



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA**  
**EN ENERGÍA – FUENTES RENOVABLES**  
**IER-UNAM**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE  $\text{CuSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$  PARA SU APLICACIÓN EN**  
**DISPOSITIVOS OPTO-ELECTRÓNICOS**

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

**PRESENTA:**

**EDGAR ALEXANDER RUEDA PÉREZ**

**TUTOR PRINCIPAL: DRA. NINI ROSE MATHEWS, IER-UNAM**

**COMITÉ TUTOR:**

**DR. XAVIER MATHEW, IER-UNAM**  
**DR. ARTURO FERNANDEZ MADRIGAL, IER-UNAM**  
**DR. JOSE SANTOS CRUZ, UAQ**  
**DR. MAYKEL COUREL PIEDRAHITA, UDG**

**TEMIXCO, MORELOS, ENERO. 2019**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

JURADO ASIGNADO:

**Presidente:** Dr. Xavier Mathew  
**Secretario:** Dr. Arturo Fernández Madrigal  
**1 er. Vocal:** Dra. Nini Rose Mathews  
**2 do. Vocal:** Dr. José Santos Cruz  
**3 er. Vocal:** Dr. Maykel Courel Piedrahita

**Lugar o lugares donde se realizó la tesis: INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES IER-UNAM, TEMIXCO, MORELOS, MÉXICO.**

TUTOR DE TESIS:

**Dra. Nini Rose Mathews**

-----  
FIRMA

## **Agradecimientos.**

Al posgrado en Ingeniería en Energía IER-UNAM por permitirme realizar mis estudios de posgrado.

Al Instituto de Energías Renovables de la UNAM por brindarme las facilidades para llevar a cabo el trabajo en sus instalaciones.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por apoyarme con la beca de manutención a lo largo de mis estudios de posgrado (CVU:778793).

A los proyectos: PAPIIT 104518, PAPIIT 102718, Ce-MIE-Sol PY207450/28 “Nanotecnología aplicada en el desarrollo de películas delgadas y prototipo de celdas solares” y al proyecto “Mejoramiento de la estabilidad de Celdas Solares de Perovskita híbrida mediante la modificación química de la capa activa y el uso de semiconductores inorgánicos en las capas transportadoras de carga” FRONT-2024 por el apoyo para culminar los estudios de maestría.

A la Dra. Nini Rose Mathews por el tema de tesis, el apoyo, uso de los laboratorios y asesorías recibidas durante el posgrado.

Al Dr. Xavier Mathew por el apoyo, uso de los laboratorios y asesorías recibidas durante el posgrado.

A los miembros del Jurado: Dr. Arturo Fernández Madrigal, Dr. José Santos Cruz, Dr. Maykel Courel Piedrahita por la revisión y asesoramiento en la realización del trabajo.

Agradezco a la Dra. Patricia Altuzar por las mediciones y análisis de rayos X

A la Ing. Rubí Gisel Sotelo y al Mtro. Eulises Regalado por la realización de espectroscopía Raman.

Al Mtro. José Campos Álvarez por su asesoría técnica en el manejo de equipos electrónicos.

## **Agradecimientos**

Al Mtro. Gildardo Casarrubias Segura por su asesoría técnica dentro del laboratorio y en mediciones optoelectrónicas.

Al Dr. Tenoch Gonzales Sánchez por su valiosa amistad además de la asesoría y revisión de tesis.

A la Ing. Rocío Guadalupe Avilez García por su compañía, amistad, asesoría y apoyo durante la realización del presente trabajo.

Al Dr. Yogesh Kumar por su apoyo, asesoría y amistad brindada a lo largo del desarrollo del presente trabajo.

Al Dr. Maykel Courel Piedrahita y a la Dra. Margarita Miranda por su valiosa asesoría durante la realización del trabajo.

Al Ing. Jojhar Susoni Pascoe por su amistad, opinión y asesoría.

A mis compañeros de Laboratorio y a mis amistades de la maestría.

## *DEDICATORIA*

*A mis padres José Luis Rueda Paz y Sandra Pérez García por el apoyo incondicional y el amor que me han brindado.*

*En memoria de mi abuelita Carmen que me brindo su amor y cariño y me enseñó a seguir adelante.*

*A mis hermanos por el apoyo y consejos.*

*A Rocío por el cariño, el amor y el apoyo incondicional.*

*A mis amigos y compañeros por alentarme durante este recorrido*

# Contenido

LISTA DE TABLAS.....	6
LISTA DE FIGURAS .....	7
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES.....	9
1.1 Objetivos .....	16
1.1.1 Objetivo General .....	16
1.1.2 Objetivos Específicos .....	16
1.2 Justificación .....	17
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO .....	18
2.1 Semiconductores .....	18
2.1.1 Teoría de Bandas .....	19
2.2 Películas Delgadas.....	20
2.3 Métodos para Depósito de Películas Delgadas.....	21
2.3.1 Electrodeposición .....	22
CAPÍTULO 3. EXPERIMENTAL .....	24
3.1 Depósito de películas delgadas de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ .....	24
3.1.1 Desarrollo de películas de $Sb_2S_3$ .....	24
3.1.2 Selenización de $Sb_2S_3$ y desarrollo de las películas de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ...	26
3.2 Depósito de películas delgadas de $CuSb(S_xSe_{1-x})_2$ .....	28
3.2.1 Desarrollo de películas de $CuSbS_2$ y $CuSb(S_xSe_{1-x})_2$ .....	28
3.3. Técnicas de Caracterización.....	29
3.3.1 Difracción de Rayos X.....	29
3.3.2 Estructura Cristalina .....	30
3.3.3 Espectroscopia UV-vis .....	31
3.3.4 Espectroscopía Raman .....	32
3.3.5 Fotorespuesta .....	33
3.3.6 Voltametría Cíclica .....	33
3.3.7 Principios de depósito de $Sb_2S_3$ .....	34
CAPÍTULO 4. RESULTADOS.....	35
4.1 Voltametría Cíclica.....	35
4.2 Caracterización de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ .....	38
4.2.1 Estudio de las propiedades estructurales.....	38
4.2.2 La Ley de Vegard para red cristalina.....	42

4.2.3 Propiedades Ópticas .....	45
4.2.4 Propiedades Eléctricas.....	49
4.3 Caracterización de $\text{CuSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ .....	51
4.3.1 Propiedades estructurales. Rayos X .....	51
4.3.2 Propiedades Ópticas. ....	54
4.3.3 Raman.....	55
4.3.4 Propiedades Eléctricas.....	57
4.4 Conclusiones y perspectivas .....	59
Bibliografía .....	61

## LISTA DE TABLAS

<i>Tabla 3.1 Rampas de temperatura utilizadas para el tratamiento térmico de <math>Sb_2S_3</math></i>	27
<i>Tabla 3.2 Rampas utilizadas para la formación de <math>Sb_2(S_xSe_{1-x})_2</math></i>	27
<i>Tabla 3.3 Rampas de temperatura utilizadas para <math>CuSbS_2</math> y <math>CuSb(S_xSe_{1-x})_2</math></i>	28
<i>Tabla 4.1 Composición de las muestras de <math>Sb_2(S_xSe_{1-x})_3</math></i>	42
<i>Tabla 4.2 Tamaño de cristal para las muestras de <math>Sb_2(S_xSe_{1-x})_3</math></i>	43
<i>Tabla 4.3 Parámetros de red para las películas de <math>Sb_2(S_xSe_{1-x})_3</math></i>	44
<i>Tabla 4.4 Brecha de energía calculadas a partir de los valores de T y R para las muestras <math>Sb_2(S_xSe_{1-x})_3</math></i>	48
<i>Tabla 4.5 Valores de brecha de energía para las películas de <math>Sb_2(S_xSe_{1-x})_3</math> calculadas a partir de la relación empírica de Vegard</i>	49
<i>Tabla 4.6 Datos de conductividad y fotoconductividad para las películas de <math>Sb_2(S_xSe_{1-x})_3</math></i>	50
<i>Tabla 4.7 Composición de las muestras de <math>CuSb(S_xSe_{1-x})_2</math> a partir de la ley de Vegard</i>	54
<i>Tabla 4.8 Tamaño de cristal para las muestras de <math>CuSbS_2</math> y <math>CuSb(S_xSe_{1-x})_2</math></i>	54
<i>Tabla 4.9 Valores de fotoconductividad de las muestras de <math>CuSbS_2</math> y <math>CuSb(S_xSe_{1-x})_2</math></i>	58

## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1.1 Fuentes de generación mundial de electricidad de 1973 y 2015[1].</i>	9
<i>Figura 1.2 Cuadro NREL 2015 que muestra las eficiencias certificadas de las celdas solares para distintas tecnologías fotovoltaicas[3].</i>	10
<i>Figura 2.1. Posición del nivel de Fermi y densidad de estados ocupados para semiconductores tipo p y tipo n.</i>	19
<i>Figura 2.2. Esquema de celda electrolítica de tres electrodos: de trabajo, auxiliar y de referencia.</i>	23
<i>Figura 3.1. Configuración de la celda electrolítica con tres electrodos.</i>	24
<i>Figura 3.2. En la figura a) se observa las sales precursoras disueltas antes de la agitación, en la figura b se observa la solución después de 20 minutos de agitación</i>	25
<i>Figura 3.3. Horno tubular utilizado para los tratamientos térmicos.</i>	26
<i>Figura 3.4 Reflexión de un haz de rayos X</i>	30
<i>Figura 4.1. Estudio de voltametría cíclica: a) Sb, b) S y c) Sb-S</i>	35
<i>Figura 4.2. Película delgada de <math>Sb_2S_3</math></i>	37
<i>Figura 4.3. Gráfica de Potencial aplicado vs Tiempo para las películas de <math>Sb_2S_3</math></i>	38
<i>Figura 4.4. Difractograma de películas delgadas de <math>Sb_2S_3</math> y <math>Sb_2(S_xSe_{1-x})_3</math></i>	40
<i>Figura 4.5 Difractograma de las películas de <math>Sb_2S_3</math> y <math>Sb_2(S_xSe_{1-x})_3</math> correspondiente al pico (1 2 0).</i>	41
<i>Figura 4.6 Espectros de transmitancia y reflectancia especular de las películas de <math>Sb_2(S_xSe_{1-x})_3</math></i>	45
<i>Figura 4.7 Coeficiente de absorción en un rango de <math>10^5</math> para las películas de <math>Sb_2(S_xSe_{1-x})_3</math>.</i>	47
<i>Figura 4.8 Brechas de energía calculadas a partir de los datos de T y R para las muestras de <math>Sb_2(S_xSe_{1-x})_3</math>.</i>	49
<i>Figura 4.9. Foto-respuesta de las películas de <math>Sb_2(S_xSe_{1-x})_3</math>.</i>	50
<i>Figura 4.10 Difractograma de <math>CuSbS_2</math></i>	51
<i>Figura 4.11 Difractogramas de las películas de <math>CuSbS_2</math> y <math>CuSb(S_xSe_{1-x})_2</math>.</i>	52

<i>Figura 4.12. Pico de difracción utilizado para calcular a composición de las muestras de <math>\text{CuSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2</math>.....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 4.13. Brechas de energía para las muestras de <math>\text{CuSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2</math>.....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 4.14. Espectros Raman de las muestras de <math>\text{CuSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2</math>.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 4.15. Foto respuesta de las películas de <math>\text{CuSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2</math>. ....</i>	<i>57</i>

---

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

---

La creciente contaminación y la crisis energética que se ha propagado a lo largo del mundo han creado la necesidad de estudiar nuevas formas de energía. El consumo de energía en el mundo ha ido aumentando drásticamente a un total de 9384 Mtoe<sup>1</sup> aproximadamente 10<sup>5</sup> TWh registrados hasta 2015 [1]. La generación de energía eléctrica a base de la quema de combustibles fósiles ha traído consecuencias como el calentamiento global, además puede repercutir de manera catastrófica e irreversible en las condiciones climáticas alrededor del planeta tierra. Una de las alternativas para cumplir con la demanda aminorando las consecuencias del cambio climático es el uso de energías renovables. Como se muestra en la Figura 1.1, la producción de energía a partir de fuentes renovables aún es bajo comparado con las otras fuentes de obtención de energía. A pesar de esto la producción de energía a partir de fuentes renovables ha ido en aumento en las últimas décadas (Figura 1.1).

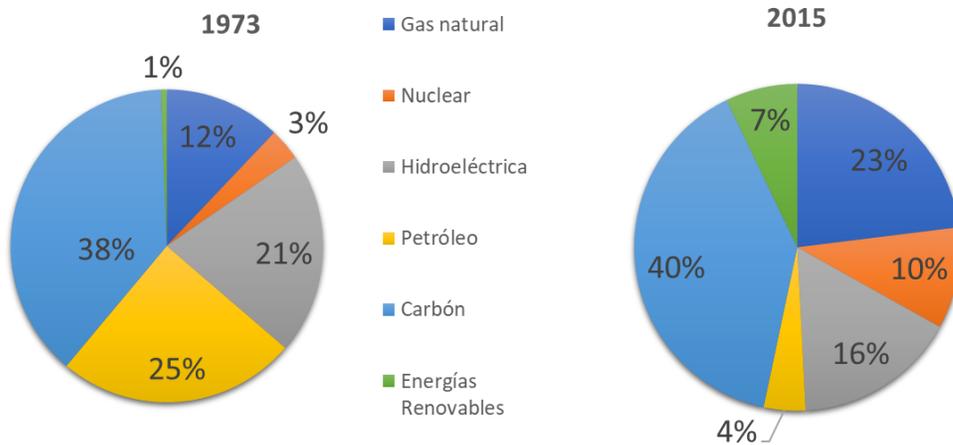


Figura 1.1 Fuentes de generación mundial de electricidad de 1973 y 2015[1].

---

<sup>1</sup> La tonelada de aceite equivalente (toe) es una unidad de energía definida como la cantidad de energía liberada al quemar una tonelada de petróleo crudo. 1 toe= 11.63 MWh

Una de las opciones que ha sido de interés para la comunidad científica es la conversión de energía solar a eléctrica a través del uso de paneles fotovoltaicos. La producción mundial de energía solar fotovoltaica ha ido en incremento, en 2005 se producían 4 TWh y en 2015 se produjeron 247 TWh [2]. En la Figura 1.2 se muestra el desarrollo tecnológico que han tenido las celdas solares para las diversas tecnologías fotovoltaicas.

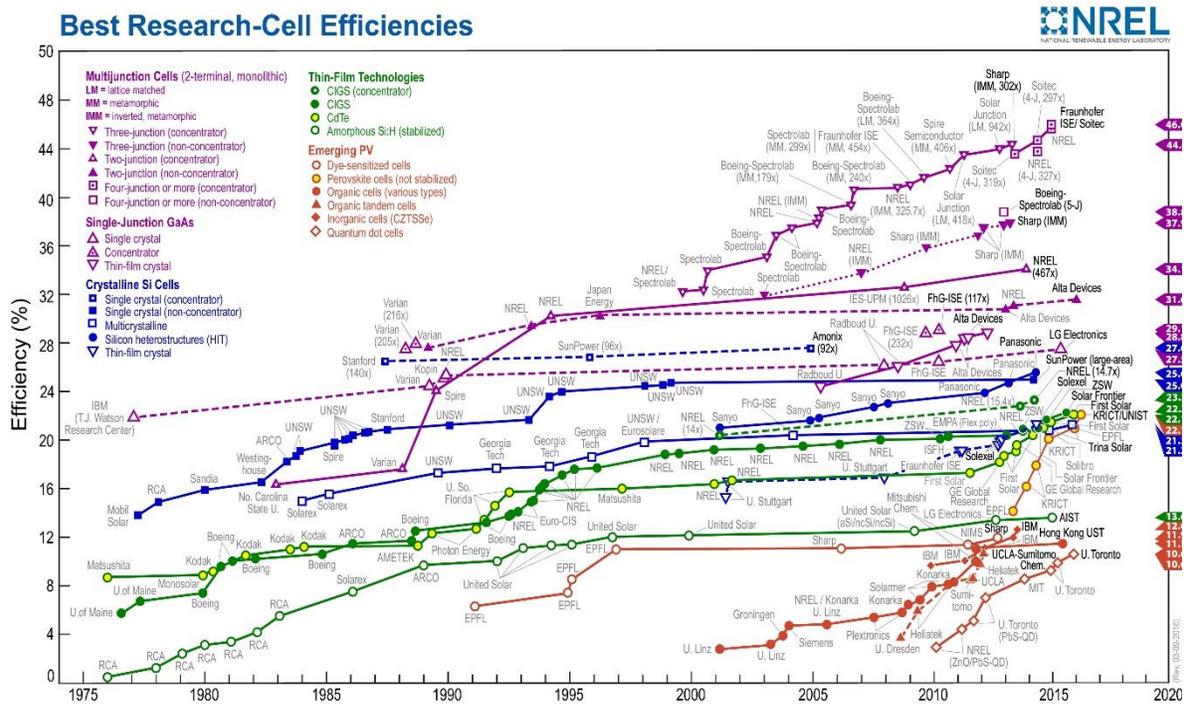


Figura 1.2 Cuadro NREL 2015 que muestra las eficiencias certificadas de las celdas solares para distintas tecnologías fotovoltaicas[3].

