



# UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN EN ENERGÍAS  
RENOVABLES. PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO  
EN MATERIALES Y SISTEMAS ENERGÉTICOS  
RENOVABLES

## TESIS

“ESTUDIO DEL PROCESO DE ELECTRODEPÓSITO  
DE PELÍCULAS DELGADAS DE CALCÓGENUROS DE  
Cu Y Sb PARA SU APLICACIÓN EN DISPOSITIVOS  
FOTOELECTROQUÍMICOS Y FOTOVOLTAICOS”

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTORA **EN MATERIALES Y SISTEMAS  
ENERGÉTICOS RENOVABLES**

PRESENTA

**ROCIO GUADALUPE AVILEZ GARCIA**



Tuxtla Gutiérrez, Chiapas

noviembre de 2024



**UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS**  
**SECRETARÍA ACADÉMICA**  
**DIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

Tuxtla Gutiérrez, Chiapas a 29 de mayo de 2024  
Oficio No. SA/DIP/0344/2024  
Asunto: Autorización de Impresión de Tesis

**C. Rocio Guadalupe Avilez García**

**CVU: 812867**

**Candidata al Grado de Doctora en Materiales y Sistemas Energéticos Renovables**

**Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables**

**UNICACH**

**Presente**

Con fundamento en la opinión favorable emitida por escrito por la Comisión Revisora que analizó el trabajo terminal presentado por usted, denominado Estudio del proceso de electrodeposición de películas delgadas de calcogenuros de Cu y Sb para su aplicación en dispositivos fotoelectroquímicos y fotovoltaicos cuyos Directores de tesis son el Dr. Joel Pantoja Enríquez (CVU: 200978) y Dra. Nini Rose Mathew (CVU: 211104) quienes avalan el cumplimiento de los criterios metodológicos y de contenido; esta Dirección a mi cargo autoriza la impresión del documento en cita, para la defensa oral del mismo, en el examen que habrá de sustentar para obtener el Grado de Doctora en Materiales y Sistemas Energéticos Renovables.

Es imprescindible observar las características normativas que debe guardar el documento impreso, así como realizar la entrega en esta Dirección de un ejemplar empastado.

**Atentamente**  
**“Por la Cultura de mi Raza”**

**Dra. Carolina Orantes García**  
**Directora**



C.c.p. Dr. José Francisco Pola Albores, Director del Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables UNICACH. Para su conocimiento.  
Dra. Laura Elena Vereza Valladares, Coordinadora de Posgrado, Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables, UNICACH. Para su conocimiento.  
Archivo/minutario.

RJAG/COG/Invep/gtr

**2024 Año de Felipe Carrillo Puerto**  
**BENEMÉRITO DEL PROLETARIADO,**  
**REVOLUCIONARIO Y DEFENSOR DEL MAYAB.**



Dirección de Investigación y Posgrado  
Libramiento Norte Poniente 1150 C.P. 29039  
Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, México  
Teléfono: (961) 61 70440 Ext: 4360  
investigacionyposgrado@unicach.mx

**DIRECTOR DE TESIS:**  
**Dra. NINI ROSE MATHEWS, IER-UNAM**

**CODIRECTOR DE TESIS:**  
**Dr. JOEL PANTOJA ENRIQUEZ, IIER-UNICACH**

**Sinodales:**

**Presidente**

**Dr. CARLOS ALONSO MEZA AVENDAÑO, IIER-UNICACH**

**Secretario**

**Dr. TENOCH GONZALEZ SANCHEZ, CICTAT.UJAT**

**Vocal 1**

**Dr. XAVIER MATHEW IER-UNAM**

**Vocal 2**

**Dra. NINI ROSE MATHWS, IER-UNAM**

**Vocal 3**

**Dr. JOEL PANTOJA ENRIQUEZ, IIER-UNICACH**

# Contenido

Nomenclatura .....	a
Índice de figuras .....	c
Índice de Tablas .....	e
Agradecimientos.....	i
Producción científica .....	iii
Resumen .....	iv
Abstract .....	vi
Introducción.....	1
Justificación.....	3
Problemática .....	4
Objetivos .....	5
Objetivo general .....	5
Objetivos específicos (metas) .....	5
1 Capítulo 1 Antecedentes .....	6
1.1 Calcostibita ( $\text{CuSbS}_2$ ).....	8
1.2 Estibinita ( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ).....	11
1.3 Calcostibita ( $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ ) .....	12
1.4 Conclusión .....	14
2 Capítulo II Fundamentos Teóricos .....	15
2.1 Celdas solares .....	15
2.2 Unión p-n.....	16
2.3 Películas delgadas .....	17
2.4 Celdas Fotoelectroquímicas.....	18
2.5 Técnica de depósito para el desarrollo de los materiales $\text{CuSbSe}_2$ , $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ y $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ .....	20
2.5.1 Técnica de electrodeposición.....	20
3 Capitulo III Experimentación .....	27
3.1 Voltamperometrías.....	27
3.1.1 Formación de $\text{CuSbS}_2$ .....	27
3.1.2 Formación de $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ .....	31

3.2	Nucleación y crecimiento .....	33
3.2.1	Formación de $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ .....	36
3.2.2	Electrodeposición de películas delgadas de los materiales $\text{CuSbSe}_2$ , $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ y $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ .....	37
3.3	Condiciones de tratamiento térmico post-deposito .....	41
3.4	Conclusión .....	43
4	Capítulo IV Resultados Y discusión .....	44
4.1	$\text{CuSbS}_2$ .....	44
4.1.1	Difracción de rayos X.....	44
4.1.2	Análisis morfológico.....	49
4.1.3	Imágenes AFM .....	51
4.1.4	Análisis óptico.....	52
4.1.5	Propiedades eléctricas .....	54
4.1.6	Fabricación de celdas fotoelectroquímicas .....	56
4.1.7	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica .....	57
4.1.8	Mediciones fotoelectroquímicas.....	59
4.1.9	Conclusiones .....	63
4.2	$\text{Sb}_2\text{Se}_3$ .....	64
4.2.1	Efecto de la concentración del precursor (Se/Sb).....	64
4.2.2	Efecto del potencial de deposición .....	65
4.2.3	El efecto del tratamiento térmico .....	69
4.2.4	Mediciones fotoelectroquímicas.....	75
4.2.5	Conclusión.....	77
4.3	$\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ .....	78
4.3.1	Efecto del potencial de deposito .....	78
4.3.2	Conclusión.....	83
5	Capítulo V Conclusiones y perspectivas .....	84
5.1	Conclusiones.....	84
5.2	Perspectivas.....	86

## Nomenclatura

$\text{CuSbS}_2$	Calcostibita
$\text{Cu}_3\text{SbS}_4$	Famantinita
$\text{CuS}_{12}\text{b}_4\text{S}_{13}$	Tetrahedrita
$\text{Sb}_2\text{S}_3$	Estibinita, Selenuro de antimonio
$\text{Sb}_2\text{Se}_3$	Antimonselita, Seleniuro de antimonio
$\text{CuS}$	Covellina
$\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$	Selenuro de Antimonio de Cobre
$\text{CusbSe}_2$	Selenuro de Antimonio de Cobre
$\text{F:SnO}_2$	Oxido de estaño dopado con flúor
PDF#44-1417	Tarjeta de difracción de polvos del material $\text{CuSbS}_2$ .
PDF#41-1445	Tarjeta de difracción de polvos del material $\text{SnO}_2$ .
PDF#42-1393	Tarjeta de difracción de polvos del material $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .
PDF#150861	Tarjeta de difracción en polvos del material $\text{Sb}_2\text{Se}_3$
PDF#01-075-0992	Tarjeta de difracción en polvos del material $\text{CusbSe}_2$ .
PDF#01-085-0003	Tarjeta de difracción en polvos del material $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ .
$\text{SbCl}_3$	Cloruro de Antimonio
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Tiosulfato de sodio
$\text{CuCl}_2$	Cloruro de cobre
$\text{H}_2\text{SeO}_3$	Acido Selenioso
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	Citrato de sodio
CZTS	Sulfuro de cobre, zinc y estaño

CIGS	Compuesto de galio, indio, cobre y selenio
$N_2$	Nitrógeno
$\varphi$	Ángulo de fase
$\nu$	Frecuencia determinada de luz
$h$	Constante de Planck
$K$	Constante de Boltzmann
$E_g$	Ancho de banda prohibida
$\Omega$	Ohm
eV	Electrón-Volt
$\sigma$	Conductividad eléctrica
$\rho$	Resistividad específica
$e$	Carga del electrón
ppm	Partes por millón
eV	Electrón volt
$\mu m$	Micrómetros
nm	Nanómetros
$^{\circ}C$	Grados Celsius
pWh	Pico Watt-hora
GWh	Giga Watt-hora
Torr	Toricelli

## Índice de figuras

Fig. 1 Unión p-n .....	17
Fig. 2 Componentes básicos de una celda fotoelectroquímica donde hay (a) un solo compartimento para el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. ....	19
Fig. 3 Diagrama de niveles de energía de una celda fotoelectroquímica regenerativa de fotocátodo semiconductor tipo n y cátodo metálico , en cortocircuito. (b) Diagrama de niveles de energía de una celda fotoelectroquímica regenerativa de fotocátodo semiconductor tipo p y ánodo metálico, en cortocircuito. ....	20
Fig. 4 Voltamperometría cíclica en soluciones precursoras a) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 18 mM, b) $\text{SbCl}_3$ y 1.3 mM. en el sustrato FTO. La velocidad de exploración fue de 10 mV/seg. ....	29
Fig. 5 Voltamperometría cíclica en soluciones precursoras a) $\text{CuCl}_2$ 0.5 mM y b) electrolito mixto que contiene iones de precursores de cobre, antimonio y azufre en el sustrato FTO. La velocidad de exploración fue de 10 mV/seg. ....	30
Fig. 6 Voltamperometria cíclica de (a) azul: electrodo de soporte 1.21 mM $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (b) 1.21 mM $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ + 1.5 mM $\text{SbCl}_3$ + 0.77 mM $\text{H}_2\text{SeO}_3$ . La velocidad de exploración fue de 20 mV/s. ....	32
Fig. 7 (a) Gráficas de CV en una solución que contiene 1.2 mM de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , 1.5 mM de $\text{SbCl}_3$ y 0.77 mM de $\text{H}_2\text{SeO}_3$ bajo diferentes velocidades de barrido de 10 mV/s a 100 mV/s en el rango potencial de -1.5 a +1 V frente a SCE (b) densidad de corriente máxima catódica en función de la velocidad de exploración ( $v$ ) <sup>1/2</sup> . También se incluye el ajuste lineal. El recuadro de la Fig. 2b muestra la región ampliada de la electrodeposición de $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . ....	34
Fig. 8 (a) Los transitorios de tiempo y corriente para la nucleación y el crecimiento de $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ a diferentes potenciales aplicados. (b) Densidad de corriente transitoria para películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ depositadas electroquímicamente sobre sustrato $\text{SnO}_2:\text{F}$ con un un potencial de -0.5 V. ....	36
Fig. 9 Voltamperometria cíclica que contenia $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 1.21 mM + $\text{SbCl}_3$ 1.5 mM + $\text{H}_2\text{SeO}_3$ 0.77 mM y $\text{CuCl}_2$ 0.5 mM con un pH=3. La velocidad de exploración fue de 20 mV/s. ....	37
Fig. 10. (a) Los potenciales utilizados durante la electrodeposición pulsada de películas delgadas de $\text{CuSbS}_2$ , (b) el perfil de corriente durante los primeros ciclos de la polarización pulsada durante la electrodeposición, $V_{on} = -0.72$ V y $V_{off} -0.1$ VSCE. ....	39
Fig. 11 Esquema de Electrodepósito. ....	40
Fig. 12 Esquema del tratamiento térmico de las películas delgadas de $\text{CuSbS}_2$ . ....	42
Fig. 13 Diagrama esquemático del proceso del tratamiento térmico para películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . ....	42
Fig. 14 Diagrama esquemático del proceso del tratamiento térmico para películas delgadas de $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ . ....	43
Fig. 15 (a-d) Difractograma de rayos X de las películas delgadas CAS electrodepositadas a partir de baños con diferentes proporciones molares de precursores. Las relaciones molares del precursor Cu/Sb utilizadas para la deposición fueron 0.37, 0.41, 0.45. En el centro, el patrón XRD amplía el rango 2-theta 28 -30° (f-g) Los refinamientos de Rietveld realizados en el XRD de las películas CAS, los datos experimentales son líneas azules sólidas y los datos de refinamiento de Rietveld son los puntos rojos. La gráfica de diferencia entre los datos reales y los resultados de Rietveld se muestra en la parte inferior (línea negra continua). ....	45

Fig. 16 Espectros Raman de las películas delgadas CAS electrodepositadas por pulsos a partir de baños con diferentes proporciones molares de precursores. Las relaciones de precursor Cu/Sb utilizadas para la deposición fueron 0.37, 0.41, 0.45.....	48
Fig. 17 (a-c). Imágenes SEM de superficie y sección transversal de películas delgadas de CAS electrodepositadas con diferentes proporciones de precursores de Cu/Sb. También se incluye el mapeo elemental EDS de estas películas. (d-f) Espectro EDS de las películas CAS. ....	50
Fig. 18 a-b) Imágenes 2D y c) 3D AFM de película delgada CAS electrodepositadas con diferente proporción de precursor Cu/Sb, y d) histograma de la distribución del tamaño de grano. ....	52
Fig. 19 a) Transmitancia, y b) Espectros de reflectancia, c) Coeficiente de absorción óptica frente a la energía del fotón, (d) Diagrama de Tauc que muestra la banda prohibida de las películas delgadas de CAS electrodepositadas con diferentes proporciones molares de precursores de Cu/Sb. El recuadro muestra la energía de Urbach.....	54
Fig. 20 (a-c) Respuesta de fotocorriente transitoria de las películas bajo una intensidad de iluminación de $100 \text{ mW cm}^{-2}$ y un voltaje aplicado de 0.01 V. (d-f) Región de decaimiento ampliada de las curvas de fotorespuesta junto con sus ajustes exponenciales. El recuadro muestra la representación esquemática de la configuración tipo sándwich para la medición de la fotorrespuesta. ....	56
Fig. 21 Esquema de la formación de la celda fotoelectroquímica FTO/ CuSbS <sub>2</sub> /CdS /Pt.....	57
Fig. 22 Gráficas de Mott-Schottky de (a) electrodos de CuSbS <sub>2</sub> tipo p y (b) electrodos de CdS tipo n en solución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.01 M a una frecuencia de 1 kHz, (c) posiciones energéticas de banda de CuSbS <sub>2</sub> y CdS con respecto a RHE y el vacío (d) Representación esquemática de la alineación de las bandas de energía de las capas de CuSbS <sub>2</sub> /CdS. ....	59
Fig. 23 a) Curva densidad de corriente-potencial e (J-E) de CuSbS <sub>2</sub> , CuSbS <sub>2</sub> /Pt, CuSbS <sub>2</sub> /CdS/Pt bajo luz pulsada. El recuadro muestra la eficiencia de conversión de energía. (b) Diagrama de Nyquist de CuSbS <sub>2</sub> , CuSbS <sub>2</sub> /Pt y CuSbS <sub>2</sub> /CdS/Pt. Los círculos sólidos y las líneas continuas muestran los datos experimentales y ajustados, respectivamente. El circuito equivalente utilizado para los espectros EIS se presenta en el recuadro. c) Fotoestabilidad del electrodo CuSbS <sub>2</sub> /CdS/Pt en el PEC bajo iluminación de 1 sol. ....	62
Fig. 24 ( a ) Patrones de XRD de películas de Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> depositadas desde el baño con diferente concentración de precursor de Se/Sb. También se incluyen los patrones de difracción de polvo de Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> (PDF#15 0861), Sb (PDF# 35 0732) y Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (PDF#05 0534). (b) Espectros Raman de estas películas de Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> (c) % atómico de Sb y Se obtenidos de EDXS. ....	65
Fig. 25 (a) Patrones XRD de las películas depositadas a diferentes potenciales, (b) espectros Raman, (c) absorción en el rango de 350-1300 nm, d) gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ , donde el recuadro muestra la variación de banda prohibida con potencial aplicado. ....	67
Fig. 26 (a) La respuesta a la fotocorriente de las películas de Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> depositadas a diferentes potenciales aplicados. (b) Respuesta de fotocorriente cíclica de películas de Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> depositadas a diferentes potenciales aplicados.....	69
Fig. 27 (a) patrones de XRD, (b) variación del tamaño cristalino y densidad de dislocación con la temperatura de recocido, (c) coeficiente de textura de las películas a diferentes temperaturas de recocido.....	71
Fig. 28 a) Absorción de películas delgadas de Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> con tratamiento termico a diferentes temperaturas en el rango de 350 -1300 nm. (b) La gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ para estimar la banda prohibida. ....	72
Fig. 29 Imágenes de superficie y secciones transversales de películas de Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> recocidas a diferentes temperaturas, 275, 325, 375, 425 y 475 °C.....	73

Fig. 30 La respuesta a la fotocorriente de películas de $Sb_2Se_3$ recocidas a diferentes temperaturas.	74
Fig. 31 Datos de PEC de películas de $Sb_2Se_3$ recocidas a 325 °C, 375 °C y 425 °C con condiciones de luz y oscuridad intermitentes bajo polarización catódica.	77
Fig. 32 Patrones XRD de las películas depositadas a diferentes potenciales y un acercamiento de 2 theta de 26.5 a 28.5 donde se encuentra el plano principal (112).	79
Fig. 33 Espectros Raman de las películas de $Cu_3SbSe_4$ a diferentes potenciales de depósito.	80
Fig. 34 (a) Absorción en el rango de 350-2000 nm, b) gráfica de $(\alpha hv)^2$ vs $hv$ , donde el recuadro muestra la variación de brecha prohibida con potencial aplicado.	82
Fig. 35 ) La respuesta a la fotocorriente de las películas de $Cu_3SbSe_4$ depositadas a diferentes potenciales aplicados.	82

## Índice de Tablas

Tabla 1 Tamaño de cristal, parámetros de red, volumen de celda, tensión, densidad de dislocación y orientación preferencial de las películas delgadas de CAS electrodepositadas.	47
Tabla 2 Análisis cuantitativo de fase, tamaño de cristal, parámetros de red y volumen de celda, de las películas delgadas de CAS electrodepositadas obtenidas del refinamiento de Rietveld.	48
Tabla 3 Análisis de composición, porcentaje atómico (wt. %) y en peso atómico (at. %) de elementos respectivos de películas delgadas de CAS obtenidas a diferentes concentraciones de precursor Cu/Sb.	50
Tabla 4 Conductividades de luz y oscuridad, fotosensibilidad y descomposición de fotocorriente de las películas delgadas de CAS	56
Tabla 5 Los parámetros eléctricos de las películas delgadas de $CuSbS_2$ y CdS obtenidos de los gráficos de Mott-Schottky.	59
Tabla 6 La resistencia en serie atribuida a los contactos ( $R_1$ ), la resistencia correspondiente al atrapamiento/desatrapamiento de electrones dentro de estados en la banda prohibida y el transporte de carga $R_2$ y $R_3$ respectivamente, de $CuSbS_2$ , $CuSbS_2/Pt$ , $CuSbS_2/CdS/Pt$ .	62
Tabla 7 Porcentaje atómico del análisis EDS y parámetros estructurales de películas delgadas de $Sb_2Se_3$ realizadas a diferentes potenciales.	67
Tabla 8 Conductividades en oscuridad ( $\sigma_d$ ) y luz ( $\sigma_l$ ), fotosensibilidad y capacidad de respuesta de las películas depositadas a diferentes potenciales aplicados.	69
Tabla 9 Porcentaje atómico del análisis EDS y parámetros estructurales de películas delgadas de $Sb_2Se_3$ recocidas a diferentes temperaturas.	71
Tabla 10 Oscuridad ( $\sigma_d$ ), luz ( $\sigma_l$ ), fotosensibilidad y capacidad de respuesta de películas de $Sb_2Se_3$ recocidas a diferentes temperaturas.	75
Tabla 11 Propiedades fotoelectroquímicas de películas delgadas de $Sb_2Se_3$ .	76
Tabla 12 Parámetros estructurales de películas delgadas de $Cu_3SbSe_4$ reveladas a diferentes potenciales.	79
Tabla 13 % Porcentaje atómico de $Cu_3SbSe_4$ .	81
Tabla 14 Conductividades en oscuridad ( $\sigma_d$ ) y luz ( $\sigma_l$ ), fotosensibilidad y capacidad de respuesta de las películas depositadas a diferentes potenciales aplicados.	83

## **Agradecimientos**

*Al Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables.*

*A el Posgrado en Doctorado en Materiales y Sistemas Energéticos Renovables.*

*R.G. Aviléz García agradece al IER-UNAM por brindar las instalaciones para el desarrollo de su proyecto doctoral.*

*Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONAyT) por apoyarme con la beca de manutención a lo largo de mis estudios de posgrado (CVU:812867).*

*De manera especial agradezco a el proyecto: desarrollo de compuestos calcogenuros de Cu-Sb, para la aplicación de fotoelectrólisis del agua, el cual es objetivo principal del Proyecto PAPIIT: IN111824”.*

*A las instalaciones experimentales desarrolladas a partir de proyectos PAPIIT:IN 102921 y IT10021 que se utilizaron para el desarrollo de este trabajo.*

*A la Dra. Nini Rose Mathews por el apoyo en la revisión de tesis y asesoría durante la realización de la misma, así como la amistad, conocimientos y el soporte que me brindó.*

*A el Dr. Joel Pantoja Enríquez por el apoyo en la revisión de la tesis y los consejos brindados para la realización de esta.*

*Al Dr. Xavier Mathew por el apoyo brindado en la elaboración de tesis y permitirme realizar el trabajo experimental de la misma en el laboratorio.*

*Al Mtro. José Campos Álvarez por el apoyo técnico en el servicio de las mediciones de EDS.*

*Al Mtro. Gildardo Casarrubias Segura, por el apoyo técnico en el servicio de las mediciones de AFM y los consejos brindados.*

*Al Ing. Rogelio Morán Elvira por el apoyo técnico en el servicio de las mediciones de SEM.*

*A la Dra. Patricia Eugenia Altuzar Coello por su apoyo en el servicio de medición de rayos-X y análisis correspondiente.*

*A la Mta. María Luisa Ramón García por su apoyo en el servicio de medición de rayos-X y análisis correspondiente.*

*A la Ing. Rubí Gisel Sotelo Marquina por realizar las mediciones de espectroscopia Raman.*

*Al Dr. Tenoch González Sánchez por su apoyo durante la realización del presente trabajo.*

## Producción científica

La investigación realizada en este trabajo ha resultado en las siguientes publicaciones y asistencia a congresos:

### Publicaciones

**R. G. Avilez García**, A. Cerdán-Pasarán, A. F. Madrigal, N. R. Mathews, "Antimony Selenide Thin Films by Electrodeposition: influence of Deposition Conditions and Post-Deposition Thermal Treatment on Physical and Photoelectrochemical Properties", Phys. Status Solidi, 2022, [doi.org/10.1002/pssa.202200185](https://doi.org/10.1002/pssa.202200185).

**R. G. Avilez García**, A. Cerdán-Pasarán, J. P. Enríquez, N. R. Mathews, "Pulse electrodeposition of CuSbS<sub>2</sub> thin films: Role of Cu/Sb precursor ratio on the phase formation and its performance as photocathode for hydrogen evolution," Heliyon, vol. 10, no. 3, Feb. 2024, [doi: 10.1016/j.heliyon.2024.e24491](https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e24491).

E.A. Rueda Pérez, E. Regalado-Pérez, Andrea Cerdán-Pasarán, **R.G. Avilez García**, N.R. Mathews, Sb<sub>2</sub>(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub> thin films by electrodeposition: Role of deposition potential on the formation of the solid solution and photovoltaic performance via device simulation, 47, (2023), 44-53 Current Applied Physics. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2022.12.011>.

### Participación en congresos

XIV Taller de Física de la Materia Condensada y Molecular 28-30 de Septiembre de 2020, con el título de trabajo "Phase pure CuSbS<sub>2</sub> thin films by heat treatment of electrodeposited Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Cu layers".

XXX International Materials Research Congress and International Conference on Advanced Materials held in Cancun, Mexico from August 14th to 19th, 2022, con el título "Development of CuSbS<sub>2</sub> thin films by the electrodeposition technique and its photoelectrochemical performance".

## Resumen

Los calcogenuros de antimonio y cobre se presentan como materiales absorbedores para su aplicación en celdas debido a su bajo costo, abundancia en la Tierra y a su baja toxicidad.

En este trabajo, describimos el desarrollo de películas delgadas estequiométricas de calcostibita,  $\text{CuSbS}_2$ , a partir de un solo baño mediante electrodeposición por pulsos para su aplicación como fotocátodo en células fotoelectroquímicas (PEC). La relación molar del precursor Cu/Sb del baño de deposición se varió para obtener películas delgadas estequiométricas de  $\text{CuSbS}_2$ . Los potenciales de deposición y disolución optimizados fueron  $-0.72\text{ V}$  y  $-0.1\text{ V}$  frente al electrodo de calomelanos saturado, respectivamente. La formación de  $\text{CuSbS}_2$  se analizó mediante diferentes herramientas de caracterización. Los resultados de difracción de rayos X y Raman mostraron la formación de la fase de calcostibita pura a partir de un baño precursor con una relación molar Cu/Sb = 0.41. La heteroestructura  $\text{CuSbS}_2/\text{CdS}/\text{Pt}$  se probó como fotocátodo en el PEC. Las posiciones de energía de las bandas de conducción y valencia se estimaron a partir de los gráficos de Mott Schottky. El desplazamiento de la banda de conducción y de la banda de valencia de la heterounión  $\text{CuSbS}_2/\text{CdS}$  fue de  $0.1\text{ eV}$  y  $1.04\text{ eV}$ , respectivamente. El campo eléctrico creado en la unión redujo la recombinación de los pares electrón/hueco y mejoró la transferencia de carga en la interfaz. La heteroestructura  $\text{CuSbS}_2/\text{CdS}/\text{Pt}$  demostró una densidad de fotocorriente mejorada de  $3.4\text{ mA cm}^{-2}$  a  $0\text{ V}$  frente al electrodo de hidrógeno reversible. La eficiencia de PEC obtenida de la heterounión  $\text{CuSbS}_2/\text{CdS}$  fue del  $0.56\%$ . Por lo tanto, demostramos la viabilidad de una técnica económica como la electrodeposición para el desarrollo de un fotocátodo eficiente con abundante tierra. En el presente trabajo, se obtuvieron películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  mediante la técnica de electrodeposición a partir de un solo baño sobre sustratos FTO. Se analizaron las condiciones de electrodeposición como la concentración de precursor y el potencial aplicado, así como la temperatura de recocido, y su influencia en las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y fotoelectroquímicas. A partir de

las mediciones de voltamperometría cíclica se estableció el rango de potencial de deposición y a partir de la variación de la velocidad de barrido se asumió un proceso irreversible y controlado por difusión. Con las curvas cronoamperométricas se concluyó una nucleación instantánea. La variación de la relación Se/Sb de las soluciones precursoras demostró que la relación 0.7 era la óptima para obtener películas delgadas estequiométricas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . La banda prohibida de las películas  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  disminuyó de 1.28 eV a 1.15 eV con el incremento del potencial aplicado de -0.55 V a -0.95 V, lo que está relacionado con el incremento en Se. La conductividad disminuyó con el incremento del potencial de deposición, mientras que la mayor fotosensibilidad se obtuvo con la película depositada a -0.75 V frente al electrodo de calomelanos saturado. En cuanto a la temperatura de recocido, se obtuvo una película compacta y homogénea en el rango de 325 °C a 425 °C, sin embargo, la fotosensibilidad mejoró considerablemente cuando el recocido se realizó a 425 °C. Por lo tanto, se demostraron las propiedades adecuadas de las películas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  obtenidas por electrodeposición y el establecimiento de condiciones de deposición optimizadas para su uso en células fotoelectroquímicas.

## **Abstract**

In this paper, we outline the development of stoichiometric chalcostibite,  $\text{CuSbS}_2$  thin films, from a single bath by pulse electrodeposition for its application as a photocathode in photoelectrochemical cells (PEC). The Cu/Sb precursor molar ratio of the deposition bath was varied to obtain stoichiometric  $\text{CuSbS}_2$  thin films. The optimized deposition and dissolution potentials were  $-0.72\text{ V}$  and  $-0.1\text{ V}$  vs saturated calomel electrode, respectively. The formation of  $\text{CuSbS}_2$  was analyzed using different characterization tools. X-ray diffraction and Raman results showed the formation of the pure chalcostibite phase from a precursor bath with molar ratio Cu/Sb = 0.41. The heterostructure  $\text{CuSbS}_2/\text{CdS}/\text{Pt}$  was tested as a photocathode in the PEC. The energy positions of the conduction and valence bands were estimated from the Mott Schottky plots. The conduction band and valence band offset of  $\text{CuSbS}_2/\text{CdS}$  heterojunction were  $0.1\text{ eV}$  and  $1.04\text{ eV}$ , respectively. The electric field created in the junction reduced the recombination of the electron/hole pairs and improved charge transfer in the interface. The heterostructure  $\text{CuSbS}_2/\text{CdS}/\text{Pt}$  demonstrated an improved photocurrent density of  $3.4\text{ mA cm}^{-2}$  at  $0\text{ V}$  vs reversible hydrogen electrode. The PEC efficiency obtained from the  $\text{CuSbS}_2/\text{CdS}$  heterojunction was  $0.56\%$ . Therefore, we demonstrated the feasibility of an inexpensive technique like electrodeposition for the development of an efficient earth-abundant photocathode. In the present work,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  thin films were obtained by electrodeposition technique from a single bath on FTO substrates. The electrodeposition conditions such as precursor concentration and applied potential, as well as the annealing temperature, and its influence on the structural, morphological, optical and photoelectrochemical properties were analyzed. From the cyclic voltammetry measurements, the range of deposition potential was established, and from the sweep rate variation, an irreversible and diffusion-controlled process was assumed. With the chronoamperometric curves, an instantaneous nucleation was concluded. The Se/Sb ratio variation of the precursor solutions demonstrated that 0.7 ratio was the optimum to obtain  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  stoichiometric thin films. The band gap of the  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  films decreased from  $1.28\text{ eV}$  to  $1.15\text{ eV}$  with the increment of

applied potential from -0.55 V to -0.95 V, which is related to the increment in Se. The conductivity decreased with the increment of the deposition potential, while the highest photosensitivity was obtained with the film deposited at -0.75 V vs saturated calomel electrode. Regarding the annealing temperature, a compact homogeneous film was obtained in the range from 325 °C to 425°C, however, the photosensitivity improved considerably when the annealing was performed at 425 °C. Therefore, the suitable properties of  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  films obtained by electrodeposition and the establishment of optimized deposition conditions for its use in photoelectrochemical cells was demonstrated.

## Introducción

Actualmente, el campo de la tecnología fotovoltaica (PV) y las celdas fotoelectroquímicas (PEC) en películas delgadas han demostrado que los absorbedores basados en sulfuros y selenuros tienen propiedades fotovoltaicas apropiadas y características atractivas ya que son materiales abundantes en la corteza terrestre, de baja toxicidad y bajo costo de fabricación [1-3].

Se han utilizado como capa absorbidora en celdas solares de película delgada materiales que contienen cobre. Los cuales han mostrado características interesantes como una brecha de energía en el rango de 1.1-1.55 eV y un coeficiente de absorción entre  $10^4$  y  $10^5$   $\text{cm}^{-1}$  [4].  $\text{CuIn}_x\text{Ga}(1-x)\text{Se}_2$  (CIGS) ha sido investigado durante varias décadas y ha alcanzado eficiencias del 22.6%. Sin embargo, el indio es escaso y costoso, lo que puede limitar el uso de CIGS para la generación de energía a grandes escalas.  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$  (CZTSSe) se investiga como una opción más abundante en la Tierra que CIGS. Las celdas solares de películas delgadas como CIGS y CdTe han alcanzado eficiencias del 22.6% y 22.1%. [5], [6] Sin embargo, las mejoras en la eficiencia se han estancado, en parte a la escases de materias primas (In, Ga, Te), la toxicidad elemental (Cd) y a la complejidad química del sistema cuaternario / quinario [3].

Entre los diversos métodos que se ha reportado para la formación de estos materiales semiconductores uno de los más atractivos es electrodeposición, debido a que es relativamente sencillo de llevar a cabo, rápido y de bajo costo. La tasa de crecimiento se puede controlar fácilmente a través de magnitudes eléctricas tales como la densidad de corriente y el potencial de depósito [7]. Otra característica que destaca de la técnica de electrodeposición es la escalabilidad y bajo costo comparado con otros métodos. 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 técnica de electrodeposición se ha utilizado para sintetizar películas semiconductoras como:  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  [8],  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  [9],  $\text{CuSbS}_2$  [10],  $\text{CdS}$  [11],  $\text{CdSe}$  [12].

