atenuación de la radiación se calcula la generación de los portadores de carga (G), considerando una eficiencia cuántica al 100%.

$$\text{Así, } \Delta\sigma = eG\mu\tau \quad (A.6)$$

donde e , es la carga del electrón; y

$$\mu\tau = \Delta\sigma / eG. \quad (A.7)$$

En la técnica de caracterización de fotorrespuesta se aplicó un voltaje constante a los electrodos de plata, utilizando una fuente de voltaje programable *Kiethley 230*. La corriente eléctrica se midió con un electrómetro digital *Keithley 619*. La fuente de voltaje y el electrómetro utilizan interfaces *IEEE-488*. Mediante la interfase el voltaje

aplicado puede ser programado en la computadora (*PC 286 IBM*), en un rango de $-100V$ a $100 V$; y la máxima corriente que puede medir es de $10^{-2} A$.

Referencias del Capítulo I

- [1] I. Kaur, Y. Mishin, W. Gust, *Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion*. 3^{ra} Ed. (John Wiley & Sons)(1995).
- [2] P. Clausing, *Physica* **7** (1927) 193, citado en [1].
- [3] Dushman and Koller, citado en [4].
- [4] I. Langmuir, *J. Franklin Inst.* **217** (1934) 543, citado en [1].
- [5] P. J. Fensham, *Australian J. Sci. Res.* **3** (1950) 105.
- [6] J. C. Fisher, *J. Appl. Phys.* **22** (1951) 74.
- [7] R. T. P. Whipple, *Phil. Mag.* **45** (1954) 1225.
- [8] T. Suzuoka, *Trans. Jap. Inst. Metals* **2** (1961) 25; *J. Phys. Soc. Japan* **19** (1964) 839.
- [9] P. J. George, A. Sánchez, P. K. Nair, and M. T. S. Nair, *Appl. Phys. Lett.*, **66** (1995) 3624.
- [10] V. M. García, P. J. George, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 2892.
- [11] V. M. García, M. T. S. Nair y P. K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.*, **14** (1999) 366.
- [12] M. T. S. Nair, Y. Rodríguez-Lazcano, P.K. Nair, *J. Crystal Growth*, **208** (2000) 248.
- [13] R. S. Parra, P. J. George, A. E. Jiménez- González, L. Baños, and P. K. Nair, *Solid State Chem.*, **138** (1998) 290.
- [14] R. Suárez Parra, P. J. George, A. E. Jiménez-González, L. Baños, and P. K. Nair, *Phys. and Chem. Sol.*, **61** (2000) 659.
- [15] Luis Ixtlilco Cortés, *Películas delgadas de CuIn(S/Se)₂ obtenidas por la combinación de las técnicas de depósito químico y evaporación térmica al vacío para materiales absorbedores en las celdas solares*, Tesis de Maestría, Postgrado en Ingeniería, Área Energía, Fuentes Alternativas, CIE-UNAM (2003).
- [16] K. Bindu and P. K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.* **19** (2004) 1348.
- [17] K. Bindu, José Campos, M. T.S. Nair, A. Sánchez and P. K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.* **19** (2005) 1348.
- [18] P. K. Nair, L. Huang, M. T. S. Nair, Hailin Hu, E. A. Meyers y R. A. Zingaro, *J. Mater. Res.*, **12** (1997) 651.
- [19] M. T. S. Nair, Y. Peña, J. Campos, V. M. García, y P. K. Nair, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 2113.
- [20] Y. Rodríguez-Lazcano, M. T. S. Nair, P. K. Nair, *J. Crystal Growth* **223** (2001) 399.