Las celdas solares de silicio son la tecnología fotovoltaica que actualmente lidera el mercado con celdas monocristalinas (c-Si) y policristalinas con una eficiencia de conversión arriba del 20% [4]. Sin embargo, el silicio es un semiconductor con brecha de energía indirecta y se necesita mayor espesor del material para absorber la luz incidente. Además, los costos de la materia prima y del refinamiento para la obtención del silicio son muy altos [5]. Por lo que se han explorado otros materiales que puedan competir con las celdas solares del silicio.

Las celdas solares de película delgada son fabricadas con espesores en el rango de nanómetros por lo tanto el consumo de material se reduce de manera significativa y el costo de producción de la celda se puede aminorar [5] En la actualidad se han desarrollado celdas solares de película delgada de  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  (CIGS) y  $\text{CdTe}$  que han alcanzado eficiencias de conversión mayores al 20%[6], [7].

Sin embargo, presentan algunas desventajas como: alto costo y escasos para los elementos como Galio (Ga) e Indio (In) y problemas de toxicidad que presenta el Cadmio (Cd). Esto ha dado lugar a la exploración de nuevos materiales para aplicaciones fotovoltaicas que sean de bajo costo, baja toxicidad, abundantes en la tierra y que sean amigables con el ambiente[5], [8].

En los últimos años se han realizado investigaciones con diferentes compuestos que cumplen las características arriba descritas, como son:  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  [9],  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  [10],  $\text{CuSbS}_2$ [11],  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ [12],  $\text{CuSbSe}_2$  [13],  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ [8],  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  [14]. Estos materiales tienen el potencial como capa absorbidora de una celda solar debido las siguientes características: un coeficiente de absorción mayor a  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  [12][15], un band gap ( $E_g$ ) dentro del rango óptimo según la ecuación de Shockley-Queisser que es entre 1.1 y 1.5 eV [8], [11]–[13]. Además que los elementos que los constituyen en su mayoría son de bajo costo, abundan en la naturaleza (por ejemplo la abundancia en la tierra del antimonio se encuentra entre 0.2 a 0.5 ppm, el azufre es elemento número 23 entre los más abundantes en la corteza terrestre , la producción de cobre ha ido en aumento para el 2016 se esperaba un crecimiento

del 11% de la obtención de este metal que normalmente se encuentra en la naturaleza combinado con azufre[16]) y son de baja toxicidad a comparación de otras tecnologías fotovoltaicas.

El sulfuro de antimonio ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) es un material emergente al cual se le han dado aplicaciones fotovoltaicas, tiene un coeficiente de absorción mayor a  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  [17]. Es un compuesto binario con fase estable de Stibinita, bajo punto de fusión de  $550^\circ\text{C}$  y una brecha de energía dentro del rango de 1.7-1.8 eV [12]. Estas propiedades hacen que el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sea un material muy atractivo para aplicaciones en celdas solares de película delgada. Se ha reportado eficiencia de conversión de 7.5% en una celda de hetero-unión utilizando este material [18]. Sin embargo, debido al valor de  $E_g$  que presenta el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  la eficiencia en la recolección de luz es limitada y presenta una alta resistividad para aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos [19]. Se ha sintetizado  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  a partir de diferentes técnicas como: rocío pirolítico [20], depósito por evaporación química [21], baño químico [22], [23], evaporación térmica[24], [25],y electrodeposición[26].

Una alternativa para las celdas solares de película delgada de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , es la preparación celdas solares basadas en películas delgadas de  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ . Se han hecho películas delgadas de la solución sólida de sulfuro selenuro de antimonio calentando un depósito por baño químico de las capas de Se- $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y se han obtenido brechas de energía ajustables en el rango de 1.1-1.88 eV. [27]. Este material satisface muchos de los criterios establecidos en un trabajo del 2014 acerca de celdas solares de película delgada como: propiedades del material, eficiencia de conversión, estabilidad, y precio para la manufactura de módulos fotovoltaicos [28]. Las películas delgadas de  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ , con una brecha de energía entre 1.3 y 1.7 eV pueden ser utilizadas como material absorbedor, debido que presentan una alta densidad de corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ ), mejorando la eficiencia de conversión de la celda solar [29]. Debido a estas características se ha incrementado el interés en celdas solares de sulfuro selenuro de antimonio en años recientes [30].

En 2016 se reportó una eficiencia de conversión de 5.79 % con una configuración ITO/CdS/  $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3/Au$ . La película absorbidora se hizo mediante evaporación térmica rápida seguida de una reacción de vapor de azufre. Los valores obtenidos en esta celda fueron:  $V_{oc}$ : 0.5 V;  $J_{sc}$  22.33 mA/cm<sup>2</sup> y un factor de forma de 0.521 [31]. La mejor eficiencia se reportó en 2014 con un valor de  $\eta$ = 6.3. La estructura utilizada para esta celda fue FTO/bulk TiO<sub>2</sub>/mp-TiO<sub>2</sub>/  $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ . La capa absorbidora fue preparada mediante el tratamiento térmico de  $Sb_2Se_3$  (depósito por spin coating) y  $Sb_2S_3$  (depósito químico). Para este tipo de celda los valores obtenidos reportados fueron los siguientes:  $V_{oc}$ : 0.475 V;  $J_{sc}$  24.9 mA/cm<sup>2</sup> y un factor de forma de 0.556 [32]. En el año del 2015 una eficiencia de conversión de 5.6 % fue obtenida para una celda solar de CdS/ $Sb_2Se_3$  con parámetros de  $V_{oc}$ : 0.4 V;  $J_{sc}$  25.1 mA/cm<sup>2</sup> y un factor de forma de 0.557 [33]. El uso de  $Sb_2S_3$  en celdas solares con una configuración FTO/CdS/ $Sb_2S_3/C-Ag$  ha sido reportada obteniendo los siguientes valores:  $V_{oc}$ : 0.6 V;  $J_{sc}$  6.12 mA/cm<sup>2</sup>, factor de forma de 0.35 con una eficiencia de  $\eta$ =1.27 % [24]. En otro reporte del 2016 para una estructura de FTO/CdS/  $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3/C-Ag$  se observó que al disminuir x se reduce el  $V_{oc}$  pero incrementa la eficiencia de la celda. Para una composición de  $Sb_2S_{1.7}Se_{1.3}$  se reportó una  $\eta$ =3.12% y un  $V_{oc}$  = 0.535 V comparado con la composición  $Sb_2S_{1.5}Se_{1.5}$  se observó que  $\eta$ =3.63% y un  $V_{oc}$  = 0.528 V. La obtención de la película absorbidora de  $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$  se realizó mediante la evaporación térmica de un precipitado de Sb-S-Se [34]. En el presente año se reportó la fabricación celdas solares de sulfuro selenuro de antimonio por evaporación térmica de polvos de  $Sb_2S_3$  y  $Sb_2Se_3$ . Se observó un band gap ajustable en el rango de 1.38 eV a 1.88 eV. La eficiencia máxima obtenida fue de 4.24% para la celda SnO<sub>2</sub>:F/CdS/ $Sb_2S_{0.5}Se_{2.5}/C-Ag$ . En este estudio se llega a la conclusión, basado en las observaciones de las características J.-V y EQE, que se aún se requiere trabajo para mejorar el desempeño de estas celdas [35].

En los trabajos mencionados anteriormente el desarrollo de la capa absorbidora de  $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$  se realiza mediante métodos de evaporación térmica en su mayoría. Estos métodos necesitan condiciones de presión específicas, altas temperaturas,

reactivos o precursores altamente puros, equipo sofisticado y costoso [24], [35]. Una de las técnicas alternativas para el desarrollo de películas semiconductoras es el electrodepósito.

Otro material de creciente interés es la chalcostibite ( $\text{CuSbQ}_2$  Q=S o Se) debido a sus propiedades físicas y químicas apropiadas para aplicaciones fotovoltaicas, su brecha de energía directa entre 1.1-1.5 eV y un alto coeficiente de absorción en un rango de  $10^4$ - $10^5$   $\text{cm}^{-1}$  [36], [37] y una eficiencia máxima teórica calculada de 22.9 %, estas son características de un material absorbedor ideal en una celda solar [38], [39]. Para el material de  $\text{CuSbS}_2$  se ha reportado eficiencia de conversión  $\eta=0.5\%$  con una configuración de la celda FTO/ $\text{CuSbS}_2$ /CdS/ZnO/ZnO:Al/Au, donde el material absorbedor se depositó por spin-coating [40]. En 2014 se fabricó un dispositivo con estructura similar, en el cual material absorbedor se depositó por la técnica de electrodepósito y se reportó una eficiencia de 3.13 % con iluminación AM 1.5 [41].

Una eficiencia cercana al 1 % fue reportada con una configuración superestrato FTO/n-CdS/i- $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /p- $\text{CuSbS}_2$ /C/Ag, donde el material absorbedor se sintetizó por tratamiento térmico de una bicapa  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (baño químico) / Cu (evaporación térmica) [42]. En otro estudio se prepararon películas delgadas de  $\text{CuSbS}_2$  utilizando tintes de nanopartículas los cuales fueron depositados por spin coating. Se realizó una configuración de la celda Mo/ $\text{CuSbS}_2$ /i-ZnO/n-ZnO/Al y se obtuvo una eficiencia del 3.22 % [43]. Las películas delgadas de  $\text{CuSbS}_2$  se han obtenido por diferentes métodos físicos y químicos. Algunos de los métodos físicos utilizados son: evaporación térmica de polvos de  $\text{CuSbS}_2$  [44], [45]; co-evaporación de los elementos de Cu, Sb y S [46] y RF co-sputtering de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{CuS}_2$ . [47]. Dentro de los métodos químicos se encuentran: spin coating de Cu-S y Sb-S en una solución de hidracina [40], electrodepósito de capas metálicas [41], depósito por baño químico de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ -CuS [48] así como rocío pirolítico [49]. En el caso de  $\text{CuSbSe}_2$  se han obtenido eficiencias del 4.7% , donde el material absorbedor fue desarrollado por evaporación térmica [37]; en un trabajo reportado en el presente año se mostró

una eficiencia de conversión del 4% con una configuración Al:ZnO/iZnO/CdS/CuSbSe<sub>2</sub>/Mo/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Vidrio. El material absorbedor se obtuvo por depósito electrónico pulsado de baja temperatura (LTPED por sus siglas en inglés) [13]. La chalcostibite tipo CuSbSe<sub>2</sub> también se ha sintetizado por métodos como: spin coating de tintes [50], solvotermal [51] y electrodeposición [52], [53].

La formación de chalcostibite (CuSbQ<sub>2</sub> Q=S o Se) se ha reportado por varios métodos descritos anteriormente. Uno de los métodos atractivos para el depósito de películas delgadas del material es el electrodeposición debido a que es relativamente sencillo de llevar a cabo, rápido y de bajo costo.

Debido a la isoestructura de CuSbS<sub>2</sub> y CuSbSe<sub>2</sub> [11], [13]. Podemos formar la solución sólida tipo CuSb(S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>2</sub>, con el fin de obtener un material absorbedor interesante para aplicación en celdas solares. Con propiedades ópticas y eléctricas que pudieran variar dependiendo del contenido de Selenio [34], [35],

La técnica de electrodeposición en la síntesis de películas semiconductoras para aplicaciones en celdas solares tienen ventajas debido a su escalabilidad y su bajo costo, esto ha hecho que sea atractiva en el desarrollo de películas delgadas [26], [54]. No se necesitan equipos tan sofisticados, los experimentos se llevan a cabo a presión atmosférica y la temperatura durante el depósito es baja comparada con métodos físicos. La naturaleza eléctrica que implica los procesos de depósito permite un buen control en la composición y en la uniformidad de la película [26]. La técnica de electrodeposición se ha utilizado para sintetizar películas semiconductoras como : Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [26], Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> [55], CuSbS<sub>2</sub> [54], CdS [56], CdSe [57].

En el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis de la solución sólida Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> y de CuSb(S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>2</sub> por el método de electrodeposición, con el fin de estudiar las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de estos materiales para utilizarlos como capa absorbidora en una celda solar. Se ajustaron los parámetros de potencial de electrodeposición, temperatura del tratamiento térmico, concentración de

los precursores en la solución utilizada para el crecimiento por electrodeposición y se obtuvieron películas uniformes de  $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$  y de  $CuSb(S_xSe_{1-x})_2$ .

## 1.1 Objetivos

### 1.1.1 Objetivo General

Sintetizar y caracterizar películas delgadas de  $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$  y de  $CuSb(S_xSe_{1-x})_2$  para su aplicación en celdas solares.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Estudio de voltamperometría para determinar el potencial de depósito del  $Sb_2S_3$ .
- Depósito de películas delgadas de  $Sb_2S_3$  por medio de pulsos de potencial.
- Tratamiento térmico con atmósfera de S y S/Se para la obtención de películas delgadas de  $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ .
- Caracterización de películas delgadas de  $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ .
- Estudio de voltamperometría para determinar el potencial de depósito del cobre (Cu).
- Electrodeposición de Cu sobre las películas delgadas de  $Sb_2S_3$  para formar la bicapa  $Sb_2S_3/Cu$ .
- Tratamiento térmico con atmósfera de S y S/Se para la obtención de películas delgadas de  $CuSb(S_xSe_{1-x})_2$ .
- Caracterización de películas delgadas de  $CuSb(S_xSe_{1-x})_2$ .

## 1.2 Justificación

Los materiales absorbedores  $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$  y  $CuSb(S_xSe_{1-x})_2$  muestran excelentes propiedades ópticas y eléctricas para su aplicación en celdas solares. Podemos ajustar características como la brecha de energía y la conductividad cambiando la cantidad de Selenio presente en la película. Los componentes que forman estas soluciones sólidas son elementos abundantes en la superficie terrestre y con baja toxicidad, además, del bajo costo de producción. Debido a estas características se consideran materiales adecuados para aplicarse en la tecnología fotovoltaica. Además de que son materiales de reciente interés y falta explorar sus características para un mejor desempeño dentro de la celda solar.

Además, la técnica de electrodeposición (la cual se utilizará para sintetizar los materiales) es de bajo costo comparada con métodos físicos. Por la naturaleza eléctrica de la técnica podemos tener buen control en la composición y uniformidad en las películas. Podemos obtener  $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$  a través de la incorporación de vapor de Selenio/Azufre a películas delgadas de  $Sb_2S_3$  desarrolladas por electrodeposición. Esta propuesta no ha sido reportada para la formación de  $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ .

En el caso de la formación de  $CuSb(S_xSe_{1-x})_2$  no se cuentan con reportes donde se deposite este material en película delgada, se ha reportado la formación de la solución sólida en polvos obtenida por mecano síntesis [58]. Para la obtención de la solución sólida  $CuSb(S_xSe_{1-x})_2$  se plantea el tratamiento térmico en una atmósfera de S/Se al apilamiento de películas de  $Sb_2S_3/Cu$  obtenidas por electrodeposición. Al día de hoy esta propuesta no ha sido planteada y/o reportada.

---

## CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

---

### 2.1 Semiconductores

Por sus propiedades electro-físicas las sustancias que existen en la naturaleza pueden ser divididas en tres grandes grupos: metales, semiconductores y dieléctricos. La clasificación más simple es agrupar dichas sustancias por su resistividad. En los metales esta magnitud oscila entre  $10^{-6}$  y  $10^{-4}$  ohmios\*cm. El grupo de sustancias con una resistividad entre  $10^{-4}$  y  $10^{10}$  ohmios\*cm pertenecen a los semiconductores. Por último, las sustancias que tienen una resistividad mayor a  $10^{10}$  ohmios \*cm corresponden a los dieléctricos[59]. Es decir, que los semiconductores son sustancias que tienen una conductividad eléctrica inferior a un metal, pero superior a la de un aislante.

Los semiconductores pueden clasificarse en tipo p y n. Los semiconductores tipo p se caracterizan porque los portadores de carga son en su mayoría huecos y estos se adicionan encima de la banda de valencia (Figura 2.1). En los semiconductores tipo n los portadores de carga son en su mayoría electrones y se añaden debajo de la banda de conducción [60].

Dentro de los semiconductores tipo n podemos encontrar al óxido de titanio y sulfuro de cadmio.

Algunos ejemplos de semiconductores tipo p son:  $Sb_2S_3$ ,  $Sb_2Se_3$ ,  $CuSbS_2$ ,  $CdTe$ ,  $CuSbSe_2$ . Estos materiales se han utilizado como capa absorbadora en celdas solares de película delgada.

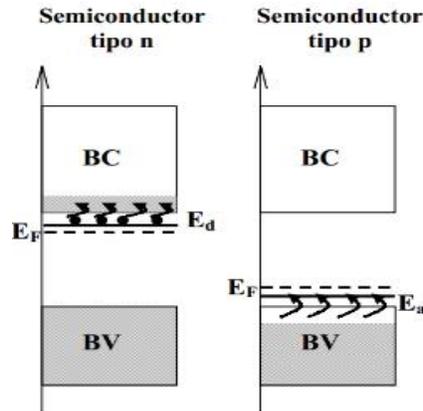


Figura 2.1. Posición del nivel de Fermi y densidad de estados ocupados para semiconductores tipo p y tipo n.

### 2.1.1 Teoría de Bandas

El estado normal de una colección de un gran número de átomos idénticos bien separados está muy degenerado. El número de niveles idénticos de energía es muy grande y no cualquiera de los átomos puede excitarse por la absorción de un fotón. Cuando estos átomos se disponen juntos formando un sólido, los niveles de energía del sistema se ensanchan formando bandas [61].