Los semiconductores  $\text{CuSbS}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  y  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  son materiales prometedores debido a sus características que presentan tienen una banda prohibida directa que va del rango de 0.68 a 1.55 eV y un coeficiente de absorción entre  $10^4$ - $10^5$   $\text{cm}^{-1}$  además, de poder obtener una fase estable con un bajo punto de fusión es decir que cristaliza a temperaturas bajas que van a partir de los 200 °C.

En el presente trabajo se realizará un estudio de características ópticas, eléctricas y estructurales de las películas delgadas del  $\text{CuSbS}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  y  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ . Además del estudio del crecimiento de las películas delgadas por la técnica de electrodeposición. Posterior a los estudios fisicoquímicos de  $\text{CuSbS}_2$  se utilizaron las películas como celdas fotoelectroquímicas de película delgada. Por último, se llevó a cabo un estudio de las propiedades del dispositivo obtenido con el fin de hacer una comparación con lo estudiado en esta investigación.

## **Justificación**

Los materiales ternarios calcostibita ( $\text{CuSbQ}_2$  Q=S o Se) presentan características interesantes para ser aplicados como capa absorbadora en celdas solares.

Los materiales  $\text{CuSbS}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  y  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  se proponen por ser materiales que contiene elementos químicos de baja toxicidad, abundante en el medio ambiente y un precio menor en comparación con él Si, In y Ga, así, el costo de fabricación de las celdas será más económico.

La formación de calcostibita ( $\text{CuSbQ}_2$  Q=S o Se) se ha reportado por varios métodos como: spin coating de tintes, solvotermal y electrodeposición. 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.

La técnica de electrodeposición para el desarrollo de materiales semiconductores, como la Calcostibita, es un método simple y económico. La tasa de crecimiento del material se puede controlar a través de magnitudes eléctricas tales como la densidad de corriente y el potencial de depósito.

La importancia de la síntesis y caracterización de las películas delgadas de  $\text{CuSbS}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  y  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  que se realizara en el presente trabajo radica en ser una de las primeras investigaciones que llevan a cabo el desarrollo de la Calcostibita mediante un solo baño por el método de Electrodeposición. Esta investigación proporcionará información importante sobre las propiedades estructurales, ópticas, morfológicas, eléctricas y de composición de los materiales  $\text{CuSbS}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  y  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ , esto permitirá avanzar en el desarrollo de celdas solares de películas delgadas utilizando como capa absorbadora dichos materiales.

## **Problemática**

En la actualidad se pretende obtener materiales para su aplicación en celdas solares que sean amigables con el medio ambiente y abundantes en la Tierra. Se han investigado materiales ternarios/cuaternarios que contengan Cu, Se, S, Sn Zn y In para utilizarse como materiales absorbedores en celdas solares.

Los materiales  $\text{CuSbS}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  y  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  se han investigado para ser utilizados como capa absorbidora en celdas solares. Se ha reportado en la literatura que dichos materiales se han fabricado por diferentes técnicas, sin embargo, por la técnica de electrodeposición hay poca información reportada sobre los materiales.

Los puntos que faltan por investigar son:

Electrodeposición de los materiales mediante un solo baño y realizar un estudio profundo de sus propiedades optoelectrónicas de los materiales  $\text{CuSbS}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  y  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ .

Realizar caracterizaciones electroquímicas: capacitancia y prueba foto-electroquímica.

## **Objetivos**

### **Objetivo general**

Caracterizar y analizar las propiedades estructurales, morfológicas ópticas y eléctricas de los materiales basados en calcogenuros de Cu y Sb fabricados por electrodeposición para su aplicación en dispositivos fotoelectroquímicos y fotovoltaicos.

### **Objetivos específicos (metas)**

1. Estudiar el proceso de electrodeposición y los mecanismos de crecimiento de los materiales  $\text{CuSbSe}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  y  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  sobre sustrato F:SnO<sub>2</sub>.
2. Estudiar de las condiciones experimentales (temperatura, concentración de los precursores) para realizar los baños electroquímicos.
3. Electrodepositar los materiales  $\text{CuSbSe}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  y  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  mediante un solo baño químico.
4. Optimizar las condiciones del tratamiento térmico post-deposición de las películas delgadas de  $\text{CuSbSe}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  y  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$
5. Caracterizar las propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y eléctricas de las películas delgadas de  $\text{CuSbSe}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  y  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ .

## **Capítulo 1 Antecedentes**

En el capítulo I se presentan las investigaciones previas que se han realizado para los materiales basados en calcogenuros de Cu y Sb. Esta información nos permite identificar cual es el área que ha sido investigada y las áreas de oportunidad. En base a esto podemos dirigir el presente trabajo hacia el área que no ha sido explorada y poder contribuir con la comunidad científica. Se menciona también la importancia de investigar sobre nuevos materiales que sean económicos abundantes en el ambiente y con menor toxicidad.

La calcostibita ( $\text{CuSb}_x$   $X=\text{S}$  o  $\text{Se}$ ) es un compuesto ternario con materiales no tóxico y abundantes en el medio ambiente con características óptimas para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos tales como en los detectores infrarrojos y celdas solares.

Se ha reportado que para películas delgadas de  $\text{CuSbS}_2$  presentan una banda óptica ( $E_g$ ) característica en un intervalo de 1.38 y 1.56 eV, con un coeficiente de absorción de  $104 \text{ cm}^{-1}$ , valor óptimo para un material absorbedor en las celdas [10,13]. La eficiencia máxima teórica utilizando  $\text{CuSbS}_2$  como material absorbedor esta reportada en 28.06 % [14].

La mayor eficiencia que se ha reportado para un dispositivo basado en una capa absorbidora de  $\text{CuSbS}_2$  es de 3.22% con una configuración  $\text{Mo/CuSbS}_2/\text{CdS}/i\text{-ZnO}/n\text{-ZnO}/\text{Al}$  [15]. Otra configuración que se ha reportado es vidrio /  $\text{SnO}_2: \text{F}$  /  $n\text{-CdS}$  /  $p\text{-CuSbS}_2/ \text{Ag}$ [16]. En 2014 se fabricó un dispositivo con estructura  $\text{FTO/CuSbS}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}/\text{ZnO:Al}/\text{Au}$  en el cual el material absorbedor se depositó por la técnica de electrodeposición y se reportó una eficiencia de 3.13 % con iluminación AM 1.5 [17].

Las películas delgadas de  $\text{CuSbS}_2$  se han obtenido a través de diferentes métodos de síntesis. Algunos de los métodos físicos reportados son: evaporación térmica de polvos de  $\text{CuSbS}_2$  [18-19]; co-evaporación de los elementos de Cu, Sb y S [20] y RF

co-sputtering de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{CuS}_2$ . [21]. En los métodos químicos se encuentran: spin coating de Cu-S y Sb-S en una solución de hidracina [22], electrodeposición de capas metálicas [4], depósito por baño químico de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ -CuS [23] así como rocío pirolítico [24].

Dentro de las celdas PEC, la configuración de doble electrodo, que consta de un fotoánodo de tipo n y un fotocátodo de tipo p con energías de banda prohibida superpuestas que permiten las respectivas reacciones de evolución de oxígeno e hidrógeno, es muy prometedora y presenta la posibilidad de obtener  $\leq 10\%$  de la eficiencia de conversión de energía solar en hidrógeno requerida para la comercialización. Los informes dedicados al fotocátodo aún son escasos, los fotocátodos investigados son limitados, por lo tanto, es de gran interés investigar nuevos materiales fotocátodos prometedores que empleen elementos abundantes en corteza terrestre que puedan procesarse utilizando técnicas de fabricación de bajo costo y alto rendimiento. De semiconductores emergentes de tipo p de calcogenuros I-V-VI<sub>2</sub>,  $\text{CuSbS}_2$  se ha propuesto como un fotoabsorbente prometedor con propiedades óptimas adecuadas [25]. Se ha reportado recientemente que la película delgada de  $\text{CuSbS}_2$  procesada en solución junto con una capa delgada de CdS con una heterounión p-n como un fotocátodo viable abundante en la tierra para la evolución del hidrógeno. El fotocátodo  $\text{CuSbS}_2/\text{CdS}/\text{Pt}$  fabricado reportó una fotocorriente de  $-4.2 \text{ mA cm}^{-2}$  a 0 VRHE y un potencial de inicio de de 0.46 VRHE [26].

En la actualidad el seleniuro de antimonio ( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ) es un semiconductor estructural ortorrómbico, que se caracteriza por su bajo costo, alta eficiencia y baja toxicidad, se considera un material de absorción fotovoltaico (PV) prometedor. Como compuesto binario simple, tiene muchas propiedades excelentes, como una banda prohibida óptica entre 1.1–1.3 eV un alto coeficiente de absorción ( $> 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) similar a la película de CdTe y un bajo punto de fusión de 885 K, lo que permite que películas delgadas se depositen por diferentes técnicas. La eficiencia de conversión de celdas solares de heterounión  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  ha progresado mucho, con mejoras de PCE del 1.9 al 9.2 % [27] Además,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  tiene solo una fase ortorrómbica termodinámicamente

estable, lo que da como resultado fotoelectrodos con una composición uniforme y, por lo tanto, evita las complejidades asociadas con las fases secundarias y los defectos [28]. Ultimamente los fotocátodos basados en  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  lograron un rápido desarrollo en términos de  $J_{ph}$  de  $2 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $35 \text{ mA cm}^{-2}$ , una eficiencia de conversión STH de media celda (HC-STH) récord del 4.7 % basada en la configuración FTO/Au/ $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ /AL/PABA/ $\text{TiO}_2$ /Pt, y una eficiencia STH imparcial récord superior al 10% a través del fotocátodo  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  acoplado con perovskita fotovoltaica semitransparente [29].

Hay informes limitados sobre películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ . Con su óptima banda prohibida y conductividad térmica se ha propuesto como material para absorbentes de celdas solares [30] y aplicaciones termoeléctricas [31].  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  es un compuesto con estructura tipo famatinita. Tanto el cobre como el antimonio están coordinados tetraédricamente por selenio, lo que da como resultado una estructura tetragonal de tipo blanda de zinc con grupo espacial  $I-42m$  ( $a = 0.5661 \text{ nm}$ ,  $c = 1.1281 \text{ nm}$ ). Este material muestra una banda prohibida aproximada de 0.67 a 1.18 eV, un coeficiente de absorción ( $10^{-4}$ – $10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ ), una concentración de huecos de  $6\text{--}8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  y una movilidad de huecos de  $40\text{--}60 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [32].

## 1.1 Calcostibita ( $\text{CuSbS}_2$ )

El  $\text{CuSbS}_2$  es un compuesto formado por la unión de sulfuro de antimonio y cobre, estos componentes elementales de la calcostibita son de baja toxicidad, de bajo costo y abundantes en el medio ambiente, teniendo una abundancia en la corteza terrestre el antimonio (Sb) en el rango de 0.2 a 0.5 ppm, el cobre (Cu) 75 ppm y azufre(S) 260 ppm [33].

La Calcostibita se muestra en la naturaleza con sistema cristalino ortorrómbico PDF #44-1417, presenta un parámetro de red  $a \neq b \neq c$ , con valores de  $a = 6.0211 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $b = 14.509 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $c = 3.7992 \text{ }\mu\text{m}$  con un volumen de celda de  $33.060 \text{ nm}^3$ , se presenta en color gris metálico, gris azul y gris oscuro. Presenta una banda prohibida directa en el rango de 1.38 a 1.55 eV y un coeficiente de absorción de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  [34].

Por lo anteriormente descrito, la calcostibita se considera un buen material para aplicación en las celdas solares.

#### **1.1.1.1 Propiedades de CuSbS<sub>2</sub>**

Debido al bajo costo y fácil disponibilidad de los elementos del compuesto ternario Cu-Sb-S se han estudiado sistemas semiconductores de estos materiales como una alternativa para reemplazar la capa del material absorbedor en tecnologías fotovoltaicas de película delgada. El interés en el desarrollo de películas delgadas de CuSbS<sub>2</sub> se ha incrementado en los últimos años debido a que presenta propiedades ópticas y eléctricas interesantes para su aplicación en celdas solares de película delgada.

Se han depositado películas delgadas de CuSbS<sub>2</sub> por diferentes técnicas como: Spray pirolisis [24,35,36], evaporación térmica [18,20,37,38], baño químico [2,39,40], depósito electroquímico [10,17]; por las cuales, se obtienen diferentes propiedades tanto morfológicas, como ópticas y eléctricas.

Uno de los factores para el interés en el estudio de la calcostibita es debido a que su ancho de banda prohibida está en el rango de 1.38-1.55 eV, muy cercano al rango óptimo para conversión fotovoltaica.

Por medio de diferentes técnicas de depósito se ha reportado un ancho de banda prohibida entre 1.35 – 2.15 eV [41] y entre 1.35 a 1.55 eV con un coeficiente de absorción coeficientes de absorción entre  $10^5$ - $10^6$  cm<sup>-1</sup> [20,37], presentando transiciones directas de banda a banda [10,36].

El ancho de banda prohibida de las películas delgadas de CuSbS<sub>2</sub> varían dependiendo de la técnica de crecimiento y de los tratamientos térmicos.

La formación de películas delgadas de CuSbS<sub>2</sub> se da en temperaturas de depósito mayores a 200°C, ya que en temperaturas menores no está presente la fase deseada [42-43], se han reportado picos correspondientes a la formación de CuSbS<sub>2</sub> ortorrómbico, en  $2\theta = 28.7, 47.3, 56.4$  correspondientes a los planos (040), (160),

(002) con un tamaño de cristal entre 50-80 nm [41]. En otro trabajo similar se reportan los siguientes planos: (200), (111), (400), (410), (301), (220), (320), (501), (221)/(610), (321), (421), (002), (701), (212)/(430), (402) correspondientes a la calcostibita ortorrómbica (PDF#44-1417). Se encontró que a una temperatura de tratamiento post depósito 350 °C se forma la fase de calcostibita, reportado por los planos (101), (102), (004) y (200), reportan en este trabajo que todos los picos encontrados pertenecen al mismo material y un tamaño de cristal de alrededor de 13 nm [37].

En un estudio reportado en la literatura se analizó el efecto que tiene el cambio en la proporción de Cu/Sb para el crecimiento de películas delgadas de  $\text{CuSbS}_2$ . Se reportó el efecto en el crecimiento y el cambio en las propiedades al variar la razón de Cu/Sb desde 0.78 hasta 1.28. El estudio de rayos X demostró que presentaba la fase de calcostibita  $\text{CuSbS}_2$  con una estructura cristalina ortorrómbica, una orientación preferencial en el plano (410) y un tamaño de cristal de 100 nm. Los parámetros de red:  $a = 1.145$  nm,  $b = 0.616$  nm y  $c = 0.382$  nm. [44] Otro reporte en la literatura es el crecimiento de películas delgadas por electrodeposición se ha realizado por medio de stack metálicos metálicos [4] o mediante un solo baño [10]. En el primer caso se depositó Cu y posteriormente Sb en un sustrato de Molibdeno y se realizó un tratamiento térmico en un ambiente de azufre a 450 °C, se encontró por rayos X que para este caso las películas tenían impurezas, presentaban una adherencia no deseada además de huecos en la superficie de la película. A causa de esto, se decidió hacer un pretratamiento a la película con los precursores metálicos a 510 °C en aire por un tiempo de 60 minutos y posteriormente realizaron la sulfurización a 450°C. Observaron una mejora en la cristalización de la película, ya que se obtuvo la fase de  $\text{CuSbS}_2$ , [17]. Otras ventajas de realizar el pretratamiento térmico fue que incremento la adherencia y que disminuyeron los huecos presentes en la superficie de la película. En el caso de lo reportado por un solo baño por la técnica de electrodeposición, las películas de  $\text{CuSbS}_2$  fueron depositadas a un potencial de -0.65 V contra el electrodo de calomel saturado con una temperatura de 80 °C y se obtuvieron películas cristalinas sin necesidad de tratamiento térmico [10].

Se han reportado modos activos Raman para el ternario  $\text{CuSbS}_2$  los cuales ocurren en 100, 150, 165, 254, 337-332  $\text{cm}^{-1}$ , siendo los más intensos los que aparecen en el rango de 332-337  $\text{cm}^{-1}$  [20]. Cuando se aumentó la temperatura del tratamiento térmico a 410 °C se observó se pierden los picos pertenecientes a la calcostibita y se observaron picos correspondientes a tetraedrita ( $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ) [42].

Podemos notar que no es sencillo obtener una fase pura de calcostibita, ya que en la mayoría de los casos existen otras impurezas en menor proporción, las cuales pueden afectar o beneficiar el desempeño del material absorbedor.

En lo reportado en la literatura el potencial aplicado para medir las muestras fue de 5 V, el tiempo total de medición fue de 60 s (20 s oscuridad, 20 s luz, 20 s oscuridad). Mostrando conductividad y una resistividad de 1.34  $\Omega\text{cm}$ . También se midió efecto Hall, el cual dio como resultado una conductividad tipo-p. A partir de estas mediciones se calculó la concentración de portadores ( $\text{cm}^{-3}$ ) y la movilidad ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ), los valores reportados fueron:  $2.1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ , 1.04  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  respectivamente.

Se ha reportado que las películas delgadas de  $\text{CuSbS}_2$  fotosensibilidad alrededor de 0.005 - 10. La fotosensibilidad está relacionado al incremento en porcentaje de la fase  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  presente en las películas. También se reportan conductividad en oscuridad, dando valores de  $100 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,  $0.037 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  y  $0.455 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ . El aumento en la conductividad es debido a la presencia de  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ . Cuando se tienen películas de  $\text{CuSbS}_2$  y su composición es rica en Cu ( $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ) este material es altamente conductor ( $10^2 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) característico de un semiconductor degenerado; las películas de  $\text{CuSbS}_2$  con estequiometría cercana a la ideal tienen conductividad moderada en el rango de  $10^{-2}$  a la  $10^0 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , las películas ricas en Sb presentan baja conductividad ( $10^{-4}$ - $10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) [2,45].

## 1.2 Estibinita ( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ )

El selenuro de antimonio ( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ) ha surgido como un nuevo material absorbedor para su aplicación en celdas solares fotovoltaicas de películas delgadas debido a su

baja toxicidad, el bajo costo del Sb y la abundancia del Se en la corteza terrestre. Su composición en la corteza terrestre es de 0.2 ppm y 0.05 ppm, en comparación con las cantidades de indio y telurio, que son 0.049 ppm y 0.005 ppm, respectivamente. En la naturaleza, se encuentra como un mineral de sulfosal [46]. En el seleniuro de antimonio, el antimonio tiene un estado de oxidación de +3 y el selenio tiene un estado de oxidación de -2.  $Sb_2Se_3$  se considera un material ambientalmente estable para celdas solares en comparación con sus contrapartes como CIGS y CZTSe. Dicho material presenta una brecha de energía de 1- 1.2 eV, alto coeficiente de absorción óptico superior a  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  [47]. La estructura cristalina de  $Sb_2Se_3$  es reportada ortorrómbica.

#### **1.2.1.1 Propiedades del $Sb_2Se_3$**

Por diferentes técnicas de depósito se obtienen películas delgadas de  $Sb_2Se_3$ , dicha fase tiene una estructura cristalina ortorrómbica (grupo espacial Pnma, n.º 62) con constantes de red  $a = 1,1630 \text{ nm}$ ,  $b = 1,1780 \text{ nm}$ ,  $c = 0,3985 \text{ nm}$  y un volumen de celda primitivo de  $0.524 \text{ nm}^3$  [48]. En diferentes trabajos se reportan seis picos de difracción principales ubicados en  $15.03^\circ$ ,  $16.87^\circ$ ,  $23.90^\circ$ ,  $27.40^\circ$ ,  $34.36^\circ$  y  $52.16^\circ$  e identificarse como la reflexión de los planos (020), (120), (130), (230), (420) y (360) [47]. Se han reportado modos activos Raman correspondientes al  $Sb_2Se_3$  ubicados 80, 151, 185, 189,  $210 \text{ cm}^{-1}$  así como la presencia de fases secundarias tales como: óxido de antimonio con picos característicos ubicados en 118–123, 140, 189,  $255 \text{ cm}^{-1}$ . Se reportan brechas de energía entre 1.04 y 1.12 eV [27,48].

### **1.3 Calcostibita ( $Cu_3SbSe_4$ )**

El  $Cu_3SbSe_4$  es un compuesto que pertenece al grupo de las calcostibitas y los elementos que lo componen son de baja toxicidad y bajo costo. El Selenio (Se) tiene una abundancia en la corteza terrestre de 0.05 a 0.1 ppm. Se presenta en la naturaleza con un color gris plomo [49].

### 1.3.1.1 *Propiedades de Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>4</sub>*

Los calcogenuros de Cu-Sb ternarios con una fórmula general de Cu<sub>x</sub>Sb<sub>y</sub>X<sub>z</sub> (X = S, Se, Te) presentan características como: brechas de energía ajustables, alto coeficiente de absorción, comportamiento de un material semiconductor tipo p, que son apropiadas para aplicaciones potenciales en absorbentes fotovoltaicos, en el campo de materiales electrónicos y materiales termoeléctricos [32].

La familia del sistema Cu-Sb-Se ternario incluye diferentes compuestos: CuSbSe<sub>2</sub>, Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>3</sub>, Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>4</sub>, Cu<sub>7</sub>SbSe<sub>6</sub> y Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>Se<sub>13</sub>. Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>4</sub> es un compuesto perteneciente a este grupo de materiales, cristaliza en una estructura tipo famatinita. Tanto el cobre como el antimonio están coordinados tetraédricamente por selenio, lo que da como resultado una estructura tetragonal de tipo blenda de zinc con grupo espacial I-42m (a = 0.5661 nm, c = 1.1281 nm). Este material muestra una banda prohibida de 0.31 eV (a granel), una concentración de huecos de 6–8 × 10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup> y una movilidad de huecos de 40–60 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> [30].

Se ha reportado que mediante varias técnicas de depósito se han obtenido películas delgadas de Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>4</sub> (Permingatita) con estructura tetragonal (JCPDS #85-0003).

Los picos de difracción que se han obtenido en diferentes reportes son 2θ = 17.51, 27.3, 31.58, 45.36, 53.67, 53.83, 65.95 y 66.23° con reflexiones en (101), (112), (200), (204), (312), (116), (400) y (008) planos, respectivamente. El tamaño de cristal promedio que calcularon estuvo en el rango de 13-18 nm respectivamente.

Muy pocos trabajos hablan de la caracterización del Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>4</sub> por la técnica Raman. Los modos vibracionales del material de interés se puede observar en la región de 300-150 cm<sup>-1</sup>. Según lo informado por la banda principal (100% de intensidad) se presenta a 184 cm<sup>-1</sup> correspondiente a las vibraciones de estiramiento CuSe<sub>4</sub>/SbSe<sub>4</sub>. Las bandas presentes en 229 y 165 cm<sup>-1</sup> también corresponden a la permingatita y generalmente aparecen en composiciones que contienen antimonio. Las bandas de frecuencia promedio que pueden ser asignadas a vibraciones de estiramiento de los tetraedros (Cu/Sb) Se<sub>4</sub> [47]. Por inducción láser reportan vibraciones en 135, 247, 276, 319, 347 y 358 cm<sup>-1</sup> que los reportan para la fase de Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>4</sub> [50].

La mayoría de los reportes para el cálculo de la brecha de energía se calcularon a partir de transmitancia y reflectancia y en algunos casos por absorbancia. Reportan una brecha de energía de 0.88 V que entra en el rango reportado en la literatura que va de 0.5 a 2.5 eV [50].

#### **1.4 Conclusión**

Se realizó una investigación detallada de los materiales  $\text{CuSbS}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  y  $\text{Cu}_4\text{SbSe}_3$  donde se identificó cuáles son las áreas de oportunidad que no han sido exploradas para estos materiales. Dependiendo de la técnica que se utilice para depositar los materiales se observó que la temperatura del tratamiento térmico varía de 200 a 480 °C, así, como se observa un ligero cambio en el ancho de banda prohibida también por el cambio de técnica. Se pudo identificar que hay muy poca información de raman para el material  $\text{Cu}_4\text{SbSe}_3$  y no se encontraron reportes de foto-respuesta.

De acuerdo con los antecedentes reportados existen varias áreas donde falta investigar detalladamente. Algunos aportes distintos a los que se han reportado son: depositar mediante un solo baño cada compuesto por separado, realizar tratamientos térmicos a diferentes temperaturas y atmosferas y complementar los datos ya reportados con caracterizaciones de: raman, foto-respuesta y capacitancia electroquímica.

## Capítulo II Fundamentos Teóricos

### 2.1 Celdas solares

Los llamados Sistemas Fotovoltaicos representan una simplificación importante con respecto a la generación de la electricidad convencional, por el uso de Celdas Solares, que son dispositivos capaces de convertir la Energía Solar en Energía Eléctrica. La conversión de la luz solar, formada por partículas llamadas fotones, en energía eléctrica por una celda solar se denomina "efecto fotovoltaico", de ahí que nos refiramos a las celdas solares como "fotovoltaicas" [51].

Una celda solar funciona en tres pasos generalizados:

1. La luz se absorbe y libera electrones.
2. Los electrones sueltos fluyen, creando una corriente eléctrica.
3. La corriente eléctrica se captura y se transfiere a los cables.

El efecto fotovoltaico es un proceso complicado, pero estos tres pasos son la forma básica en que la energía del sol se convierte en electricidad utilizable mediante las celdas solares de los paneles solares. Una celda fotovoltaica está hecha de materiales semiconductores que pueden absorber fotones del sol y crear un flujo de electrones. Cuando los fotones excitan a los electrones, producen un flujo de electricidad conocido como corriente continua.

El efecto fotovoltaico comienza cuando la luz del sol llega a una celda fotovoltaica. Las celdas solares están hechas de un material semiconductor, generalmente silicio, que se trata para permitirle interactuar con los fotones que forman la luz solar. La energía de la luz entrante hace que los electrones del silicio se suelten y comiencen a fluir juntos en una corriente, convirtiéndose finalmente en la electricidad solar que puede utilizar en su hogar [52].

## 2.2 Unión p-n

las uniones p-n de semiconductores son importantes en muchos tipos de dispositivos electrónicos, incluidos diodos, transistores, diodos emisores de luz y celdas fotovoltaicas. Para entender el funcionamiento de estos dispositivos, primero debemos mirar qué sucede con los electrones y los huecos cuando juntamos semiconductores tipo p y tipo n. En la unión entre los dos materiales, los electrones móviles y los huecos se aniquilan entre sí, dejando atrás las cargas fijas + y - de los dopantes donadores y aceptores de electrones, respectivamente. Por ejemplo, en el lado n de una unión p-n de silicio, los dopantes cargados positivamente son iones  $+$  y en el lado p los dopantes cargados negativamente son  $-$ . La presencia de estas cargas eléctricas no compensadas crea un campo eléctrico, el campo incorporado de la unión p-n. La región que contiene estas cargas (y una densidad muy baja de electrones móviles o huecos) se denomina región de agotamiento [53].

El campo eléctrico, que se crea en la región de agotamiento por recombinación electrón-hueco, repele tanto los electrones (en el lado n) como los huecos (en el lado p) lejos de la unión. El gradiente de concentración de electrones y huecos, sin embargo, tiende a moverlos en dirección opuesta por difusión. En equilibrio, el flujo de portadoras móviles es cero porque el flujo de migración impulsado por el campo es igual y opuesto al flujo de difusión impulsado por la concentración [54].

El ancho de la capa de agotamiento depende de la longitud de apantallamiento en el semiconductor, que a su vez depende de la densidad del dopante. A niveles altos de dopaje, la capa de agotamiento es estrecha (decenas de nanómetros de ancho), mientras que a baja densidad de dopaje puede tener un espesor de hasta  $1\ \mu\text{m}$ . La región de agotamiento es el único lugar donde el campo eléctrico es distinto de cero y el único lugar donde las bandas se doblan. En el resto del semiconductor, el campo es cero y las bandas son planas.

En medio de una unión pn, la energía del nivel de Fermi ( $E_F$ ), está a la mitad entre la banda de valencia (VB), y la banda de conducción (CB), y el semiconductor es intrínseco ( $n = p = n_i$ ).

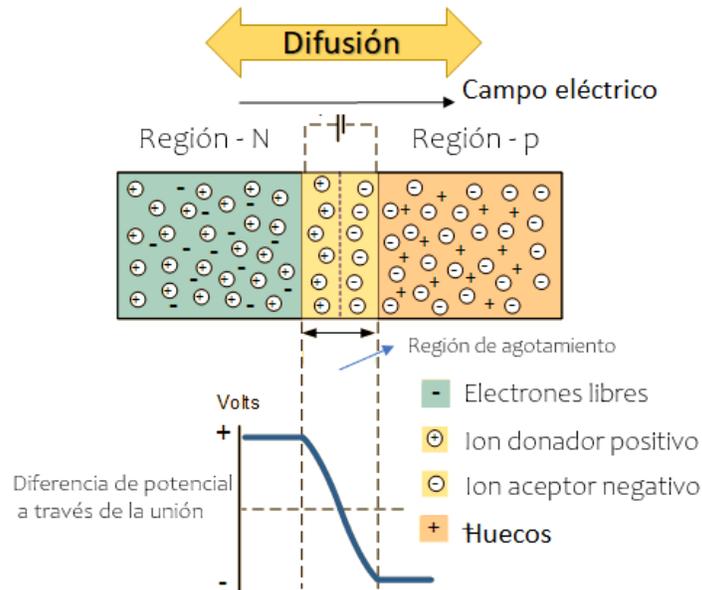


Fig. 1 Unión p-n.

## 2.3 Películas delgadas

El término película delgada se refiere a una capa delgada de material que se extiende infinitamente a lo largo de dos direcciones cualesquiera, pero está restringida a lo largo de la tercera dirección y su espesor varía desde una fracción de nanómetro hasta unos pocos micrómetros. una película delgada se forma cuando un material se deposita sobre un sustrato sólido mediante la condensación controlada de especies atómicas, moleculares o iónicas mediante técnicas de deposición física o mediante reacciones químicas. Los métodos de depósito físico cubren las técnicas de crecimiento térmico de películas sólidas que implican la vaporización o pulverización catódica de materiales desde una fuente, mientras que los métodos de deposición química dan como resultado la formación de películas delgadas sobre un

sustrato sólido mediante la reacción de componentes químicos[55]. Los diversos métodos de fabricación de películas delgada son los siguientes:

Métodos Físicos: Evaporación, Erosión catódica y sublimación.

Métodos Químicos: Electrodeposición, baño químico, Rociado Piroclítico, Sol-Gel y spin coating.

Métodos Fisicoquímicos: Sputtering, Procesos de plasma y Procesos térmicos de formación.

## 2.4 Celdas Fotoelectroquímicas.

En una celda fotoelectroquímica se produce una reacción fotoelectroquímica. Como mínimo, la celda PEC alberga el (foto)ánodo, el (foto)cátodo y la solución electrolítica. La principal diferencia entre una celda PEC y una celda electroquímica (oscura) es que uno o más de los electrodos son fotoactivos y, por lo tanto, necesitan absorber luz para impulsar una o ambas reacciones químicas asociadas con la división del agua. Por lo tanto, una celda PEC debe tener al menos una ventana transparente para permitir que la luz penetre en la celda y sea absorbida por uno o ambos electrodos. Además, el ánodo y el cátodo deben estar en contacto eléctrico, por lo que se necesita un cable conductor para conectar los dos electrodos, o los electrodos deben estar integrados monolíticamente en lados opuestos de un sustrato eléctricamente conductor. Para mayor claridad, el electrodo (ya sea fotoánodo o fotocátodo) que absorbe la luz puede denominarse electrodo de trabajo, mientras que el electrodo que impulsa la semirreacción opuesta que no se activa con la luz se denomina contraelectrodo. En el caso de que ambos electrodos sean fotoelectrodos, ambos pueden denominarse electrodos de trabajo y se aclaran aún más al hacer referencia a ellos como fotoánodo de trabajo y fotocátodo de trabajo. En un caso ideal en el que se puede lograr la división del agua sin polarización, los materiales mencionados anteriormente son los únicos componentes de un dispositivo PEC que se necesitan para convertir la energía solar y el agua en hidrógeno y oxígeno. Sin embargo, para los sistemas que requieren una polarización adicional para impulsar

la reacción de división del agua, o para diagnósticos detallados de los mecanismos para lograr la división del agua, se necesitan más componentes. Por ejemplo, para examinar con precisión el potencial del electrodo de trabajo, se necesita un electrodo de referencia. Además, para mantener la concentración de electrolito, minimizar los gradientes de pH y ayudar en la movilidad del reactivo/producto, son necesarios agitadores magnéticos y circulación de gas. En la fig. 2 se observa una celda PEC con los componentes antes mencionados. Si los dos electrodos (el de trabajo y el de contraelectrodo) están demasiado cerca uno del otro, es posible que el gas desprendido en una superficie contamine o reaccione de nuevo con los reactivos/intermedios del otro electrodo [56].