- [21] Verónica Estrella, “*Compuestos semiconductores de $Cu_x(Tl/Sb/Bi)_y(S/Se)_z$ en películas delgadas como capas absorbedoras en celdas solares*”, Tesis de Maestría, Posgrado en Ingeniería, Fuentes Renovables, CIE-UNAM (2002).
- [22] Verónica Estrella, M. T. S Nair, P. K. Nair. *Semicond. Sci. Technol.* **17** (2002) 1198.
- [23] Emerson-Reynolds, *J. Chem. Soc.*, **45** (1884) 162.
- [24] D. E. Bode, *Proc. Natl. Elec. Conf.*, **19** (1963) 630, citado en [18].
- [25] D. E. Bode, *Physics of Thin Films*, (Academic Press, New York) **3** (1996) 275.
- [26] G. A. Kitaev, A. A. Uristakaya and S. G. Mokrushin, *Soviet J. Phys. Chem.*, **39** (1965) 1101.
- [27] G. A. Kitaev and T. P. Solova, *Soviet J. Phys. Chem.*, **15** (1970) 167.
- [28] N. C. Sharma. H. K. Sehgal and K. L. Chopra, *Thin Solid Films* **60** (1979) 55.
- [29] I. Kaur, D. K. Pandya and K. L. Chopra, *J. Electrochem. Soc.*, **127** (1980) 943.
- [30] K. L. Chopra, R. C. Kainthla, D. K. Pandya and A. P. Thakoor, *Physics of Thin Films*, Ed. G.Hass, M.H. Francombe and J.L. Vossen (Academic, New York), **12** (1982) 201.
- [31] C. D. Lokhande, *Mater. Chem. Phys.*, **127** (1991) 1.
- [32] R. S. Mane, C. D. Lokhande, *Mater. Chem. Phys.*, **65** (2000) 1.
- [33] L. Huang, P. K. Nair, M. T. S. Nair, R. A. Zingaro and E. A. Meyers, *J. Electrochem. Soc.*, **141 No. 9** (1994) 2537.
- [34] P. K. Nair, M.T.S. Nair. V. M. García, O. L. Arenas, Y. Peña, A. Castillo, I. T. Ayala, O. GomezDaza, A. Sanchez, J. Campos, H. Hu, R. Suárez y M. E. Rincón, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **52** (1998) 313.
- [35] O. Savadogo, *Sol. Energy Mater. Sol Cells*, **52** (1998) 361.
- [36] T. P. Niesen and M.R. Deguire *Review: J. Electroceramics*, **6** (2001) 169.
- [37] G. Hodes. *Chemical Solution Deposition of Semiconductors Films*, Marcel (Dekker, New York) (2003) 1.
- [38] V. Estrella, M. T. S. Nair, P. K. Nair, *Thin Solid Films*, **414** (2002) 281.
- [39] P. K. Nair and M. T. S. Nair, *Semicond. Sci. Technol.* **7** (1992) 239.
- [40] P.K. Nair, P. Parmananda, M. T. S. Nair, *J. Crystal Growth*, **206** (1999), 68.
- [41] L. I. Maissel, R. Glang, *Handbook of Thin Film Technology*, Mc Graw–Hill.
- [42] S. M. Sze, *Physics of Semiconductors*, (Wiley, New York) 1991, 67.
- [43] A.P. Sutton and R. W. Balluffi, *Interfaces in crystalline materials, New York, Oxford University* (1995) 468.