El modelo de bandas permite explicar con una excelente aproximación el fenómeno de la conducción eléctrica en los sólidos. Según este modelo, la materia está constituida por átomos, cuyos electrones se distribuyen en bandas de energía. La banda más externa con electrones es la Banda de Valencia ( $E_v$ ). Para que un electrón escape de la atracción del núcleo, es necesario que adquiera la energía suficiente  $E_g$  que le permita saltar a la Banda de Conducción ( $E_c$ ). Por lo tanto  $E_g = E_c - E_v$ .

El espacio intermedio entre la banda de valencia y a banda de conducción es nombrada band gap y representa valores de energía que no pueden tener los electrones. En un metal o conductor a la temperatura ambiente, las bandas de

valencia y de conducción se entrelazan y se necesita muy poca energía para mantener corrientes eléctricas intensas.

En un aislante, la separación  $E_g$  es grande; es decir las bandas de conducción y de valencia están muy separadas este hecho hace que se necesite una cantidad grande de energía para liberar electrones que contribuyan a la conducción.

En los semiconductores, la banda prohibida es estrecha, de modo que es posible excitar los electrones de la banda de valencia y transferirlos a la banda de conducción [62].

## 2.2 Películas Delgadas

Las películas delgadas han sido estudiadas en los recientes años debido a que sus dimensiones son pequeñas, estas tienen una gran área superficial y el material que se necesita para crearlas es poco. Por estas características esta tecnología ha sido utilizada en aplicaciones en componentes electrónicos, pantallas electrónicas, recubrimientos ópticos, películas magnéticas para el almacenamiento de datos. Dependiendo de las propiedades y características de las películas delgadas estas tienen distintos tipos de aplicaciones.

Una película delgada es un material creado por la condensación de una a una de especies atómicas, iónicas o moleculares de la materia. Este tipo de películas es creada por el adelgazamiento de un material tridimensional o por medio de un ensamble o agregado de grupos, granos de especies atómicas [63].

Para poder obtener películas delgadas estas se tienen que depositar en elementos que no interfieran o modifiquen sus características, lo más utilizado para esto son los sustratos ya sean de vidrio, de algún polímero o metal. El tipo de sustrato a utilizarse depende de la aplicación que tenga la película delgada.

El proceso de crecimiento de una película delgada puede ser resumido como un proceso de nucleación estadísticamente constante, el crecimiento controlado de la superficie de difusión de los núcleos tridimensionales, y la formación de una estructura de red y su subsecuente llenado para formar una película continua. Dependiendo de los parámetros termodinámicos del depósito y de la superficie del sustrato, la nucleación inicial y las etapas de crecimiento se pueden describir como: tipo isla (tipo Volmer –Weber), tipo capa (tipo Frank-van der Merve) y tipo mixta o también llamada tipo Stranski-Krastanov [64].

### 2.3 Métodos para Depósito de Películas Delgadas

Para el depósito de películas delgadas existen métodos físicos y métodos químicos de depósito. Los métodos físicos son las técnicas de depósito las cuales dependen de procesos físicos, como la evaporación o eyección de material de la fuente, es decir, evaporación o pulverización [65]. Los métodos químicos presentan ciertas reacciones en el proceso de crecimiento de las películas, estas reacciones se llevan a cabo utilizando un material precursor a partir del cual se forma el material que se desea depositar [66].

Los métodos químicos de depósito se subdividen en dos: procesos químicos en fase líquida y procesos químicos en fase gas. Los métodos de formación de películas por procesos químicos en fase vapor o gas incluyen el depósito de vapor químico y la oxidación térmica. El depósito de vapor químico (CVD) es un proceso de síntesis de materiales donde los constituyentes en fase vapor reaccionan químicamente cerca o sobre la superficie del sustrato para formar un producto [67].

El crecimiento de películas delgadas inorgánicas de fase líquida por reacciones químicas se lleva a cabo principalmente por procesos electroquímicos (anodización y electro-implantación), y por procesos de depósito químico (implantación por reducción, implantación electrolítica, conversión de recubrimientos y deposición por

desplazamiento)[68]. Dentro de estos métodos se encuentran también los métodos mecánicos, los cuales se subdividen en tres: por inmersión (Dip-Coating), recubrimiento por centrifugación (Spin-Coating) y recubrimiento por spray (spray-Coating).

### 2.3.1 Electrodeposición

La técnica de electrodeposición consiste en la adsorción de un metal sobre un electrodo llamado cátodo, en contacto con una disolución electrolito que contiene los iones del metal que se pretende depositar.

El electrodeposición es el recubrimiento sobre un electrodo mediante el proceso denominado electrolisis, que es el cambio químico inducido por el paso de corriente a través de un electrolito.

Un electrodo es un conductor a través del cual existe un flujo de corriente en una celda electroquímica. El electrodo donde ocurre la reacción de oxidación es el ánodo (+) y donde ocurre la reducción es el cátodo (-).

La razón de depósito es proporcional al tiempo en el que se lleva a cabo la electrolisis y a la densidad de corriente. Moviendo estos parámetros podemos tener diferentes espesores en la película depositada. La tasa de depósito puede variar en un amplio intervalo desde un Armstrong hasta varias micras por segundo. Las condiciones tales como: la geometría del cátodo, la temperatura, la agitación del electrolito, pH, potencial aplicado, densidad de corriente y la composición del baño químico influyen en la velocidad de depósito y en la uniformidad del depósito sobre la superficie.

La síntesis de semiconductores en películas delgadas por la técnica del electrodeposición tiene algunas ventajas por encima de otras técnicas físicas y químicas. Esta es una técnica relativamente sencilla y económica. Pueden prepararse películas delgadas de semiconductores utilizando concentraciones de la

solución del orden milimolar además que se genera poco desperdicio de material. Uno de los retos de esta técnica es encontrar las condiciones a las cuales los materiales semiconductores se depositan de manera uniforme y con espesores adecuados.

El electrodeposición ofrece las siguientes ventajas para la preparación de las películas delgadas semiconductoras:

- Es un proceso isotérmico que es controlado principalmente por parámetros como el potencial aplicado y la densidad de corriente.
- Usualmente los procesos se llevan a cabo a bajas temperaturas.
- Es apropiada para la fabricación de celdas solares de heterounión, ya que pueden depositarse películas de semiconductores tipo n y p. Usando un mismo método para la fabricación de la celda.

Para el electrodeposición de películas delgadas obtenidas en el presente proyecto, se utilizó una celda de tres electrodos, la cual se detalla más adelante (Figura 2.2)

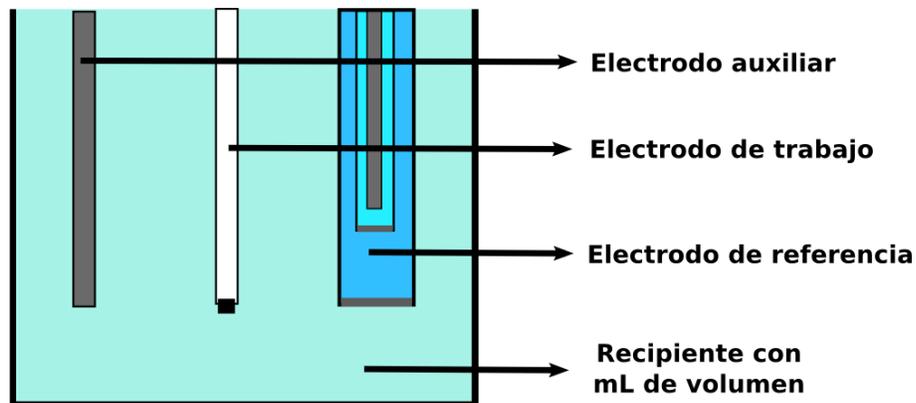


Figura 2.2. Esquema de celda electrolítica de tres electrodos: de trabajo, auxiliar y de referencia.

---

## CAPÍTULO 3. EXPERIMENTAL

---

### 3.1 Depósito de películas delgadas de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$

#### 3.1.1 Desarrollo de películas de $Sb_2S_3$

El desarrollo de películas de  $Sb_2S_3$  se llevó a cabo por la técnica de electrodeposición. Se utilizó un sistema de tres electrodos: Como electrodo de trabajo se utilizó un sustrato de vidrio conductor Tec 7( $F:SnO_2$ ), electrodo de calomel saturado como referencia y una malla de platino como contra electrodo (electrodo auxiliar) Figura 3.1.

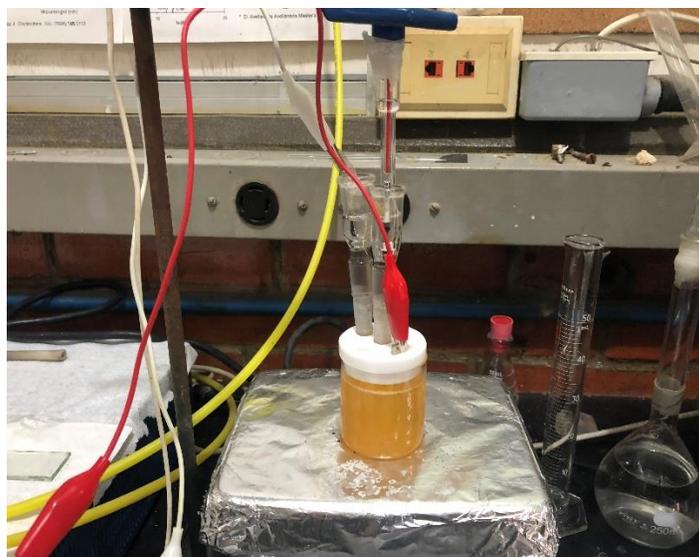


Figura 3.1. Configuración de la celda electrolítica con tres electrodos.

La solución utilizada para el depósito (S1) contenía las siguientes concentraciones de los precursores: 1.5 mM de Cloruro de Antimonio ( $SbCl_3$ ) y 18 mM de Tiosulfato de Sodio ( $Na_2S_2O_3$ ). El pH de esta solución se mantuvo entre 3-4. Para disolver el  $SbCl_3$  se utilizó acetona y la solución se colocó en un baño ultrasónico durante 5 minutos, a continuación, se agregaron 50 mL de agua desionizada y al final se agregó el  $Na_2S_2O_3$ . Posteriormente esta solución se dejó en agitación durante 20

minutos, al principio era de color blanca (Figura 3.2a) antes de comenzar el depósito para que se disolvieran las sales precursoras, al final del tiempo de agitación el color de la solución se volvió naranja (Figura 3.2b).

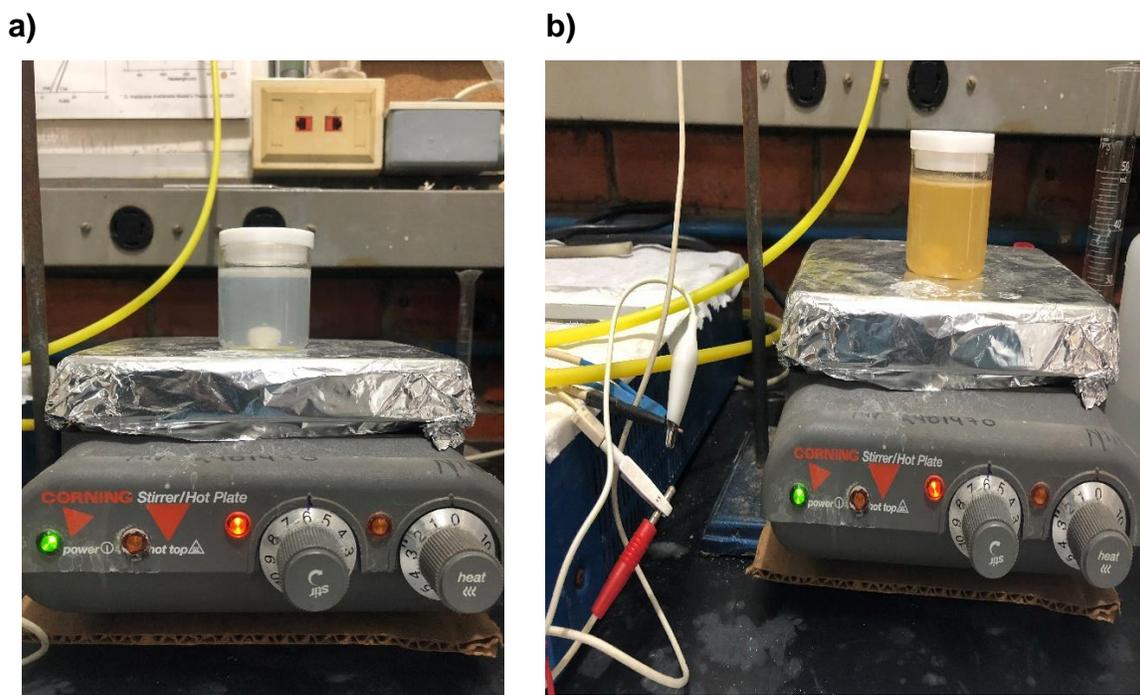


Figura 3.2. En la figura a) se observa las sales precursoras disueltas antes de la agitación, en la figura b) se observa la solución después de 20 minutos de agitación

Una vez transcurrido el tiempo de agitación, S1 fue cubierta con una tapa de teflón para colocar los electrodos. El sustrato de vidrio conductor se lavó con jabón y agua desionizada en un baño ultrasónico por 10 minutos, posteriormente se enjuagó en un recipiente de etanol y fue secado en aire, todo este proceso antes de ser utilizado para el depósito. Una vez colocados los electrodos en la cubierta de teflón se conectaron al potencióstato marca Bio-Logic por medio de caimanes. A continuación, se programa el sistema utilizando la técnica de pulsos de potencial. Para este experimento se utilizó un potencial de depósito  $V_{on} = -0.72$  V y un potencial de disolución  $V_{off} = +0.1$  V, estos potenciales se obtuvieron mediante estudios de voltametría los cuales se presentan en el capítulo 4. La temperatura se mantuvo entre 28-30 °C con ayuda de un recirculador. Se observó que al aumentar la

temperatura por encima de los 30°C o disminuir por debajo de 28°C las películas obtenidas no eran uniformes. Durante el depósito se utilizó nitrógeno (N<sub>2</sub>) para desplazar las moléculas de oxígeno y así evitar la formación de óxidos en la película. Como resultado se obtuvieron películas de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> amorfas de espesor aproximado de 400 nm.

### 3.1.2 Selenización de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y desarrollo de las películas de Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>

Las películas de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> obtenidas por electrodeposición se llevaron a tratamiento térmico para cristalizar el material y obtener la fase deseada. Se utilizó un horno tubular marca MTI (Figura 3.3).



Figura 3.3. Horno tubular utilizado para los tratamientos térmicos

Para la obtención de películas delgadas con la fase stibinita (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) se colocaron en una caja de grafito (2 cm ancho X 6 cm de largo) 5 mg de azufre y una de las películas amorfas obtenidas del electrodeposición. La caja de grafito fue sellada y se colocó dentro del horno tubular. El horno se purgó dos veces con nitrógeno para desplazar las moléculas de oxígeno. La presión al inicio del tratamiento térmico fue

de -0.3 bar, la cual se logró con el flujo de N<sub>2</sub> al inicio del tratamiento. El tratamiento térmico a 300°C por 30 minutos se realizó por rampas, como se muestra en la Tabla 3.1, el aumento de temperatura se llevó a cabo a una tasa de 20 °C/ minuto. Una vez obtenida la temperatura del tratamiento la presión del horno se mantuvo en 0.01 Bar.

Tabla 3.1 Rampas de temperatura utilizadas para el tratamiento térmico de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Rampa	Temperatura °C	Tiempo (minutos)
1	100	5
2	100	1
3	300	10
4	300	1
5	300	30
6	30	180

Para la obtención de películas delgadas se realizaron tratamientos térmicos a diferentes temperaturas a las películas de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> en un ambiente con 5 mg de S y 1 mg de Se. El tiempo del tratamiento térmico fue de 30 minutos para todos los casos.

Como resultado del tratamiento térmico a las películas de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> en un ambiente de Se/S se obtuvieron películas con espesores entre 300-350 nm, de un color café claro con aspecto metálico, las cuales se caracterizaron posteriormente.

Tabla 3.2 Rampas utilizadas para la formación de Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>

Rampa	SbSSe-1		SbSSe-2		SSbSe-3	
	Temperatura °C	Tiempo (minutos)	Temperatura °C	Tiempo (minutos)	Temperatura °C	Tiempo (minutos)
1	100	5	100	5	100	5
2	100	1	100	1	100	1
3	300	10	350	12	400	15

<b>4</b>	300	1	350	1	400	1
<b>5</b>	300	30	350	30	400	30
<b>7</b>	30	180	30	180	30	180

### 3.2 Depósito de películas delgadas de $\text{CuSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$

#### 3.2.1 Desarrollo de películas de $\text{CuSbS}_2$ y $\text{CuSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ .

Como precursor para el desarrollo de este material se utilizaron las películas descritas en la sección 3.1.1 de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , sobre las cuales se depositó una capa de cobre metálico (Cu).

La solución para el depósito de cobre contenía 7 mg de  $\text{CuCl}_2$  disueltos en 70 mL de agua desionizada, el pH de la solución se mantuvo entre 4-5. En el depósito electroquímico de Cu se utilizó un potencial constante  $V_{\text{app}} = -0.72\text{V}$  durante 10 minutos. La temperatura durante el depósito se mantuvo en  $45^\circ\text{C}$ . Al finalizar el proceso se obtuvo un apilamiento de las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Cu}$  (ST1).