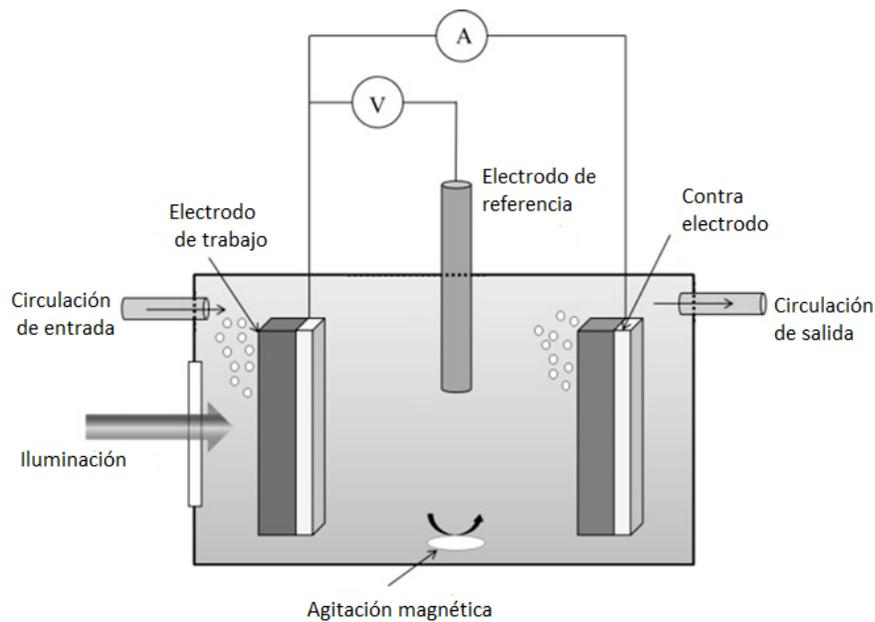


Fig. 2 Componentes básicos de una celda fotoelectroquímica donde hay (a) un solo compartimento para el electrodo de trabajo y el contraelectrodo.

Una celda fotoelectroquímica en funcionamiento se representa generalmente mediante su diagrama de niveles de energía. La figura 1 muestra un diagrama de este tipo para las dos celdas más comunes, que tienen un fotoelectrodo (tipo p o tipo n) y un electrodo metálico [57].

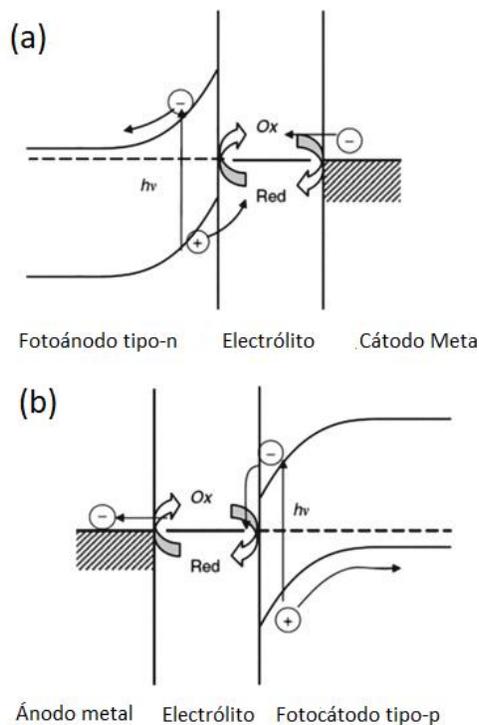


Fig. 3 Diagrama de niveles de energía de una celda fotoelectroquímica regenerativa de fotocátodo semiconductor tipo n y cátodo metálico , en cortocircuito. (b) Diagrama de niveles de energía de una celda fotoelectroquímica regenerativa de fotocátodo semiconductor tipo p y ánodo metálico, en cortocircuito.

## 2.5 Técnica de depósito para el desarrollo de los materiales $\text{CuSbSe}_2$ , $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ y $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$

### 2.5.1 Técnica de electrodeposición

La Electroquímica es la ciencia que estudia el intercambio de energía química y eléctrica que se produce por medio de una reacción de óxido-reducción. La oxidación es la pérdida de electrones, mientras la reducción es la ganancia de los mismos. Las reacciones de óxido-reducción (redox), son aquellas en donde hay una transferencia de uno ó más electrones.

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 (-).

### 2.5.1.1 Teoría electrodepósito

El electrodepósito de compuestos semiconductores, como cualquier otro proceso químico, está gobernado por las consideraciones termodinámicas. En el caso del electrodepósito, las reacciones son termodinámicamente no favorables; esto es, en general todo el cambio en la energía libre ( $\Delta G$ ) para la reacción es positiva y la energía eléctrica proporciona la energía necesaria para llevar a cabo la reacción. Consideremos, el caso de un ion  $M^{+m}$  el cual será reducido a M:



El cambio en la energía libre este dado por:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln\left(\frac{a_m}{a_{M^{+m}}}\right) \quad (2)$$

donde R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta y a es la actividad de las especies i. La actividad es usada en lugar de la concentración en la ecuación 2 para considerar las interacciones de los iones en la solución, o por la diferencia en la reactividad de una molécula contra un átomo en estado elemental donde la actividad sería 1. En el caso de la solución, la actividad está relacionada a la concentración por el coeficiente de actividad,

$$a = \gamma [M^{+m}] \quad (3)$$

Por practicidad, las concentraciones serán discutidas a continuación. Por lo tanto, la Ecuación (2) se puede expresar como:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln\left(\frac{1}{M^{+m}}\right) \quad (4)$$

Se puede demostrar que

$$G = -n F E \quad (5)$$

Donde  $n$  es el número de moles de electrones que participan en la reacción,  $F$  es la constante de Faraday y  $E$  hace referencia al potencial. Por lo tanto, la ecuación (4) puede ser escrita:

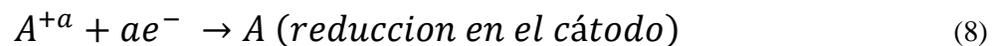
$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[M^{+m}]} \quad (6)$$

Donde  $E_0$  es el potencial estándar del electrodo para la reacción (Ecuación 1) con referencia al electrodo estándar con  $[M^{+m}] = 1$  mol/lit. Existen tablas de potenciales estándar de electrodos para soluciones acuosas y algunos sistemas no acuosos.

Una sola reacción en el electrodo (Ecuación 1) no puede llevarse sola, se necesita o se crea una reacción de compensación que involucra procesos de oxidación. La reacción completa puede representarse de la siguiente manera:



Y las reacciones en electrodo se pueden escribir:

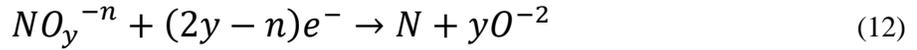


El potencial de la celda está dado por:

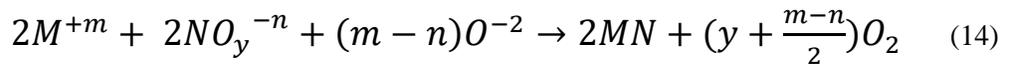
$$E = E_0^A - E_0^B - \frac{RT}{abF} \ln \left[ \frac{1}{[A^{+a}]^b [B^{-b}]^a} \right] \quad (10)$$

Las reacciones descritas en las ecuaciones 7 a la 10 son las que normalmente se presentan en el depósito de semiconductores de elementos como el silicio o el germanio. Las condiciones son poco más complicadas en la formación de compuestos semiconductores como el GaAs o CdTe. En este caso, dos materiales son co-depositados en el cátodo, una de las especies, el no metal (As o Te en el caso mencionado) es normalmente considerado como anión. Este componente del semiconductor debe de ser introducido en la solución en forma tal que pueda ser reducido en el cátodo. Esto se logra usualmente usando un compuesto precursor que incorpore el no metal requerido como parte de una especie iónica que contenga

oxígeno ( $\text{AsO}_4^{-3}$  o  $\text{TeO}_4^{-2}$  por ejemplo). En términos generales las reacciones en este depósito se llevarían a cabo de la siguiente manera:



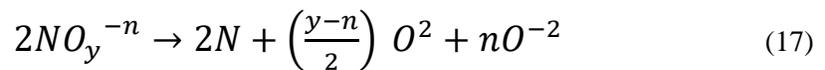
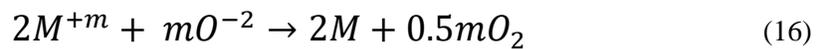
Dando una ecuación general:



El potencial de la celda está dado por

$$E = E'_0 - \frac{RT}{(2y+m-n)F} \ln \left[ \frac{1}{[M^{+m}]^2 [NO_y^{-n}]^2 [O^{-2}]^{(m-n)}} \right] \quad (15)$$

Donde  $E'_0$  es la suma de los potenciales ( $E'_0$ ) de las reacciones 11, 12 y 13. Desde un punto de vista práctico, es muy importante asegurarse que las reacciones 11 y 12 ocurran simultáneamente. Esto ocurrirá si los potenciales para ambas reacciones son iguales. Las reacciones en las dos celdas son:



Los potenciales de las dos celdas estand dador por:

$$E^M = E_0^M - \frac{RT}{2mF} \ln \left[ \frac{1}{[M^{+m}]^2 [O^{-2}]^m} \right] \quad (18)$$

$$E^N = E_0^N - \frac{RT}{2[2y-n]F} \ln \left[ \frac{(O^{-2})^n}{(NO_y^{-n})^2} \right] \quad (19)$$

Donde  $E_0^M$  y  $E_0^N$  es la suma de los potenciales estándar de las reacciones 11 y 13; y de las reacciones 12 y 13, respectivamente. Las condiciones deseadas para el co-

depósito es que  $E^M = E^N$ , combinando las ecuaciones 18 y 19 se llega a una expresión que determine la composición de la solución para llevar a cabo el co-depósito:

$$E_0^N - E_0^M = \frac{RT}{2F} \left[ \frac{1}{m} \ln \left[ \frac{1}{[M^{-m}]^2 [O^{-2}]^m} \right] - \frac{1}{2y-n} \ln \left[ \frac{(O^{-2})^n}{(NO_y^{-n})^2} \right] \right] \quad (20)$$

La ecuación 20 es útil solo si los potenciales estándar ( $E_0'$ ) son conocidos para las diferentes especies involucradas en el sistema. La solución a este problema es el uso de una técnica electroquímica llamada voltamperometría. En esta técnica el voltaje que fluye a través de la celda electroquímica se incrementa lentamente y se monitorea la respuesta de la corriente. Idealmente no existe flujo de corriente hasta que se supera el potencial de depósito. En la mayoría de los casos prácticos se realiza una extrapolación desde la línea base y la porción donde la corriente se incrementa de manera abrupta de la gráfica I-V de la voltamperometría con el fin de obtener el valor del potencial de depósito. Una serie de voltamperometrías utilizando diferentes concentraciones en la solución dará una variación del potencial de depósito en función de la concentración. Si se repite este procedimiento para cada elemento que compone el material semiconductor, nos arrojará un rango de las condiciones de la solución a las cuales el co-depósito de los elementos es posible.

La discusión de la teoría resumida en los párrafos anteriores es una breve introducción a los parámetros que tienen influencia en los aspectos termodinámicos del electrodepósito.

La termodinámica se ocupa de los aspectos en equilibrio del depósito electroquímico. Una vez que el potencial entre los electrodos alcanza un valor que está por encima del potencial de depósito, el sistema está en una condición de no equilibrio y la cinética debe de ser considerada. Aunque es posible determinar algunos aspectos del proceso del depósito como el proceso de transferencia de electrones que ocurren en los electrodos y la velocidad que controla los pasos para el depósito, desde un punto de vista práctico, es más importante determinar las condiciones a las cuales se obtendrá un depósito homogéneo y que la velocidad de crecimiento permita que este depósito sea uniforme.

En la mayoría de los casos, la velocidad del electrodepósito está limitado por el inicio del crecimiento en forma dendrítica en el electrodo. Esto ocurrirá si se sobrepasa la densidad de corriente crítica ( $i_c$ ). Despic y Popov desarrollaron una ecuación que determina esta densidad de corriente:

$$i_c = i_0 \left[ \exp \frac{-\alpha_c F \eta}{RT} - \exp \frac{\alpha_a F \eta}{RT} \right] \leq i_{L,1} \quad (21)$$

Donde  $i_0$  es el intercambio de la densidad de corriente,  $\alpha_c$  y  $\alpha_a$  son los coeficientes de transferencia catódico y anódico, respectivamente,  $\eta$  es el sobrepotencial (la diferencia de potencial entre un electrodo y el electrodo de referencia con flujo de corriente y sin flujo de corriente). Los valores de  $i_0$ ,  $\alpha_c$  y  $\alpha_a$  pueden ser determinados. El valor de  $i_{L,1}$ , la densidad de corriente limitada a una placa plana se calcula de la expresión:

$$\eta = \left( \frac{RT}{nF} \right) \ln \left( \frac{i_{L,1}}{i_0} \right) \quad (22)$$

Si los valores están disponibles en la literatura o si un investigador desea determinarlos para su sistema, es posible calcular la densidad de corriente crítica para un crecimiento en forma de dendritas(ramificado) y así realizar el depósito a mayor velocidad. Una alternativa es aceptar la sugerencia de Kroll que para la mayoría de los sistemas  $i_{L,1}$ , que es menor o igual a  $i_c$  (Ecuación 21), equivale a 40 mA/cm<sup>2</sup>.

Para determinar la tasa de crecimiento de la capa depositada, debemos conocer la cantidad de material depositado por unidad de tiempo. La ley de Faraday para la electrólisis nos da información de la cantidad de material depositado por unidad de carga (q):

$$W = \frac{(M q \epsilon)}{(n F)} \quad (23)$$

Donde M es el peso molecular del material y  $\epsilon$  es la eficiencia de depósito. El volumen esta dado por

$$v = \frac{(M \epsilon q)}{(\rho n F)} = Ay \quad (24)$$

Donde  $\rho$  es la densidad del material, A es el área de depósito e y y hace referencia al espesor depositado. La velocidad de crecimiento  $dy/dt$  esta dada por:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{M \epsilon}{\rho n F A} \frac{dq}{dt} = \frac{M \epsilon}{\rho n F A} I = \frac{M \epsilon}{\rho n F} i \quad (25)$$

$i$  esta en amperes/cm<sup>2</sup> y el termino  $M/\rho n F$  es una constante para cualquier proceso de depósito. Como ejemplo, consideremos el deposito de sulfuro de Cadmio (CdS) como precursores iones de cadmio (Cd<sup>+2</sup>) e iones de sulfato (SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>). De la ecuación 15, el número de electrones transferidos en la ecuación 25 son 8, la densidad es de 4.82 g/cm<sup>3</sup> y el peso molecular es de 144.46 gramos, con estos valores se obtiene una tasa de crecimiento constante de 3.88 x 10<sup>-5</sup> cm<sup>3</sup>/(A-s). Usando un valor de 40 mA/cm<sup>2</sup> como densidad de corriente, la tasa de crecimiento máxima para el CdS ( $\epsilon = 1$ ) es de 5.59 x10<sup>-3</sup> μm/h. En la práctica los valores son menores ya que  $\epsilon$  es normalmente menor a 1 [58-59].

## **Capítulo III Experimentación**

En el tercer capítulo se detalla minuciosamente el procedimiento a seguir para sintetizar las películas delgadas de los materiales  $\text{CuSbS}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  y  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ . Además, de los tratamientos térmicos para la formación de las fases. Para electrodepositar las películas delgadas de  $\text{CuSbS}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  y  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  se necesita una celda de tres electrodos: electrodo de referencia (calomel saturado (SCE)), electrodo de trabajo (vidrio conductor ( $\text{SnO}_2$ )) con un área de depósito de  $2.5 \text{ cm}^2$  y un contra-electrodo (malla de platino). Para finalizar el capítulo se describen las técnicas de caracterización que se utilizaron para el análisis de las películas delgadas.

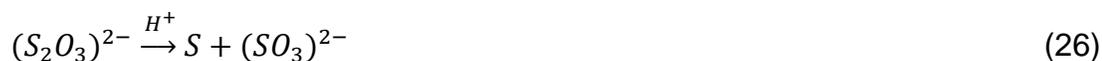
### **3.1 Voltamperometrías**

#### **3.1.1 Formación de $\text{CuSbS}_2$**

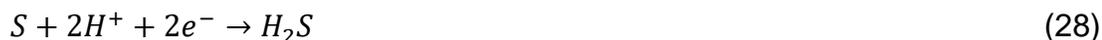
Se realizaron experimentos de voltamperometrías cíclicas (CV) con el cual se determinó el potencial de depósito de los precursores químicos sobre el sustrato de vidrio conductor F: $\text{SnO}_2$  (Tec-7 con pureza del 99%), asimismo, se evaluaron los mecanismos de reacción del proceso de reducción y oxidación de las especies electroactivas.

Se llevaron a cabo estudios de voltamperometría cíclica (CV) para evaluar los mecanismos de reacción redox de las especies electroactivas involucradas en la formación de  $\text{CuSbS}_2$ . Los potenciales dados en el estudio CV son con referencia a SCE. La velocidad de exploración del barrido fue de  $10 \text{ mV/s}$ . Fig. 4a. x se observa la VC correspondiente a la solución de tiosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  18 mM) con un  $\text{pH}=5$ , la corriente fue despreciable hasta  $-0.07 \text{ V}$  y luego comenzó a aumentar mostrando un pico catódico a  $-0.75 \text{ V}$ . El ion tiosulfato tiene una estructura similar a la del sulfato ( $-\text{SO}_4$ )<sup>2-</sup>. Para formar iones de tiosulfato, uno de los átomos de oxígeno

en el  $(-\text{SO}_4)^{2-}$  se reemplaza por un átomo de azufre y, por lo tanto, el entorno químico de ambos átomos de azufre es diferente. El  $(\text{S}-\text{SO}_3)^{2-}$  tiene un átomo de azufre como grupo  $(\text{SO}_3)^{2-}$ , donde el átomo de azufre está unido a 3 átomos de oxígeno y tiene un estado de oxidación nominal +6. El otro átomo de azufre está unido al átomo de azufre del grupo  $(\text{SO}_3)^{2-}$  y tiene un estado de oxidación de -2. Los grupos  $(-\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$  tienen una excelente capacidad reductora y complejante frente a iones metálicos [60]. Las posibles reacciones involucradas en el incremento de la corriente catódica se dan en la ecuación 26-30. En un medio ácido,  $(-\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$  puede sufrir una reacción desproporcionada formando azufre elemental, que puede reducirse aún más a  $\text{S}^{2-}$ . Las posibles reacciones involucradas en el incremento de la corriente catódica se dan en la ecuación 26-30. En un medio ácido,  $(-\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$  puede sufrir una reacción desproporcionada formando azufre elemental, que puede reducirse aún más a  $\text{S}^{2-}$ .



$\text{S}$  y  $\text{SO}_3^{2-}$  se pueden reducir a  $\text{S}^{2-}$  de acuerdo con las ecuaciones dadas a continuación



Al mismo tiempo  $(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$  puede sufrir reducción directa formando  $\text{S}$  o  $\text{S}^{2-}$



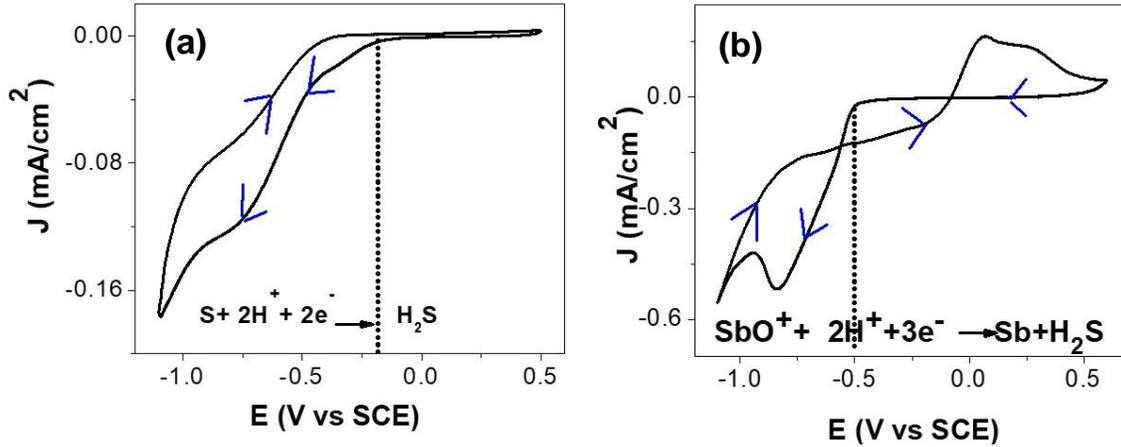


Fig. 4 Voltamperometría cíclica en soluciones precursoras a)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  18 mM, b)  $\text{SbCl}_3$  y 1.3 mM. en el sustrato FTO. La velocidad de exploración fue de 10 mV/seg.

Se realizó la CV en cloruro de antimonio  $\text{SbCl}_3$  ( $\text{SbCl}_3$  1.3 mM) con un  $\text{pH}=2$ . En la Fig. 4b se observa un aumento de corriente  $\sim -0.51$  V y un pico catódico a  $-0.85$  V relacionado con la deposición del metal Sb. En solución acuosa,  $\text{SbCl}_3$  forma  $\text{SbOCl}$  y se reduce a Sb por polarización catódica (ec. 31, 32). A potenciales  $< -1.0$  V tiene lugar la reacción de evolución de hidrógeno, que está fuera del alcance de este experimento. El potencial adecuado para la deposición de Sb está en el rango de  $-0.51$  y  $-0.85$  V. Las reacciones involucradas se muestran a continuación:



Durante la exploración directa en la solución de  $\text{CuCl}_2$  (0.5 mM,  $\text{pH}=3$ ), la corriente catódica aumentó de  $\sim +0.18$  V con un pequeño pico en  $-0.04$  V seguido de un fuerte pico catódico en  $-0.50$  V frente a SCE. El pico a  $-0.04$  V (C1) corresponde a la reducción de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^+$  y a  $-0.50$  V (C2) es la formación de  $\text{Cu}^0$  (Figura 5a). En el barrido invertido se observaron dos picos (A1 y A2) correspondientes a las reacciones de oxidación.



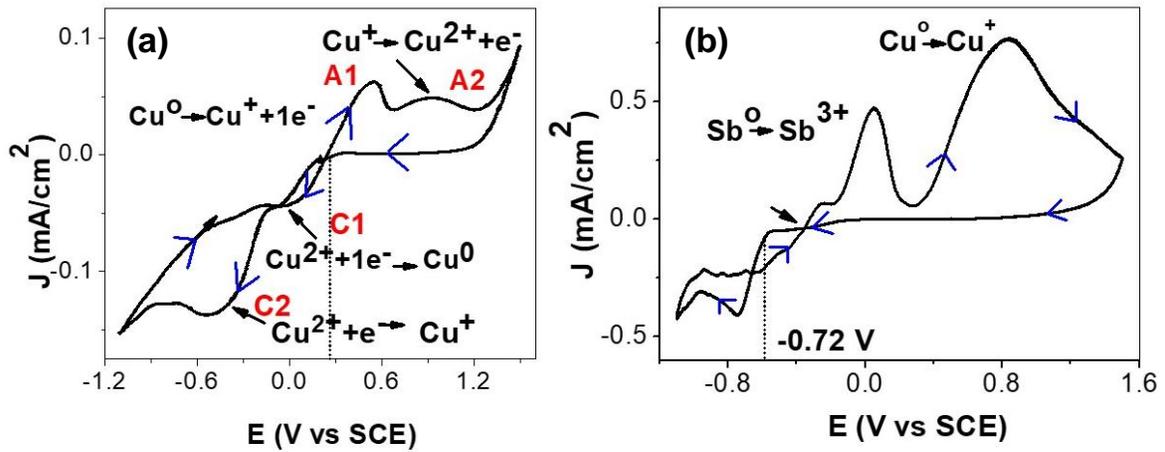


Fig. 5 Voltamperometría cíclica en soluciones precursoras a) CuCl<sub>2</sub> 0.5 mM y b) electrolito mixto que contiene iones de precursores de cobre, antimonio y azufre en el sustrato FTO. La velocidad de exploración fue de 10 mV/seg.

La Fig. 5b muestra la medición de CV de una solución que contiene iones de precursores de cobre, antimonio y azufre en una amplia gama de potenciales de -1 a +1.5 V frente a SCE. El pH de la solución fue ~2.8. El fuerte aumento de la corriente después de -0.5 V indica la posible co-electrodeposición de cobre, antimonio y azufre. La región en la que los tres elementos pueden posiblemente co-electrodeponerse se muestra mediante el cuadrado rojo punteado. En el barrido inverso, se ven claramente los picos de oxidación correspondientes a la disolución de Sb a Sb<sup>3+</sup> (-0.25 V), Cu a Cu<sup>+</sup> (0.06 V) y Cu<sup>2+</sup> (0.84 V).

Las posibles reacciones finales durante la formación de CuSbS<sub>2</sub> se dan a continuación.



Las ecuaciones de Nernst correspondientes de las principales reacciones electroquímicas (ecuaciones 29, 32 y 34) en el cátodo durante la formación de CuSbS<sub>2</sub> se dan a continuación (ecuaciones 37-39).

$$E((\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}/\text{S}) = E^0((\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}/\text{S}) + \frac{RT}{4F} \ln[(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}][\text{H}^+]^6 \quad (37)$$

$$E(SbO^+/Sb^0) = E^o(SbO^+/Sb^0) + \frac{RT}{3F} \ln [SbO^+][H^+]^2 \quad (38)$$

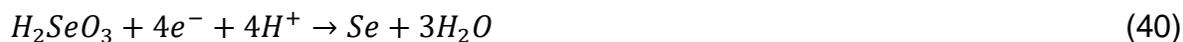
$$E(Cu^{2+}/Cu^0) = E^o(Cu^{2+}/Cu^0) + \frac{RT}{2F} \ln [Cu^{2+}] \quad (39)$$

Los potenciales de reducción estándar,  $E^o(S/S^{2-})$ ,  $E^o(S_2O_3^{2-}/S^{2-})$ ,  $E^o(SbO^+/Sb^0)$  y  $E^o(Cu^{2+}/Cu^0)$  son -0.48 V, -0.006 V, 0.208 V, and 0.34 V, respectivamente [61]. A partir de las mediciones de CV, pudimos identificar un rango potencial donde los elementos podrían co-electrodepositarse.

### 3.1.2 Formación de $Sb_2Se_3$

Los CV en el sustrato de vidrio FTO en una solución que contiene a) electrolito de soporte y (b)  $Na_3C_6H_5O_7$  1.21 mM +  $SbCl_3$  1.5 mM +  $H_2SeO_3$  0.77 mM se muestran en la Fig. 6. Para el baño, el barrido se inició desde +0.8 V (Voc) a -1.5 V frente a SCE y se invirtió a -1.5 V, se escaneó a +1 V y se detuvo en Voc. El electrolito de soporte CV no muestra ninguna indicación de reacciones. Durante el barrido catódico del voltamograma de 0.8 V a -0.38 V, la corriente es casi cero, lo que indica que en este rango de voltaje no hay reacción en la superficie del cátodo (Fig. 3.b). El inicio de la reducción comienza en -0.38 V versus SCE, lo que evidencia el inicio de la nucleación en el sustrato. En el barrido hacia adelante después de -0.38 V, podemos ver tres regiones. i) la región donde la densidad de corriente catódica aumenta con el voltaje aplicado mostrando un pico catódico con densidad de corriente máxima a -0.88 V vs SCE, aquí el proceso es controlado por transferencia de electrones ii) el rango potencial donde la densidad de corriente es relativamente constante, entre -0.89 V y 0.92 V, en este rango el proceso está controlado por transferencia y difusión de electrones iii) Después del pico catódico, un aumento en el potencial conduce a una disminución en la corriente debido a la disminución de los iones  $Sb^{3+}$  y  $Se^{2-}$  en la interfaz, indicando claramente que el proceso está controlado por difusión. La corriente catódica se puede atribuir a las reacciones de reducción involucradas en la formación de  $Sb_2Se_3$  en la superficie catódica. El primer paso en la formación de  $Sb_2Se_3$  es la formación de partículas de Se en la superficie de FTO seguida por la deposición de  $Sb^{3+}$  en su superficie. Las reacciones que representan la formación de

$Sb_2Se_3$  están dadas por las ecuaciones 31 y 32. A potenciales negativos más altos, la densidad de corriente aumenta nuevamente debido a la reducción de hidrógeno.



El pico anódico observado durante el barrido inverso se debe a la oxidación o disolución de  $Sb_2Se_3$ . Durante el barrido inverso, se ven dos cruces de potencial ( $E_1$  y  $E_2$ ) que forman un bucle de nucleación asociado con la deposición de  $Sb_2Se_3$ . El potencial  $E_1$  es un potencial de cruce que es típico de un proceso de nucleación y la formación de una nueva fase en la electrodeposición. Los valores de densidad de corriente en el potencial de cruce  $E_2$  son bajos, por lo que el proceso de nucleación y formación de nuevas fases también es bajo.

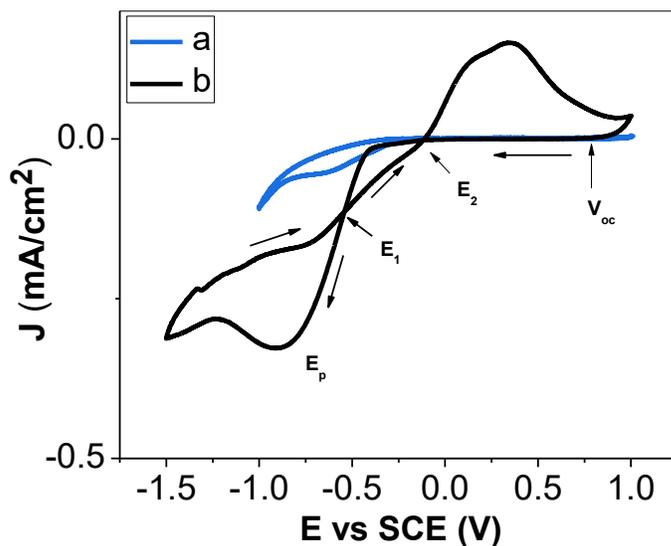


Fig. 6 Voltamperometría cíclica de (a) azul: electrodo de soporte 1.21 mM  $Na_3C_6H_5O_7$  (b) 1.21 mM  $Na_3C_6H_5O_7$  + 1.5 mM  $SbCl_3$  + 0.77 mM  $H_2SeO_3$ . La velocidad de exploración fue de 20 mV/s.

### 3.2 Nucleación y crecimiento

Las voltamperometrias ciclicas a diferentes velocidades de barrido que muestran el deposito electroquímico de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  se observan en la fig. 7a. Desde la gráfica de CV, la velocidad de barrido cambia el valor de la densidad de corriente. El tamaño de la capa de difusión depende de la velocidad de barrido de voltaje; para un barrido lento, la capa de difusión será mayor en comparación con un barrido rápido. Por lo tanto, la corriente será mayor a altas velocidades de barrido. Hay un cambio negativo en los potenciales del pico de reducción de  $-0.81\text{ V}$  a  $-1.3\text{ V}$  para velocidades de barrido de  $10\text{ mV/s}$  a  $100\text{ mV/s}$ , respectivamente. La relación de área de densidad de corriente de cátodo/ánodo no es igual a 1. El cambio negativo y la diferencia en el área de pico catódico y anódico indica que el proceso no es completamente reversible. Para evaluar el mecanismo implicado en el pico catódico, la densidad de corriente ( $J_p$ ) obtenida a diferentes velocidades de barrido se representó frente a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ( $v$ )<sup>1/2</sup>. La Fig. 7b muestra el gráfico de  $J_p$  frente a ( $v$ )<sup>1/2</sup> que muestra una relación lineal según la ecuación de Berzins Delahay que confirma que el proceso está controlado simultáneamente por la nucleación y la difusión. La intercepción distinta de cero de la regresión lineal puede deberse al lento transporte de iones en la interfaz [62-63]. De acuerdo con los resultados, concluimos que la deposición de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  es irreversible y controlada por difusión a velocidades de barrido de  $10\text{ mV/s}$  a  $100\text{ mV/s}$ .