- [44] D. Gupta and S. Paul, *Diffusion Phenomena in Thin Films and Microelectronic Materials*, New York (1988).
- [45] J. C. M. Hwang and R.W. Balluffi, *J. Appl. Phys.* **50-3** (1973) 1340.
- [46] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC. Press, 76th Edition, New York (1995-1996) 12-96.
- [47] M. C. D. and J. Selbin, *Theoretical Inorganic Chemistry*, (Reinhold Publishing, New York), 5th edition (1966) 98.
- [48] G. H. Ailward and T. J. V. Findlay, *S I Chemical data*, (Wiley, Hong Kong) 2^{da} edition (1974).
- [49] M. T.S. Nair, L. Guerrero and P. K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.* **13** (1998) 1164.
- [50] **Craig y Lees (1972)**
- [51] T. Wada, *MRS*, San Fco, CA, Abstracts (2005) 165.
- [52] R. A. Mickelsen and W. S. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **36** (1980) 371.
- [53] R. A. Mickelsen and W. S. Chen, *Proc. 16th Photovoltaic Specialists Conf. IEEE.* (New York) 1982 p 781.
- [54] S. Zweigart, S. M. Sun, G. Bilger and H. W. Schock, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **41/42** (1996) 219.
- [55] M. A. Contreras, J. Tuttle, A. Gabor, A. Tennant, K. Ramanathan, S. Asher, A. Franz, J. Keane, L. Wang and R. Noufi, *Sol. Energy Mater. and Sol. Cells*, **41/42** (1996) 231.
- [56] R. Scheer, I. Luck, H. Sehnert and H. J. Lewerenz, *Sol. Energy Mater. and Sol. Cells*, **41/42** (1996) 261.
- [57] J. Klaer, J. Bruns, R. Henninger, K. Siemer, R. Lenk, K. Ellmer y D. Braunig, *Semicond. Sci. Technol.* **13** (1998) 1456.
- [58] S. K. Deb, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **3** (1998)51
- [59] T. D. Dzhafarov, Maltunbas, A. I. Kopya, V. Novruzov y E. Bacaksiz, *J. Phys. Appl. Phys.* **32**(1999) L.1.2.5.
- [60] C. Eberspacher, K. Pauls and J. Serra, *Mat. Res. Symp. Proc.* **668** (2001) H.2.5.1.
- [61] N. G. Dhere and S. R. G. Ghongadi, *Mat Res. Symp. Proc.* **668** (2001), H.3.4.1.
- [62] D. Y. Lee, J. H. Yun, B. T. Ahn, K. H. Yonn and J. Song, *Mat. Res. Symp. Proc.* **668** (2001) H.8.8.1.
- [63] K. Herz, A. Eicke, F. Kessler, R. Wachter, M. Powalla, *Thin Solid Films* **431-432** (2003) 392.
- [64] T. Satoh, Y. Hashimoto, S. Shimakawa, S. Hayashi, T. Negami, *Sol. Energy Mater. & Sol. Cells* **75** (2003) 65.
- [65] I. Zhang, F. D. Jiang, J.Y. Feng, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **80** (2003) 483.

- [66] J. E. Leisch, R. N. Bhattacharya, G. Teeter, J. A. Turner, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **81** (2004) 249.
- [67] J. Song, S. S. Li, C. H. Huang, O. D. Crisalle, T. J. Anderson, *Solid-State Electronics* **48** (2004) 73.
- [68] M. V. Yakushev, A. V. Mudryi, V. F. Gremenok, E. P. Zaretskaya, V. B. Zalesski, Y. Feofanov, R.W. Martin, *Thin Solid Films* **451-542** (2004) 133.
- [69] V. Probst, W. Stetter, W. Riedl, H. Vogt, M. Wendl, H. Calver, S. Zweigart, K. D. Ufert, B. Freienstein, H. Cerva and F. H. Karg, *Thin Solid Films*, **387** (2001) 262.