A este apilamiento ST1 se le dio un tratamiento térmico a  $325^\circ\text{C}$  durante 30 minutos con 5 mg de azufre y flujo de nitrógeno para la obtención de  $\text{CuSbS}_2$ . El aumento en la temperatura se realizó por medio de rampas con una tasa de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  (Tabla 3.3). La presión inicial antes de iniciar con el tratamiento térmico se mantuvo en 0.3 bar y cuando se alcanzó la temperatura de  $325^\circ\text{C}$  la presión se mantuvo en 0.01 bar.

*Tabla 3.3 Rampas de temperatura utilizadas para  $\text{CuSbS}_2$  y  $\text{CuSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$*

<b>Rampa</b>	<b>Temperatura <math>^\circ\text{C}</math></b>	<b>Tiempo (minutos)</b>
<b>1</b>	100	5
<b>2</b>	100	1
<b>3</b>	325	12

4	325	30
7	30	180

Posteriormente, para la formación de películas delgadas de  $\text{CuSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$  se utilizó el apilamiento ST1, al cual se le dio un tratamiento térmico a 325 °C por medio de rampas (Tabla 3.3) durante 30 minutos. La presión inicial se mantuvo en -0.3 bar, pero en el momento que alcanzo la temperatura del tratamiento térmico la presión aumento a 0.01 bar. Se utilizaron 5 mg de S y diferentes concentraciones de Selenio: 1 mg, 3 mg y 5 mg durante el tratamiento térmico para observar la influencia de la incorporación del selenio a una misma temperatura.

### 3.3. Técnicas de Caracterización

#### 3.3.1 Difracción de Rayos X

Los Rayos X fueron descubiertos por Wilhelm Röntgen en 1895. Los rayos X, son ondas electromagnéticas de muy corta longitud de onda (del orden de 0.1 nm). Sin embargo, la separación atómica en un sólido se sabe que es aproximadamente de 0.1 nm. En 1913, Max Van Laue sugirió que la disposición regular de los átomos en un cristal puede actuar como una rejilla de difracción tridimensional de rayos X [39]. Esta suposición se basa en tres hipótesis: los rayos-X son ondas, los cristales son periódicos y la longitud de los rayos X es del mismo orden de magnitud que la distancia que se repite en los cristales.

Poco después del descubrimiento de la difracción de los rayos X, Bragg descubrió que la geometría del proceso es análoga a la reflexión de la luz por un espejo plano. Una consecuencia de la periodicidad tridimensional de una estructura cristalina es que perpendicularmente a ciertas direcciones, es posible construir conjuntos de muchos planos que son paralelos entre sí, igualmente espaciados, y conteniendo idénticas disposiciones atómicas, como se muestra en la Figura 2.4.

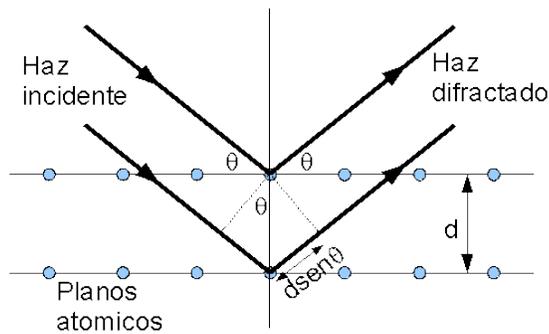


Figura 3.4 Reflexión de un haz de rayos X

Ahora supongamos que un haz incidente de rayos X hace un ángulo  $\theta$  con modelos planos. El haz de luz puede ser reflejado por el plano superior e inferior. Sin embargo, el haz reflejado desde el punto inferior viaja más lejos que el haz reflejado en la parte superior, la diferencia de camino efectivo recorrido por ambos haces de luz es de  $2d\text{sen}\theta$ . Los dos haces se refuerzan mutuamente (interferencia constructiva) cuando esta diferencia de camino es igual a un múltiplo entero de  $\lambda$ . El mismo caso para la reflexión de toda la familia de planos paralelos. Por lo tanto la condición para la interferencia constructiva es  $2d\text{sen}\theta = n\lambda$  donde  $n=1, 2, 3, \dots$ . Esta condición se conoce como Ley de Bragg. Si la longitud de onda y al ángulo de difracción son calculados, se puede utilizar para calcular el espacio entre los planos atómicos [40] [41].

### 3.3.2 Estructura Cristalina

Una red es una colección de puntos, llamados puntos de red, ordenados en un patrón periódico de tal modo que los alrededores de cada punto de la red son idénticos. Una red puede ser uni, bi o tridimensional. En la ciencia de los materiales se utiliza el concepto de red para describir los arreglos de átomo o iones. Un grupo de uno o más átomos ubicados en forma determinada entre sí, y asociados con

cada punto de red, se llama base. Se obtiene una estructura cristalina sumando la red más la base, es decir, estructura cristalina = red + base.

La celda unitaria es la subdivisión de una red que sigue conservando las mismas características generales que toda la red. Al apilar celdas unitarias idénticas se puede construir toda la red, Hay siete tipos de arreglos únicos, llamados sistemas cristalinos, que llenan el espacio tridimensional. Estos sistemas son cúbico, tetragonal, ortorrómbico, romboédrico (trigonal), hexagonal, monoclinico y triclinico.

Aunque existen siete sistemas cristalinos, hay un total de 14 arreglos distintos de puntos de red. Son arreglos únicos que se llaman redes de Bravais (Anexo B). Se identifican 14 tipos de redes de Bravais agrupados en siete sistemas cristalinos. Los puntos de red están en las esquinas de las celdas unitarias y, en algunos de los casos, en las caras o centro de la celda unitaria (Askeland y Pradeep, 2004).

### 3.3.3 Espectroscopia UV-vis

Las radiaciones ultravioletas y visibles comprenden solo una parte el espectro electromagnético. La energía asociada con la radiación electromagnética se define como  $E = hv$ , donde  $h$  es la constante de Planck y  $v$  es la frecuencia asociada a la longitud de onda por medio de la ecuación  $v = c/\lambda$ . La radiación electromagnética puede considerarse como una combinación de campos eléctricos y magnéticos alternos que viajan en el espacio como una onda.

Cuando la radiación interacciona con la materia puede ocurrir varios fenómenos como:

- Reacción Foto-química: Absorbancia y Rotura de Enlaces.
- Fluorescencia y Fosforescencia: Absorción y reemisión.
- Absorbancia
- Reflexión
- Transmisión

Cuando la luz atraviesa la muestra, la cantidad de luz absorbida es la diferencia entre la radiación incidente ( $I_0$ ) y la transmitida ( $I$ ), y esa cantidad de luz que se absorbió se expresa como transmitancia o absorbancia, la transmitancia por lo general se da en términos de porcentaje y se expresa como:

Por lo tanto, la absorbancia está dada por:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

$$A = -\log T$$

Para medir este tipo de fenómeno se utiliza un espectrofotómetro el cual es un instrumento que se usa para medir transmitancia, reflectancia o absorbancia de una muestra.

El funcionamiento de este equipo es relativamente sencillo. Una luz poli-cromática de la fuente se enfoca sobre la rendija de entrada de un monocromador, que transmite selectivamente una estrecha banda de luz, esta luz atraviesa el área de la muestra hasta el detector. La medición que realiza el equipo se determina midiendo la intensidad de la luz que alcanza el detector después de atravesar la muestra.

### 3.3.4 Espectroscopía Raman

La Espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independiente de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza

directamente sobre el material a analizar sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no-destructiva.

### 3.3.5 Fotorespuesta

Con la medición de fotorespuesta se puede obtener información sobre la conductividad y fotosensibilidad de películas delgadas.

Para la medición de foto-respuesta a la película se realizaron contactos con una sustancia conductora (pintura de carbón o plata) con dimensiones de 3 x 5 mm aproximadamente. La medición se realiza en un cuarto oscuro, se colocan los electrodos de la fuente en la película, el positivo en el vidrio conductor y el negativo en el contacto de carbón y se deja reposar la película.

La finalidad de dejar la película en oscuridad es que la mayoría de los electrones regresen a su estado de reposo después de ser excitados por la luz absorbida. Después se procede a fijar las condiciones bajo las cuales se realizará la medición, y se aplica una diferencia de potencial. Este estudio se realizó para determinar si el material tiene sensibilidad a la luz.

### 3.3.6 Voltametría Cíclica

La técnica de voltametría cíclica (VC) es una de las más usadas para la adquisición de información cualitativa de las reacciones electroquímicas. Esta técnica nos da información de los procesos oxido-reducción (redox), reacción heterogénea de transferencia de electrones y los procesos de adsorción. También podemos localizar los potenciales redox de las especies electroactivas.

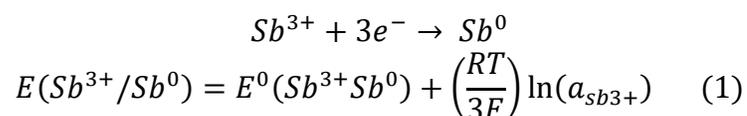
La técnica de VC consiste en un barrido de potencial lineal en un electrodo de trabajo estacionario usando un potencial de onda triangular. Durante el barrido de potencial, el potenciostato mide la corriente resultante de las reacciones

electroquímicas (consecuencia del potencial aplicado). Los voltamogramas son gráficas de la respuesta de la corriente en función del potencial aplicado

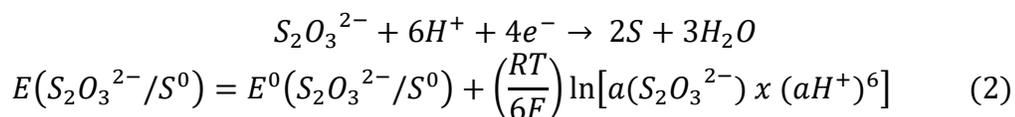
### 3.3.7 Principios de depósito de $Sb_2S_3$

Se presentan las series de reacciones electroquímicas propuestas para la formación de sulfuro de antimonio que ocurren en el cátodo. Las cuales son parecidas a lo reportado para otros sulfuros [26]:

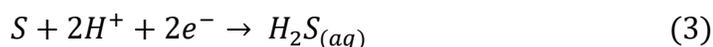
- i) Reducción de Sb, en el cual están involucrados la transferencia de 3 electrones en la reacción:



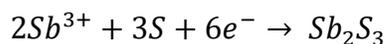
- ii) Reducción del S. La reducción del tiosulfato ( $S_2O_3^{2-}$ ) en azufre:



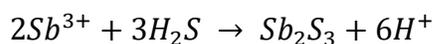
El azufre adsorbido puede ser reducido a  $H_2S$



- iii) Formación de  $Sb_2S_3$ . El electrodepósito de  $Sb_2S_3$  posiblemente ocurra por la adsorción de azufre coloidal y la reducción de  $Sb^{3+}$ .



Existe la posibilidad de que el  $H_2S$  reaccione con el  $Sb^{3+}$  para formar  $Sb_2S_3$



## CAPÍTULO 4. RESULTADOS

### 4.1 Voltametría Cíclica

La técnica de voltametría cíclica se utilizó para estudiar las reacciones de oxidación/reducción que ocurren en el electrodo de trabajo y con esta información fijar el potencial de depósito para las películas delgadas de sulfuro de antimonio.

En la Figura 4.1 se observan los voltamogramas realizados para: a) Solución de 25 mg de  $\text{SbCl}_3$  b) solución de 300 mg de tiosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) y c) combinación de las soluciones a y b. Todas con un volumen de 70 mL y una velocidad de barrido de 10 mV/s.

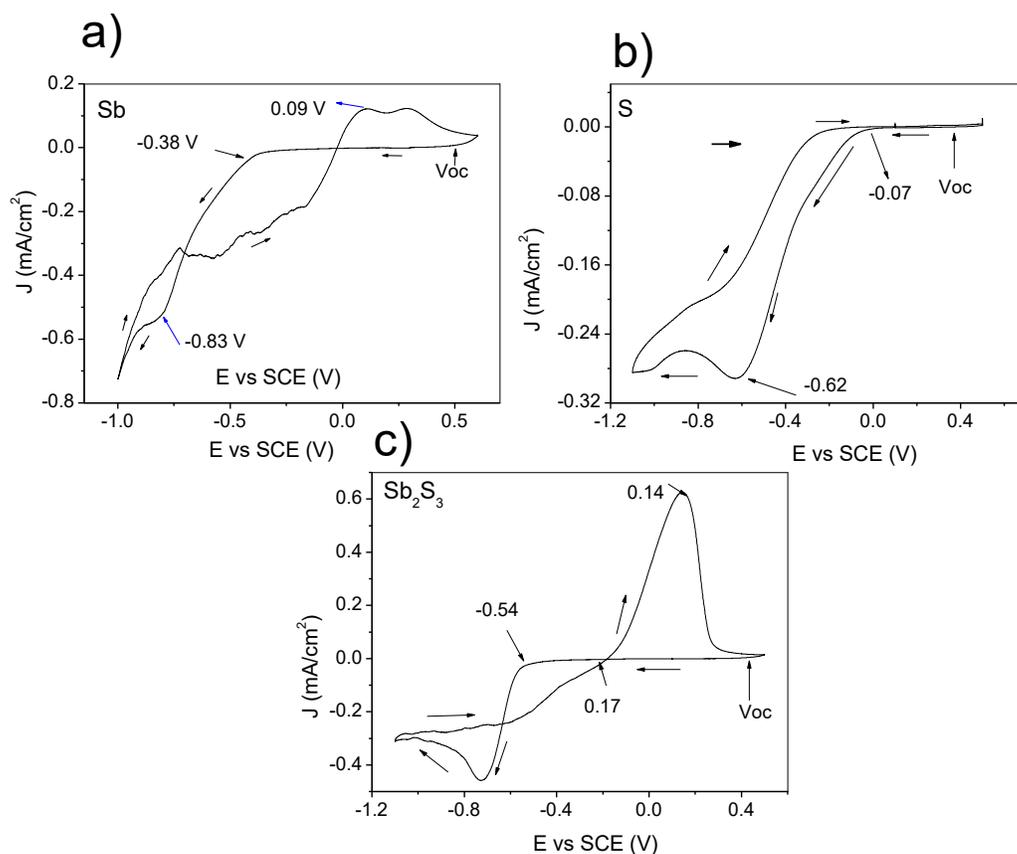


Figura 4.1. Estudio de voltametría cíclica: a) Sb, b) S y c) Sb-S

En la figura 4.1a) se muestra la gráfica de voltametría cíclica para el Sb, podemos observar que durante el barrido en la dirección catódica la corriente se mantiene estable con un valor de cero hasta alcanzar el potencial de  $-0.38\text{ V vs SCE}$ . Cuando el barrido alcanza potenciales más negativos se observa un incremento en la corriente. También notamos la formación de un pico catódico en  $-0.83\text{ V vs SCE}$ , debido al depósito de antimonio metálico. La corriente catódica sigue aumentando debido a la evolución del hidrogeno, el cual se observa en potenciales más negativos. El depósito de Sb continúa durante el barrido en la dirección anódica, esto lo podemos concluir debido a los altos valores que mantiene la corriente catódica. En la región anódica se observa un pico definido debido a la disolución del Sb metálico. De acuerdo con el análisis anterior tenemos un rango de potencial para el depósito de antimonio entre  $-0.38\text{ V}$  y  $-0.82\text{ V vs SCE}$  utilizando una solución de  $1.5\text{ mM SbCl}_3$ .

El voltamograma para la solución con  $18\text{ mM Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  se presenta en la figura 4.1b). En la dirección catódica la corriente permanece en cero hasta el potencial de  $-0.07\text{ V vs SCE}$  y se observa un brusco incremento en la corriente debido a la reducción del tiosulfato a azufre (reacción 2, sección Experimental 3.3.7). Existe la posibilidad que el azufre adsorbido en la superficie del sustrato se reduzca a  $\text{H}_2\text{S}$  según la ecuación de la reacción 3 (sección Experimental 3.3.7). La ausencia de picos en la dirección anódica puede ser debido a las siguientes razones: el azufre adsorbido se ha reducido a  $\text{H}_2\text{S}$  durante el barrido en dirección catódica o el material depositado no se disolvió en el electrolito aplicando potenciales anódicos. El rango de depósito del azufre lo encontramos en un rango de potencial desde  $-0.1$  hasta  $-0.62\text{ V vs SCE}$ .

Una vez identificados los rangos de potencial para el depósito de los elementos de manera individual, se realizaron experimentos de voltametría cíclica con la mezcla de la solución de  $1.5\text{ mM}$  de  $\text{SbCl}_3$  y  $18\text{ mM}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  con el fin de identificar los valores de potencial a los cuales se obtiene el binario  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (Figura 4.1c). Durante el barrido en dirección catódica la corriente es nula hasta llegar a  $-0.54\text{ V vs SCE}$ .

Con la adición de tiosulfato de sodio a la solución de cloruro de antimonio observamos un cambio a potenciales más negativos (-0.54 V vs SCE) comparado con la de antimonio (-0.38 V vs SCE). El rápido incremento en la corriente catódica, observada después de este potencial (-0.54 V vs SCE), es debido al depósito de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  [26]. Una película de color café de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  se observa en el sustrato. Para el potencial catódico se mantuvieron valores por debajo de -1V para evitar la reacción de la evolución del hidrogeno. Durante el barrido en la dirección anódica, se observa una corriente catódica debido al depósito del material. Sin embargo, el valor de esta corriente es baja comparado con el barrido anódico. Una de las razones es el cambio en la superficie del sustrato, durante el barrido en la dirección catódica el depósito se lleva a cabo en la superficie del sustrato  $\text{F:SnO}_2$  mientras que en la dirección anódica el depósito se lleva a cabo en el material que se depositó anteriormente. Cuando el barrido anódico llega a -0.17 comienza la formación de un pico definido que aparece en 0.14 V indicando la oxidación del material depositado.