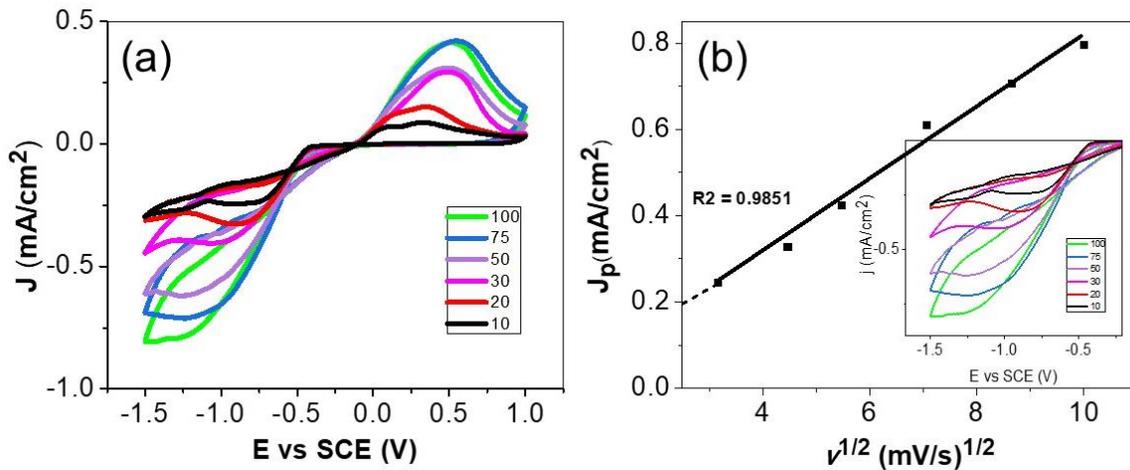


Fig. 7 (a) Gráficas de CV en una solución que contiene 1.2 mM de  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , 1.5 mM de  $\text{SbCl}_3$  y 0.77 mM de  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  bajo diferentes velocidades de barrido de 10 mV/s a 100 mV/s en el rango potencial de  $-1.5$  a  $+1$  V frente a SCE (b) densidad de corriente máxima catódica en función de la velocidad de exploración ( $v$ )<sup>1/2</sup>. También se incluye el ajuste lineal. El recuadro de la Fig. 2b muestra la región ampliada de la electrodeposición de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ .

La Fig. 8a muestra las curvas de cronoamperometría (J-t) bajo diferentes voltajes aplicados  $-0.55$ ,  $-0.65$  y  $-0.75$  V. Los transitorios de corriente tienen una forma similar. Las curvas j-t muestran un aumento inicial en la densidad de corriente y en poco tiempo alcanza un valor máximo ( $J_{\text{max}}$ ) seguido de una disminución. Las regiones en la curva se pueden identificar (a) Hay un aumento en la densidad de corriente asociado con el proceso de nucleación seguido de un crecimiento controlado por difusión (b) es una región donde la densidad de corriente es constante, lo que indica una saturación de crecimiento [64], [65]. El mecanismo de nucleación se identificó utilizando el modelo teórico propuesto por Scharifker y Hills, trazando curvas adimensionales ( $(J/J_{\text{max}})^2$  vs  $t/t_{\text{max}}$ ) y comparándolas con los datos experimentales para determinar si el proceso de nucleación 3D es instantáneo o progresivo, ambos controlado por difusión. [65]. Estas curvas se generan a partir de curvas cronoamperométricas, i-t transitorios, donde  $t_m$  es el tiempo de máxima corriente

( $J_{max}$ ). El modelo utiliza las siguientes ecuaciones para identificar los procesos de nucleación.

Para la nucleación 3D instantánea

$$\left(\frac{J}{J_{max}}\right)^2 = 1.9542 \frac{t_{max}}{t} \left[1 - \exp\left(-1.2564 \frac{t}{t_{max}}\right)\right]^2 \quad (42)$$

Para la nucleación 3D progresiva

$$\left(\frac{J}{J_{max}}\right)^2 = 1.2254 \frac{t_{max}}{t} \left[1 - \exp\left(-2.3367 \left(\frac{t}{t_{max}}\right)^2\right)\right]^2 \quad (43)$$

En la figura 8b se observa una comparación entre los transitorios de las curvas experimentales  $(J/J_{max})^2$  vs  $t/t_{max}$  a un potencial de -0.55 V junto con las gráficas teóricas 3D instantáneas y progresivas. Los transitorios experimentales tienden a seguir el modelo de nucleación 3D instantánea durante pequeños períodos de tiempo y luego se desvían de los valores teóricos. Este comportamiento podría atribuirse a la presencia de reacciones adicionales. En este caso, la pequeña diferencia entre las gráficas teórica y experimental probablemente se deba a la forma de los núcleos, ya que los modelos teóricos se desarrollan para núcleos con geometría hemisférica [66].

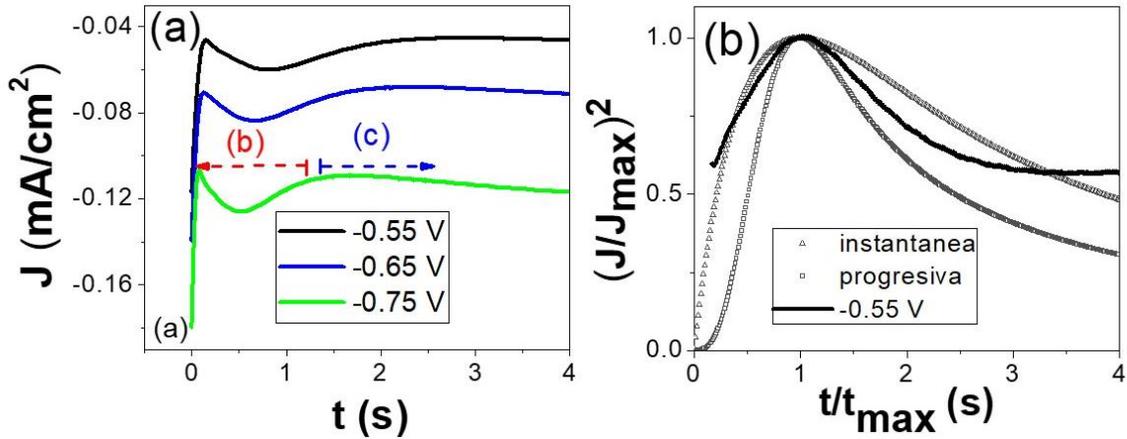
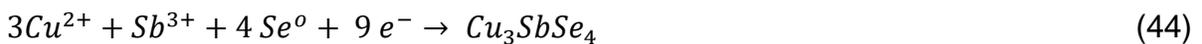


Fig. 8 (a) Los transitorios de tiempo y corriente para la nucleación y el crecimiento de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> a diferentes potenciales aplicados. (b) Densidad de corriente transitoria para películas delgadas de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> depositadas electroquímicamente sobre sustrato SnO<sub>2</sub>:F con un un potencial de -0.5 V.

### 3.2.1 Formación de Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>4</sub>

Se realizó una CV para la formación de Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>4</sub> sobre sustratos recubiertos de SnO<sub>2</sub>. En una solución que contenía Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> 1.21 mM + SbCl<sub>3</sub> 1.5 mM + H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> 0.77 mM y CuCl<sub>2</sub> 0.5 mM con un pH=3. En la fig 9 se muestra el inicio de la corriente catódica donde se observa un pequeño cambio negativo en -0.05 V correspondiente a la reducción de Cu<sup>2+</sup> a Cu<sup>0</sup>. El fuerte aumento de la corriente después de -0.24 V a 0.9 V indica la posible co-electrodeposición de Selenio, cobre y antimonio. En el barrido inverso, se ven claramente los picos de oxidación correspondientes a la disolución de Sb a Sb<sup>3+</sup> (0.06 V), Cu a Cu<sup>+</sup> (0.56 V) y Cu<sup>2+</sup> (1.25 V).

La corriente catódica se puede atribuir a las reacciones de reducción involucradas en la formación de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> en la superficie catódica. El primer paso en la formación de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> es la formación de partículas de Se en la superficie de FTO seguida por la deposición de Sb<sup>3+</sup> en su superficie. Las posibles reacciones que representan la formación de Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>4</sub> están dadas por las Ecuaciones 44 y 45.



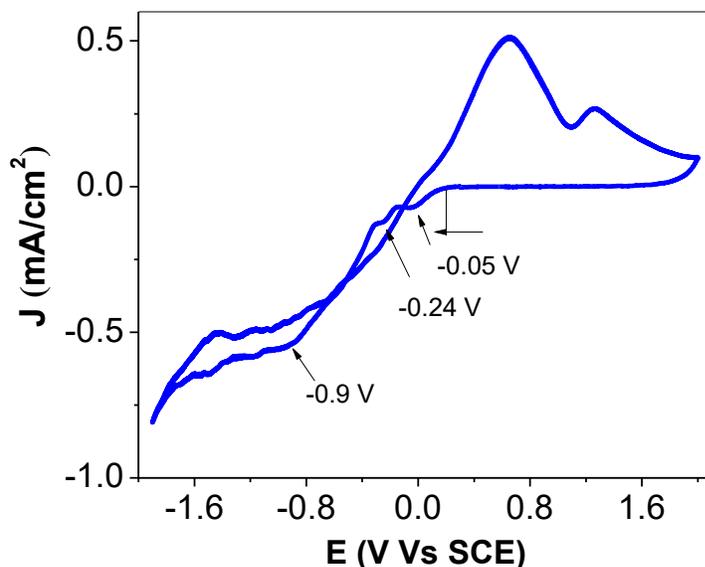


Fig. 9 Voltamperometria cíclica que contenía  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  1.21 mM +  $\text{SbCl}_3$  1.5 mM +  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  0.77 mM y  $\text{CuCl}_2$  0.5 mM con un pH=3. La velocidad de exploración fue de 20 mV/s.

### 3.2.2 Electrodeposición de películas delgadas de los materiales $\text{CuSbSe}_2$ , $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ y $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ .

El depósito de películas delgadas en un solo paso consiste en reducir simultáneamente todos los iones en la solución a un mismo potencial en proporciones convenientes que den como resultado la composición de la película deseada. Para llevar a cabo el electrodeposición se realizó un balance de flujos mediante una agitación constante de 180 rpm esto con el fin de controlar el flujo difusivo de las especies electroactivas hacia el sustrato para poder mantener una concentración constante de las especies en la solución. Debido al balance de flujos se dará como resultado la reproducibilidad de codepositos. Con determinada composición.

A continuación, se presenta la metodología que se realizó para la preparación de las películas delgadas basadas en S y Se ( $\text{CuSbS}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  y  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ ). A partir de la

técnica de electrodeposición en medio acuoso, en condiciones de temperatura ambiente. Los depósitos electroquímicos se realizaron a diferentes concentraciones de los precursores químicos bajo estudio. Todos los potenciales en este trabajo son con respecto a SCE.

La deposición de películas delgadas de  $\text{CuSbS}_2$  se realizó en una celda electroquímica idéntica a la descrita en los estudios CV. La técnica utilizada fue la de electrodeposición pulsada: potencial de depósito aplicado ( $V_{on} = -0.72$  V vs SCE; 10 s) y potencial de disolución ( $V_{off} = -0.1$  V vs SCE; 10 s) al 50 % del ciclo de trabajo (ciclo de trabajo =  $\frac{time_{on}}{time_{on}+time_{off}} \times 100$ ). Fig. 10a. Los potenciales fueron seleccionados en base a los estudios de CV (mencionado en el capítulo anterior). Se observó un aumento espontáneo en la corriente negativa durante  $V_{on}$ , alcanzando una corriente máxima ( $J_{max}$ ) y luego disminuyendo gradualmente (Fig. 10b). La disminución observada en la corriente se debe al agotamiento de los iones cerca de la superficie del electrodo durante  $V_{on}$ . El  $V_{off}$  da tiempo para la redistribución de los iones precursores y la recuperación de la homogeneidad del electrolito para el próximo  $V_{on}$ . Además, durante  $V_{off}$ , el CAS débilmente depositado se vuelve a disolver dando como resultado la formación de películas uniformes y adherentes. Este proceso permite una tasa constante de deposición. Durante una deposición a potencial aplicado constante, el proceso de redistribución no ocurre y, por lo tanto, la tasa de deposición será lenta.

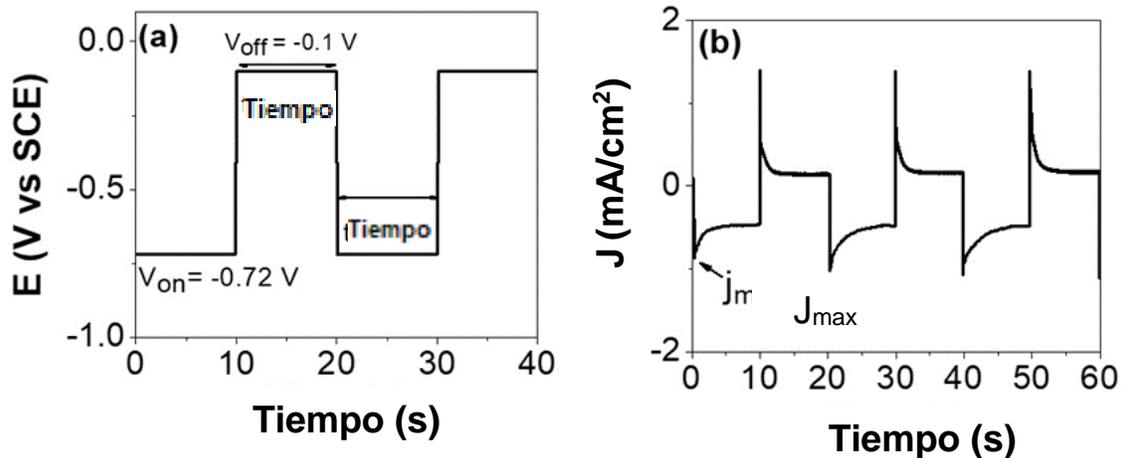


Fig. 10. (a) Los potenciales utilizados durante la electrodeposición pulsada de películas delgadas de  $\text{CuSbS}_2$ , (b) el perfil de corriente durante los primeros ciclos de la polarización pulsada durante la electrodeposición,  $V_{\text{on}} = -0.72 \text{ V}$  y  $V_{\text{off}} = -0.1 \text{ V}$  VSCE.

Para la deposición de las películas, los sustratos se limpiaron con jabón y agua desionizada en un baño ultrasónico durante 10 minutos, seguido de un enjuague con etanol. Los reactivos utilizados fueron  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{SbCl}_3$  y  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  como precursores de Cu, Sb y S. El baño para la deposición de las películas de CAS se preparó de la siguiente manera: Primero se disolvieron 25 mg de  $\text{SbCl}_3$  en 20 ml de acetona a los que se adicionaron 50 ml de agua desionizada. A esta solución se le añadieron 300 mg de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  y se agitó durante 20 minutos. Finalmente, se añadieron 7 mg de  $\text{CuCl}_2$  con agitación constante. El resultado fue una solución transparente de color marrón amarillento. El tiosulfato actúa como precursor de S y como agente complejante. Las películas delgadas de CAS se depositaron a partir de baños de diferentes relaciones molares de precursores de Cu/Sb. Para ello, se varió la concentración de  $\text{SbCl}_3$  en el baño, manteniendo fija la concentración tanto de  $\text{CuCl}_2$  como de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . La composición del baño era  $\text{SbCl}_3$  1.3 – 1.60 mM,  $\text{CuCl}_2$  0.5 mM y  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  18 mM. La temperatura del baño se mantuvo a  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  y se burbujeó nitrógeno durante todo el experimento para evitar la formación de óxido. El pH de la solución fue  $\sim 2.8$ . Las relaciones molares de precursores (Cu/Sb) investigadas fueron 0.37, 0.41, 0.45. Según la composición del baño del que se depositaron las películas, se etiquetaron como Cu/Sb-0.37, Cu/Sb-0.41, Cu/Sb-0.45. Las películas de CAS depositadas eran amorfas por lo cual necesitan un tratamiento térmico.

Mediante las formulas 23 y 24 que se mencionan en el capítulo anterior se calcular el espesor teórico de las muestras  $\text{CuSbS}_2$  obteniendo un valor aproximado de 400 nm.

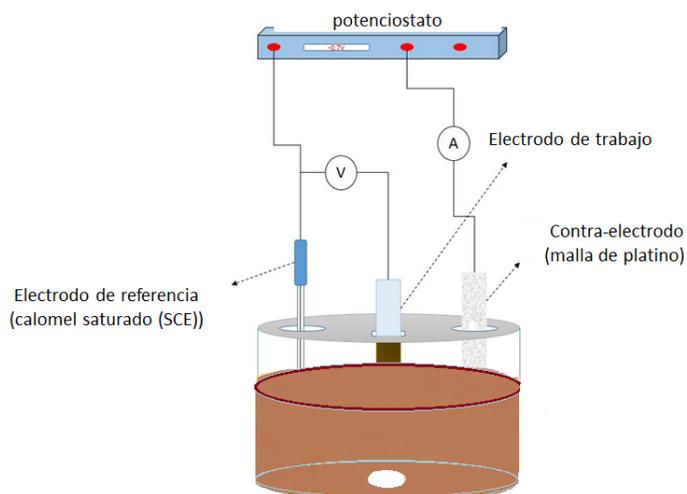


Fig. 11 Esquema de Electrodeposición.

Las películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  se depositaron mediante la técnica de electrodeposición en una celda de tres electrodos (Fig 11). Se utilizaron vidrio de óxido de estaño dopado con flúor ( $\text{F:SnO}_2$ ), electrodo de calomel saturado (SCE) y Pt como electrodos de trabajo, de referencia y contraelectrodos, respectivamente. Todos los potenciales en este trabajo son con respecto a SCE. El experimento se inició con un baño de  $\text{SbCl}_3$  1.5 mM,  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  0.77 mM y citrato de sodio ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) 1.21 mM. Se utilizó  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  como agente complejante. Antes del depósito, los sustratos se lavaron con jabón y luego se limpiaron con acetona y alcohol isopropílico para lograr depósitos uniformes. A partir de las medidas de voltamperometría cíclica se identificó el rango potencial para la deposición de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . Se depositaron y estudiaron cuatro conjuntos de muestras: i) Se depositó un conjunto de películas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  a un potencial fijo (-0.75 V frente a SCE) de un baño que contenía diferentes proporciones de precursores de Se/Sb de 0.5 a 1.4 en razón molar. ii) en la segunda serie se mantuvo constante la composición del baño de precursores y la temperatura de recocido, y se depositaron las películas a diferentes potenciales, en el rango de -0.55 V a -0.95, cada uno con 0.1 V de diferencia. iii) Para la tercera serie, las películas se

depositaron a partir de baños con la misma concentración de precursor aplicando un potencial de -0.75 V. En este caso vario las temperaturas del tratamiento térmico. Las películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  se depositaron mediante la técnica de electrodeposición en una celda de tres electrodos (Fig 8). Se utilizó un vidrio con una capa de óxido de estaño dopado con flúor ( $\text{F}:\text{SnO}_2$ ), electrodo de calomel saturado (SCE) y Pt como electrodos de trabajo, de referencia y contraelectrodos, respectivamente. Todos los potenciales en este trabajo son con respecto a SCE. El experimento se inició con un baño de  $\text{SbCl}_3$  1.5 mM,  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  0.77 mM, citrato de sodio ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) 1.21 mM y cloruro de antimonio ( $\text{CuCl}_2$ ) 0.5 mM. Se utilizó  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  como agente complejante. Antes del depósito, los sustratos se lavaron con jabón y luego se limpiaron con acetona y alcohol isopropílico para lograr depósitos uniformes. A partir de las medidas de voltamperometría cíclica se identificó el rango potencial para la deposición de  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ . Se depositaron y estudiaron un conjunto de muestras a diferentes potenciales, en el rango de -0.55 V a -0.85 V variando 0.5 V.

### **3.3 Condiciones de tratamiento térmico post-depósito**

En la Fig.12 se observa cómo se realizó el tratamiento térmico post-depósito a las películas delgadas electro depositadas de  $\text{CuSbS}_2$ . Se les realizó una sulfurización con 5 mg de S en rampas iniciando en 250°C durante 10 minutos seguido de 300 °C durante 30 minutos en una atmosfera de nitrógeno. Las películas eran adherentes y uniformes. Los espesores se obtuvieron utilizando un perfilómetro de superficie y fueron  $\approx 500$  nm.

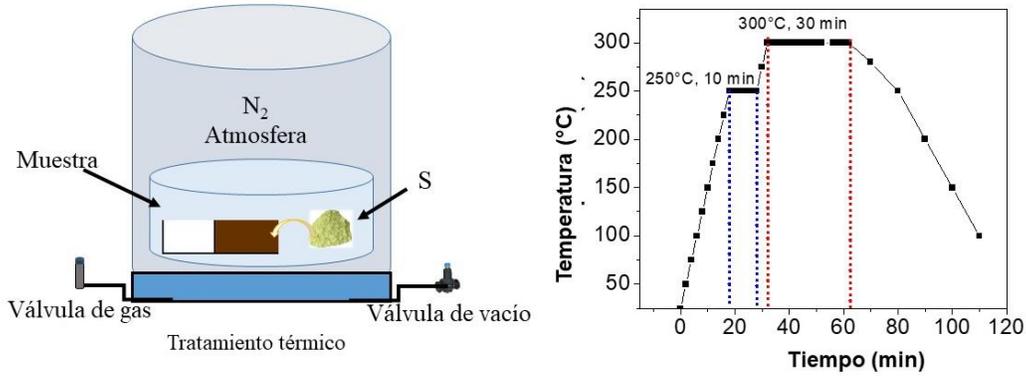


Fig. 12 Esquema del tratamiento térmico de las películas delgadas de CuSbS<sub>2</sub>.

A partir de las mediciones de voltamperometría cíclica se identificó el rango de potencial para la deposición de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Se depositaron y estudiaron cuatro conjuntos de muestras: i) Se depositó una serie de películas delgadas de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> a un potencial fijo (-0.75 V frente a SCE) de un baño que contenía diferentes proporciones de precursores de Se/Sb y se recocieron a 425 °C durante 1 hora en atmósfera de N<sub>2</sub> con 1 mg de Se a 610 Torr ii) en la segunda serie se mantuvo constante la composición del baño de precursores y la temperatura de recocido (425 °C), y se depositaron las películas a diferentes potenciales, en el rango de -0.55 V a -0.95 V, cada uno con 0.1 V de diferencia. iii) Para la tercera serie, los precursores en el baño se mantuvieron constantes y se aplicó un potencial de -0.75 V. En este caso las temperaturas de recocido se variaron entre 275-475 °C aumentando el tiempo de subida de la temperatura de 10 min para 250 °C a 20 min para 475 °C (Fig. 13).

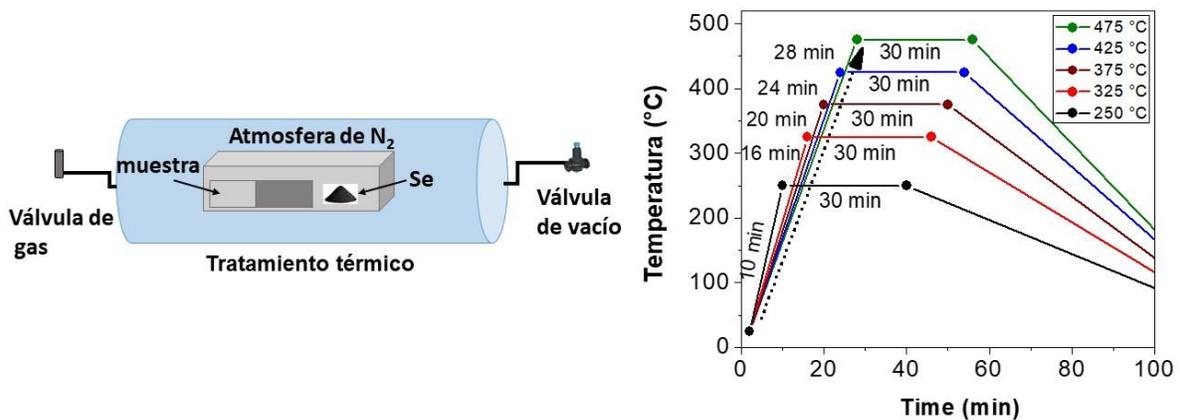


Fig. 13 Diagrama esquemático del proceso del tratamiento térmico para películas delgadas de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

Las películas  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  se depositaron en un conjunto de muestras a diferentes potenciales, en el rango de  $-0.55\text{ V}$  a  $-0.85\text{ V}$  variando  $0.5\text{ V}$  a dichas muestras se les dio un tratamiento térmico a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  durante  $30\text{ min}$  en atmosfera de nitrógeno sin agregar selenio como se observa en la Fig 14.

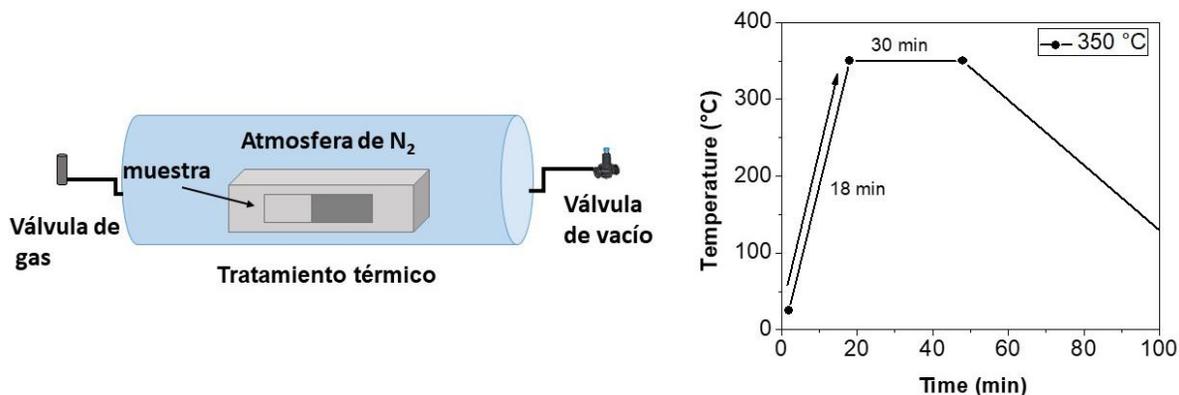


Fig. 14 Diagrama esquemático del proceso del tratamiento térmico para películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ .

### 3.4 Conclusión

Mediante las voltamperometrías cíclicas se pudo determinar cuál potencial es el óptimo para depositar los materiales calcogenuros basados en Cu, Sb y se determinó las condiciones de los tratamientos térmicos para llegar la formación de  $\text{CuSbS}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  y  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ .

## Capítulo IV Resultados Y discusión

### 4.1 CuSbS<sub>2</sub>

**Electrodeposición pulsada de películas delgadas de CuSbS<sub>2</sub>: papel de la relación precursora de Cu/Sb en la formación de fase y su desempeño como fotocátodo para la evolución de hidrógeno**

#### 4.1.1 Difracción de rayos X

En la Fig. 15 se muestran los difractogramas de las películas delgadas de CuSbS<sub>2</sub> depositadas por la técnica de electrodeposición. En la Fig. 12 a) se muestra que las películas delgadas sin tratamiento térmico presentan fase amorfa y solo se observa la presencia del sustrato (SnO<sub>2</sub>) (PDF # 411 445). Después del tratamiento térmico, las películas se volvieron policristalinas. La Fig. 15 b) muestra los patrones XRD de las películas delgadas de CAS depositadas a partir de un baño de precursor de Cu/Sb con una relación molar de 0.37. Se aprecian los principales picos correspondientes a CuSbS<sub>2</sub>, sin embargo, se nota la presencia de la fase binaria de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Los picos de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> están marcados con "\*" y están ubicados en valores 2 theta 15.58°, 17.64°, 25° y 35.59°. Como la presencia de la fase binaria Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> quedó clara a partir de los resultados de XRD, la concentración de SbCl<sub>3</sub> se redujo en la solución precursora. La película Cu/Sb-0.41 mostró planos (200), (210), (111)/(410), (020)/(301), (501), (221) y (002) a valores 2 theta 12.26 , 19.30, 28.47/28.74, 29.71/29.88, 39.09, 40.12 y 47.86°, respectivamente (Fig. 15c). Estos son picos pertenecientes a la fase calcostibita CuSbS<sub>2</sub> ortorrómbica (PDF#44-1417) y coinciden bien con los informes [67]. No se observaron picos de fases de impurezas. Los picos en valores 2theta entre 28 y 30 ° se analizaron en detalle y se presentan amplificados en la parte central de la Fig. 15. Los planos (111)/(410) y (020)/(301) están muy cerca y fue difícil para identificarlos correctamente. Por lo tanto, se realizó una deconvolución de los picos de rayos x de Cu/Sb-0.37 y Cu/Sb-0.41 en la región 2 theta 27-32°. La imagen deconvolucionada muestra los planos (111)/(410) y (020)/(301) relacionados con la fase CuSbS<sub>2</sub> muy claramente (ver la figura ampliada

en el parte central). La reducción adicional de la concentración del precursor de Sb en el baño, Cu/Sb-0.45, resultó en una disminución de la cristalinidad de las muestras a pesar de que hubo picos característicos de  $\text{CuSbS}_2$  (Fig. 15d). No todos los picos de  $\text{CuSbS}_2$  estaban bien definidos para esta película. Con la muestra Cu/Sb-0.45 no fue posible realizar la deconvolución de la región 2 theta 27-32° porque los picos parecen fusionarse en un pico ancho. El análisis XRD evidenció que la muestra Cu/Sb-0.41 mostró mejor calidad sin fases secundarias. Se realizó además un análisis Raman para confirmar esta conclusión. Para calcular el tamaño de los cristalitas y los parámetros de red de las películas CAS se usaron los planos (200), (301) y (221).

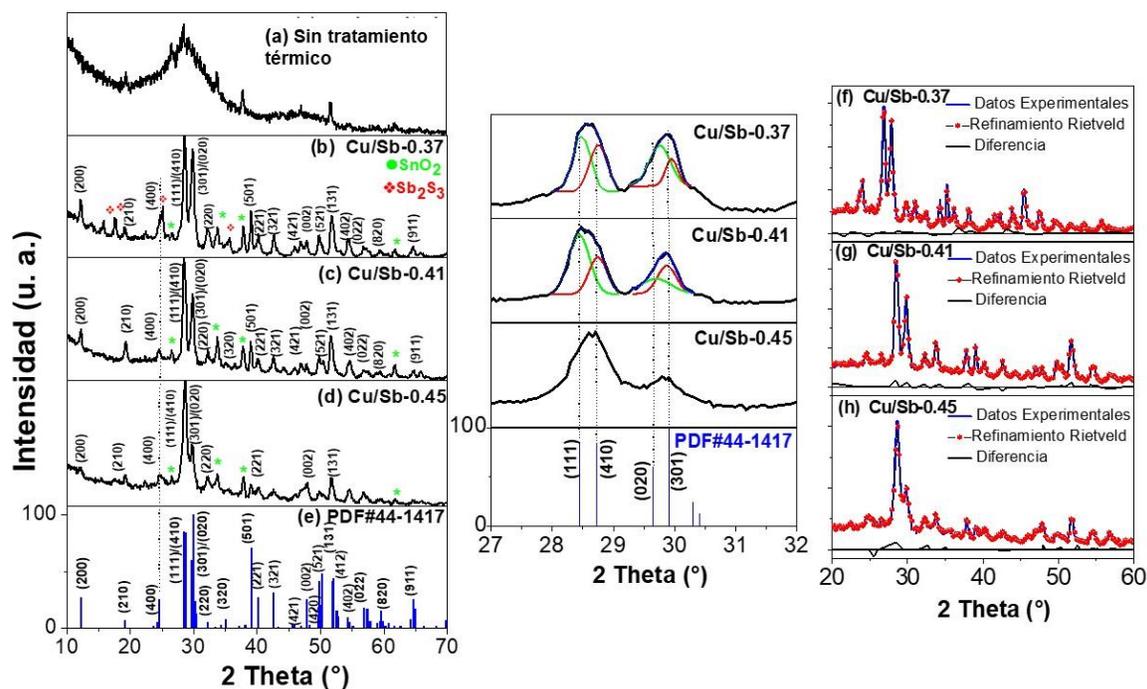


Fig. 15 (a-d) Difractograma de rayos X de las películas delgadas CAS electrodepositadas a partir de baños con diferentes proporciones molares de precursores. Las relaciones molares del precursor Cu/Sb utilizadas para la deposición fueron 0.37, 0.41, 0.45. En el centro, el patrón XRD amplía el rango 2-theta 28 -30° (f-g) Los refinamientos de Rietveld realizados en el XRD de las películas CAS, los datos experimentales son líneas azules sólidas y los datos de refinamiento de Rietveld son los puntos rojos. La gráfica de diferencia entre los datos reales y los resultados de Rietveld se muestra en la parte inferior (línea negra continua).