Referencias Capítulo II

- [1] D. O. Reynolds, G. Leies, L-T. Antes y R. E Marburger, *Phys. Rev.* **96** (1954) 533.
- [2] A. G. Stanley, *Applied Solid State Sciences*, Ed.,R. Wolf (New York, Academic) **5** (1975), 25.
- [3] K. L. Chopra, S. R. Das, *Thin Film Solar Cells*, Plenum Press, (New York), 1983.
- [4] A. L. Farenbruch y R.H. Bube, *Fundamentals of Solar Cells* (New York: Academic) (1983) 417.
- [5] V. M. García, “*Superficies Selectivas de Sulfuros de Metales para Aplicaciones Solares*”, Tesis de Maestría, UNAM (1991) 129.
- [6] M. T.S. Nair, L. Guerrero and P. K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.* **13** (1998) 1164
- [7] M. T. S. Nair, P. K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.* **4** (1989) 599.
- [8] P. K. Nair, L. Huang, M. T. S. Nair, H. Hu, E. A. Meyers, R. A. Zingaro, *J. Mater. Research*, **12** (1997) 651.
- [9] M. T. S. Nair, Y. Peña, J. Campos, V. M. García, P. K. Nair, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 2113.
- [10] Y. Rodriguez-Lazcano, M.T.S. Nair, P. K. Nair, *J. Crystal Growth* **223** (2001) 399.
- [11] O. Madelung (editor), *Semiconductors other than group IV elements and III-IV Compounds*, (Springer Verlag, Berlin) 1992.
- [12] Verónica Estrella, “*Compuestos semiconductores de $Cu_x(Tl/Sb/Bi)_y(S/Se)_z$ en películas delgadas como capas absorbedoras en celdas solares*”, Tesis de Maestría, Posgrado en Ingeniería, Fuentes Renovables, CIE-UNAM (2002).
- [13] Powder Diffraction File, Joint Comitee on Powder Diffraction Standards, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, Card **42-1393**
- [14] B. Miller and A. Heller, *Nature* **262** (1976) 680.
- [15] A. Baranski, W.R. Fawcett and C. M. Gilbert, *J. Electrochem. Soc.* **130** (1983)

2423.

- [16] R. N. Bhattacharya and P. Pramanik, *J. Electrochem. Soc.* **129** (1982) 332.
- [17] M. T. S. Nair and P. K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.* **5** (1990) 1225.
- [18] R. S. Mane, C. D. Lokhande, *Materials Chem. And Physics*, **65** (2000) 1.
- [19] J. Lukose and B. Pradeep, *Solid State Commun.* **78** (1990) 535.
- [20] M. E. Rincón and P. K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.* **12** (1997) 467.
- [21] M. E. Rincón, M. Sánchez, P. J. George, A. Sánchez, M. T. S. Nair and P. K. Nair, *Solid State Chem.* **136** (1998) 167.
- [22] R. A. Smith, *Semiconductors*, 2nd Ed, (Cambridge; Cambridge University Press) (1978) 309.

- [23] E. W. Nuffield, *Econ. Geol.* **42** (1947) 147.
- [24] V. Kocman and E.W. Nuffield, *Acta Crystallogr.* **B29**(1973) 2528.
- [25] P. Villars, A. Prince and H. Okamoto, “*Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*” (ASM International: Ohio), **5** (1994) 6148.
- [26] N. J. Gerein and J. A. Haber, *Mater. Res. Symp. Proc.* **865** (2005) F. 5. 2. 1.
- [27] H. Hu, O. Gomez-Daza, P.K. Nair *J. Mater. Res.* **13** (1998) 2453.
- [28] A. P. Sutton and R. W. Balluffi, “*Interfaces in Crystalline Materials*” (Oxford: Clarendon Press) 1995, 468.

Referencias del Capítulo III

- [1] Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, Card **42-1393**.
- [2] Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, Card **26-1116**.
- [3] Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, Card **44-1417**.
- [4] Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, Card **31-0450**.
- [5] Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, Card **35-0581**.
- [6] Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, Card **42-0561**.
- [7] M. T. S. Nair, L. Guerrero and P. K. Nair. *Semicond. Sci. Technol.* **13** (1998) 1164.
- [8] O. Savadogo and K. C. Mandal, *J. Electrochem. Soc.* **14** (1994) 2871.
- [9] O. Savadogo and K. C. Mandal, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **27** (1994) 1070.