Para el depósito de películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  realizadas en este trabajo, se fijó el potencial de depósito  $V_{\text{on}} = -0.72$  V vs SCE que corresponde al voltaje donde se alcanza la máxima corriente. El potencial de disolución seleccionado fue de  $V_{\text{off}} = +0.1$  V vs SCE.

Se obtuvieron películas de sulfuro de antimonio con un área de  $3 \text{ cm}^2$  y espesor de  $400 \text{ nm} \pm 15$ , buena adherencia y homogéneas en la superficie (Figura 4.2).



Figura 4.2. Película delgada de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$

Los potenciales de depósito seleccionados para la obtención de estas películas fueron: potencial de depósito E1= -0.72 V vs SCE y potencial de disolución E2=+0.1 V vs SCE con un intervalo continuo de 10 segundos, como se muestra en la Figura 4.3.

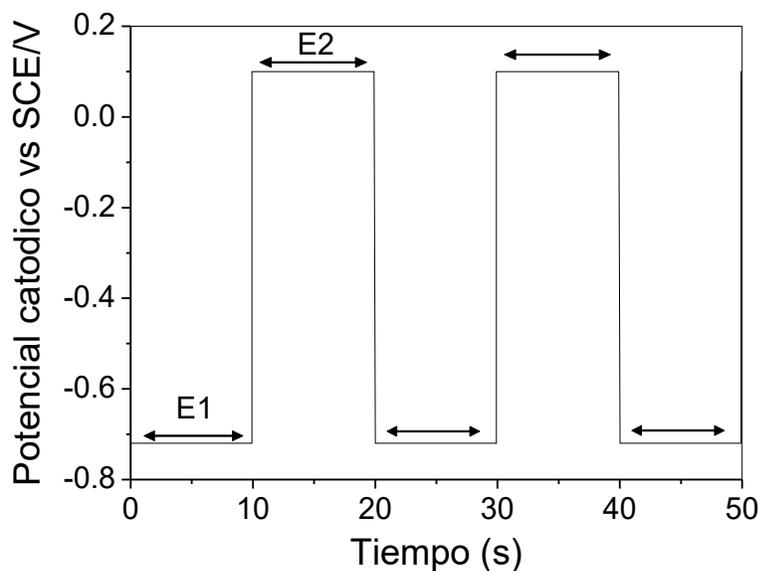


Figura 4.3. Gráfica de Potencial aplicado vs Tiempo para las películas de  $Sb_2S_3$

Algunas ventajas del electrodeposición por pulsos de potencial son: (i) en E2 el antimonio y el sulfuro de antimonio enlazado débilmente se disolverá llevando a la formación de películas uniformes, adheridas y estequiométricas y (ii) durante el lapso que dura E2 los iones tienen suficiente tiempo para difundirse en la superficie del sustrato desde el seno de la solución llevando a la recuperación de la concentración para el siguiente E1.

## 4.2 Caracterización de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$

### 4.2.1 Estudio de las propiedades estructurales

Los datos de los patrones de difracción de rayos X (DRX) se obtuvieron mediante un difractómetro Rigaku Ultima IV X-ray diffractometer utilizando radiación Cu-K $\alpha$  (1.5406 Å). Las muestras fueron medidas con ángulo de haz rasante 0.5°.

En la Fig. 4.4 se muestran los difractogramas correspondiente a las películas delgadas de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> con tratamiento térmico de 300 a 400 °C en un ambiente de S y S/Se respectivamente. En la Figura 4.4a se muestra el difractograma de la película delgada de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> horneada a 300 °C durante 30 minutos con flujo de nitrógeno y en una atmosfera de azufre, todos los picos de difracción concuerdan con la tarjeta #421-393 correspondiente la stibinita. En el caso de las películas de Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> (Figura 4.4 b-d) podemos observar un traslape de picos de difracción de las fases cristalinas de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (PDF#421393) y Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (PDF#150861) y un aumento proporcional de la intensidad de los picos de SnO<sub>2</sub> debido a un adelgazamiento en la película provocado por el aumento de la temperatura. Sin embargo, el pico correspondiente al plano (1 2 0) de las tarjetas de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> no se traslapa entre ellos, ni con respecto a ningún otro pico de difracción de otra fase que pudiera existir (óxidos de antimonio, azufre o selenio elemental). El movimiento hacia ángulos menores de este pico puede atribuirse a la formación de la solución sólida Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>, debido a que el radio iónico del selenio es de 0.198 nm comparado con el del azufre de 0.184 nm [27][69][35]. El desplazamiento a la izquierda de cualquier pico implica un aumento en el valor de la distancia interplanar (d), que en el caso del presente trabajo un mayor desplazamiento puede atribuirse a un mayor contenido de Selenio en las películas [69], por lo tanto al incrementar el Se aumenta el valor de d y reduce la variable x en Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>.

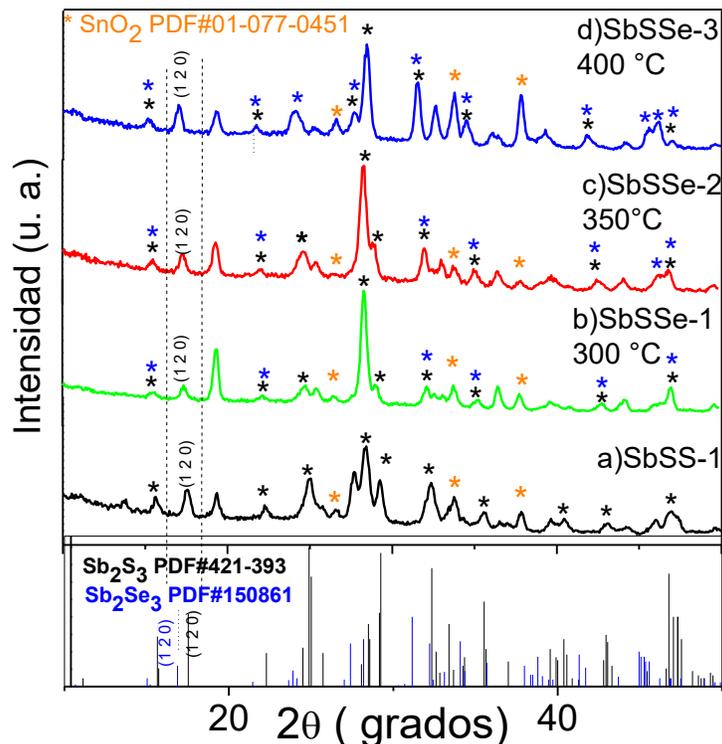


Figura 4.4. Difractograma de películas delgadas de  $Sb_2S_3$  y  $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$

En la Figura 4.5 se muestran los difractogramas correspondientes al plano (1 2 0) para cada muestra. Con un tratamiento térmico de 300° C durante 30 minutos, presión de 1 bar y agregando únicamente 5 mg de S durante el proceso lleva a la formación del pico a un ángulo  $2\theta=17.56^\circ$ , el cual coincide exactamente con el PDF de  $Sb_2S_3$  como se muestra en la Figura 4.5a. Cuando variamos el ambiente con 1 mg de Se bajo las mismas condiciones de presión, tiempo y temperatura se observa un desplazamiento del pico hacia la izquierda a valores de  $2\theta=17.37^\circ$ . Al aumentar la temperatura a 350 °C el valor baja hasta  $2\theta=17.32^\circ$ . En el caso de 400 °C,  $2\theta=17.07^\circ$ . Existe una relación directa entre la temperatura y la incorporación de Selenio, ya que al aumentar la temperatura existe un mayor desplazamiento a la izquierda del pico (1 2 0) lo que indica un mayor contenido de Selenio en las películas. Otro indicio de la incorporación del Selenio es la aparición de un pequeño pico en  $2\theta=46.2^\circ$  correspondiente al  $Sb_2Se_3$  como se muestra en la figura 4.4 c-d.

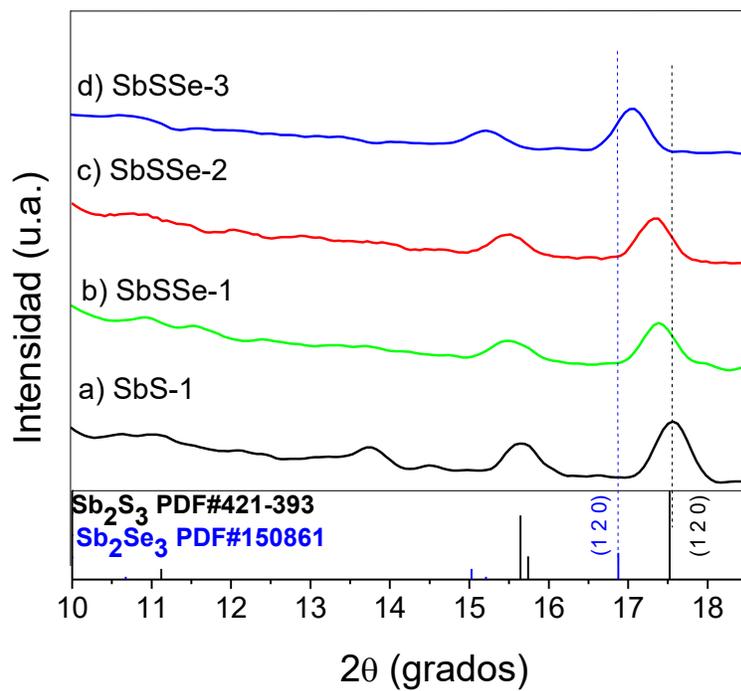


Figura 4.5 Difractograma de las películas de  $Sb_2S_3$  y  $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$  correspondiente al pico (1 2 0)

El cálculo de la distancia interplanar para este pico, donde no hay traslape con otras fases, se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente ( $K\alpha Cu=1.5406 \text{ \AA}$ ),  $\theta$  es el ángulo de incidencia y  $n$  es un factor de corrección que normalmente se toma el valor de 1. Los valores obtenidos se reportan en la tabla 4.1, donde se observa un aumento en la distancia interplanar que es debido a la incorporación de Se, se espera la formación de una solución sólida  $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$  debido a que los binarios  $Sb_2S_3$  y  $Sb_2Se_3$  cristalizan en la misma estructura, la cual es ortorrómbica.

#### 4.2.2 La Ley de Vegard para red cristalina

La ley de Vegard establece que existe una relación lineal entre los parámetros de red de una solución sólida y la concentración de los elementos que la constituyen:

$$a_{A(1-x)Bx} = (1 - x)a_A + xa_B$$

Esta ley asume que los componentes A y B están en su forma pura y tienen la misma estructura cristalina. En la ecuación anterior  $a_{A(1-x)Bx}$  es el parámetro de red de la solución sólida,  $a_A$  y  $a_B$  hacen referencia a los parámetros de red de sus componentes en forma pura por lo tanto x es la fracción molar de B en la solución.

De acuerdo con la ecuación x es la concentración de azufre,  $a(Sb_2Se_3)$  y  $a(Sb_2S_3)$  son los parámetros de red de los binarios y  $a(x)$  es el parámetro de red perteneciente a la solución sólida.

Se puede realizar una estimación de la composición química a partir del pico de difracción (1 2 0) cuando se asume una variación proporcional de la distancia interplanar entre los valores de  $Sb_2S_3$  (5.057 Å) y  $Sb_2Se_3$  (5.520 Å). Podemos calcular entonces la variable x para la solución sólida  $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ [69].

$$a(x) = x * a(Sb_2S_3) + (1 - x) * a(Sb_2Se_3) \quad (1.0)$$

La composición de las muestras se muestra en la tabla 4.1, al aumentar el valor de la distancia interplanar disminuye la variable x en  $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$  por lo tanto aumenta la cantidad de Selenio que contiene la muestra.

Tabla 4.1 Composición de las muestras de  $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$

Identificación de la muestra	Distancia interplanar Å (1 2 0)	Composición
SbS-1	5.06	$Sb_2S_3$
SbSSe-1	5.09839	$Sb_2S_{2.3}Se_{0.7}$
SbSSe-2	5.11586	$Sb_2S_{2.1}Se_{0.9}$
SbSSe-3	5.19884	$Sb_2S_{0.8}Se_{2.2}$

Por medio de la ecuación de Scherrer (ecuación 4.1) podemos calcular el tamaño de cristal de las películas delgadas[70].

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \sin \theta}$$

*Ecuación 4.1. Ecuación de Scherrer utilizada para calcular tamaño de cristal*

donde:

$\tau$  =Tamaño promedio del cristal.

$K$  = Factor de forma (0.90).

$\lambda$ = Longitud de onda de los rayos X (1.5406 Å).

$\beta$ = Ancho de la altura media del pico más alto.

$\theta$ = Posición del pico de Difracción (Ángulo de Bragg).

Utilizando la fórmula anterior se obtuvo un tamaño de cristal promedio de  $20 \pm 3$  nm, en la tabla 4.2 se muestran los valores correspondientes para diferentes composiciones.

*Tabla 4.2 Tamaño de cristal para las muestras de  $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$*

Identificación de la muestra	Composición	Tamaño de cristal (nm)
SbS-1	$Sb_2S_3$	20.7
SbSSe-1	$Sb_2S_{2.3}Se_{0.7}$	22.7
SbSSe-2	$Sb_2S_{2.1}Se_{0.9}$	22.8
SbSSe-3	$Sb_2S_{0.8}Se_{2.2}$	23

Para calcular los parámetros de red, correspondientes a la estructura ortorrómbica se utilizó la siguiente ecuación (Ecuación 4.2)

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

*Ecuación 4.2 Ecuación para calcular los parámetros de Red. Para el caso de la estructura tetragonal  $a=b, \neq c$*

donde:

a, b, c = parámetros de Red.

d= distancia entre los planos.

h, k, l = índices de Miller.

En la tabla 4.3 se muestran los valores obtenidos de los parámetros de red, podemos observar un aumento en el valor de los parámetros de red al aumentar el selenio presente en las películas, los valores obtenidos están entre los reportados para  $Sb_2S_3$  y  $Sb_2Se_3$  [27], lo que nos da indicios de la formación de una solución sólida.

*Tabla 4.3 Parámetros de red para las películas de  $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$*

Muestra	Parámetro de red (Å)		
	a	b	C
SbS-1	11.2757	11.3	3.8331
SbSSe-1	11.4884	11.3891	3.83854
SbSSe-2	11.4906	11.4224	3.8416
SbSSe-3	11.5948	11.6333	3.9089
$Sb_2Se_3$ [69]	11.633	11.78	3.985

### 4.2.3 Propiedades Ópticas

En la Figura 4.6 se observan los espectros de transmitancia y reflectancia especular de las películas delgadas de  $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$  en un rango de medición de 300 a 1500 nm. Los valores de transmitancia de las películas están en un rango aproximado del 10 al 30 %. Se muestra un desplazamiento en la caída de la curva de transmitancia hacia longitudes de onda mayores al aumentar la concentración de Selenio presente en las películas. La reflectancia especular de las películas varía entre 40 y 60 %, como se muestra en la figura 4.6b. Este valor es relativamente grande debido a un índice de refracción ( $n = \epsilon_r^{1/2}$ ) para  $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$  entre 2.9-3.84 [34]. causado por una alta frecuencia de la permitividad relativa ( $\epsilon_r$ ) de 8.5 para el  $Sb_2S_3$  y 14.8 para el  $Sb_2Se_3$  [71]

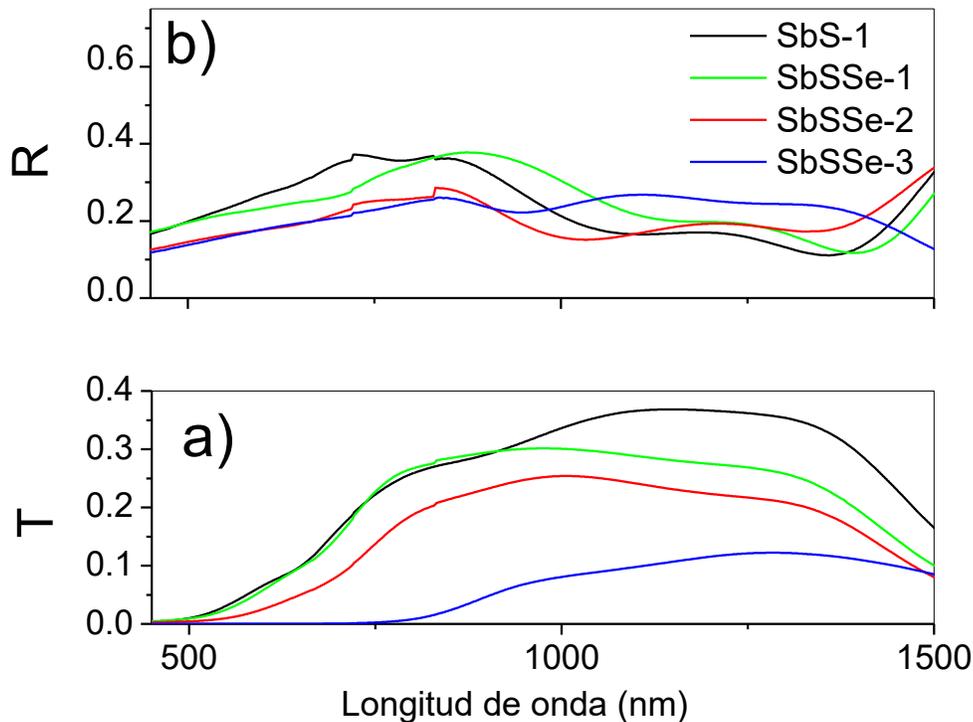


Figura 4.6 Espectros de transmitancia y reflectancia especular de las películas de  $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$

#### 4.2.3.1 Band Gap ( $E_g$ ) y Coeficiente de absorción ( $\alpha$ )

La brecha de energía de un material absorbedor contribuye a la máxima densidad de corriente fotogenerada ( $J_L$ ), el cual es el valor máximo de  $J_{SC}$  para una celda solar. El valor de  $\alpha$ , y la naturaleza de las transiciones electrónicas (directas e indirectas) deciden el espesor de la película ( $3/\alpha$ ) o ( $4/\alpha$ ) para alcanzar valores del 95-98 % de  $J_L$ [72].