Los datos microestructurales de las películas se presentan en la Tabla 2. Los parámetros de la red se determinaron con la ecuación:  $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$ , donde  $d$  representa la distancia interplanar y  $hkl$  corresponde a los índices de miller del plano. Los valores medios obtenidos fueron  $a = 0.599 \pm 0.01$  nm,  $b = 0.379 \pm 0.01$  nm y  $c = 1.464 \pm 0.02$  nm, lo que concuerda con lo reportado en la literatura para  $\text{CuSbS}_2$  [68]. El tamaño de los cristalitas se obtuvo usando la ecuación de Debye-Scherrer  $D = \frac{0.9\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta}$ , donde  $\lambda$  es la longitud de onda de  $\text{CuK}\alpha$  (1.5406 Å),  $\beta_{hkl}$  es el ancho total a la mitad del máximo (FWHM) y  $\theta$  es la longitud de onda del ángulo de Bragg. El mayor tamaño de cristallito se obtuvo para la muestra de Cu/Sb-0.41,  $\approx 19$  nm, mientras que las otras dos muestras estuvieron cerca de 15-16 nm. Las películas desarrolladas a partir de Cu/Sb-0.41 tienen un volumen de celda (332.35 Å) más cercano al polvo de  $\text{CuSbS}_2$  ortorrómbico libre de tensión (331.39 Å). Esto indica una disminución en la tensión de la red con la formación de  $\text{CuSbS}_2$  estequiométrico. La microdeformación ( $\epsilon$ ) da una impresión de la tensión que ocurre en la red y se calculó utilizando la relación de Scherrer,  $\epsilon = \frac{\beta}{4\tan\theta}$ . La deformación estimada más baja fue para la muestra de Cu/Sb-0.41, lo que puede estar asociado con su pureza de fase y su cristalinidad. La densidad de dislocaciones ( $\delta$ ) de las muestras se determinó mediante la ecuación  $\delta = \frac{1}{D^2}$ , y las muestras estequiométricas de Cu/Sb-0.41 mostraron la más baja (Tabla 2). El crecimiento preferencial de los cristales en un plano ( $hkl$ ) se estimó a partir del coeficiente de textura ( $P_i$ );  $P_i = \frac{N(I_{i(hkl)}/I_{io(hkl)})}{\sum_{i=1}^N \left( \frac{I_{i(hkl)}}{I_{io(hkl)}} \right)}$ , donde  $N$  es el número de picos XRD considerados para el análisis, ( $I_{i(hkl)}$ ) y ( $I_{io(hkl)}$ ) son las intensidades de los planos ( $hkl$ ) de las películas y muestras de polvo libre de estrés, respectivamente. Si los valores de  $P_i$  para un plano en particular son mayores que 1, se considera que esos planos  $hkl$  tienen una orientación preferencial. Se compararon los valores  $P_i$  del plano (111) de las tres muestras. El  $P_i$  de Cu/Sb-0.37, Cu/Sb-0.41 y Cu/Sb-0.45 fue 1.00, 1.06 y 0.66, respectivamente. La variación estándar ( $\sigma$ ), que da el grado de orientación preferida, se obtuvo mediante la ecuación  $\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (P_i - P_{io})^2}{N}}$  y  $P_{io} = 1$  es el

coeficiente de textura de la muestra libre de tensión. En general, para una muestra orientada al azar,  $\sigma$  es  $\leq 0.6$ , y de los valores estimados de  $\sigma$  para nuestras muestras, se puede notar que ninguna de las muestras mostró un crecimiento preferencial en ninguna dirección en particular (Tabla 1).

Se utilizó el refinamiento de Rietveld de los datos XRD para analizar el resultado de la proporción de precursores de Cu/Sb en la formación de diferentes fases en las películas. Para ello se utilizó el software de la suite FullProf. La Fig. 15f-h muestra el perfil experimental, calculado y la diferencia del refinamiento de Rietveld. Los parámetros deducidos del refinamiento de Rietveld se muestran en la Tabla 2. Los resultados del refinamiento de Rietveld indican que las películas desarrolladas en relaciones molares precursoras Cu/Sb=0.37 y Cu/Sb=0.45 están compuestas por diferentes fases. La composición de fases de la película de Cu/Sb-0.37 fue de 78.31 % de  $\text{CuSbS}_2$  y 21.69% de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , mientras que la de Cu/Sb-0.45 tenía, además de  $\text{CuSbS}_2$  (74.26 %), fases secundarias como  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (15.70 %) y  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  (10.04 %). Esto confirmó que la película Cu/Sb-0.41 tiene composición estequiométrica. Los resultados del análisis de fase estructural y cuantitativo obtenidos del refinamiento de Rietveld se presentan en la Tabla 2.

Tabla 1 Tamaño de cristal, parámetros de red, volumen de celda, tensión, densidad de dislocación y orientación preferencial de las películas delgadas de CAS electrodepositadas.

Muestra	Molar ratio Cu/Sb	Tamaño de cristal (nm)	Parametros de red (nm)			Volumen de celda ( $\text{\AA}^3$ )	$\sigma$	Densidad de dislocación $\delta$ ( $10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ )	Strain $10^{-4}$
			a	b	c				
Cu/Sb-0.37	0.37	$16 \pm 1$	0.596	0.385	1.436	329.50	0.258	6.1	3.9
Cu/Sb-0.41	0.41	$19 \pm 2$	0.599	0.379	1.464	332.35	0.306	5.2	2.7
Cu/Sb-0.45	0.45	$15 \pm 2$	0.599	0.382	1.434	328.12	0.190	6.2	4.4

Tabla 2 Análisis cuantitativo de fase, tamaño de cristal, parámetros de red y volumen de celda, de las películas delgadas de CAS electrodepositadas obtenidas del refinamiento de Rietveld.

Muestra	Relación molar Cu/Sb	Composición de fases (wt.%)			Tamaño de cristal (nm)	Parámetros de red (nm)			Volumen de celda ( $\text{\AA}^3$ )
		CuSbS <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Cu <sub>12</sub> SbS <sub>13</sub>		a	b	c	
Cu/Sb-0.37	0.37	78.31	21.69	---	19 ± 1	0.602	0.379	1.449	330.60
Cu/Sb-0.41	0.41	100	---	---	22 ± 2	0.603	0.380	1.449	332.20
Cu/Sb-0.45	0.45	74.26	15.70	10.04	17 ± 2	0.601	0.378	1.446	328.49

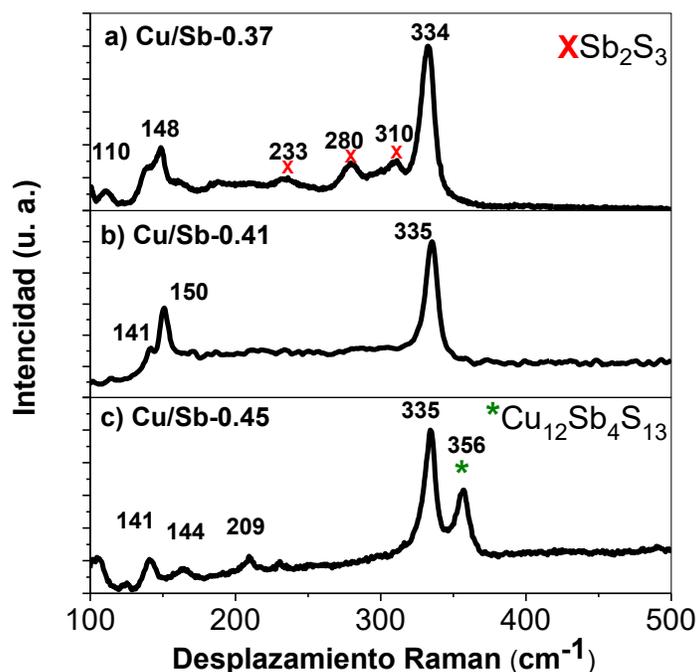


Fig. 16 Espectros Raman de las películas delgadas CAS electrodepositadas por pulsos a partir de baños con diferentes proporciones molares de precursores. Las relaciones de precursor Cu/Sb utilizadas para la deposición fueron 0.37, 0.41, 0.45.

Se realizó un análisis Raman para identificar la existencia de fases secundarias que no se pudieron determinar en los espectros XRD y también para obtener información sobre los modos de vibración de las películas delgadas de CAS electrodepositadas. Las vibraciones fonónicas características de CuSbS<sub>2</sub> incluyen modos Raman e IR: A<sub>g</sub>, B<sub>1g</sub>, B<sub>2g</sub> y B<sub>3g</sub> son modos activos Raman y B<sub>1u</sub>, B<sub>2u</sub> y B<sub>3u</sub> son modos activos IR [69]. La Fig. 16a-c muestra los espectros Raman de muestras CAS depositadas en distintas proporciones molares de precursores de Cu/Sb. Para todas las muestras, hay un pico fuerte a 335 cm<sup>-1</sup>, que es el pico más intenso reportado para CuSbS<sub>2</sub>

(A<sub>g</sub>), atribuido al modo vibracional de estiramiento Sb-S. Los espectros Raman de Cu/Sb-0.37 muestran picos en 110, 137, 148, 233, 280, 310 y 334 cm<sup>-1</sup>. Entre estos, los picos a 110, 137, 148 y 334 cm<sup>-1</sup> están relacionados con los modos Raman de CuSbS<sub>2</sub> [70] mientras que 233, 280 y 310 cm<sup>-1</sup> corresponden a Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [71-72]. Los picos Raman de la muestra Cu/Sb-0.41 están en 141, 150 y 335 cm<sup>-1</sup>. Según la literatura, estos valores concuerdan bien con los modos CuSbS<sub>2</sub> Raman. La ausencia de otros picos demuestra la pureza de fase de estas muestras. El espectro Raman de la película Cu/Sb-0.45 muestra los picos Raman correspondientes a las fases CuSbS<sub>2</sub> y tetraedrita Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>. Los picos a 141, 144 y 335 cm<sup>-1</sup> corresponden a CuSbS<sub>2</sub> [73] y a 356 cm<sup>-1</sup> a Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub> [74]. Por lo tanto, los resultados de Raman confirman que la muestra Cu/Sb-0.41 tiene una fase estequiométrica de calcostibita sin impurezas. Además, los resultados espectroscópicos Raman coinciden con las conclusiones del análisis XRD.

#### 4.1.2 Análisis morfológico

La topografía de la superficie de las películas CAS se evaluó a través de imágenes SEM. La apariencia superficial de las muestras, Cu/Sb-0.37 y Cu/Sb-0.41 (Fig. 17 a-b) fue similar, mientras que las películas depositadas en Cu/Sb-0.45 fueron distintas. La distribución de los granos es más uniforme en las primeras películas y los granos tienen un tamaño medio de ≈100 nm. Para películas de Cu/Sb-0.45, los granos se ven más aglomerados (Fig. 17 c). Las imágenes SEM transversales de las películas delgadas de CAS incluidas junto con la vista de la superficie muestran cristales compactos. La interfaz entre el sustrato FTO y las películas es muy clara. Los espesores de las películas de CAS son ≈ 500 nm, lo cual es consistente con lo determinado usando un perfilómetro de superficie. El mapeo elemental de las muestras incluidas junto con las imágenes SEM muestra una distribución espacial uniforme de los tres elementos, Sb, Cu y S, en las películas.

Tabla 3 Análisis de composición, porcentaje atómico (wt. %) y en peso atómico (at. %) de elementos respectivos de películas delgadas de CAS obtenidas a diferentes concentraciones de precursor Cu/Sb.

Muestra	wt. %			at. %			Cu/Sb
	Cu	Sb	S	Cu	Sb	S	at. %
Cu/Sb-0.37	21.9	57.4	20.3	23.8	32.5	43.7	0.73
Cu/Sb-0.41	25.2	49.1	24.2	25.5	25.9	48.6	0.98
Cu/Sb-0.45	32.0	46.3	25.3	30.1	22.7	47.2	1.32

El porcentaje atómico (at. %) y en peso (wt. %) de los elementos, Cu, Sb y S, estimados a partir de las mediciones EDS se dan en la Tabla 3. La película Cu/Sb-0.37 mostró un exceso de Sb y Cu /Sb-0.45 un alto contenido de Cu. La composición elemental de las películas CAS coincide con las conclusiones de XRD y Raman. El exceso de Sb en Cu/Sb-0.37 y Cu en Cu/Sb-0.45 puede estar relacionado con la presencia de fases secundarias como  $Sb_2S_3$  y  $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ , respectivamente, en dichas películas. La película Cu/Sb-0.41 mostró una composición elemental estequiométrica (at.%) de Cu: Sb: S = 25.5: 25.9: 48.6, que está muy cerca de la composición ideal de  $CuSbS_2$ . Además del análisis SEM, la rugosidad de la superficie y la morfología se analizaron utilizando imágenes AFM.

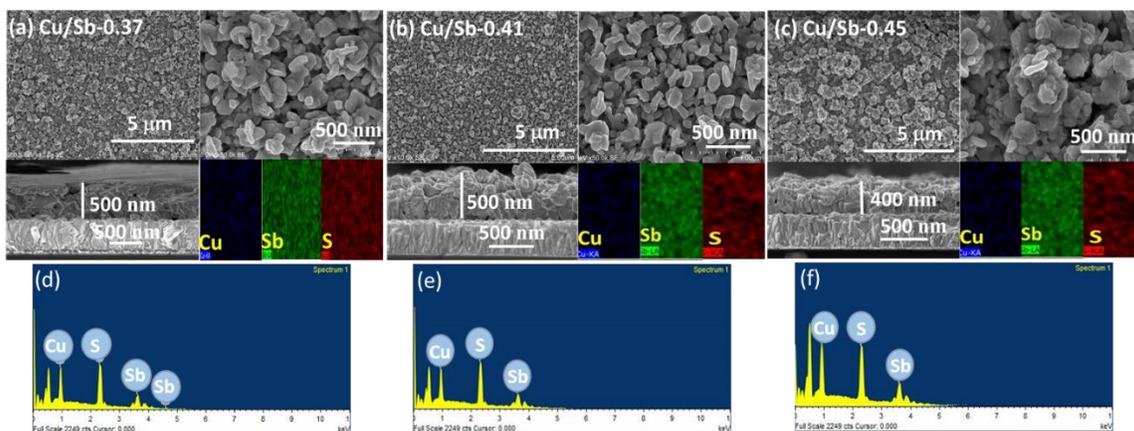


Fig. 17 (a-c). Imágenes SEM de superficie y sección transversal de películas delgadas de CAS electrodepositadas con diferentes proporciones de precursores de Cu/Sb. También se incluye el mapeo elemental EDS de estas películas. (d-f) Espectro EDS de las películas CAS.

### 4.1.3 Imágenes AFM

La Fig. 18a-c muestra las micrografías AFM bidimensionales (2D) y tridimensionales (3D) de las películas delgadas CAS escaneadas en dos áreas diferentes de  $10\ \mu\text{m}$  y  $5\ \mu\text{m}$ . Las micrografías muestran una superficie uniforme con micro granos de formas esféricas. No se observan variaciones significativas en la morfología de la superficie entre películas cultivadas a partir de baños con diferentes relaciones molares de precursores de Cu/Sb. Sin embargo, la forma esférica cambió a una forma ligeramente alargada para las películas depositadas desde el baño con  $\text{Cu/Sb} = 0.45$ . Las imágenes 3D también muestran los granos esféricos de las muestras. La rugosidad de la raíz cuadrada media (RMS) de las películas delgadas de CAS deducidas de un área de  $100\ \mu\text{m}^2$  muestra una rugosidad promedio de  $\approx 30\ \text{nm}$  (Fig 18c). La distribución del tamaño de las partículas se realizó escaneando imágenes AFM en busca de  $\sim 60$ -80 partículas utilizando el software Nano Scope Analysis1.50. La Fig. 18d muestra el histograma de la distribución del tamaño de grano de las películas de diferentes proporciones molares de precursores. El tamaño de grano promedio para las películas  $\text{Cu/Sb-0.37}$  y  $\text{Cu/Sb-0.41}$  fue de  $316$  y  $332\ \text{nm}$ , respectivamente, mientras que disminuyó a  $261\ \text{nm}$  para  $\text{Cu/Sb-0.45}$ . Para  $\text{Cu/Sb-0,45}$ , la uniformidad del grano también disminuyó y las películas consistieron en granos de diferentes tamaños. Como el tamaño de los cristalitas calculado a partir de las mediciones XRD fue de  $15\ \text{nm}$ , se puede estimar  $\approx 11$  cristalitas por grano.

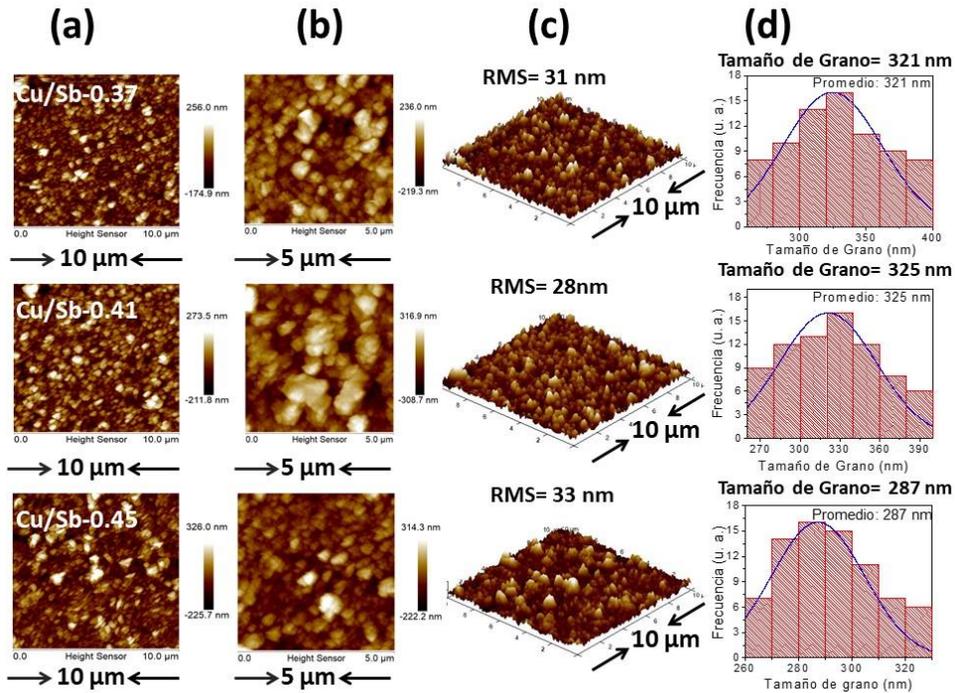


Fig. 18 a-b) Imágenes 2D y c) 3D AFM de película delgada CAS electrodepositadas con diferente proporción de precursor Cu/Sb, y d) histograma de la distribución del tamaño de grano.

#### 4.1.4 Análisis óptico

La Fig. 19 a-c presenta los espectros de transmitancia (T), reflectancia (R) y el coeficiente de absorción óptica calculado ( $\alpha$ ) de las muestras de Cu/Sb-0.37, Cu/Sb-0.41 y Cu/Sb-0.45. El  $\alpha$  se determinó mediante la ecuación:  $\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[ \frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + (2RT)^2}}{2T} \right]$ , donde d es el espesor de la película. El coeficiente de absorción de las muestras en la región visible estuvo en el rango de  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . La

relación entre  $\alpha$  y la energía del fotón se da como  $\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^n}{h\nu}$ , donde  $E_g$  es la brecha de energía, A es una constante, h es la constante de Planck,  $\nu$  es la frecuencia del fotón incidente y n es 2 para una banda prohibida directa. A partir de la región lineal de la gráfica Tauc ( $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$ ), se estimó una brecha de banda de 1.56, 1.46 y 1.68 eV para las muestras de Cu/Sb-0.37, Cu/Sb-0.41 y Cu/Sb-0.45,

respectivamente (Fig. 19 d). El valor de 1.56 eV obtenido para la muestra Cu/Sb-0.37 se encuentra entre los intervalos de banda informados de estibinita y calcostibita. Estos análisis son congruentes con los resultados de XRD que muestran fases mixtas de estibina y calcostibita (Fig. 12b). Cu/Sb-0.41 presenta una banda prohibida de 1.46 eV correspondiente a calcostibita pura, muy cercana a  $E_g$  reportada en la literatura [75][76]. Sin embargo, para Cu/Sb-0.45 el valor de  $E_g$  estimado fue de 1.68 eV. Este aumento puede estar asociado con la existencia de la fase de tetraedrita como lo revela el análisis Raman. Se informa que el  $E_g$  de la fase tetraédrica  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  es de 1.83 eV [77]. Las energías de Urbach ( $E_u$ ) de las muestras, que se pueden relacionar con el desorden estructural y los estados localizados dentro del  $E_g$ , se estimaron a partir del gráfico  $\text{Ln } \alpha = \text{Ln } \alpha_0 + \frac{hv}{E_u}$  y se presentan en el recuadro de la fig 16 se observa que la energía de urbach aumentó de 0.51 a 0.9 eV, lo que indica un aumento en el desorden estructural de la película Cu/Sb-0.45 en comparación con otras dos películas. El aumento de  $E_u$  puede atribuirse a la formación de la fase de impureza de tetraedrita junto con la calcostibita.

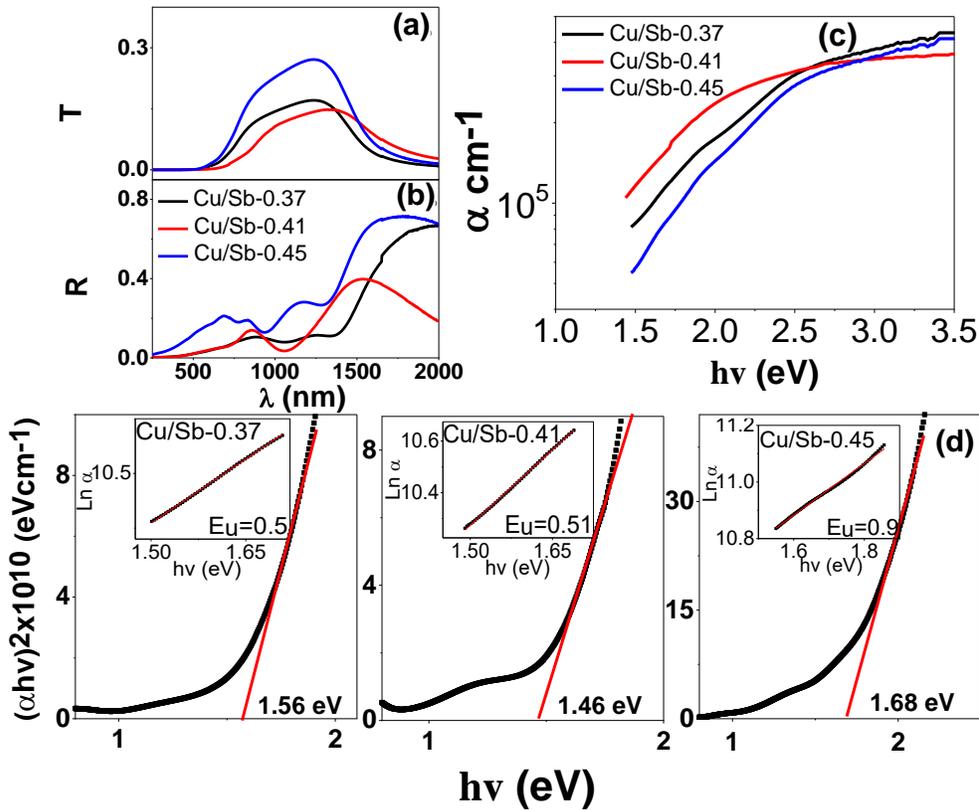


Fig. 19 a) Transmitancia, y b) Espectros de reflectancia, c) Coeficiente de absorción óptica frente a la energía del fotón, (d) Diagrama de Tauc que muestra la banda prohibida de las películas delgadas de CAS electrodepositadas con diferentes proporciones molares de precursores de Cu/Sb. El recuadro muestra la energía de Urbach.

#### 4.1.5 Propiedades eléctricas

La Fig. 20 a-c muestra la respuesta de la fotocorriente transitoria de las películas delgadas de CAS electrodepositadas a partir de baños con diferentes proporciones molares de precursores de Cu/Sb. Bajo un voltaje aplicado de 0.01 V, se midieron las corrientes en oscuridad y luz. Las condiciones de luz y oscuridad intermitentes se emplearon dejando la muestra primero durante 20 s en la oscuridad, luego 20 s en la iluminación y finalmente 20 s en la oscuridad para completar el ciclo. La intensidad de la iluminación fue de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ . Se muestran varios ciclos de oscuridad/luz para demostrar la fotoestabilidad de las películas. El aumento de corriente bajo la luz muestra fotosensibilidad de las películas. Las conductividades en oscuridad de las muestras Cu/Sb-0.37 y Cu/Sb-0.45 fueron  $7.5 \times 10^{-5}$  y  $30.5 \times 10^{-5}$

(ohm-cm)<sup>-1</sup>, respectivamente. El aumento observado en la conductividad se debe al alto porcentaje at. % de Cu en las películas Cu/Sb-0.45. La fotosensibilidad se calculó utilizando la siguiente ecuación:  $S = \frac{(I_L - I_D)}{I_D}$ , donde  $I_L$  e  $I_D$  son las corrientes de luz y oscuridad, respectivamente. Los valores obtenidos para Cu/Sb-0.37, Cu/Sb-0.41 y Cu/Sb-0.45 fueron 417, 243 y 39, respectivamente. La baja fotosensibilidad del Cu/Sb-0.45 se debe al exceso de contenido de Cu en las películas. Las conductividades de luz y oscuridad calculadas y la fotosensibilidad de las películas delgadas de CAS se presentan en la Tabla 5. Como era de esperar, se observa un aumento en la conductividad y una disminución en la fotosensibilidad con un alto contenido de cobre.

Las curvas de fotorrespuesta amplificadas de la región de decaimiento de Cu/Sb-0.37, Cu/Sb-0.41 y Cu/Sb-0.45 se muestran en la Fig. 20 d-f. Las curvas de decaimiento transitorio se ajustaron a la ecuación exponencial,  $I = I_0 + Ae^{-(t-t_0)/\tau}$ , donde  $I$  es la fotocorriente en el tiempo  $t$  y  $I_0$  es la corriente en oscuridad,  $A$  es una constante,  $\tau$  es transitorio constante de tiempo de decaimiento. Los valores de  $\tau$  dan un indicativo de los estados de trampa en el material. Sobre la base del ajuste de la curva, se estimaron las constantes de tiempo de descomposición de las muestras: Cu/Sb-0.37 = 8.3 s, Cu/Sb-0.41 = 9.6 s, Cu/Sb-0.45 = 11.5 s. El rápido proceso de decaimiento observado para Cu/Sb-0.37 y Cu/Sb-0.41 de la muestra, inmediatamente después de apagar la luz, se debe a la recombinación directa de los electrones de la banda de conducción y los huecos de la banda de valencia. El decaimiento transitorio lento muestra el atrapamiento de portadores fotogenerados en defectos del cristal, aquí el proceso de recombinación ocurre a través de estados de trampa que recolectan portadores que finalmente regresan a la banda de conducción. La constante de decaimiento transitorio más alta fue para Cu/Sb-0.45, lo que indica la presencia de más estados de trampa en esas muestras.

Tabla 4 Conductividades de luz y oscuridad, fotosensibilidad y descomposición de fotocorriente de las películas delgadas de CAS

Muestras	$\sigma_d$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) <sup>-1</sup> $\times 10^{-5}$	$\sigma_l$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) <sup>-1</sup> $\times 10^{-4}$	Fotosensibilidad	$\tau_1$ (s)
Cu/Sb-0.37	7.75	4.00	417	8.31
Cu/Sb-0.41	14.80	5.06	243	9.60
Cu/Sb-0.45	30.20	4.21	39.2	11.50

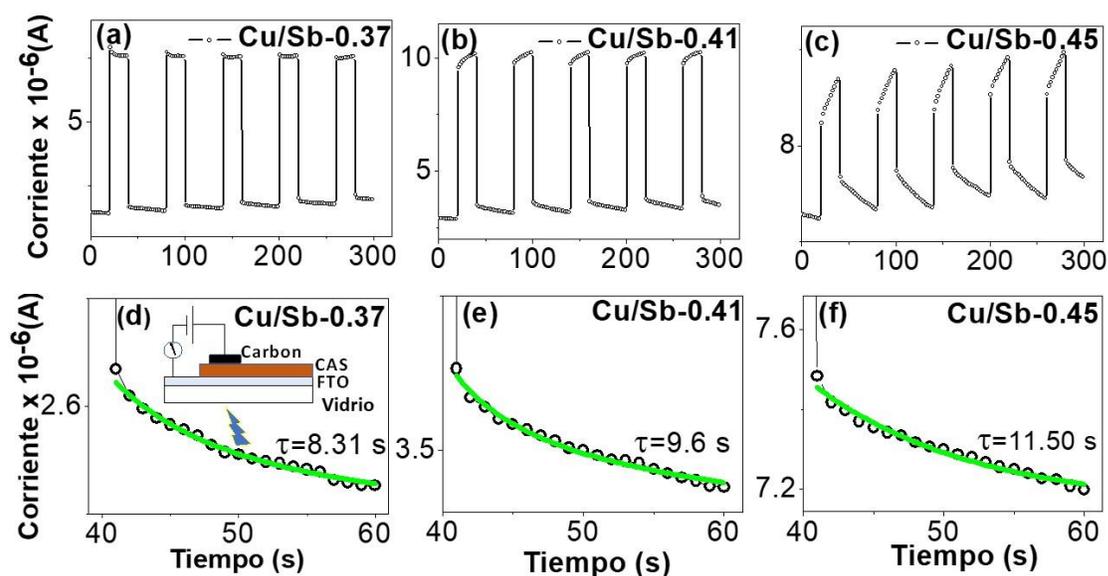


Fig. 20 (a-c) Respuesta de fotocorriente transitoria de las películas bajo una intensidad de iluminación de 100  $\text{mW cm}^{-2}$  y un voltaje aplicado de 0.01 V. (d-f) Región de decaimiento ampliada de las curvas de fotorespuesta junto con sus ajustes exponenciales. El recuadro muestra la representación esquemática de la configuración tipo sándwich para la medición de la fotorespuesta.

#### 4.1.6 Fabricación de celdas fotoelectroquímicas

Para la formación de las celdas fotoelectroquímicas primero se realizó un depósito de CdS sobre el FTO. El CdS se depositó mediante baño químico utilizando 70 ml de agua desionizada, 9.9 mg de Acetato de Cadmio  $[\text{Cd}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  en 1.3 ml de agua desionizada, 57.4 mg de Acetato de Amonio  $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4]$  en 0.78 ml de agua desionizada, 2.5 ml de Hidroxido de Amonio  $[\text{NH}_4\text{OH}]$  y 5.7 mg de Thiurea

[CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S] en 1.3 ml de agua desionizada. Se logró obtener películas de CdS de 70 nm de espesor. La deposición de nanopartículas de Pt sobre las películas delgadas de CuSbS<sub>2</sub> y CuSbS<sub>2</sub>/CdS se realizó mediante la técnica de electrodeposición. Se llevó a cabo en una configuración de celda de tres electrodos utilizando FTO como electrodo de trabajo, calomel saturado como electrodo de referencia y malla de Pt como contraelectrodo. El baño para la deposición de las nanopartículas de Pt fue Cloruro de Platino IV (PtCl<sub>4</sub>) 3 mM, como fuente de Pt, disuelto en 70 mL de agua desionizada. El potencial aplicado fue V = -0,7 V durante 6 minutos. El pH de la solución fue de 2 y la temperatura de depósito fue de 27 °C.