- [10] L. P. Deshmukh, S. G. Holikatti, B. P. Rane, B. M. More y P. P. Hankare, *J. Electrochem. Soc.* **7** (1994) 1779.
- [11] I. Grozdanov, *Semicond. Sci. Technol.* **9** (1994)1234.
- [12] R. S. Mane, B. R. Sankapal, C. D. Lokhande, *Thin Solid Films*, **353** (1999) 29.
- [13] Y. Rodríguez-Lazcano, L. Guerrero, O. Gomez Daza, M. T. S Nair y P. K. Nair, *Superficies y Vacío* **9** (1999) 100.
- [14] A. M. Salem y M. Soliman Selim, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **34** (2001)12.
- [15] R. S. Mane, C. D. Lokhande, *Materials Chemistry and Physics*, **78** (2002) 385.
- [16] R. S. Mane, C. D. Lokhande, *Materials Chemistry and Physics*, **82**(2003) 347.
- [17] R. S. Mane, C. D. Lokhande, *Surface and Coatings Technologies*, **172** (2003) 51.
- [18] Powder Diffraction File, Joint Comitee on Powder Diffraction Standards, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, Card **35-0732**.
- [19] M. T. S. Nair, Y. Peña, J. Campos, V. M. García and P.K. Nair, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (6) (1998) 2113.
- [20] R. R. Seal II, R. A. Robie, P.B. Barton, B.S. Hemingway, *Economic Geology*, **87** (1992) 1911.
- [21] I. Grigas, N. N. Mozgova, A. Orlyukas, V. Samulenis, *Sov. Phys. Crystallogr.* **20** (6) (1976) 741.
- [22] G. G. Gadzhiev, Y.B. Magomedov, S.M. Ismailov, *Teplofizika Vysokikh Temperatur*, **18** (1) (1970) 213-215, Original article submitted October 1969, Reprinted Consultants Bureau, a division of Plenum Publishing Corporation, New York, (1970) 204.
- [23] A. Wachtel, A. Noreika, *J. Electronic Mater.*, **Vol 9, No.2** (1980) 281.
- [24] Y. Rodríguez-Lazcano, M.T.S. Nair, P. K. Nair, *J. Crystal Growth* **223** (2001) 399.
- [25] C. An, Q. Liu, K. Tang, Q. Yang, X. Chen, J. Liu, Y. Qian. *J. Crystal Growth* **256** (2003) 128.
- [26] D. Chen, G. Shen, K. Tang, X. Liu, Y. Qian, G. Zhou, *J. Crystal Growth* **253** (2003) 512.
- [27] H. Su, Y. Xie, S. Wan, B. Li, Y. Qian, *Solid State Ionics* **123** (1999) 319.
- [28] Rodríguez-Lazcano, M. T. S. Nair, P. K. Nair, *J. Electrochem, Soc.* (2005) p
- [29] R. A. Smith, *Semiconductors* 2nd Ed, Cambridge University Press, Cambridge (1978) 309.
- [30] G. Hodes. *Chemical Solution Deposition of Semiconductore Films*, Marcel Dekker,

New York (2003) 342.

- [31] M. Pósfai y P. R. Buseck, *American Mineralogist*, **83** (1998) 373.
- [32] C. An, Y. Jin, K. Tang y Y. Quian, *J. Mater. Chem.* **13** (2003) 301.

Referencias del Capítulo IV

- [1] P. K. Nair, V. M. García, A. M. Fernandez and M. T. S. Nair, *J. Phys.D: Appl.Phys.*,**24**(1991) 441.
- [2] M. T. S. Nair, Y. Peña, J. Campos, V. M. García, P. K. Nair, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 2113.
- [3] M. T. S. Nair and P. K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.* 5 (1990) 1225.
- [4] J. I. Pankove, *Optical processes in Semiconductors*, by Dover Publications, (New York) First Edition (1975) 93.
- [5] M. T. S. Nair, Y. Rodríguez-Lazcano and P. K. Nair, *J. Crys. Growth*, **208** (2000) 248.