Los datos de T y R ayudaron a estimar el valor de alfa y de la brecha de energía. El  $Sb_2S_3$  y  $Sb_2Se_3$  son materiales semiconductores con transiciones directas permitidas, esto ocurre en la mayoría de los semiconductores con elementos pesados [35], la brecha de energía puede ser determinada a partir de la ecuación de Tauc:

$$\alpha h\nu = \alpha_1 (h\nu - E_g^{opt})^{1/n}$$

Donde  $h$  es la constante de Plank,  $\nu$  es la frecuencia de la radiación de luz,  $\alpha_1$  es una constante y el valor de la exponente  $n$  denota la naturaleza de su transición electrónica, ya sea permitido o prohibido, a través de una brecha de energía directa o indirecta:

Para una transición directa permitida  $n= 1/2$ ,

Para una transición directa prohibida  $n= 3/2$ ,

Para una transición indirecta permitida  $n= 2$ ,

Para una transición indirecta prohibida  $n=3$ ,

Esta relación se cumple en la región correspondiente a la transición electrónica de la banda de valencia a la banda de conducción. El método para determinar la brecha de energía consiste en graficar los datos  $(\alpha h\nu)^{1/n}$  vs  $h\nu$  y variar el valor de  $n= 1/2$ ,  $3/2$ ,  $2$  o  $3$  para identificar el mejor ajuste y por consiguiente el tipo de transición. Cerca del valor de  $E_g$  del material la absorción se hace más fuerte y se observa una región lineal. Esta región se extrapola al eje x para encontrar el valor de  $E_g$  [73]

El coeficiente de absorción fue calculado utilizando la ecuación que considera reflectancias múltiples con una interfase aire-película [74] :

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

Donde T es la transmitancia R es la reflectancia,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción y d el espesor de la película.

Los valores del coeficiente de absorción de las películas de  $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$  se encuentran en el rango de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ , el cual es ideal para un buen desempeño de un material absorbedor en una celda solar (Figura 4.7).

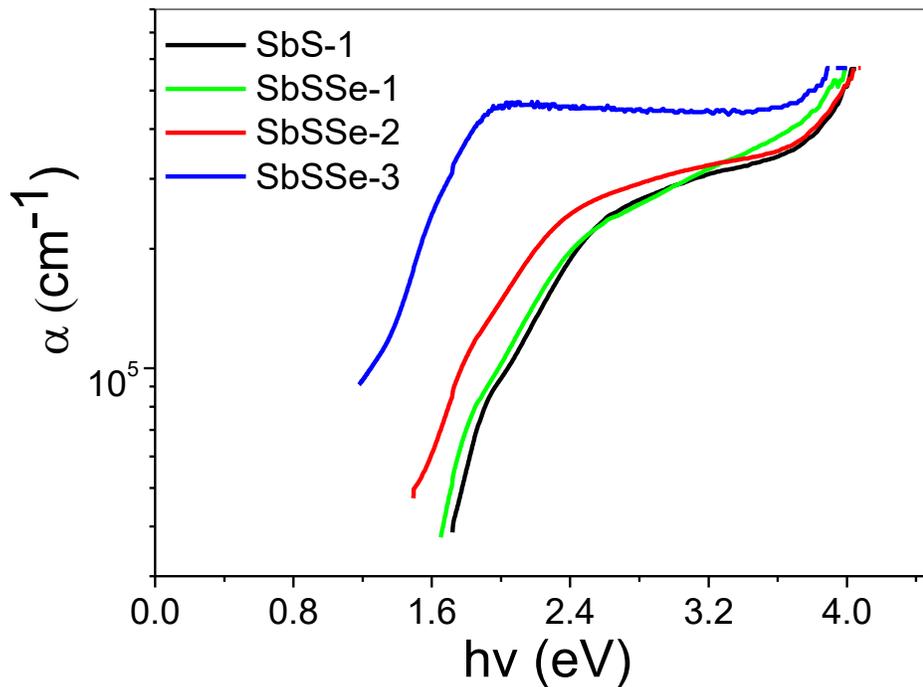


Figura 4.7 Coeficiente de absorción en un rango de  $10^5$  para las películas de  $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$

Los valores experimentales de la brecha de energía se muestran en la figura 4.8, y se reportan en la tabla 4.4.

Tabla 4.4 Brecha de energía calculadas a partir de los valores de T y R para las muestras



Identificación de la muestra	Composición	Brecha de Energía (E <sub>g</sub> ) eV
SbS-1	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1.73
SbSSe-1	Sb <sub>2</sub> S <sub>2.3</sub> Se <sub>0.7</sub>	1.65
SbSSe-2	Sb <sub>2</sub> S <sub>2.1</sub> Se <sub>0.9</sub>	1.57
SbSSe-3	Sb <sub>2</sub> S <sub>0.8</sub> Se <sub>2.2</sub>	1.47

La variación en la brecha de energía es debido al cambio en la composición de las películas [69][35]. Se observa que al disminuir x en Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> también la brecha de energía disminuye.

Se puede realizar una estimación teórica del valor de la brecha de energía para las películas de Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> basada en la variación proporcional de E<sub>g</sub>: 1.88 eV (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) y 1.1 eV (Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>), correspondiente al material en bulto (cristal bulk). Si conocemos el valor de x de la composición de la solución sólida para las películas de Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> podemos calcular E<sub>g</sub> como:  $E_g(eV) = 1.88 (x/3) + 1.1 \left( \left[ \frac{3-x}{3} \right] \right)$  [69][34]. Los valores calculados se observan en la tabla 4.5

En una película policristalina los valores de E<sub>g</sub> generalmente son más grandes que en un solo cristal debido a que el radio del excitón típicamente más grande que el tamaño de cristal (20-25 nm Tabla 4.2). El excitón confinado requiere más energía para su ionización (confinamiento cuántico), el cual lleva a un incremento en la brecha de energía, la cual es la energía mínima para crear pares electrón-hueco. Así los resultados experimentales de la brecha de energía (Figura 4.8) y los estimados utilizando la composición de la solución sólida mantienen una correlación aceptable y están dentro de lo reportado para esta solución sólida [27], [35], [69].

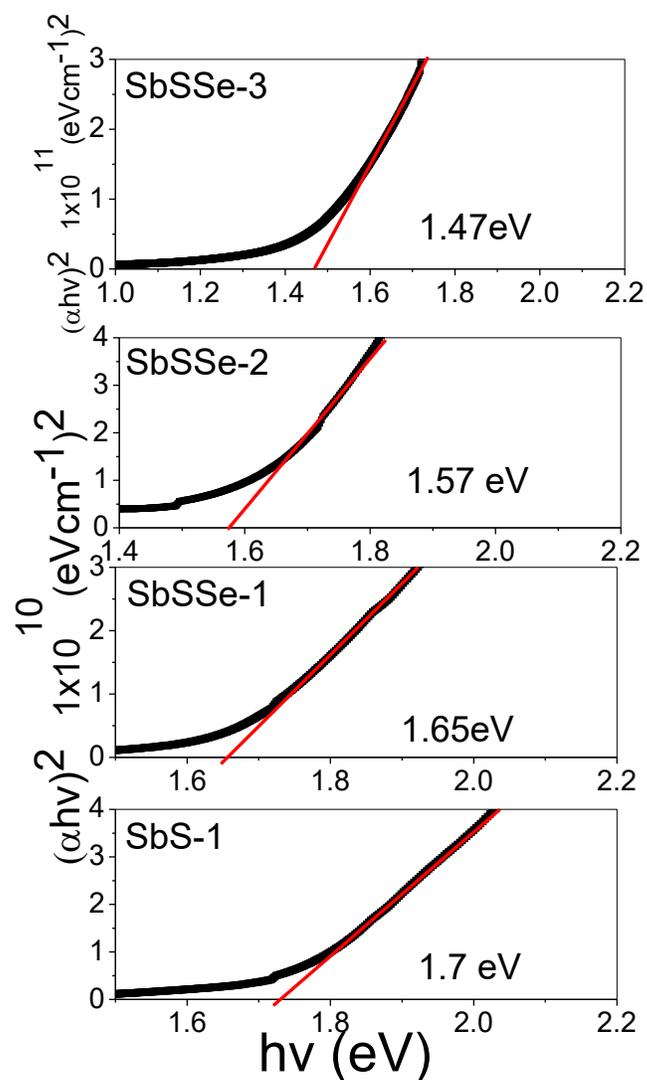


Figura 4.8 Brechas de energía calculadas a partir de los datos de  $T$  y  $R$  para las muestras de  $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$

Tabla 4.5 Valores de brecha de energía para las películas de  $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$  calculadas a partir de la relación empírica de Vegard

Identificación de la muestra	Composición	Brecha de Energía teórica ( $E_g$ ) eV
SbSSe-1	$Sb_2S_{2.3}Se_{0.7}$	1.7
SbSSe-2	$Sb_2S_{2.1}Se_{0.9}$	1.65
SbSSe-3	$Sb_2S_{0.8}Se_{2.2}$	1.31

#### 4.2.4 Propiedades Eléctricas.

En la Figura 4.9 se observan las foto-respuestas de las películas de  $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ . Se muestra un aumento en la conductividad eléctrica en oscuridad a medida que aumenta la incorporación de Selenio.

Para la película SbSS-1 ( $Sb_2S_3$ ) donde no hay presencia de Selenio el valor de la conductividad en oscuridad es de  $4.6 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  y para la muestra SbSSe-3 ( $Sb_2S_{0.8}Se_{2.2}$ ) la conductividad en oscuridad aumenta hasta  $2.5 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . A medida que disminuye  $x$  en  $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$  la conductividad en oscuridad aumenta.

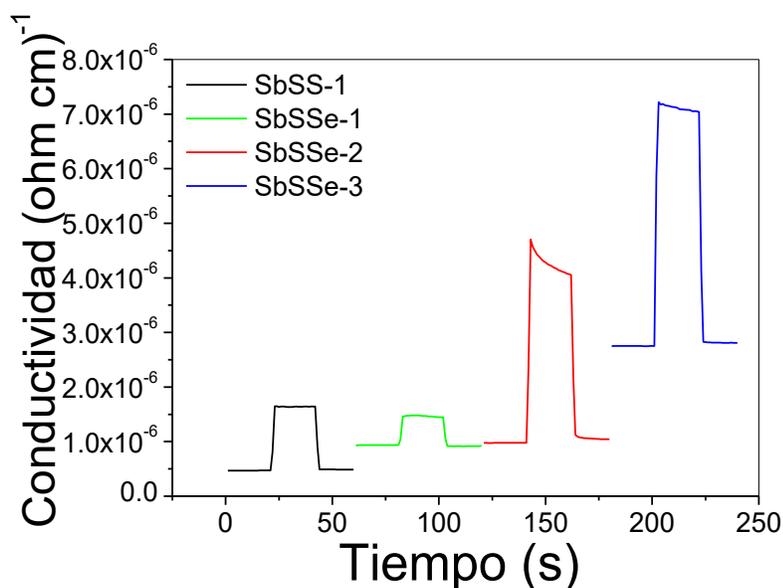


Figura 4.9. Foto-respuesta de las películas de  $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$

En la tabla 4.6 se reportan los valores de conductividad en luz, conductividad en oscuridad y la fotoconductividad para las muestras de  $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ .

Tabla 4.6 Datos de conductividad y fotoconductividad para las películas de  $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$

Nombre de la muestra	Conductividad en Oscuridad $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	Conductividad en Luz $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	Fotoconductividad
SbS-1	4.60E-07	1.60E-06	2.48
SbSSe-1	9.30E-07	1.48E-06	0.591
SbSSe-2	9.60E-07	4.30E-06	3.48
SbSSe-3	2.50E-06	7.20E-06	1.88

### 4.3 Caracterización de $\text{CuSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$

#### 4.3.1 Propiedades estructurales. Rayos X

El difractograma de la Figura 4.10, se muestra la película de  $\text{CuSbS}_2$  horneada a  $325^\circ\text{C}$  por 30 minutos en una atmosfera de  $\text{N}_2$  y 5 mg de S. La mayoría de los picos de difracción, (1 0 2) (1 1 1) (2 0 0) (0 2 0) (3 1 1), corresponden a la fase de  $\text{CuSbS}_2$  (PDF # 01-088-0822) [54]. Se observa el crecimiento de dos pequeños picos: uno en  $2\theta=27.6^\circ$  correspondiente a  $\text{CuS}$  (PDF #03-065-3928), esto puede deberse a que la capa metálica de Cu depositada al final del apilamiento  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Cu}$  reaccione con el S incorporado durante el tratamiento térmico y forme el compuesto de  $\text{CuS}_2$  en pequeñas cantidades en la superficie; otro en  $2\theta=24.89^\circ$  perteneciente a  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (PDF #42-1393).

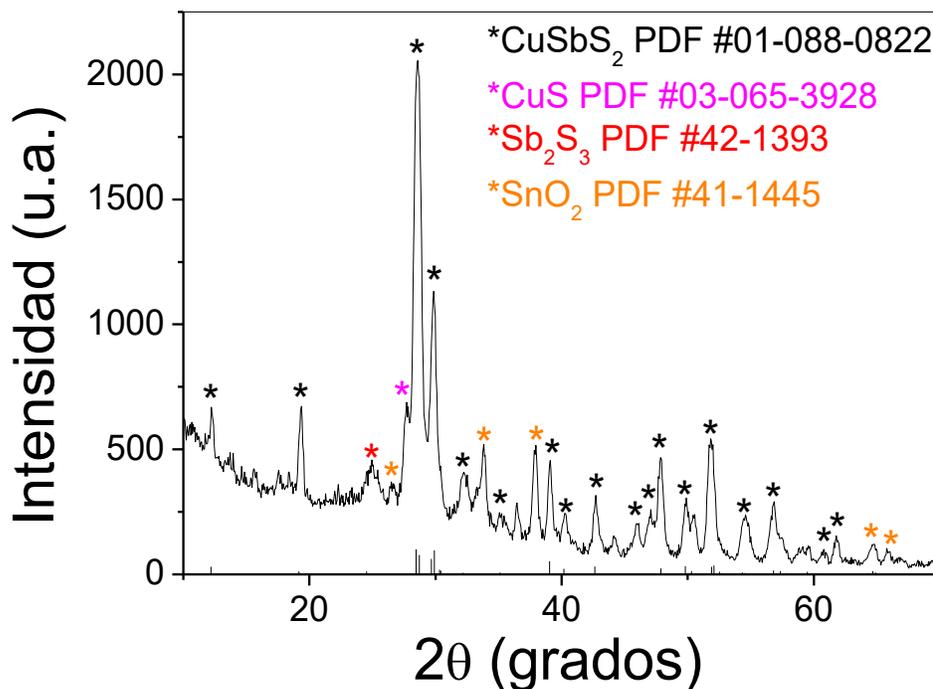


Figura 4.10 Difractograma de  $\text{CuSbS}_2$

En la Figura 4.11 se muestran los difractogramas de las películas con un tratamiento térmico post-depósito de  $325^\circ\text{C}$  en un tiempo de 30 minutos y en una atmosfera de S-Se/ $\text{N}_2$ .

Al aumentar la cantidad de Selenio utilizada durante el tratamiento térmico, desde 1 mg hasta 5 mg (Fig. 4.11b-d), se observa un corrimiento de los picos hacia la izquierda. El corrimiento de los picos se presenta dentro del rango de las tarjetas reportadas para  $\text{CuSbS}_2$  (PDF # 01-088-0822) y  $\text{CuSbSe}_2$  (PDF# 01-075-0992) [13], [54]. Además, se observó que uno de los picos principales de la chalcostibita ubicado en  $2\theta=29.62^\circ$  desaparece al incorporar Selenio durante el tratamiento térmico.