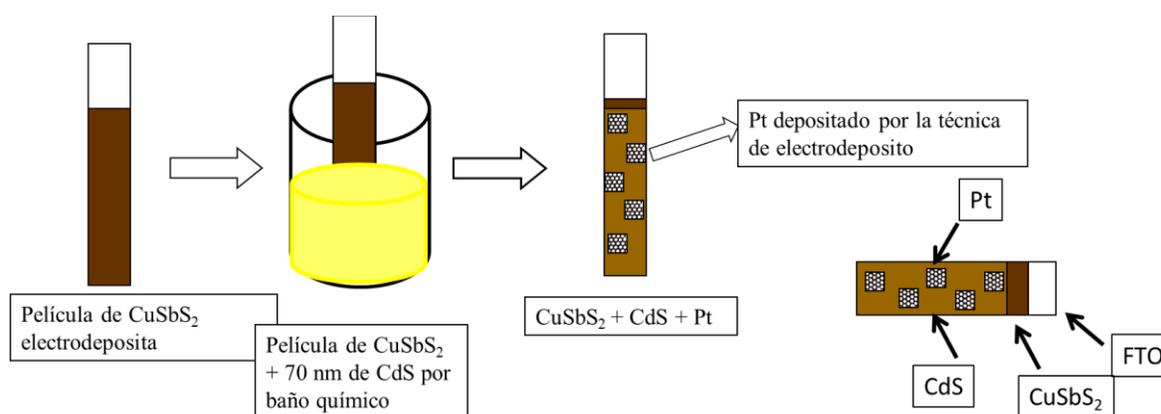


Fig. 21 Esquema de la formación de la celda fotoelectroquímica FTO/ CuSbS<sub>2</sub>/CdS /Pt.

#### 4.1.7 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Los estudios fotoelectroquímicos se realizaron utilizando la muestra estequiométrica de CuSbS<sub>2</sub> (Cu/Sb-0.41). Las Fig. 22 a-b muestran los diagramas de Mott-Schottky para CuSbS<sub>2</sub> y CdS obtenidos de la espectroscopia de impedancia electroquímica. Los potenciales de banda plana ( $E_{FB}$ ) y los tipos de conductividad se determinaron usando la ecuación  $\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon_s e N} (\pm E - E_{FB}) - \frac{KT}{e}$ , donde C es la capacitancia de la capa de carga espacial,  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío ( $8.852 \times 10^{-12}$  F/m),  $\epsilon$  es la permitividad dieléctrica del material (14.6), e es la carga de un electrón ( $1.603 \times 10^{-19}$  C), N es la concentración de portadores, k es la constante de Boltzman ( $1.38 \times 10^{-23}$  J/K).

<sup>23</sup> J/K), T es la temperatura (300 K), E y E<sub>FB</sub> son los potenciales aplicado y de banda plana, respectivamente. A partir de la intersección y las pendientes de las gráficas 1/C<sup>2</sup> vs. potencial (Fig. 22 a-b), se calcularon las densidades E<sub>FB</sub> y portadores respectivamente. La E<sub>FB</sub> y la densidad de aceptores (N<sub>A</sub>) de la película de CuSbS<sub>2</sub> fueron 0.51 V frente a E<sub>RHE</sub> y 7.27 x 10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>. La E<sub>FB</sub> y la densidad de donantes (N<sub>D</sub>) de la película de CdS fueron -0.68 eV y 6.7 x 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>, respectivamente. Las pendientes positivas y negativas de CuSbS<sub>2</sub> y CdS indican sus conductividades tipo p y tipo n. La densidad efectiva de estados de la banda de valencia (N<sub>v</sub>) de CuSbS<sub>2</sub> y de conducción (N<sub>c</sub>) de CdS se estimó mediante las ecuaciones  $N_v = 2 \left[ \frac{2\pi m_h^* k_B T}{h^2} \right]^{\frac{3}{2}}$  and  $N_c = 2 \left[ \frac{2\pi m_e^* k_B T}{h^2} \right]^{\frac{3}{2}}$ . En un sistema electroquímico, el nivel de Fermi de un semiconductor se equipará al E<sub>FB</sub>. A partir de los valores de E<sub>FB</sub> y la densidad de los estados de las bandas, se calcularon la posición de valencia (E<sub>VB</sub>) para el tipo p CuSbS<sub>2</sub> y la posición de conducción (E<sub>CB</sub>) del tipo n CdS,  $E_{VB} = E_F - k_B T \ln \frac{N_v}{N_A}$ ,  $E_{CB} = E_F + k_B T \ln \frac{N_c}{N_D}$ . Posteriormente, los bordes de la banda de valencia/conducción de los semiconductores se calcularon a partir de sus respectivos valores de banda prohibida. Las posiciones del nivel de energía de E<sub>F</sub>, E<sub>VB</sub> y E<sub>CB</sub> para CuSbS<sub>2</sub> y CdS con respecto a E<sub>VAC</sub> y E<sub>RHE</sub> se muestran en la Fig. 22 c y la Tabla 5. Para la fotocatalisis de semiconductores, las posiciones de E<sub>CB</sub> y E<sub>VB</sub> son importantes. El E<sub>CB</sub> debería ser más negativo que E<sub>H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>}<sup>o</sup> (0 V vs RHE), y E<sub>VB</sub> más positivo que E<sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O} (1.23 V vs RHE) a pH=1. Usando los valores de los niveles de energía calculados, se realiza la alineación de bandas de la heteroestructura CuSbS<sub>2</sub>/CdS y se muestra en la Fig. 22 d. El desplazamiento de la conducción (ΔE<sub>CB</sub>) y la banda de valencia (ΔE<sub>VB</sub>) entre la heteroestructura CuSbS<sub>2</sub>/CdS fue de 0.1 eV y 1.04 eV, respectivamente. Esto corresponde a una estructura de banda similar a un acantilado de tipo II donde la unión Schottky formada entre CuSbS<sub>2</sub>/CdS promueve la separación de carga reduciendo la recombinación.</sub></sub>

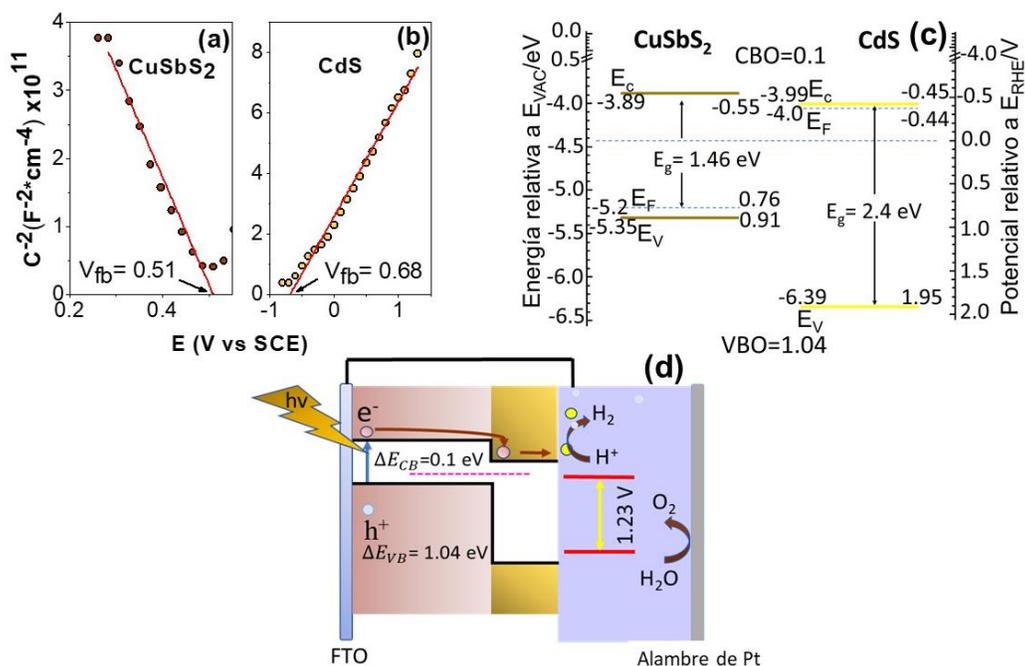


Fig. 22 Gráficas de Mott-Schottky de (a) electrodos de CuSbS<sub>2</sub> tipo p y (b) electrodos de CdS tipo n en solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.01 M a una frecuencia de 1 kHz, (c) posiciones energéticas de banda de CuSbS<sub>2</sub> y CdS con respecto a RHE y el vacío (d) Representación esquemática de la alineación de las bandas de energía de las capas de CuSbS<sub>2</sub>/CdS.

Tabla 5 Los parámetros eléctricos de las películas delgadas de CuSbS<sub>2</sub> y CdS obtenidos de los gráficos de Mott-Schottky.

	$E_F$ (eV)	$N_D$ (cm <sup>-3</sup> )	$N_A$ (cm <sup>-3</sup> )	$E_{CB}$ (eV)	$E_{VB}$ (eV)
CuSbS <sub>2</sub>	-5.2	-----	$7.27 \times 10^{17}$	-3.89	-5.35
CdS	-4.0	$6.70 \times 10^{18}$	-----	-3.99	-6.39

#### 4.1.8 Mediciones fotoelectroquímicas

Las mediciones fotoelectroquímicas se realizaron mediante voltamperometría de barrido lineal bajo luz pulsada de 1 sol AM 1.5 G de iluminación. La Fig. 23 muestra la curva densidad de corriente-potencial (J-E) de los fotoelectrodos CuSbS<sub>2</sub>, CuSbS<sub>2</sub>/Pt y CuSbS<sub>2</sub>/CdS/Pt. El fotoelectrodo de CuSbS<sub>2</sub> mostró una respuesta de fotocorriente catódica baja (0.07 mA cm<sup>-2</sup> a 0 E<sub>RHE</sub>) lo que sugiere la necesidad de incluir una capa adicional que pueda aumentar la respuesta. Se ha demostrado que las partículas catalíticas de Pt proporcionan sitios activos para la mejora de las reacciones superficiales [78]. Para ello, se electrodepositaron nanopartículas de Pt

sobre una superficie de CuSbS<sub>2</sub>. El fotocátodo de CuSbS<sub>2</sub>/Pt mostró una mejora en la fotocorriente, pero aún una baja densidad de fotocorriente (0.1 mA cm<sup>-2</sup> a 0 E<sub>RHE</sub>). Otra estrategia sugerida es el uso de CdS como capa de ventana, formando una heteroestructura CuSbS<sub>2</sub>/CdS, que ha sido probada con éxito con capas absorbentes de CZTS y GeSe [79]. Aquí, se depositaron ~70 nm de CdS entre CuSbS<sub>2</sub> y Pt mediante depósito de baño químico para mejorar el rendimiento de PEC. En el fotoelectrodo de heteroestructura CuSbS<sub>2</sub>/CdS/Pt, hubo un incremento significativo en la densidad de fotocorriente (3.4 mA cm<sup>-2</sup> a 0 E<sub>RHE</sub>) que está relacionado con la separación de carga eficiente por el campo eléctrico en la heterounión p-n (CuSbS<sub>2</sub>/CdS) y una reducción de la recombinación superficial de manera eficiente [79]. La eficiencia de fotoconversión de los fotocátodos se calculó con la ecuación  $\text{Eficiencia de conversión de Energy conversion efficiency} = \frac{|j| \times [E_{RHE} - E(H^+/H_2)]}{P} \times 100\%$ , donde E<sub>RHE</sub> es el potencial aplicado vs RHE, E(H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>) corresponden al potencial de Nernst (equilibrio) para la reacción del H<sub>2</sub> (0 V vs RHE), j es la densidad de corriente obtenida (mA cm<sup>-2</sup>) bajo luz, y P es la intensidad de potencia incidente (100 mW cm<sup>-2</sup>). La eficiencia aumentó del 0.008 % para CuSbS<sub>2</sub> al 0.56 % para la heteroestructura CuSbS<sub>2</sub>/CdS/Pt a 0.25 E<sub>RHE</sub> (consulte el recuadro Fig. 23 a-c).

El análisis EIS del PEC se realizó en condiciones de cortocircuito con una señal de corriente alterna (CA) de 15 mV aplicada en un rango de frecuencia de 1 Hz a 1 kHz. Las medidas se ajustaron mediante el circuito equivalente que se muestra en el recuadro del diagrama de Nyquist (Fig. 23b). Consta de R<sub>1</sub> que es la resistencia en serie atribuida a los contactos y cables, dos elementos capacitivos (Q<sub>1</sub> y Q<sub>3</sub>) y dos elementos resistivos (R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>). Q<sub>1</sub> corresponde a la capacitancia de la región de carga espacial, mientras que Q<sub>3</sub> está relacionado con la capacitancia de doble capa en la interfaz muestra/electrolito y está relacionado con los estados de defecto [79]. R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son las resistencias correspondientes al atrapamiento/desatrapo de electrones dentro de estados en la banda prohibida y el transporte de carga, respectivamente [79]. El diagrama de Nyquist de las muestras de CuSbS<sub>2</sub>, CuSbS<sub>2</sub>/Pt y CuSbS<sub>2</sub>/CdS/Pt se presenta en la Fig. 23b. Se observó una disminución del radio del arco de semicírculo, lo que indica que la incorporación de Pt y CdS en

el fotocátodo  $\text{CuSbS}_2$  promovió una reducción significativa de la resistencia al transporte de carga ( $R_3$ ) en comparación con el fotocátodo  $\text{CuSbS}_2$  solo. Esta disminución de  $R_3$  conduce a una mejora en la actividad fotoelectroquímica. Además, el  $R_2$  disminuyó considerablemente cuando se añadió CdS asociado a la formación de la heteroestructura  $\text{CuSbS}_2/\text{CdS}$ . Coincide con el efecto de la alineación de los niveles de energía (Fig.22 c-d), donde el  $\text{CdS}/\text{CuSbS}_2$  forma una estructura de banda tipo II, mejorando la separación de carga y reduciendo la recombinación  $e^-/h^+$  en la interfaz del electrolito semiconductor. Esto condujo a un transporte de carga más rápido en la interfaz y un incremento de la eficiencia del PEC.

Ambas capacidades ( $Q_1$  y  $Q_3$ ) se redujeron cuando se incorporaron Pt y CdS en  $\text{CuSbS}_2$  para formar la estructura del fotocátodo. La reducción de  $Q_1$  y  $Q_3$  podría estar relacionada con la disminución de los estados de defectos en la interfaz principal y electrodo/electrolito. Los valores de capacitancias y resistencias calculados se dan en la Tabla 6. De lo contrario, estos defectos se habrían convertido en centros de recombinación para portadores fotogenerados [80]. Adicionalmente, la Fig. 23c muestra la estabilidad del fotocátodo en el PEC, donde se puede observar que la fotocorriente de la estructura  $\text{CuSbS}_2/\text{CdS}/\text{Pt}$  se mantuvo estable durante 5 h bajo iluminación, lo cual es un comportamiento prometedor para la aplicación fotoelectroquímica.

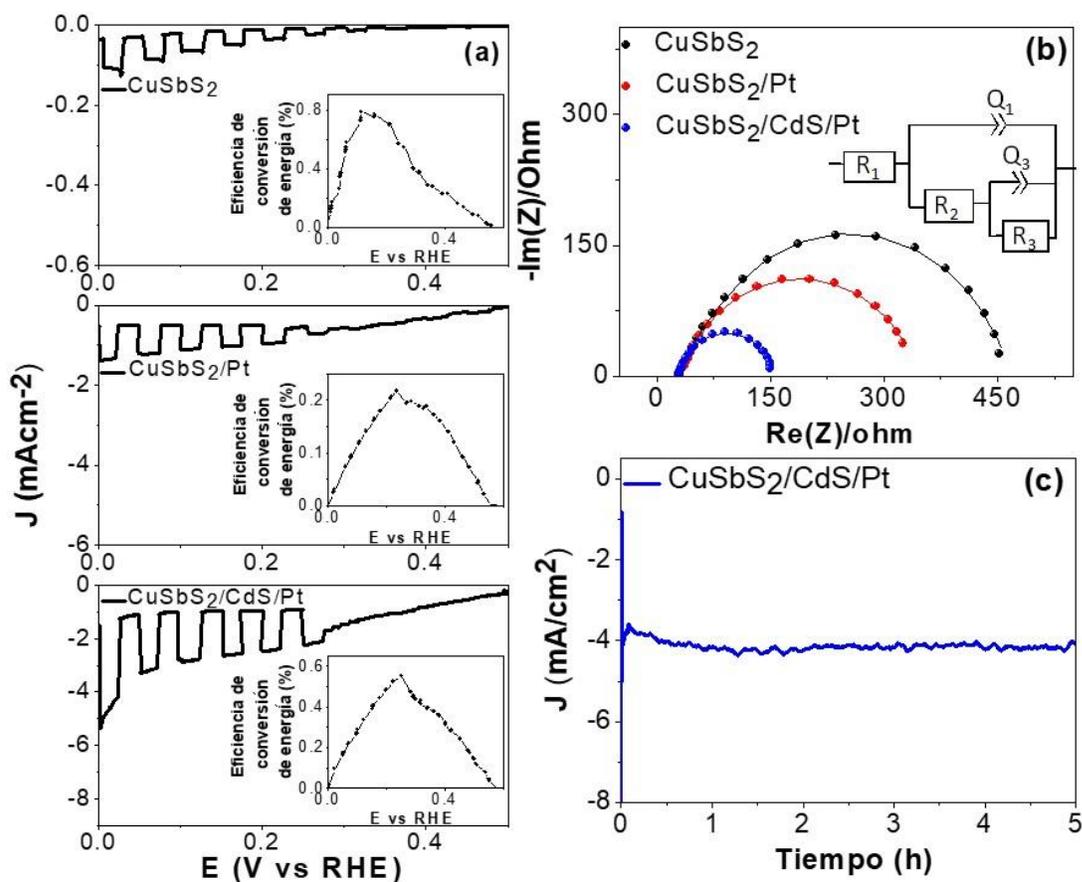


Fig. 23 a) Curva densidad de corriente-potencial e (J-E) de CuSbS<sub>2</sub>, CuSbS<sub>2</sub>/Pt, CuSbS<sub>2</sub>/CdS/Pt bajo luz pulsada. El recuadro muestra la eficiencia de conversión de energía. (b) Diagrama de Nyquist de CuSbS<sub>2</sub>, CuSbS<sub>2</sub>/Pt y CuSbS<sub>2</sub>/CdS/Pt. Los círculos sólidos y las líneas continuas muestran los datos experimentales y ajustados, respectivamente. El circuito equivalente utilizado para los espectros EIS se presenta en el recuadro. c) Fotoestabilidad del electrodo CuSbS<sub>2</sub>/CdS/Pt en el PEC bajo iluminación de 1 sol.

Tabla 6 La resistencia en serie atribuida a los contactos ( $R_1$ ), la resistencia correspondiente al atrapamiento/desatrapamiento de electrones dentro de estados en la banda prohibida y el transporte de carga  $R_2$  y  $R_3$  respectivamente, de CuSbS<sub>2</sub>, CuSbS<sub>2</sub>/Pt, CuSbS<sub>2</sub>/CdS/Pt.

	$R_1$ ( $\Omega$ )	$R_2$ ( $\Omega$ )	$R_3$ ( $\Omega$ )	$Q_1$ $10^{-3}$ (F)	$Q_3$ $10^{-6}$ (F)
CuSbS <sub>2</sub>	31.62	258	176	20.5	660
CuSbS <sub>2</sub> /Pt	31.85	250	63	0.1	10.6
CuSbS <sub>2</sub> /CdS/Pt	33.01	79	36	0.1	9.2

### 4.1.9 Conclusiones

Aquí, detallamos el desarrollo de películas delgadas estequiometrias de  $\text{CuSbS}_2$  en sustratos FTO mediante la técnica de electrodeposito de potencial de pulso. Los potenciales de pulso optimizados aplicados para la deposición de las películas fueron  $V_{on} -0.72 \text{ V}$  y  $V_{off} -0.1 \text{ V}$  frente a SCE con un ciclo de trabajo del 50 %. Se estudió la influencia de la relación molar del precursor Cu/Sb en la formación de fases. Se obtuvo una película delgada compacta y estequiométrica de  $\text{CuSbS}_2$  con una relación de precursores Cu/Sb= 0.41. Estas películas de  $\text{CuSbS}_2$  se probaron como fotocátodos en una celda fotoelectroquímica. La formación de la heteroestructura p-n,  $\text{CdS/CuSbS}_2$ , mejoró significativamente la fotocorriente. La heterounión formada mostró una estructura similar a un acantilado que contribuyó a la reducción de la recombinación y mejoró la separación de carga. El catalizador de Pt depositado mejoró aún más la transferencia de carga en la interfaz fotoelectrodo/electrolito. La densidad de fotocorriente obtenida de  $\text{CuSbS}_2/\text{CdS/Pt}$  fue de  $3.4 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $0 \text{ V}$  frente a RHE. La fotocorriente se mantuvo estable durante 5 horas bajo iluminación mostrando la estabilidad del fotocátodo para la aplicación de la producción de  $\text{H}_2$ . En resumen, demostramos el desarrollo de películas delgadas de  $\text{CuSbS}_2$ , un fotocátodo con elementos constituyentes abundantes en la tierra, mediante una técnica de bajo costo y su aplicación en la evolución rentable de hidrógeno.

## 4.2 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$

### 4.2.1 Efecto de la concentración del precursor (Se/Sb)

En esta sección se detalla el efecto de la relación precursora, Se/Sb, sobre las propiedades físicas. En la Fig. 24a se muestran los patrones de rayos X de películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  depositadas a diferentes concentraciones molares de precursores de Se/Sb. Junto con el patrón estándar  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  (PDF#15 0861) y también se incluyen las posibles impurezas como Sb (PDF# 35 0732) y  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (PDF# 050534) que podrían depositarse durante el proceso. El 2 theta se acortó en el rango de  $25\text{-}35^\circ$  en el espectro XRD ya que la mayoría de los picos principales de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , Sb,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  se ubican en esta región. No se identifican diferencias significativas en los patrones XRD de las películas con diferente concentración molar. El patrón XRD muestra claramente picos de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  sin fases de impureza. La estructura de las películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  se analizó más a fondo utilizando espectros Raman (Fig.24b). Los picos principales comúnmente reportados para  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  son  $153\text{-}155$ ,  $189\text{-}191$  y  $210$ ,  $251\text{-}253\text{ cm}^{-1}$  [81]. Las películas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  depositadas en composiciones de baño Se/Sb = 0.5 y 0.7 muestran picos a  $153\text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 191\text{ cm}^{-1}$  que están asociados al modo  $A_{2u}$  del enlace Sb-Sb y al modo  $A_g$  de flexión Sb-Se-Sb, respectivamente. Cuando se aumentó la concentración molar de Se en el baño, el modo Raman a  $\sim 191\text{ cm}^{-1}$  muestra un claro desplazamiento al de  $5\text{ cm}^{-1}$ . Esto puede estar asociado con el cambio en la composición de las muestras que se desprende de la composición de las películas que se muestra en la Fig. 24c. La composición de las películas depositadas en la composición del baño Se/Sb=0.7 es Sb =39 % y Se 61 % muestra que están cerca del valor óptimo de porcentaje atómico de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . Cuando la relación molar Se/Sb en el baño se incrementa por encima de 0.7 hay un exceso de Se, que llega hasta  $\sim 76\%$ . De los resultados del estudio de composición molar del baño, se concluye que se continuara con el trabajo en el baño con una relación Se/Sb de 0.7.

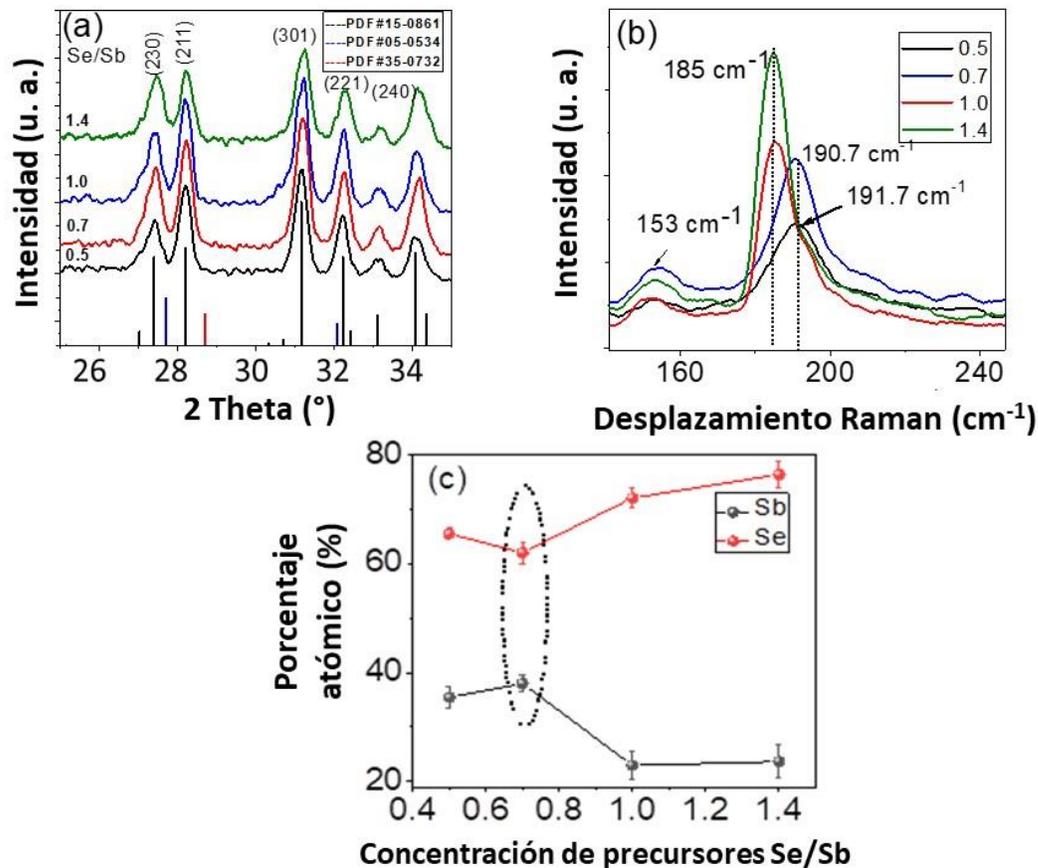


Fig. 24 ( a ) Patrones de XRD de películas de  $Sb_2Se_3$  depositadas desde el baño con diferente concentración de precursor de Se/Sb. También se incluyen los patrones de difracción de polvo de  $Sb_2Se_3$  (PDF#15 0861), Sb (PDF# 35 0732) y  $Sb_2O_3$  (PDF#05 0534). (b) Espectros Raman de estas películas de  $Sb_2Se_3$  (c) % atómico de Sb y Se obtenidos de EDXS.

En esta sección se da el efecto del potencial de depósito sobre las propiedades de las películas. La Fig. 25a muestra el patrón XRD de películas de  $Sb_2Se_3$  depositadas a diferentes potenciales, lo que demuestra su naturaleza cristalina y estructura cristalina ortorrómbica (PDF#150861). XRD muestra todos los picos de  $Sb_2Se_3$  sin rastro de otras fases de impurezas. Los parámetros estructurales y el análisis EDS se dan en la Tabla 7. El potencial aplicado no mostró ningún efecto significativo sobre el tamaño de cristal o los parámetros de red de la película. El tamaño de cristal promedio de las películas se estimó a partir del FWHM de los picos de difracción (020) (120) (130) (230) (211) (221) y (301) y se calculó en el rango de ~20-22 nm. Los parámetros de red de las películas eran muy similares entre sí y están muy cerca

del valor teórico de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . La tabla 7 muestra los parámetros estructurales. La relación de % atómico de Se y Sb (Se/Sb) para las películas depositadas a -0.75 y -0.85 V fue de 1.57 y 1.64, respectivamente, lo que está muy cerca de la estequiometría teórica de 1.5 (Tabla 7). Se observan picos Raman en  $154 \text{ cm}^{-1}$ ,  $191.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $212.6 \text{ cm}^{-1}$ . El pico en  $150 \text{ cm}^{-1}$  se asigna al modo  $A_{2u}$  de enlaces Sb-Sb y los picos  $191.5 \text{ cm}^{-1}$  y  $212 \text{ cm}^{-1}$  están asociados con el modo de estiramiento  $A_g$  Sb-Se-Sb como se describió anteriormente. (Fig. 25 b) Los espectros de absorción óptica de las películas se muestran en la Fig. 25c. Los bordes de absorción son agudos y se observa un cambio hacia longitudes de onda más altas en películas depositadas con potenciales negativos más altos. La banda prohibida de las películas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  se estimó extrapolando la región lineal de la gráfica  $(\alpha h\nu)^2$  versus la energía del fotón (Fig. 25d). Se observó que la banda prohibida ( $E_g$ ) disminuía con el aumento del potencial (recuadro de la Fig. 25d). La banda prohibida de la película depositada a -0.55 V disminuyó de 1.28 eV a 1.15 eV, lo que puede estar asociado con el aumento de la concentración de Se en las películas. La relación atómica Se/Sb para películas depositadas a -0.55 V y -0.95 V fue 1.2 y 1.7 respectivamente.

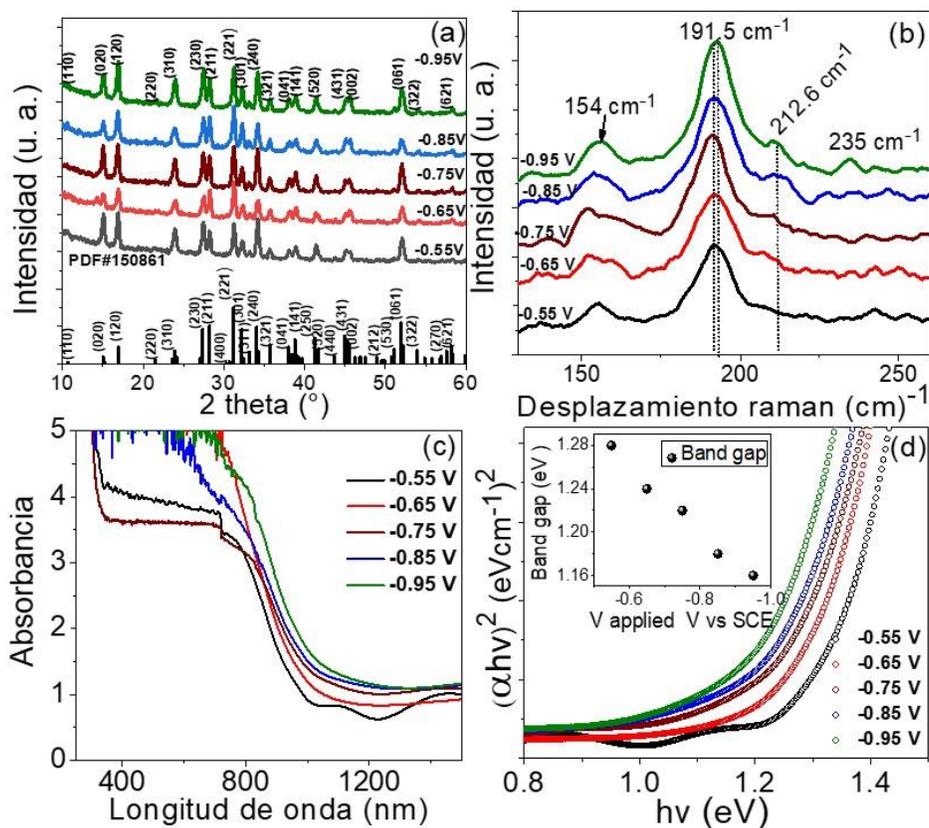


Fig. 25 (a) Patrones XRD de las películas depositadas a diferentes potenciales, (b) espectros Raman, (c) absorción en el rango de 350-1300 nm, d) gráfico de  $(\alpha hv)^2$  vs  $hv$ , donde el recuadro muestra la variación de banda prohibida con potencial aplicado.

Tabla 7 Porcentaje atómico del análisis EDS y parámetros estructurales de películas delgadas de  $Sb_2Se_3$  realizadas a diferentes potenciales.

$V_{app}$ vs SCE	At%		Se/S	Parámetros de red			D (nm)	$\delta$ ( $m^{-2}$ ) $\times 10^{15}$
	Sb	Se		a	b	c		
Teórico	40	60	1.5	11.62	11.77	3.96		
-0.55	45	55	1.2	11.71	11.72	3.95	22.2	2.09
-0.65	42.9	57.1	1.3	11.40	11.77	3.99	20.9	2.18
-0.75	38.9	61.1	1.57	11.62	11.76	3.97	21.2	2.22
-0.85	37.8	62.2	1.64	11.56	11.75	3.97	21.4	2.18
-0.95	36.3	63.7	1.75	11.68	11.77	3.94	20.9	2.28

La Fig. 26a muestra la fotorespuesta de las películas depositadas a diferentes potenciales aplicados y se puede observar que las películas son fotosensibles. Las resistividades en oscuridad de las películas depositadas a -0.55 V y -0.95 V son  $2.8 \times 10^{-7}$  y  $7.8 \times 10^{-8}$  (ohm-cm)<sup>-1</sup>, respectivamente, lo que indica una disminución en la conductividad de las películas depositadas a potenciales negativos más altos, que podría estar asociado con un cambio en la composición. La figura 26b muestra las curvas dependientes del tiempo (I-T) bajo iluminación cortada de las películas delgadas de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> depositadas a diferentes potenciales aplicados. Las curvas muestran que la corriente máxima permanece sin cambios para diferentes ciclos indicando la estabilidad de las películas. El rápido aumento de la corriente tras la iluminación y la rápida caída cuando se corta la luz demuestra que la transición se produce entre las bandas y que hay menos trampas en las muestras. Las conductividades en oscuridad ( $\sigma_d$ ) y luz ( $\sigma_l$ ) y la fotosensibilidad determinada por la relación  $(\sigma_l - \sigma_d) / \sigma_d$ , se dan en la Tabla 8. Bajo iluminación la conductividad aumentó más de un orden para las muestras. La capacidad de respuesta de las películas se evaluó utilizando la ecuación  $R_\lambda = (I_p - I_d) / (P_\lambda S)$  [82], para la capacidad de respuesta espectral ( $R_\lambda$ ) donde  $I_p$  e  $I_d$  son corrientes en condiciones de luz y oscuridad,  $P_\lambda$  es la densidad de potencia incidente, S es el área expuesta a la luz. La capacidad de respuesta y la fotosensibilidad calculadas para las películas depositadas bajo diferentes potenciales se muestran en la Tabla 8. Las películas depositadas a -0.75 V tienen la mayor capacidad de respuesta,  $2.76 \times 10^{-4}$  A W<sup>-1</sup>. Por lo tanto, se eligieron las películas depositadas a -0.75 V para investigar el efecto de la temperatura de recocido.

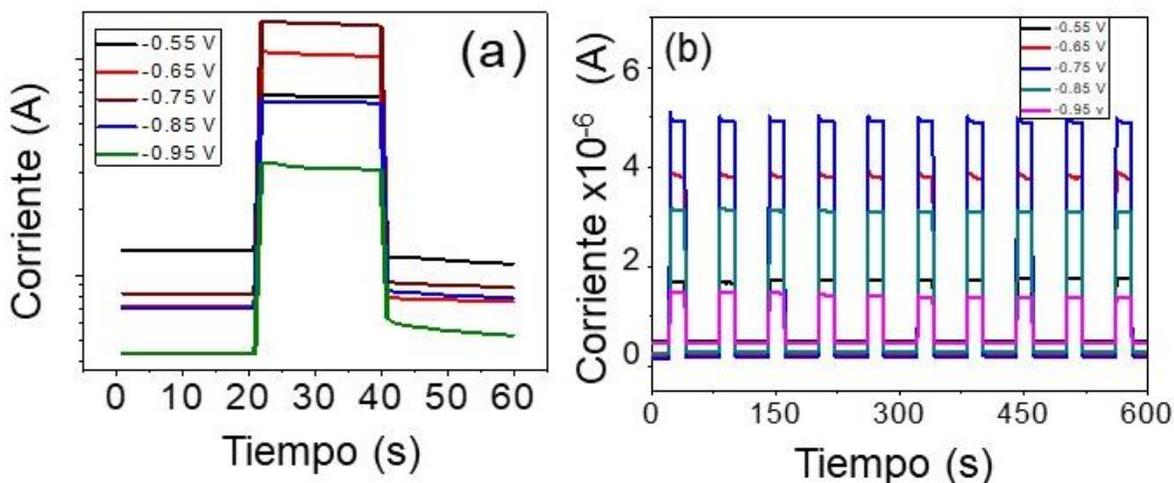


Fig. 26 (a) La respuesta a la fotocorriente de las películas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  depositadas a diferentes potenciales aplicados. (b) Respuesta de fotocorriente cíclica de películas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  depositadas a diferentes potenciales aplicados.

Tabla 8 Conductividades en oscuridad ( $\sigma_d$ ) y luz ( $\sigma_l$ ), fotosensibilidad y capacidad de respuesta de las películas depositadas a diferentes potenciales aplicados.

$V_{\text{app}}$ vs SCE	$I_{\text{osc}} (\text{A})$ $\times 10^{-7}$	$I_{\text{luz}} (\text{A})$ $\times 10^{-6}$	$\sigma_{\text{osc}}$ $(\text{ohm-cm})^{-1}$ $\times 10^{-8}$	$\sigma_{\text{luz}}$ $(\text{ohm-cm})^{-1}$ $\times 10^{-7}$	Fotosensibilidad	$R_{\lambda} (\text{AW}^{-1})$ $\times 10^{-4}$
-0.55	4.10	1.89	13	6.7	4.17	1.08
-0.65	6.92	2.02	7.1	10	13.74	1.96
-0.75	2.45	4.39	8.2	15	16.87	2.76
-0.85	4.15	3.16	70	63	7.97	1.11
-0.95	4.30	0.84	4.3	31	6.25	0.54

### 4.2.3 El efecto del tratamiento térmico

Los patrones XRD de películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  recocidas a diferentes temperaturas se muestran en la Fig. 27. Los picos en el patrón XRD correspondiente de todas las películas sugieren que las películas cristalizaron en estructura

ortorrómbica con  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  PDF#15 0861. Sin embargo, para las películas con tratamiento térmico a  $475\text{ }^\circ\text{C}$  hay un pico adicional en  $2\theta = 14^\circ$ , que se asoció con formación de un óxido de antimonio,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ . El PDF#320046 de  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  también se incluye en la Fig. 27a. El tamaño de cristal de las muestras estaba en el rango de 19.5 a 23.5 nm. Los parámetros de red de las muestras fueron  $a = 11.49$ ,  $b = 11.77$  y  $c = 3.99$  para películas con tratamiento térmico a  $275\text{ }^\circ\text{C}$ , y  $a = 11.55$ ,  $b = 11.75$  y  $c = 3.98$  para películas recocidas a  $475\text{ }^\circ\text{C}$ . Aquí la temperatura de recocido no afectó significativamente los parámetros de la red y están cerca de los valores informados. La Fig 27b muestra la variación del tamaño de cristal y la densidad de dislocación de las películas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  recocidas a diferentes temperaturas. Con la temperatura de recocido, el tamaño de cristal aumenta mientras que la dislocación disminuye (Tabla 9). Sin embargo, para películas recocidas a  $475\text{ }^\circ\text{C}$  se observó que la densidad de dislocación aumentaba. Los valores del coeficiente de textura (TC) de los planos (hk0) y (hk1) se dan en la Fig. 27c; los valores de TC son mayores para los planos (hk0), lo que indica que los planos tienen textura en esa dirección. La temperatura de recocido no muestra ningún cambio significativo en la orientación preferencial de las películas. Para las muestras recocidas a  $425\text{ }^\circ\text{C}$ , los valores de TC para los picos (120), (130), (230), (211), (221) y (301) fueron 1.83, 1.71, 0.71, 0.72, 0.61 y 0,5, respectivamente.

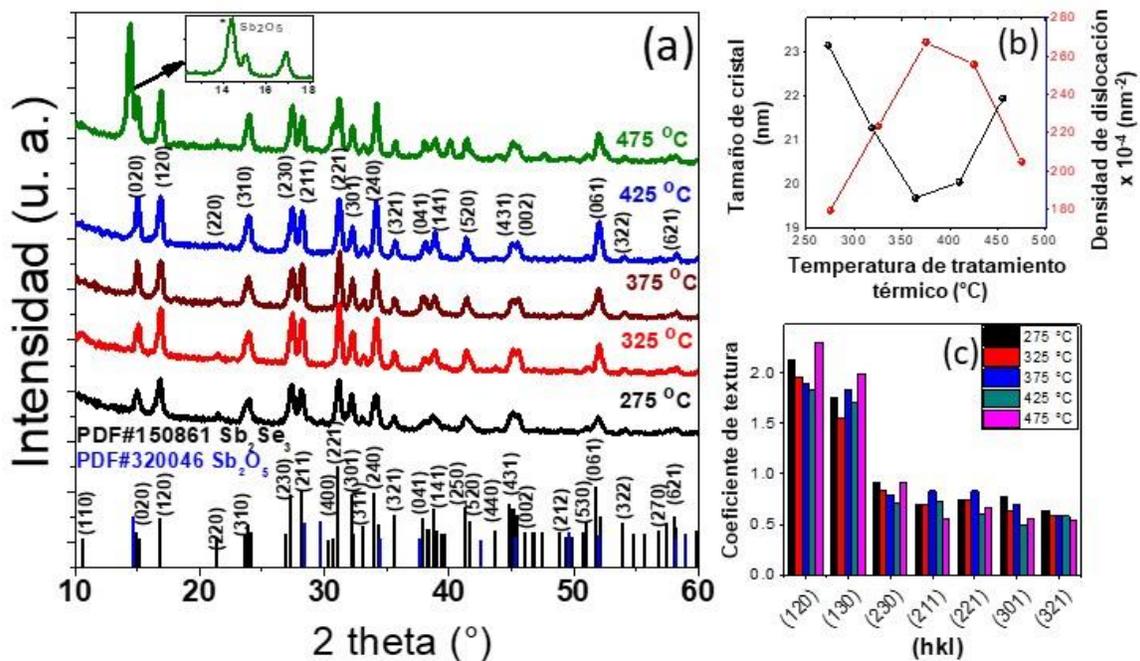


Fig. 27 (a) patrones de XRD, (b) variación del tamaño cristalino y densidad de dislocación con la temperatura de recocido, (c) coeficiente de textura de las películas a diferentes temperaturas de recocido.

Tabla 9 Porcentaje atómico del análisis EDS y parámetros estructurales de películas delgadas de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> recocidas a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	At%		Se/Sb	Tamaño de cristal (nm)	Densidad de dislocación (m <sup>2</sup> )
	Sb	Se			
<b>Theoretical</b>	40	60	1.5		
<b>275</b>	54.7±2	45.3±1	0.83	19.4	2.65 X 10 <sup>15</sup>
<b>325</b>	43.6 ±2	56.4 ±2	1.29	22.7	1.54X 10 <sup>15</sup>
<b>375</b>	42 ±2	58 ±2	1.38	23.2	1.85X 10 <sup>15</sup>
<b>425</b>	41.3±1	58.7±2	1.42	21.2	2.22X 10 <sup>15</sup>
<b>475</b>	44.6±2	55.4±2	1.24	24.5	1.66X 10 <sup>15</sup>

Los espectros de absorción óptica de las películas recocidas a diferentes temperaturas se presentan en la Fig. 28a. Los bordes de absorción de las películas recocidas a 325 °C, 375 °C y 425 °C son nítidos en comparación con las películas recocidas a 275 °C y 475 °C. Las brechas prohibidas estimadas a partir de la gráfica  $(\alpha hv)^2$  frente a la energía del fotón muestran que las películas recocidas a 325 °C, 375 °C y 425 °C tienen una banda prohibida más cercana de  $\sim 1.22$  eV (Fig. 28b). Para las otras dos películas, las bandas prohibidas se ven en valores  $hv$  más bajos debido a la presencia de la fase de impureza. Fue difícil estimar correctamente la brecha prohibida de las películas a 475 °C.

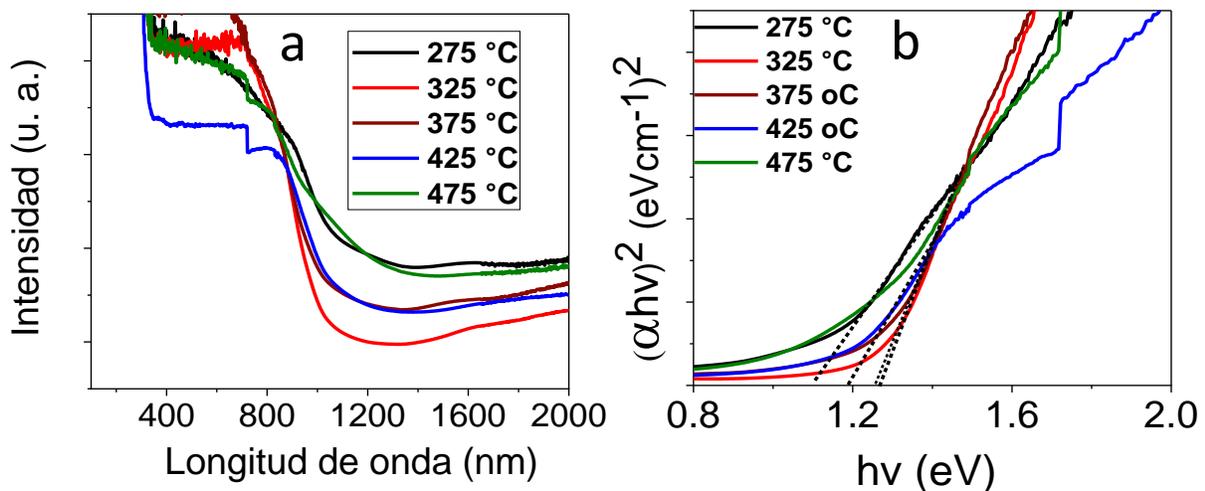


Fig. 28 a) Absorción de películas delgadas de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> con tratamiento termico a diferentes temperaturas en el rango de 350 -1300 nm. (b) La gráfica de  $(\alpha hv)^2$  vs  $hv$  para estimar la banda prohibida.

La Fig. 29 a-b muestra imágenes de superficie y transversales de películas delgadas de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> recocidas a diferentes temperaturas (275, 325, 375, 425 y 475 °C). En las imágenes SEM se observa que las películas recocidas a 275 °C no tienen granos bien definidos. A medida que la temperatura de recocido aumentó a 325 °C, los granos de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> crecieron y la superficie se volvió compacta y libre de huecos. La forma de los granos fue granular y continuó aumentando hasta los 425 °C, sin embargo, cuando la temperatura de recocido fue de 475 °C se puede observar el efecto inverso. Las imágenes transversales también muestran la formación de granos de cristal compactos después del recocido. La imagen de la sección

transversal de la película recocida a 250 °C no muestra granos claros, mientras que el grano tiene casi todo el ancho de la película recocida a 425 °C. El espesor de la película recocida a 275 °C fue de 600 nm, pero cuando la temperatura de recocido se incrementó a 375 °C, el espesor fue de 500 nm. Esto podría estar asociado con un aumento en la compacidad de las películas. Se realizó el mapeo EDXS sobre las películas para analizar la homogeneidad de la superficie. El mapeo se realizó en un área grande de 0.25 mm x 0.25 mm (Fig. 29c) y la imagen muestra que los elementos están distribuidos uniformemente. La relación atómica Se/Sb de las películas recocidas a 275 °C, 325 °C, 375 °C, 425 °C y 475 °C fueron 0.82, 1.29, 1.38, 1.42 y 1.24, respectivamente. La relación de % atómico muestra que las películas recocidas a 375 y 425 °C estaban más cerca del valor teórico que es 40 % Sb y 60 % Se.

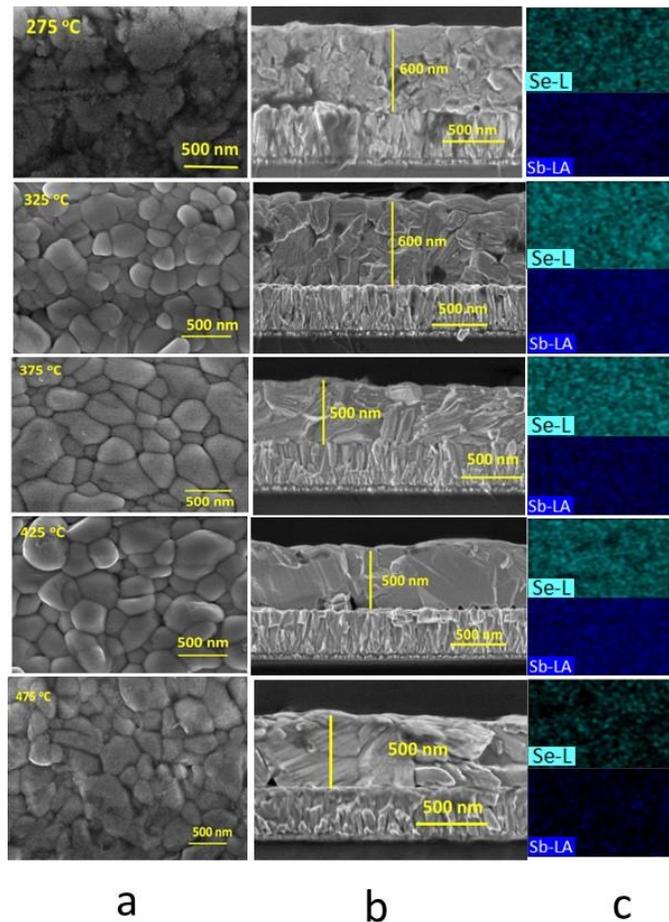


Fig. 29 Imágenes de superficie y secciones transversales de películas de  $Sb_2Se_3$  recocidas a diferentes temperaturas, 275, 325, 375, 425 y 475 °C.

La fotorespuesta de las películas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  recocidas a diferentes temperaturas se muestra en la Fig. 30. Independientemente de la temperatura de recocido, todas las películas eran fotosensibles. Sin embargo, las películas recocidas entre  $375\text{ }^\circ\text{C}$  y  $425\text{ }^\circ\text{C}$  mostraron mayor fotosensibilidad. La fotosensibilidad de la película recocida a  $475\text{ }^\circ\text{C}$  fue muy baja, lo que puede estar asociado con la fase de impurezas en la película. Las conductividades en la luz y la oscuridad, la fotosensibilidad y la capacidad de respuesta de las películas recocidas a diferentes temperaturas se dan en la Tabla 10. Hubo un aumento de un orden en la conductividad de la luz cuando la temperatura de recocido se incrementó de  $275\text{ }^\circ\text{C}$  a  $425\text{ }^\circ\text{C}$ .

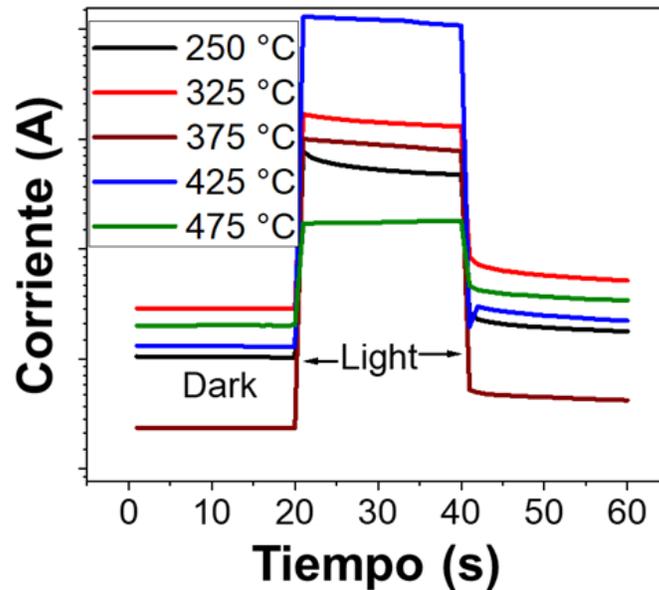


Fig. 30 La respuesta a la fotocorriente de películas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  recocidas a diferentes temperaturas.

Tabla 10 Oscuridad ( $\sigma_d$ ), luz ( $\sigma_l$ ), fotosensibilidad y capacidad de respuesta de películas de  $Sb_2Se_3$  recocidas a diferentes temperaturas.

Temperatura de tratamiento termico °C	$\sigma_{dark}$ (ohm-cm) <sup>-1</sup> $\times 10^{-8}$	$\sigma_{light}$ (ohm-cm) <sup>-1</sup> $\times 10^{-7}$	fotosensibilidad	$R_\lambda$ (AW <sup>-1</sup> ) $\times 10^{-4}$
275	14	4.9	2.43	0.69
325	14	13	7.83	2.19
375	7.7	9.1	10.87	1.58
425	13	20	14.43	3.69
475	10	2.8	1.69	0.35

#### 4.2.4 Mediciones fotoelectroquímicas

Se realizaron mediciones de PEC para películas de  $Sb_2Se_3$  recocidas a temperaturas de 325 °C, 375 °C y 425 °C y las curvas de voltaje de densidad de corriente bajo iluminación pulsada se muestran en la Fig. 31. El electrolito utilizado fue  $H_2SO_4$  0.1 M y la medición se realizó en condiciones de oscuridad intermitente. y pulsos de luz. Las películas mostraron un aumento en la corriente catódica bajo iluminación durante la polarización catódica. El aumento de la corriente catódica bajo iluminación indica el incremento de la reacción de reducción en la interfaz  $Sb_2Se_3$ -electrolito, lo que confirma que los portadores expulsados son electrones. La curvatura de la banda y la reacción se muestran en el recuadro de la Fig. 28. Este experimento confirma la conductividad tipo p del material. La densidad de la fotocorriente, que puede determinarse por la diferencia entre la corriente en la oscuridad y bajo iluminación, fue mayor para las películas recocidas a temperaturas elevadas. Esto podría estar asociado con la mejor cristalinidad de las muestras y al mayor tamaño de grano y menos fronteras de grano como se observó en las micrográficas de SEM. La densidad de fotocorriente de las películas va de 0.015 a 0.030 mA/cm<sup>2</sup> a -0.301 V vs SCE, que corresponde al potencial de reducción de hidrógeno estándar a pH 1, en las muestras recocidas a 325 °C y 375 °C, respectivamente.

En comparación con la literatura, la densidad de fotocorriente obtenida con la película delgada de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  electrodepositada aplicando  $-0.75$  V frente a SCE y recocida a  $375$  °C en un PEC es cercana a las reportadas con sistemas similares. Lai y col. utilizaron grafito como ánodo en lugar de Pt, y el precursor de antimonio para el baño de electrodeposito fue tartrato de antimonio y potasio, mientras que en este trabajo se utilizó  $\text{SbCl}_3$  que es menos tóxico [27]. Costa et al. informaron una densidad de fotocorriente de  $0.168$  mA/cm<sup>2</sup> obtenida con una configuración similar. La fotocorriente más alta puede estar asociada a la adición de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en el electrolito  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , lo que mejora la conductividad [83]. Obtuvieron nanobarras de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  a partir del complejo tris (selenobenzoato) antimonio (III) mediante técnica de inyección en caliente y las depositaron mediante deposición química de vapor asistida por aerosol [84]. Si bien es un proceso novedoso, la mejora en el desempeño del PEC fue mínima y además implica mayor tiempo y complejidad de procesamiento. Por otro lado, los fotocátodos  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  han demostrado un mayor rendimiento en PEC, hasta  $30$  mA/cm<sup>2</sup>. Esas son heteroestructuras como  $\text{FTO}/\text{Au}/\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$  y  $\text{FTO}/\text{Au}/\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}/\text{TiO}_2/\text{SnO}_2/\text{C}_{60}/\text{Pt}$  implican la adición de una capa de Au que actúa como contacto selectivo de huecos [85], Pt o cocatalizador  $\text{RuO}_x$  para evitar la fotocorrosión [86], y capas finas de  $\text{TiO}_2$ , CdS o  $\text{SnO}_2$  que facilitan el transporte de cargas de portadores fotoexcitados. Por lo tanto, es difícil comparar directamente sus resultados con la estructura simple reportada en este trabajo.

Tabla 11 Propiedades fotoelectroquímicas de películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ .

Ánodo	Cátodo	Electrodo de referencia	Electrolito	Densidad de fotocorriente (mA/cm <sup>2</sup> )	Método	Referencia
Pt	FTO/ $\text{Sb}_2\text{Se}_3$	SCE	0.1 M $\text{H}_2\text{SO}_4$	0.03 at $-0.3$ V <sub>SCE</sub>	Electrodeposición	This work
Graphite	FTO/ $\text{Sb}_2\text{Se}_3$	SCE	0.5 M $\text{H}_2\text{SO}_4$	0.05 at $-0.5$ V <sub>SCE</sub>	Electrodeposición	[27]
Pt	FTO/ $\text{Sb}_2\text{Se}_3$	Ag/AgCl	0.5 M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	0.168 at $0$ V <sub>SHE</sub>	Electrodeposición	[83]
Pt	FTO/ $\text{Sb}_2\text{Se}_3$	Ag/AgCl	0.5 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	0.052 at $0$ V <sub>SHE</sub>	Asistida por aerosol CVD	[84]

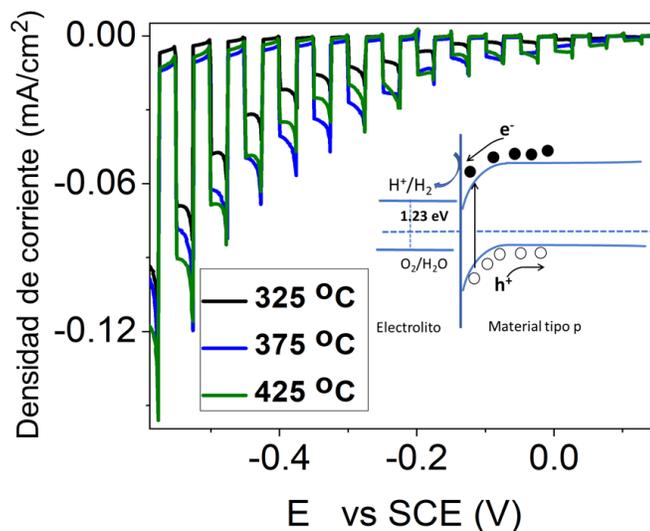


Fig. 31 Datos de PEC de películas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  recocidas a 325 °C, 375 °C y 425 °C con condiciones de luz y oscuridad intermitentes bajo polarización catódica.

#### 4.2.5 Conclusión

Aquí se demuestra el desarrollo de películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  mediante la técnica de electrodeposición. Se optimizaron los parámetros involucrados en el proceso de fabricación, como la concentración de electrolitos, el potencial de deposición y la temperatura de recocido. Las caracterizaciones electroquímicas permitieron dilucidar el proceso de crecimiento en la superficie del electrodo. Se obtuvieron películas delgadas cristalinas y homogéneas de 500 nm de espesor con una banda prohibida en el rango de 1.15-1.28 eV. Las películas eran fotosensibles. El cambio en la banda prohibida y la fotosensibilidad se atribuyó a cambios en la composición como resultado de la variación del parámetro de deposición. La película de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  obtenida aplicando -0.7 V frente a SCE con una relación de concentración de precursor Se/S de 0.7 y recocida a 375 °C fue la óptima para el sistema PEC. Se presentó el desempeño de la película  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  como absorbente de luz para la generación de hidrógeno en celdas fotoelectroquímicas.

## 4.3 $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$

### 4.3.1 Efecto del potencial de deposito

En esta sección se da el efecto del potencial de deposición sobre las propiedades de las películas. La Fig. 32 muestra el patrón XRD de películas de  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  depositadas a diferentes potenciales, lo que demuestra su naturaleza cristalina y estructura cristalina ortorrómbica (PDF#25-0263). XRD muestra todos los picos de  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  sin rastro de otras fases de impurezas para los potenciales de -0.55, -0.60, -0.65 y -0.70 V respectivamente mientras que para la muestra con voltaje de -0.75 V presenta impurezas de las fases  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  y S. Los parámetros estructurales se muestran en la tabla 12. El potencial aplicado no mostró ningún efecto significativo sobre el tamaño de cristalización o los parámetros de red de las películas. El tamaño cristalino promedio de las películas se estimó a partir del FWHM de los picos de difracción (011) (110) (112) (013) (204) (310) y (040) y estuvo en el rango de ~20-22 nm. Los parámetros de red de las películas eran muy similares entre sí y están muy cerca del valor teórico de  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ .

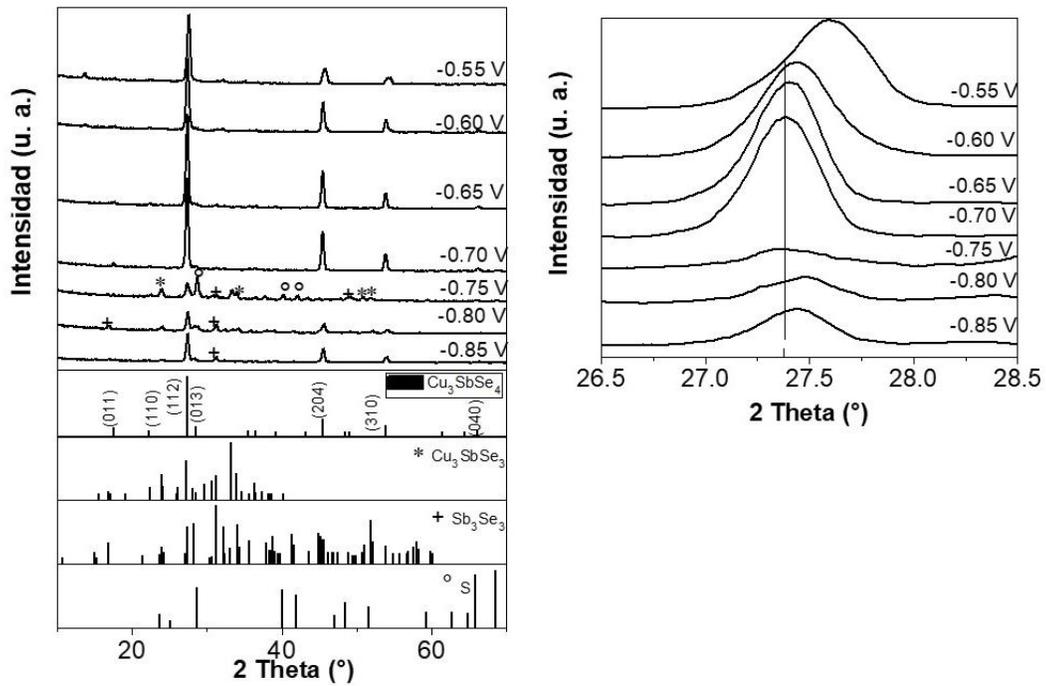


Fig. 32 Patrones XRD de las películas depositadas a diferentes potenciales y un acercamiento de 2 theta de 26.5 a 28.5 donde se encuentra el plano principal (112).

Tabla 12 Parámetros estructurales de películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  reveladas a diferentes potenciales.

Muestra	Tamaño de cristal (nm)	Parametro de red (nm)			Volumen de celda ( $\text{\AA}^3$ )
		a	b	c	
-0.55 V	$14 \pm 1$	0.561	0.561	1.107	349.2
-0.60 V	$19 \pm 2$	0.563	0.563	1.121	355.6
-0.70 V	$21 \pm 2$	0.564	0.564	1.123	356.8
-0.75 V	$22 \pm 2$	0.564	0.564	1.124	357.7
-0.80 V	$22 \pm 2$	0.564	0.564	1.124	357.7

Se realizó un análisis Raman para identificar la existencia de fases secundarias que no se pudieron determinar en los espectros XRD y también para obtener información sobre los modos de vibración de las películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  electrodepositadas. El pico característico (modo A1) de  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  con intensidad máxima se observó  $183\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a la vibración de estiramiento de  $\text{CuSe}_4/\text{SbSe}_4$  [87]. La Fig. 33 muestra los espectros Raman de muestras  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  depositadas en potenciales de depósito. Para las muestras con potenciales depositados de  $-0.60\text{ V}$ ,  $-0.65\text{ V}$  y  $-0.70\text{ V}$  muestran los picos  $166$ ,  $183$  y  $232$  pertenecientes a la fase de  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ , mientras que las muestra con potenciales de depósito de  $-0.75\text{ V}$ ,  $-0.80\text{ V}$  y  $-0.85\text{ V}$  presentan picos en  $113$ ,  $150$  y  $212\text{ cm}^{-1}$  reportados para  $\text{CuSbSe}_2$  [88]. Por lo tanto, los resultados de Raman confirman que las muestras en  $-0.70\text{ V}$ ,  $-0.65\text{ V}$  y  $-0.70\text{ V}$  tiene una fase estequiometria de  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  sin impurezas. Además, los resultados espectroscópicos Raman coinciden con las conclusiones del análisis XRD. La tabla 13 muestra el EDS de las muestras depositadas a diferentes materiales donde se observa que la muestra depositada en  $-0.7\text{ V}$  es similar con lo reportado en la literatura para las películas de  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ .