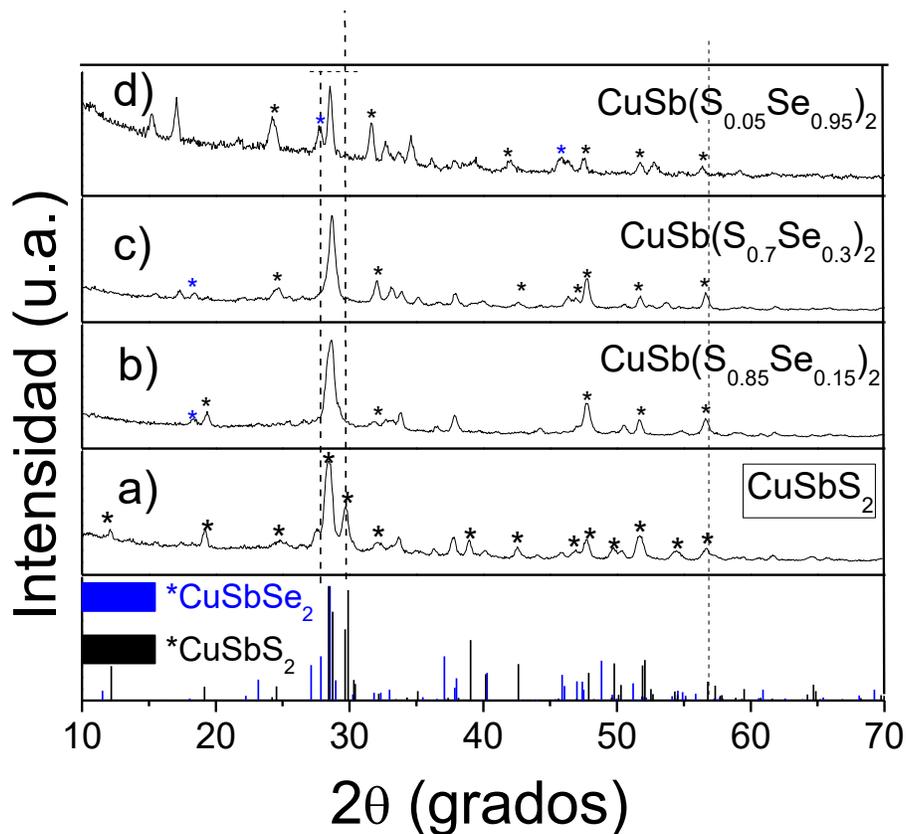


Figura 4.11 Difractogramas de las películas de  $\text{CuSbS}_2$  y  $\text{CuSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ .

Se ha reportado que para soluciones sólidas donde se busca incorporar Se ( $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ ) y con estructura isomorfa [35] que el desplazamiento a la izquierda en los picos de difracción es debido a la presencia de Selenio en la composición de la película. Al ser el radio iónico del Selenio mayor al del azufre, la distancia interplanar aumenta y por lo tanto se observa un corrimiento hacia la izquierda en proporción al Se incorporado. También se ha investigado que para materiales que son isomorfos, es decir, que cristalizan en la misma fase es posible la formación de

una solución sólida [35], [69]. El material de  $\text{CuSbS}_2$  y  $\text{CuSbSe}_2$  cristalizan en una estructura ortorrómbica, es decir, son isomorfos y por lo tanto se espera la formación de una solución sólida del tipo  $\text{CuSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ . De acuerdo con los difractogramas obtenidos (Figura 4.11 b-d) tenemos formación de picos (valores en 2 theta) que se encuentran entre los PDF de  $\text{CuSbS}_2$  y  $\text{CuSbSe}_2$ , por lo cual de acuerdo con lo reportado con soluciones solidas como  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ [34], podemos tener la formación de una solución sólida.

Para obtener la composición de la solución sólida de  $\text{CuSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$  se utilizó la ley empírica de Vegard, descrita en la sección 4.2.2. Esta ley se ha utilizado para conocer la composición de otros compuestos cuaternarios como  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  [75], [76]. Para realizar este cálculo se eligió el pico ubicado entre  $2\theta=28.2^\circ$  y  $28.8^\circ$  de cada película como se observa en la Figura 4.12. Este pico se ubica entre la posición de los picos de difracción correspondientes a  $\text{CuSbS}_2$   $2\theta=28.72^\circ$  y  $\text{CuSbSe}_2$   $2\theta=28.53^\circ$  respectivamente. Además, en la zona elegida no existe traslape con alguna otra fase. En la Tabla 4.7 se muestran los valores obtenidos de la distancia interplanar y la composición obtenida utilizando la ley de Vegard.

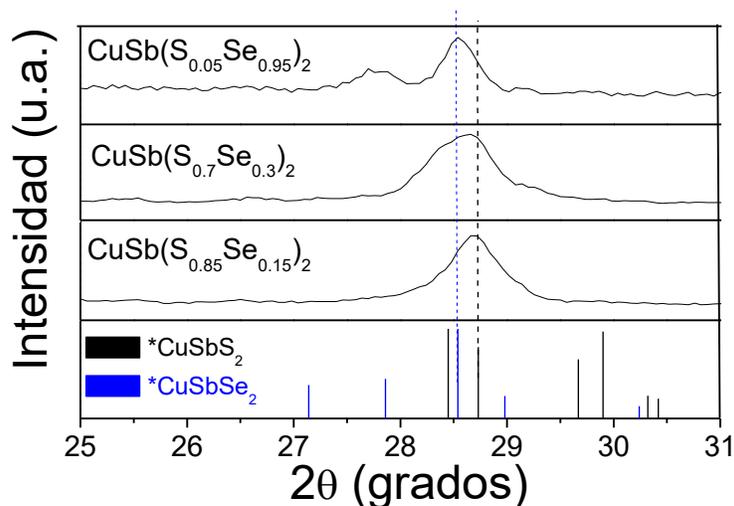


Figura 4.12. Pico de difracción utilizado para calcular a composición de las muestras de  $\text{CuSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$

Tabla 4.7 Composición de las muestras de  $\text{CuSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$  a partir de la ley de Vegard

Cantidad de Selenio utilizado durante el tratamiento térmico (mg)	Distancia interplanar Å (1 2 0)	Composición
1	3.1081	$\text{CuSb}(\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_2$
3	3.1111	$\text{CuSb}(\text{S}_{0.7}\text{Se}_{0.3})_2$
5	3.12405	$\text{CuSb}(\text{S}_{0.05}\text{Se}_{0.95})_2$

El tamaño de cristal para las muestras se calculó a partir de la fórmula de Scherrer. Los valores obtenidos se observan en la tabla 4.8. Podemos concluir que al incorporar Selenio disminuye un poco el tamaño de cristal en comparación con la muestra de  $\text{CuSbS}_2$ , sin embargo, las películas de  $\text{CuSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$  presentan tamaños de cristal similares.

Tabla 4.8 Tamaño de cristal para las muestras de  $\text{CuSbS}_2$  y  $\text{CuSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$

Muestra	Tamaño de cristal (nm)
$\text{CuSbS}_2$	20.23
$\text{CuSb}(\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_2$	17.23
$\text{CuSb}(\text{S}_{0.7}\text{Se}_{0.3})_2$	18.02
$\text{CuSb}(\text{S}_{0.05}\text{Se}_{0.95})_2$	17.58

#### 4.3.2 Propiedades Ópticas.

Con la información obtenida de los espectros de T y R se obtuvieron los valores de la brecha de energía de acuerdo a la ecuación:

$$\alpha h\nu = \alpha_1 (h\nu - E_g)^{1/n}$$

Se ha reportado que los materiales  $\text{CuSbS}_2$  y  $\text{CuSbSe}_2$  presentan transiciones directas permitidas [13], [54], es decir,  $n = \frac{1}{2}$ .

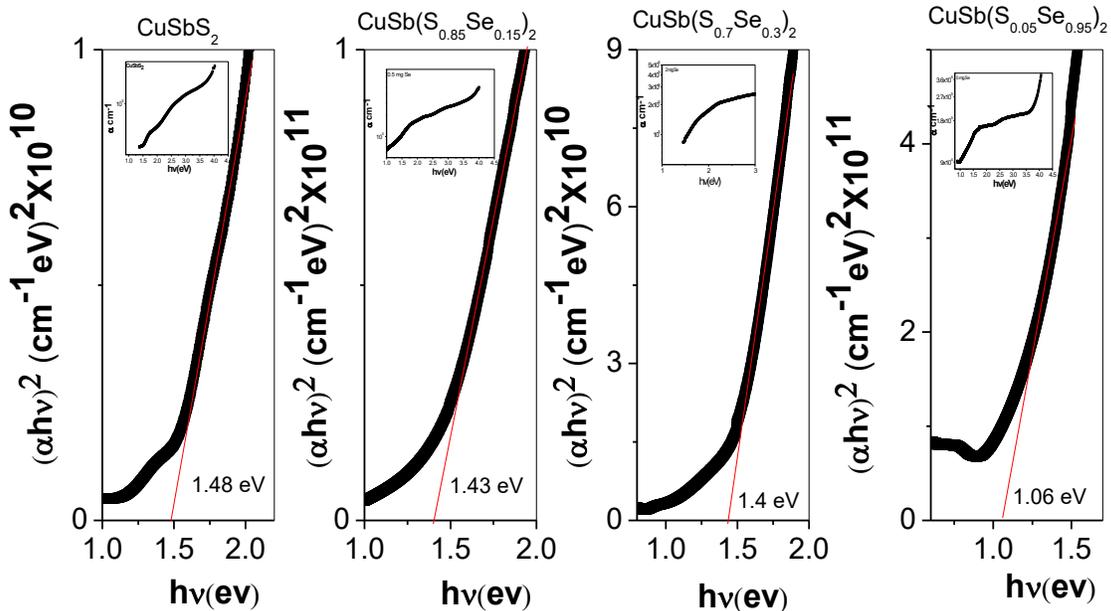


Figura 4.13. Brechas de energía para las muestras de  $\text{CuSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$

En la figura 4.13 se muestran las gráficas de  $hv$  vs  $(\alpha hv)^2$  en el cual se encontró un buen ajuste y presentan una región lineal en la cual se obtuvo los valores de la brecha de energía. Al aumentar la cantidad de Selenio presente en la composición de las películas se observa una disminución en la brecha de energía, esto se ha reportado anteriormente para soluciones solidas donde se incorpora Selenio. Los valores encontrados desde 1.48 eV hasta 1.08 eV se encuentran dentro de lo reportado para  $\text{CuSbS}_2$  [46] y  $\text{CuSbSe}_2$  [13]. Se encontró que al variar el valor de X en  $\text{CuSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$  podemos cambiar la brecha de energía con el fin de obtener un material absorbedor que aproveche la mayor cantidad de fotones del espectro solar.

#### 4.3.3 Raman

Se hizo un estudio de Raman para verificar las fases presentes en las películas delgadas de  $\text{CuSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ .

En la Figura 4.14 se observan los espectros Raman para las películas delgadas de  $\text{CuSbS}_2$  y  $\text{CuSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ . Estos espectros se obtuvieron con una fuente de excitación de láser de 635 nm (rojo).

Para la muestra de  $\text{CuSbS}_2$  se encontró la presencia de los picos característicos raman (Figura 4.14a) pertenecientes a la chalcostibite [36], como se mostraba en rayos X, se confirma que a las condiciones del tratamiento térmico anteriormente descritas se obtuvo la fase de  $\text{CuSbS}_2$ .

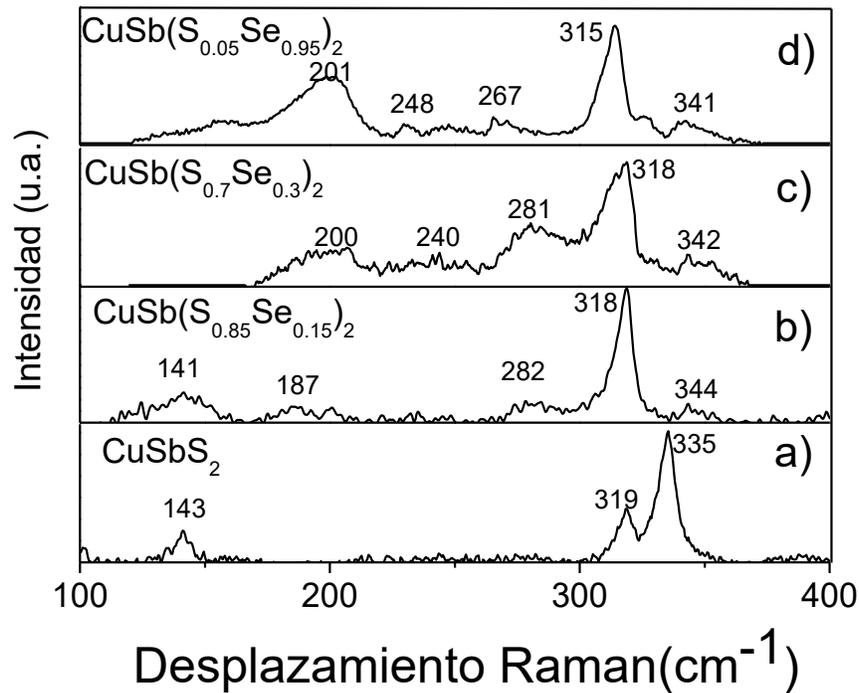


Figura 4.14. Espectros Raman de las muestras de  $\text{CuSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$

En la figura 4.14b se observa el espectro raman perteneciente a la muestra  $\text{CuSb}(\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_2$ . Se observa la desaparición del pico en  $335 \text{ cm}^{-1}$  pero se mantiene el pico en  $318 \text{ cm}^{-1}$  que se ha reportado que es característico de  $\text{CuSbS}_2$  [36]. Además de que el pico en  $141 \text{ cm}^{-1}$  se ensancha y va disminuyendo en intensidad. Se observa la formación de fases secundarias en  $187 \text{ cm}^{-1}$  y  $282 \text{ cm}^{-1}$  pertenecientes a  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  [26]. Además de la formación de un hombro en  $344 \text{ cm}^{-1}$  que se ha reportado pertenece a  $\text{CuSbS}_2$ .

Para las muestras de  $\text{CuSb}(\text{S}_{0.7}\text{Se}_{0.3})_2$  y  $\text{CuSb}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.95})_2$  se observa el crecimiento de un pico alrededor de  $200 \text{ cm}^{-1}$  el cual se ha reportado pertenece a  $\text{CuSbSe}_2$  [13]. En la película delgada  $\text{CuSb}(\text{S}_{0.7}\text{Se}_{0.3})_2$  aparecen picos en  $240$  y  $282 \text{ cm}^{-1}$  los cuales

pueden ser atribuidos a la presencia de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  [26]. La aparición del pico alrededor de  $248\text{ cm}^{-1}$  en la muestra de  $\text{CuSb}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.95})_2$  se ha reportado pertenece a la fase de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ .

Al aumentar la cantidad de Selenio durante el tratamiento térmico notamos la desaparición del pico en  $335\text{ cm}^{-1}$  característico de la chalcostibita y la formación de fases como  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . Además de la formación de un pico característico del ternario  $\text{CuSbSe}_2$ .

#### 4.3.4 Propiedades Eléctricas.

En la Figura 4.15 se observan las foto-respuestas de las películas de  $\text{CuSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ . Se muestra un ligero aumento en la conductividad eléctrica en oscuridad a medida que aumenta la incorporación de Selenio de  $7.7 \times 10^{-6}$  a  $1 \times 10^{-5}$ . Hasta llegar a la muestra de  $\text{CuSb}(\text{S}_{0.05}\text{Se}_{0.95})_2$  donde la conductividad en oscuridad disminuye.

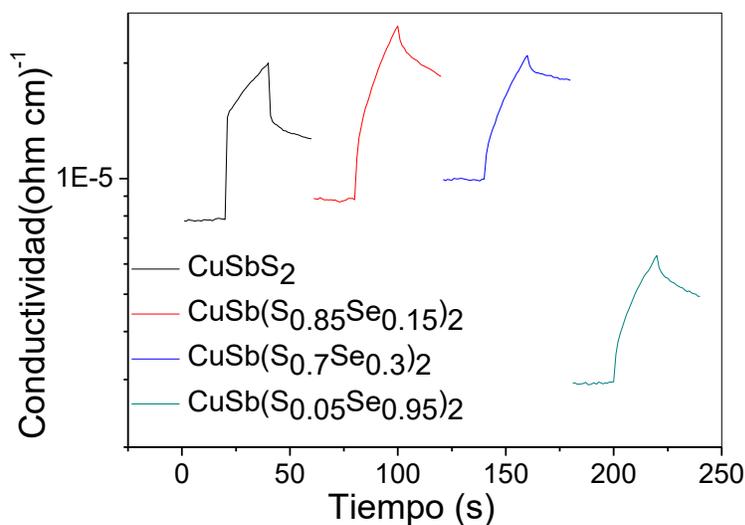


Figura 4.15. Foto respuesta de las películas de  $\text{CuSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ .

En la Tabla 4.9 se muestran los valores de conductividad y fotoconductividad de las películas de  $\text{CuSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ . La película con mayor fotoconductividad es la  $\text{CuSbS}_2$ . La muestra con mayor conductividad en oscuridad fue la de  $\text{CuSb}(\text{S}_{0.7}\text{Se}_{0.3})_2$ .

Tabla 4.9 Valores de fotoconductividad de las muestras de  $\text{CuSbS}_2$  y  $\text{CuSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$

<b>Nombre de la muestra</b>	<b>Conductividad en Oscuridad (<math>\text{ohm cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Conductividad en Luz (<math>\text{ohm cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Fotoconductividad</b>
$\text{CuSbS}_2$	7.70E-06	1.70E-05	1.21
$\text{CuSb}(\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_2$	8.90E-06	1.90E-05	1.13
$\text{CuSb}(\text{S}_{0.7}\text{Se}_{0.3})_2$	1E-05	1.80E-05	0.809
$\text{CuSb}(\text{S}_{0.05}\text{Se}_{0.95})_2$	2.90E-06	5.00E-06	0.724

Se requiere mejorar el proceso de depósito y una mayor investigación en el tratamiento térmico para poder optimizar las propiedades eléctricas de la solución sólida  $\text{CuSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$

#### 4.4 Conclusiones y perspectivas

El proyecto de tesis propuesto fue satisfactorio, ya que se cumplieron los objetivos trazados al inicio del proyecto. Con los resultados obtenidos podemos concluir lo siguiente:

- ✓ Se lograron depositar películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (stibinita) por el método de electrodeposición
- ✓ El tratamiento térmico a 300, 350 y 400 °C en una atmosfera de 1 mg de Se/5 mg de S a las películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  llevo a la formación de la solución sólida de  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  como se observó en los análisis de rayos X, Band gap y Foto-respuesta.
- ✓ El aumento de temperatura durante el tratamiento térmico favoreció a la incorporación de Selenio en las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .
- ✓ Al tener diferentes cantidades de selenio presente en la solución sólida  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ , podemos tener valores de la brecha de energía entre 1.47 eV- 1.65 eV.
- ✓ La conductividad en oscuridad del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  aumentó al incorporar Selenio. La mejor conductividad se obtuvo para la muestra  $\text{Sb}_2\text{S}_{0.8}\text{Se}_{2.2}$  con un valor de  $2.5 \times 10^{-6} (\text{ohm cm})^{-1}$
- ✓ Se obtuvieron películas delgadas de  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  por la técnica de electrodeposición y post tratamiento térmico con un coeficiente de absorción en el intervalo de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  en la región visible y una brecha entre 1.65 eV y 1.47 eV. Estas son propiedades óptimas para obtener una eficiencia alta en una celda solar
- ✓ Por medio de rayos X y raman podemos ver que se obtuvieron películas delgadas de  $\text{CuSbS}_2$  por la técnica de electrodeposición, utilizando una temperatura de 325 °C durante el tratamiento térmico. Con presencia casi nula de fases secundarias.
- ✓ Se obtuvieron películas delgadas de  $\text{CuSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$  con un valor de la brecha de energía entre 1.48 y 1.06 eV y un coeficiente de absorción de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ .

- ✓ La incorporación de Selenio a la estructura de la chalcostibite favoreció a un ligero aumento en la conductividad de las películas y una brecha de energía ajustable.
- ✓ Se necesita un esfuerzo en la investigación del material de  $\text{CuSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$  con el fin de mejorar las propiedades eléctricas del material, hasta la fecha no se han reportado la formación de películas delgadas de este material.
- ✓ Se propone continuar con la investigación de  $\text{CuSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$  ya que presenta propiedades interesantes como material absorbedor en una celda solar.

## Bibliografia

- [1] Agency International Energy, "World Total Final Consumption (TFC) from 1971 to 2015 by fuel," *Key World Energy Stat.*, p. 34, 2017.
- [2] Agency International Energy, "Solar Photovoltaic electricity," *Key World Energy Stat.*, pp. 24–25, 2017.
- [3] "Research Cell Efficiency Records | Department of Energy." [Online]. Available: <https://www.energy.gov/eere/solar/downloads/research-cell-efficiency-records>. [Accessed: 13-Nov-2018].
- [4] K. Yoshikawa *et al.*, "Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%," *Nat. Energy*, vol. 2, no. 5, 2017.
- [5] A. Zakutayev, "Brief review of emerging photovoltaic absorbers," *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, vol. 4, pp. 8–15, 2017.
- [6] P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte, and M. Powalla, "Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with efficiencies up to 22.6%," *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.*, vol. 10, no. 8, pp. 583–586, 2016.
- [7] M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, and A. W. Y. Ho-Baillie, "Solar cell efficiency tables (version 51)," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 26, no. 1, pp. 3–12, 2018.
- [8] S. Guha, "Thin-film photovoltaics: Buffer against degradation," *Nat. Energy*, vol. 2, no. 4, 2017.
- [9] S. Hartnauer, S. Körbel, M. A. L. Marques, S. Botti, P. Pistor, and R. Scheer, "Research Update: Stable single-phase Zn-rich Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> through in doping," *APL Mater.*, vol. 4, no. 7, 2016.
- [10] J. Chantana, K. Suzuki, and T. Minemoto, "Introduction of Na into Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> thin film for improvement of its photovoltaic performances," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 168, no. January, pp. 207–213, 2017.
- [11] T. J. Whittles *et al.*, "Core Levels, Band Alignments, and Valence-Band States in CuSbS<sub>2</sub> for Solar Cell Applications," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 48, pp. 41916–41926, 2017.
- [12] R. Kondrotas, C. Chen, and J. Tang, "Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Solar Cells," *Joule*, vol. 2, no. 5,

- pp. 857–878, 2018.
- [13] S. Rampino *et al.*, “CuSbSe<sub>2</sub> thin film solar cells with ~4% conversion efficiency grown by low-temperature pulsed electron deposition,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 185, no. March, pp. 86–96, 2018.
- [14] C. Wu *et al.*, “Direct solution deposition of device quality Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-xS<sub>x</sub> films for high efficiency solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 183, no. April, pp. 52–58, 2018.
- [15] F. E. Loranca-Ramos, C. J. Diliegros-Godines, R. Silva González, and M. Pal, “Structural, optical and electrical properties of copper antimony sulfide thin films grown by a citrate-assisted single chemical bath deposition,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 427, pp. 1099–1106, 2018.
- [16] “USGS Minerals Information: Commodity Statistics and Information.” [Online]. Available: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/>. [Accessed: 07-Nov-2018].
- [17] C. Ghosh and B. P. Varma, “Optical properties of amorphous and crystalline Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films,” *Thin Solid Films*, vol. 60, no. 1, pp. 61–65, 1979.
- [18] Y. C. Choi, D. U. Lee, J. H. Noh, E. K. Kim, and S. Il Seok, “Highly improved Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sensitized-inorganic-organic heterojunction solar cells and quantification of traps by deep-level transient spectroscopy,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 23, pp. 3587–3592, 2014.
- [19] X. Wang, R. Tang, C. Wu, C. Zhu, and T. Chen, “Development of antimony sulfide–selenide Sb<sub>2</sub>(S, Se)<sub>3</sub>-based solar cells,” *J. Energy Chem.*, vol. 27, no. 3, pp. 713–721, 2018.
- [20] S. R. Gadakh and C. H. Bhosale, “Effect of concentration of complexing agent ( tartaric acid ) on the properties of spray deposited Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 78, pp. 367–371, 2002.
- [21] G. Murtaza, M. Akhtar, M. Azad Malik, P. O’Brien, and N. Revaprasadu, “Aerosol assisted chemical vapor deposition of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films: Environmentally benign solar energy material,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 40, pp. 643–649, 2015.
- [22] B. Krishnan, A. Arato, E. Cardenas, T. K. D. Roy, and G. A. Castillo, “On the

- structure, morphology, and optical properties of chemical bath deposited Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 10, pp. 3200–3206, 2008.
- [23] A. N. Kulkarni *et al.*, “Structural and optical properties of nanocrystalline Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> films deposited by chemical solution deposition,” *Opt. Mater. (Amst)*., vol. 46, pp. 536–541, 2015.
- [24] J. Escorcia-García, D. Becerra, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, “Heterojunction CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> solar cells using antimony sulfide thin films prepared by thermal evaporation,” *Thin Solid Films*, vol. 569, no. C, pp. 28–34, 2014.
- [25] F. Aousgi, W. Dimassi, B. Bessais, and M. Kanzari, “Effect of substrate temperature on the structural, morphological, and optical properties of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 350, pp. 19–24, 2015.
- [26] R. G. Avilez Garcia, C. A. Meza Avendaño, M. Pal, F. Paraguay Delgado, and N. R. Mathews, “Antimony sulfide (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) thin films by pulse electrodeposition: Effect of thermal treatment on structural, optical and electrical properties,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 44, pp. 91–100, 2016.
- [27] D. Y. Suárez-Sandoval, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, “Photoconductive Antimony Sulfide-Selenide Thin Films Produced by Heating a Chemically Deposited Se–Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Layer,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, no. 2, p. C91, 2006.
- [28] I. L. Repins *et al.*, “Kesterite successes, ongoing work, and challenges: A perspective from vacuum deposition,” *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 3, no. 1, pp. 439–445, Jan. 2013.
- [29] J. R. Sites, “Calculation of impact ionization enhanced photovoltaic efficiency,” *Sol. Cells*, vol. 25, no. 2, pp. 163–168, Nov. 1988.
- [30] K. Zeng, D. J. Xue, and J. Tang, “Antimony selenide thin-film solar cells,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 31, no. 6. IOP Publishing, p. 063001, 01-Jun-2016.
- [31] B. Yang *et al.*, “In situ sulfurization to generate Sb<sub>2</sub>(Se<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>)<sub>3</sub> alloyed films and their application for photovoltaics,” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 25, no. 1, pp. 113–122, Jan. 2017.

- [32] Y. C. Choi *et al.*, “Efficient Inorganic-organic heterojunction solar cells employing  $\text{Sb}_2(\text{S}_x/\text{Se}_{1-x})_3$  graded-composition sensitizers,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 7, p. 1301680, May 2014.
- [33] Y. Zhou *et al.*, “Thin-film  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  photovoltaics with oriented one-dimensional ribbons and benign grain boundaries,” *Nat. Photonics*, vol. 9, no. 6, pp. 409–415, Jun. 2015.
- [34] D. Páez-Martínez *et al.*, “Simple solar cells of 3.5% efficiency with antimony sulfide-selenide thin films,” *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.*, vol. 10, no. 5, pp. 388–396, 2016.
- [35] P. K. Nair *et al.*, “Antimony sulfide-selenide thin film solar cells produced from stibnite mineral,” *Thin Solid Films*, vol. 645, no. November 2017, pp. 305–311, 2018.
- [36] V. Vinayakumar *et al.*, “ $\text{CuSbS}_2$  thin films by rapid thermal processing of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ -Cu stack layers for photovoltaic application,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 164, no. February, pp. 19–27, 2017.
- [37] A. W. Welch *et al.*, “Trade-Offs in Thin Film Solar Cells with Layered Chalcostibite Photovoltaic Absorbers,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, no. 11, p. 1601935, Jun. 2017.
- [38] B. Yang *et al.*, “ $\text{CuSbS}_2$  as a Promising Earth-Abundant Photovoltaic Absorber Material: A Combined Theoretical and Experimental Study,” *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 10, pp. 3135–3143, May 2014.
- [39] L. Yu, R. S. Kokenyesi, D. A. Keszler, and A. Zunger, “Inverse Design of High Absorption Thin-Film Photovoltaic Materials,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 3, no. 1, pp. 43–48, Jan. 2013.
- [40] B. Yang *et al.*, “ $\text{CuSbS}_2$  as a Promising Earth-Abundant Photovoltaic Absorber Material: A Combined Theoretical and Experimental Study,” *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 10, pp. 3135–3143, May 2014.
- [41] W. Septina, S. Ikeda, Y. Iga, T. Harada, and M. Matsumura, “Thin film solar cell based on  $\text{CuSbS}_2$  absorber fabricated from an electrochemically deposited metal stack,” *Thin Solid Films*, vol. 550, pp. 700–704, Jan. 2014.
- [42] R. E. Ornelas-Acosta, S. Shaji, D. Avellaneda, G. A. Castillo, T. K. Das Roy,

- and B. Krishnan, "Thin films of copper antimony sulfide: A photovoltaic absorber material," *Mater. Res. Bull.*, vol. 61, pp. 215–225, Jan. 2015.
- [43] S. Banu, S. J. Ahn, S. K. Ahn, K. Yoon, and A. Cho, "Fabrication and characterization of cost-efficient CuSbS<sub>2</sub> thin film solar cells using hybrid inks," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 151, pp. 14–23, Jul. 2016.
- [44] A. Rabhi, M. Kanzari, and B. Rezig, "Optical and structural properties of CuSbS<sub>2</sub> thin films grown by thermal evaporation method," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 7, pp. 2477–2480, Feb. 2009.
- [45] A. Gassoumi and M. Kanzari, "Growth and post-annealing effect on the properties of the new sulfosalt SnSb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> thin films," *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 44, no. 1, pp. 71–74, Jul. 2011.
- [46] L. Wan *et al.*, "Two-stage co-evaporated CuSbS<sub>2</sub> thin films for solar cells," *J. Alloys Compd.*, vol. 680, pp. 182–190, Sep. 2016.
- [47] A. W. Welch *et al.*, "Accelerated development of CuSbS<sub>2</sub> thin film photovoltaic device prototypes," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 24, no. 7, pp. 929–939, Jul. 2016.
- [48] Y. Rodríguez-Lazcano, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, "CuSbS<sub>2</sub> thin film formed through annealing chemically deposited Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-CuS thin films," *J. Cryst. Growth*, vol. 223, no. 3, pp. 399–406, Mar. 2001.
- [49] S. Manolache, A. Duta, L. Isac, M. Nanu, A. Goossens, and J. Schoonman, "The influence of the precursor concentration on CuSbS<sub>2</sub> thin films deposited from aqueous solutions," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 15, pp. 5957–5960, May 2007.
- [50] B. Yang *et al.*, "Hydrazine solution processed CuSbSe<sub>2</sub>: Temperature dependent phase and crystal orientation evolution," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 168, no. January, pp. 112–118, 2017.
- [51] J. Zhou, G. Q. Bian, Q. Y. Zhu, Y. Zhang, C. Y. Li, and J. Dai, "Solvothermal crystal growth of CuSbQ<sub>2</sub> (Q=S, Se) and the correlation between macroscopic morphology and microscopic structure," *J. Solid State Chem.*, vol. 182, no. 2, pp. 259–264, 2009.
- [52] A. M. Fernández and J. A. Turner, "Preparation and photocharacterization of

- Cu-Sb-Se films by electrodeposition technique,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 79, no. 3, pp. 391–399, 2003.
- [53] D. Tang, J. Yang, F. Liu, Y. Lai, J. Li, and Y. Liu, “Growth and characterization of CuSbSe<sub>2</sub> thin films prepared by electrodeposition,” *Electrochim. Acta*, vol. 76, pp. 480–486, 2012.
- [54] A. C. Rastogi and N. R. Janardhana, “Properties of CuSbS<sub>2</sub> thin films electrodeposited from ionic liquids as p-type absorber for photovoltaic solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 565, pp. 285–292, 2014.
- [55] A. P. Torane and C. H. Bhosale, “Preparation and characterization of electrodeposited Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin films from non-aqueous media,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 63, no. 10, pp. 1849–1855, Oct. 2002.
- [56] B. E. McCandless, A. Mondal, and R. W. Birkmire, “Galvanic deposition of cadmium sulfide thin films,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 36, no. 4, pp. 369–379, Apr. 1995.
- [57] R. Mariappan, V. Ponnuswamy, S. M. Mohan, P. Suresh, and R. Suresh, “The effect of potential on electrodeposited CdSe thin films,” *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 15, no. 2. Pergamon, pp. 174–180, 01-Apr-2012.
- [58] K. Takei, T. Maeda, and T. Wada, “Crystallographic and optical properties of CuSbS<sub>2</sub> and CuSb(S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>2</sub> solid solution,” *Thin Solid Films*, vol. 582, pp. 263–268, 2015.
- [59] V. K. Shalímová, *Física de los Semiconductores*. Moscu: MIR, 1975.
- [60] P. Tipler and G. Mosca, *Física para la ciencia y la Tecnología*. Barcelona: Reverté, 2003.
- [61] B. Frederick, *Física de los sólidos*. Barcelona: Reverté, 1970.
- [62] M. Cirovic, *Electrónica fundamental: dispositivos y sistemas*. 2003.
- [63] M. Henini, *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques*, vol. 31, no. 3. 2000.
- [64] K. Wasa, M. Kitabatake, and H. Adachi, *Thin films material technology : sputtering of compound materials*. William Andrew, 2004.
- [65] H.-J. Streitberger and A. J. Goldschmidt, *BASF Handbook on Basics of*

*Coating Technology*. Vincentz Network, 2003.

- [66] J. George, *Preparation of Thin Films*. CRC Press, 1993.
- [67] L. A. López Pavón, “Síntesis y Caracterización de nanopartículas y películas delgadas por métodos físicos a partir de aleaciones con efecto de memoria de forma,” 2011.
- [68] M. Ohring, *Materials science of thin films : deposition and structure*. Academic Press, 2002.
- [69] F. De Bray Sánchez, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, “Optimum chemical composition of antimony sulfide selenide for thin film solar cells,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 454, no. March, pp. 305–312, 2018.
- [70] A. Patterson, “The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination,” *Phys. Rev.*, pp. 978–982, 1939.
- [71] O. (Otfried) Madelung, *Semiconductors. Other than group IV elements and III-V compounds*. Springer-Verlag, 1992.
- [72] J. Nelson, *The Physics of Solar Cells*. PUBLISHED BY IMPERIAL COLLEGE PRESS AND DISTRIBUTED BY WORLD SCIENTIFIC PUBLISHING CO., 2003.
- [73] B. D. Vierzicke, S. Patel, B. E. Davis, and D. P. Birnie, “Evaluation of the Tauc Method for Optical Absorption Edge Determination: ZnO Thin Films as a Model System,” 2015.
- [74] J. Pankove, “Optical processes in semiconductors,” 1975.
- [75] R. E. Nahory, M. A. Pollack, W. D. Johnston, and R. L. Barns, “Band gap versus composition and demonstration of Vegard’s law for  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  lattice matched to InP,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 33, no. 7, pp. 659–661, 1978.
- [76] F. G. McIntosh, K. S. Boutros, J. C. Roberts, S. M. Bedair, E. L. Piner, and N. A. El-Masry, “Growth and characterization of  $\text{AlInGaN}$  quaternary alloys,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 40, no. November 2018, p. 40, 1995.