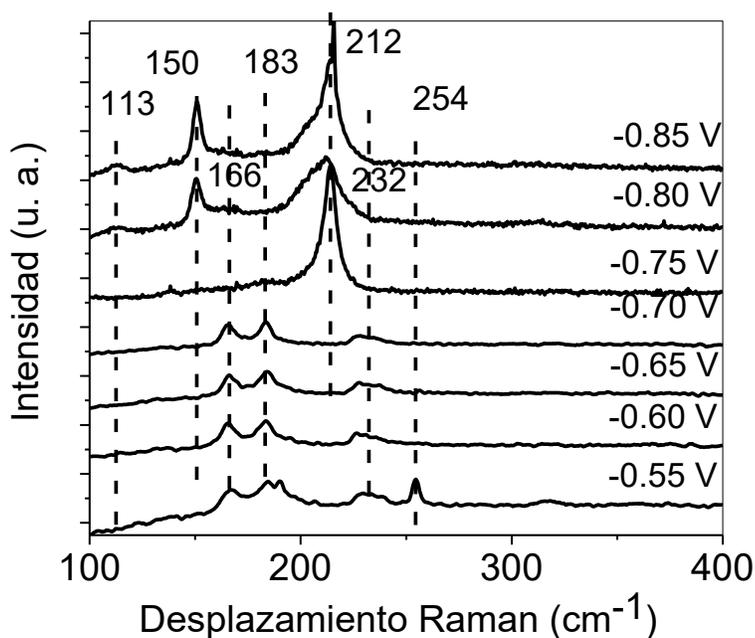


Fig. 33 Espectros Raman de las películas de  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  a diferentes potenciales de depósito.

Tabla 13 Porcentaje atómico % de Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>4</sub>.

Muestra	Cu	at. %	
		Sb	Se
-0.55 V	37.82	15.74	46.82
-0.60 V	36.99	13.90	49.11
-0.65 V	36.56	13.87	49.57
-0.70 V	37.44	12.65	49.91
-0.75 V	31.12	21.23	47.65
-0.80 V	28.12	23.70	48.18

Los espectros de absorción óptica de las películas recocidas a diferentes voltajes de depósito se muestran en la fig. 34. Los bordes de absorción de las películas recocidas a -0.60 V, -0.65 V, -0.70 V, -0.75 V y -0.80 V son muy similares. Las brechas prohibidas estimadas a partir del gráfico  $(\alpha hv)^2$  frente a la energía del fotón muestran que las películas depositadas a -0.7 V y -0.65 V tienen una banda prohibida más cercana de ~ 1 eV. Para las otras tres películas, las bandas prohibidas se ven en valores  $hv$  más bajos para potenciales de -0.60 V debido a la presencia de la fase de impureza y más altas para potenciales de -0.75 V y - 0.80 V.

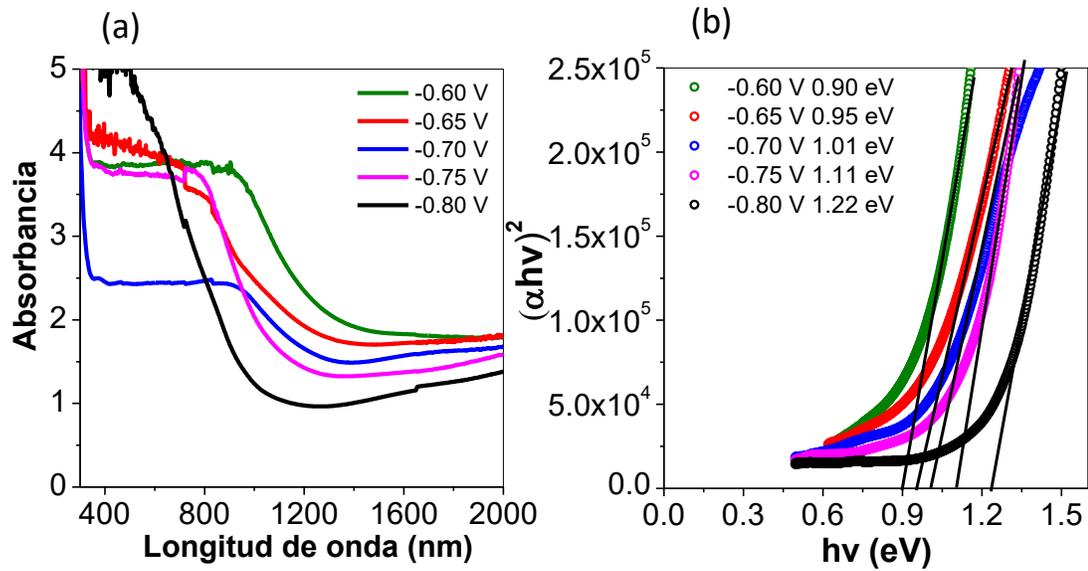


Fig. 34 (a) Absorción en el rango de 350-2000 nm, b) gráfica de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$ , donde el recuadro muestra la variación de brecha prohibida con potencial aplicado.

La figura 35 muestra la fotorespuesta de las películas depositadas a diferentes potenciales aplicados y se puede observar que las películas son fotosensibles. En la tabla 14 se muestra los valores de conductividad en luz y en oscuridad, así como la fotosensibilidad de las muestras depositadas a diferentes potenciales.

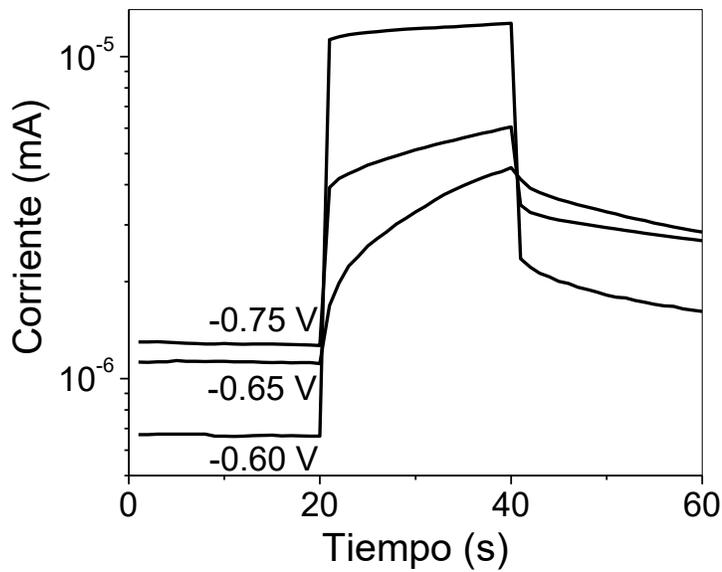


Fig. 35 La respuesta a la fotocorriente de las películas de  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  depositadas a diferentes potenciales aplicados.

Tabla 14 Conductividades en oscuridad ( $\sigma_d$ ) y luz ( $\sigma_l$ ), fotosensibilidad y capacidad de respuesta de las películas depositadas a diferentes potenciales aplicados.

Muestras	$\sigma_d$ ( $\Omega.cm$ ) <sup>-1</sup> $\times 10^{-4}$	$\sigma_l$ ( $\Omega.cm$ ) <sup>-1</sup> $\times 10^{-3}$	fotosensibilidad
-0.70 V	2.63	4.72	170
-0.65 V	4.91	2.01	31
-0.60 V	4.39	1.30	20

### 4.3.2 Conclusión

Aquí se muestra la fabricación de películas delgadas de  $Cu_3SbSe_4$  mediante la técnica de electrodeposito en un solo baño. Se optimizaron los parámetros involucrados en el proceso de fabricación, como la concentración de electrolitos, el potencial de deposición, agentes acomplejantes y la temperatura de recocido. Las caracterizaciones electroquímicas permitieron dilucidar el proceso de crecimiento en la superficie del electrodo. Se obtuvieron películas delgadas cristalinas y homogéneas de 550 nm de espesor con una banda prohibida en el rango de 0.9-1.22 eV. Las películas eran fotosensibles. El cambio en la banda prohibida y la fotosensibilidad se atribuyó a cambios en la composición como resultado de la variación del parámetro de deposición. Se investigaron propiedades optimas de este material para aplicaciones en celdas solares y en celdas fotoelectroquímicas.

# Capítulo V Conclusiones y Perspectivas

## 5.1 Conclusiones

Se logró cumplir los objetivos de manera satisfactoria. Se fabricaron películas delgadas de  $\text{CuSbS}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  y  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  mediante la técnica de Electrodeposición en un solo baño y se caracterizaron sus propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas. Se realizó una celda fotoelectroquímica con la estructura  $\text{CuSbS}_2/\text{CdS}/\text{Pt}$  obteniendo una densidad de fotocorriente de  $3.4 \text{ mA cm}^{-2}$  a 0 V frente a RHE.

- Con los resultados obtenidos se concluye lo siguiente:
- Mediante la técnica de electrodeposición se logró obtener películas delgadas de  $\text{CuSbS}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  y  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  uniformes y con buena adherencia.
- Para la obtención de la fase pura de  $\text{CuSbS}_2$  se realizó un tratamiento térmico en rampas iniciando en  $250^\circ\text{C}$  durante 10 minutos seguido de  $300^\circ\text{C}$  durante 30 minutos en una atmosfera de  $\text{N}_2/\text{S}$ . El material  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  se obtuvo realizando un tratamiento térmico a las muestras de en  $425^\circ\text{C}$  por 30 min y para la cristalización del material  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  se les realizó un tratamiento térmico a  $350^\circ\text{C}$  durante 30 min.
- De acuerdo con el análisis de rayos X las películas de  $\text{CuSbS}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  muestran propiedades cristalinas coincidiendo con los picos de difracción de calcostibita ortorrómbica (PDF # 44 1417), seleniuro de antimonio ortorrómbica (PDF#150861) y Selenuro de Antimonio de Cobre ortorrómbica (PDF#25-0263) respectivamente. Se calculó un tamaño de cristal en el rango de 15 a 22 nm aproximadamente.
- Para las películas de  $\text{CuSbS}_2$  el análisis Raman mostro picos característicos de la fase de calcostibita 141, 150, y  $335 \text{ cm}^{-1}$  y para las muestras  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$

153-155, 189-191 y 210, 251-253  $\text{cm}^{-1}$  que son de los principales reportados en la literatura.

- Se obtuvieron películas delgadas de  $\text{CuSbS}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  con un valor en la brecha de energía entre 1.46, 1.22 eV 1.1 eV respectivamente y un coeficiente de absorción de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ .
- La prueba fotoelectroquímica nos indica que las películas de  $\text{CuSbS}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  se comportan como un material semiconductor tipo p.
- Con estas propiedades descritas anteriormente se considera un buen material para poder ser aplicado en una celda fotoelectroquímica y celda solar.

## 5.2 Perspectivas

Con base en la experiencia obtenida durante la realización de este proyecto de tesis las perspectivas que se tienen son las siguientes:

Realizar un estudio detallado de la celda fotoelectroquímica con la estructura  $\text{CuSbS}_2/\text{CdS}/\text{Pt}$  modificando la parte del material semiconductor tipo n con materiales como Sulfuro de indio ( $\text{In}_2\text{S}_2$ ) y Sulfuro de zinc ( $\text{ZnS}$ ).

Hacer experimentación con diferentes configuraciones de celda fotoelectroquímica utilizando como fotocatodo el  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ .

Concluir con el estudio de sus propiedades de material  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  para ocuparlo como material absorbedor en una celda solar.

## Referencias

- [1] L. Kang *et al.*, "In situ growth of CuSbS<sub>2</sub> thin films by reactive co-sputtering for solar cells", *Mater Sci Semicond Process*, vol. 84, pp. 101–106, sep. 2018, doi: 10.1016/j.mssp.2018.05.004.
- [2] R. E. Ornelas-Acosta, S. Shaji, D. Avellaneda, G. A. Castillo, T. K. Das Roy, y B. Krishnan, "Thin films of copper antimony sulfide: A photovoltaic absorber material", *Mater Res Bull*, vol. 61, pp. 215–225, 2015, doi: 10.1016/j.materresbull.2014.10.027.
- [3] M. E. Edley *et al.*, "Solution processed CuSbS<sub>2</sub> films for solar cell applications", *Thin Solid Films*, vol. 646, pp. 180–189, ene. 2018, doi: 10.1016/J.TSF.2017.12.002.
- [4] W. Septina, S. Ikeda, Y. Iga, T. Harada, y M. Matsumura, "Thin film solar cell based on CuSbS<sub>2</sub> absorber fabricated from an electrochemically deposited metal stack", *Thin Solid Films*, vol. 550, pp. 700–704, ene. 2014, doi: 10.1016/J.TSF.2013.11.046.
- [5] M. Powalla *et al.*, "Advances in Cost-Efficient Thin-Film Photovoltaics Based on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>", *Engineering*, vol. 3, núm. 4, pp. 445–451, ago. 2017, doi: 10.1016/J.ENG.2017.04.015.
- [6] A. Romeo y E. Arregiani, "Cdte-based thin film solar cells: Past, present and future", *Energies (Basel)*, vol. 14, núm. 6, mar. 2021, doi: 10.3390/en14061684.
- [7] N. S. Yesugade, C. D. Lokhande, y C. H. Bhosale, "Structural and optical properties of electrodeposited Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films", *Thin Solid Films*, 1995, doi: 10.1016/0040-6090(95)06577-6.
- [8] R. G. Avilez Garcia, C. A. Meza Avendaño, M. Pal, F. Paraguay Delgado, y 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*, 2016, doi: 10.1016/j.mssp.2015.12.018.
- [9] A. P. Torane y C. H. Bhosale, "Preparation and characterization of electrodeposited Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin films from non-aqueous media", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 63, núm. 10, pp. 1849–1855, oct. 2002, doi: 10.1016/S0022-3697(02)00167-1.
- [10] A. C. Rastogi y 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, doi: 10.1016/j.tsf.2014.06.031.
- [11] B. E. McCandless, A. Mondal, y R. W. Birkmire, "Galvanic deposition of cadmium sulfide thin films", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 36, núm. 4, pp. 369–379, abr. 1995, doi: 10.1016/0927-0248(94)00189-8.
- [12] R. Mariappan, V. Ponnuswamy, S. M. Mohan, P. Suresh, y R. Suresh, "The effect of potential on electrodeposited CdSe thin films", abril de 2012, *Pergamon*. doi: 10.1016/j.mssp.2011.10.007.

- [13] B. John, G. Genifer Silvena, y A. Leo Rajesh, "Influence of reaction time on the structural, optical and electrical performance of copper antimony sulfide nanoparticles using solvothermal method", *Physica B Condens Matter*, vol. 537, núm. January, pp. 243–250, may 2018, doi: 10.1016/j.physb.2018.02.030.
- [14] L. Brayda, C. Campus, M. Memeo, y L. Lucagrossi, "The Importance of Visual Experience, Gender, and Emotion in the Assessment of an Assistive Tactile Mouse", *IEEE Trans Haptics*, vol. 8, núm. 3, pp. 279–286, jul. 2015, doi: 10.1109/TOH.2015.2426692.
- [15] S. Banu, S. J. Ahn, S. K. Ahn, K. Yoon, y A. Cho, "Fabrication and characterization of cost-efficient CuSbS<sub>2</sub> thin film solar cells using hybrid inks", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2016.02.013.
- [16] V. Vinayakumar, S. Shaji, D. A. Avellaneda, J. A. Aguilar Martinez, y B. Krishnan, "Highly oriented CuSbS<sub>2</sub> thin films by rapid thermal processing of pre-annealed Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Cu layers for PV applications", *Mater Sci Semicond Process*, 2019, doi: 10.1016/j.mssp.2018.11.007.
- [17] W. Septina, S. Ikeda, Y. Iga, T. Harada, y M. Matsumura, "Thin film solar cell based on CuSbS<sub>2</sub> absorber fabricated from an electrochemically deposited metal stack", *Thin Solid Films*, 2014, doi: 10.1016/j.tsf.2013.11.046.
- [18] A. Rabhi, M. Kanzari, y B. Rezig, "Optical and structural properties of CuSbS<sub>2</sub> thin films grown by thermal evaporation method", *Thin Solid Films*, vol. 517, núm. 7, pp. 2477–2480, feb. 2009, doi: 10.1016/j.tsf.2008.11.021.
- [19] A. Gassoumi y M. Kanzari, "Growth and post-annealing effect on the properties of the new sulfosalt SnSb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> thin films", *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct*, vol. 44, núm. 1, pp. 71–74, jul. 2011, doi: 10.1016/j.physe.2011.07.007.
- [20] L. Wan *et al.*, "Two-stage co-evaporated CuSbS<sub>2</sub> thin films for solar cells", *J Alloys Compd*, 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.04.193.
- [21] A. W. Welch *et al.*, "Accelerated development of CuSbS<sub>2</sub> thin film photovoltaic device prototypes", *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 24, núm. 7, pp. 929–939, jul. 2016, doi: 10.1002/pip.2735.
- [22] B. Yang *et al.*, "CuSbS<sub>2</sub> as a promising earth-abundant photovoltaic absorber material: A combined theoretical and experimental study", *Chemistry of Materials*, 2014, doi: 10.1021/cm500516v.
- [23] Y. Rodríguez-Lazcano, M. T. S. Nair, y 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, núm. 3, pp. 399–406, 2001, doi: 10.1016/S0022-0248(01)00672-8.
- [24] S. Manolache, A. Duta, L. Isac, M. Nanu, A. Goossens, y J. Schoonman, "The influence of the precursor concentration on CuSbS<sub>2</sub> thin films deposited from aqueous solutions", *Thin Solid Films*, 2007, doi: 10.1016/j.tsf.2006.12.046.

- [25] B. A. Pinaud *et al.*, “Technical and economic feasibility of centralized facilities for solar hydrogen production via photocatalysis and photoelectrochemistry”, *Energy Environ Sci*, vol. 6, núm. 7, pp. 1983–2002, jul. 2013, doi: 10.1039/c3ee40831k.
- [26] L. Zhang *et al.*, “Solution-processed CuSbS<sub>2</sub> thin film: A promising earth-abundant photocathode for efficient visible-light-driven hydrogen evolution”, *Nano Energy*, vol. 28, pp. 135–142, oct. 2016, doi: 10.1016/j.nanoen.2016.08.036.
- [27] Y. Lai *et al.*, “Preparation and characterization of Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin films by electrodeposition and annealing treatment”, *Appl Surf Sci*, vol. 261, pp. 510–514, nov. 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.08.046.
- [28] S. Zhang *et al.*, “Crystallographic orientation and morphology control of Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> to sensitize TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for enhanced photoelectrochemical performances”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 429, feb. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.132091.
- [29] G. Liang *et al.*, “Heterojunction interface engineering enabling high onset potential in Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/CdS photocathodes for efficient solar hydrogen production”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 431, mar. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.133359.
- [30] P. Martínez-Ortiz, S. Lugo-Loredo, J. Campos-Álvarez, Y. Peña-Méndez, y J. A. Aguilar-Martínez, “Growth and characterization of Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>4</sub> thin films through thermally diffusing Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> – CuSe by chemical bath deposition (CBD)”, *Mater Res Bull*, vol. 102, pp. 418–423, jun. 2018, doi: 10.1016/j.materresbull.2018.02.049.
- [31] S. Wei *et al.*, “Enhanced thermoelectric properties of Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>4</sub>-based materials by synergistic modulation of carrier concentration and phonon scattering”, *Journal of Materiomics*, jul. 2023, doi: 10.1016/j.jmat.2023.06.005.
- [32] A. Azizur Rahman, A. Bhattacharya, y A. Sarma, “Synthesis of Cu<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub>, Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>4</sub> and CuSbTe<sub>2</sub> thin films via chalcogenation of sputtered Cu-Sb metal precursors”, *Thin Solid Films*, vol. 754, jul. 2022, doi: 10.1016/j.tsf.2022.139315.
- [33] “Chalcostibite: Mineral information, data and localities.” Consultado: el 2 de diciembre de 2018. [En línea]. Disponible en: <https://www.mindat.org/min-983.html>
- [34] “Chalcostibite Mineral Data”. Consultado: el 2 de diciembre de 2018. [En línea]. Disponible en: <http://webmineral.com/data/Chalcostibite.shtml#.XAWY72hKjIV>
- [35] J. A. Ramos Aquino, D. L. Rodríguez Vela, S. Shaji, D. A. Avellaneda, y B. Krishnan, “Spray pyrolysed thin films of copper antimony sulfide as photovoltaic absorber”, *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics*, 2016, doi: 10.1002/pssc.201510102.
- [36] S. Thiruvankadam y A. Rajesh, “Effect of Temperature on Structural and Optical Properties of Spray Pyrolysed CuSbS<sub>2</sub> Thin Films for Photovoltaic Applications”, *Ijser.Org*, 2014.
- [37] A. Hussain *et al.*, “Post annealing effects on structural, optical and electrical properties of CuSbS<sub>2</sub> thin films fabricated by combinatorial thermal evaporation technique”, *Superlattices Microstruct*, 2016, doi: 10.1016/j.spmi.2015.10.024.

- [38] M. I. Medina-Montes *et al.*, "Development of phase-pure CuSbS<sub>2</sub> thin films by annealing thermally evaporated CuS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> stacking layer for solar cell applications", *Mater Sci Semicond Process*, 2018, doi: 10.1016/j.mssp.2018.02.029.
- [39] Y. Rodríguez-Lazcano, M. T. S. Nair, y 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*, 2001, doi: 10.1016/S0022-0248(01)00672-8.
- [40] U. Chalapathi, B. Poornaprakash, C. H. Ahn, y S. H. Park, "Two-stage processed CuSbS<sub>2</sub> thin films for photovoltaics: Effect of Cu/Sb ratio", *Ceram Int*, vol. 44, núm. 12, pp. 14844–14849, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.05.117.
- [41] S. Manolache, A. Duta, L. Isac, M. Nanu, A. Goossens, y J. Schoonman, "The influence of the precursor concentration on CuSbS<sub>2</sub> thin films deposited from aqueous solutions", *Thin Solid Films*, vol. 515, núm. 15, pp. 5957–5960, may 2007, doi: 10.1016/j.tsf.2006.12.046.
- [42] S. Thiruvengadam y A. L. Rajesh, "Effect of Temperature on Structural and Optical Properties of Spray Pyrolysed CuSbS<sub>2</sub> Thin Films for Photovoltaic Applications", 2014. [En línea]. Disponible en: <http://www.ijser.org>
- [43] S. Manolache, A. Duta, L. Isac, M. Nanu, A. Goossens, y J. Schoonman, "The influence of the precursor concentration on CuSbS<sub>2</sub> thin films deposited from aqueous solutions", *Thin Solid Films*, vol. 515, núm. 15 SPEC. ISS., pp. 5957–5960, may 2007, doi: 10.1016/j.tsf.2006.12.046.
- [44] U. Chalapathi, B. Poornaprakash, y S. H. Park, "Two-stage processed Cu<sub>4</sub>SnS<sub>4</sub> thin films for photovoltaics - Effect of (N<sub>2</sub> + S<sub>2</sub>) pressure during annealing", *Thin Solid Films*, 2018, doi: 10.1016/j.tsf.2018.06.008.
- [45] M. I. Medina-Montes, O. Vieyra-Brito, N. R. Mathews, y X. Mathew, "Development of sputtered CuSbS<sub>2</sub> thin films grown by sequential deposition of binary sulfides", *Semicond Sci Technol*, vol. 33, p. 055004, 2018, doi: 10.1088/1361-6641/aab815.
- [46] Y. Singh *et al.*, "Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> heterostructure solar cells: Techniques to improve efficiency", el 1 de enero de 2023, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.solener.2022.11.033.
- [47] S. Ghosh, M. V. B. Moreira, C. Fantini, y J. C. González, "Growth and optical properties of nanocrystalline Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin-films for the application in solar-cells", *Solar Energy*, vol. 211, pp. 613–621, nov. 2020, doi: 10.1016/j.solener.2020.10.001.
- [48] T. M. Razykov *et al.*, "Characteristics of thin Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> films obtained by the chemical molecular beam deposition method for thin-film solar cells", *Thin Solid Films*, vol. 774, jun. 2023, doi: 10.1016/j.tsf.2023.139844.
- [49] "Příbramite: Mineral information, data and localities." Consultado: el 14 de mayo de 2020. [En línea]. Disponible en: <https://www.mindat.org/min-47784.html>
- [50] A. A. Rahman, E. Hossain, H. Vaishnav, A. Bhattacharya, y A. Sarma, "Laser induced structural phase transitions in Cu<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> thin films", *Semicond Sci Technol*, vol. 34, núm. 10, sep. 2019, doi: 10.1088/1361-6641/ab3fdf.

- [51] M. Aislantes, "materiales", 2005.
- [52] "How Do Solar Cells Work? Photovoltaic Cells Explained | EnergySage". Consultado: el 6 de noviembre de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.energysage.com/solar/solar-photovoltaic-cells/>
- [53] L. Farrera G, "Conductores Semiconductores Y Aislantes.", *Física Moderna*, pp. 1–8, 2008.
- [54] "▷ Teoría de la Unión PN | 【 Todo sobre Diodos 】". Consultado: el 6 de noviembre de 2024. [En línea]. Disponible en: [https://ingtelecto.com/teoria-de-la-union-pn/#google\\_vignette](https://ingtelecto.com/teoria-de-la-union-pn/#google_vignette)
- [55] M. Ghosh, A. Paul, y R. Mandal, "Thin film fabrication for wearable electronics: Journey so far", en *Comprehensive Materials Processing*, Elsevier, 2024, pp. 39–60. doi: 10.1016/b978-0-323-96020-5.00267-3.
- [56] "Photoelectrochemical Solar Fuel Production From Basic Principles to Advanced Devices".
- [57] "referencia 2 Photoelectrochemical cells-1".
- [58] "Electrochemical Deposition of Semiconductors".
- [59] "Electroquímica física e interfacial: una aproximación teórica".
- [60] "The role of thiosulfate and sulfite in ..".
- [61] V. Beschkov, E. Razkazova-Velkova, M. Martinov, y S. Stefanov, "Electricity production from marine water by sulfide-driven fuel cell", *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 8, núm. 10, oct. 2018, doi: 10.3390/app8101926.
- [62] B. D. McNicol *et al.*, "11. M. Krausa and W. Vielstich", Kluwer Academic Publishers, 1995.
- [63] A. V. Kosov, O. V. Grishenkova, O. L. Semerikova, V. A. Isaev, y Y. P. Zaikov, "On the theory of cyclic voltammetry for multiple nucleation and growth: Scan rate influence", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 883, feb. 2021, doi: 10.1016/j.jelechem.2021.115056.
- [64] B. Ananthoju, F. J. Sonia, A. Kushwaha, D. Bahadur, N. V. Medhekar, y M. Aslam, "Improved structural and optical properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films via optimized potential in single bath electrodeposition", *Electrochim Acta*, vol. 137, pp. 154–163, ago. 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.05.166.
- [65] J. Bahar, Y. Lghazi, & B. Youbi, & M. Ait Himi, y I. Bimaghra, "Comparative study of nucleation and growth mechanism of cobalt electrodeposited on ITO substrate in nitrate and chloride electrolytes", doi: 10.1007/s10008-021-04961-7/Published.
- [66] Z. Mezine, A. Kadri, L. Hamadou, N. Benbrahim, y A. Chaouchi, "Electrodeposition of copper oxides (Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) from acetate bath", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 817, pp. 36–47, may 2018, doi: 10.1016/j.jelechem.2018.03.055.
- [67] A. C. Rastogi y 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, ago. 2014, doi: 10.1016/j.tsf.2014.06.031.

- [68] A. Gassoumi, M. Musa Saad H.-E, S. Alfaify, T. Ben Nasr, y N. Bouarissa, "The investigation of crystal structure, elastic and optoelectronic properties of CuSbS<sub>2</sub> and CuBiS<sub>2</sub> compounds for photovoltaic applications", *J Alloys Compd*, vol. 725, pp. 181–189, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.07.141.
- [69] J. Baker *et al.*, "Pressure induced structural transitions in CuSbS<sub>2</sub> and CuSbSe<sub>2</sub> thermoelectric compounds", *J Alloys Compd*, vol. 643, pp. 186–194, sep. 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.04.138.
- [70] V. Vinayakumar, S. Shaji, D. Avellaneda, J. A. Aguilar-Martínez, y B. Krishnan, "Copper antimony sulfide thin films for visible to near infrared photodetector applications", *RSC Adv*, vol. 8, núm. 54, pp. 31055–31065, 2018, doi: 10.1039/C8RA05662E.
- [71] S. Kharbish, E. Libowitzky, y A. Beran, "Raman spectra of isolated and interconnected pyramidal XS<sub>3</sub> groups (X = Sb,Bi) in stibnite, bismuthinite, kermesite, stephanite and bournonite", *European Journal of Mineralogy*, vol. 21, núm. 2, pp. 325–333, abr. 2009, doi: 10.1127/0935-1221/2009/0021-1914.
- [72] Q. Wang *et al.*, "Towards fast and low cost Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> anode preparation: A simple vapor transport deposition process by directly using antimony sulfide ore as raw material", *Scr Mater*, vol. 173, pp. 75–79, dic. 2019, doi: 10.1016/j.scriptamat.2019.07.032.
- [73] 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, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.04.193.
- [74] T. Rath, A. J. MacLachlan, M. D. Brown, y S. A. Haque, "Structural, optical and charge generation properties of chalcostibite and tetrahedrite copper antimony sulfide thin films prepared from metal xanthates", *J Mater Chem A Mater*, vol. 3, núm. 47, pp. 24155–24162, 2015, doi: 10.1039/c5ta05777a.
- [75] K. Takei, T. Maeda, y 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", en *Thin Solid Films*, Elsevier B.V., may 2015, pp. 263–268. doi: 10.1016/j.tsf.2014.11.029.
- [76] S. Manolache, A. Duta, L. Isac, M. Nanu, A. Goossens, y J. Schoonman, "The influence of the precursor concentration on CuSbS<sub>2</sub> thin films deposited from aqueous solutions", *Thin Solid Films*, vol. 515, núm. 15 SPEC. ISS., pp. 5957–5960, may 2007, doi: 10.1016/j.tsf.2006.12.046.
- [77] M. Tamilselvan y A. J. Bhattacharyya, "Tetrahedrite (Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>) Ternary Inorganic Hole Conductor for Ambient Processed Stable Perovskite Solar Cells", 2018. [En línea]. Disponible en: <http://pubs.acs.org>
- [78] Y. Aykut y A. Bayrakçeken Yurtcan, "The role of the Pd ratio in increasing the activity of Pt for high efficient hydrogen evolution reaction", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 921, sep. 2022, doi: 10.1016/j.jelechem.2022.116711.
- [79] D. Huang, L. Li, K. Wang, Y. Li, K. Feng, y F. Jiang, "Wittichenite semiconductor of Cu<sub>3</sub>BiS<sub>3</sub> films for efficient hydrogen evolution from solar driven photoelectrochemical water splitting", *Nat Commun*, vol. 12, núm. 1, dic. 2021, doi: 10.1038/s41467-021-24060-5.

- [80] A. R. C. Bredar, A. L. Chown, A. R. Burton, y B. H. Farnum, "Electrochemical Impedance Spectroscopy of Metal Oxide Electrodes for Energy Applications", el 27 de enero de 2020, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acsaem.9b01965.
- [81] A. Kumar, V. Kumar, A. Romeo, C. Wiemer, y G. Mariotto, "Raman Spectroscopy and In Situ XRD Probing of the Thermal Decomposition of Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Thin Films", *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 125, núm. 36, pp. 19858–19865, sep. 2021, doi: 10.1021/acs.jpcc.1c05047.
- [82] S. Li, Y. Zhang, W. Yang, H. Liu, y X. Fang, "2D Perovskite Sr<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> for High-Performance UV Photodetectors", *Advanced Materials*, vol. 32, núm. 7, feb. 2020, doi: 10.1002/adma.201905443.
- [83] M. B. Costa, F. W. de Souza Lucas, y L. H. Mascaro, "Thermal Treatment Effects on Electrodeposited Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Photovoltaic Thin Films", *ChemElectroChem*, vol. 4, núm. 10, pp. 2507–2514, oct. 2017, doi: 10.1002/celc.201700511.
- [84] M. D. Khan *et al.*, "Novel single source precursor for synthesis of Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> nanorods and deposition of thin films by AACVD: Photo-electrochemical study for water reduction catalysis", *Solar Energy*, vol. 169, pp. 526–534, jul. 2018, doi: 10.1016/j.solener.2018.05.026.
- [85] P. K. Nair *et al.*, "Antimony sulfide-selenide thin film solar cells produced from stibnite mineral", *Thin Solid Films*, vol. 645, núm. November 2017, pp. 305–311, 2018, doi: 10.1016/j.tsf.2017.11.004.
- [86] L. Guo, P. S. Shinde, Y. Ma, L. Li, S. Pan, y F. Yan, "Scalable Core-Shell MoS<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Nanorod Array Photocathodes for Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting", *Solar RRL*, vol. 4, núm. 3, mar. 2020, doi: 10.1002/solr.201900442.
- [87] P. Martínez-Ortiz, S. Lugo-Loredo, J. Campos-Álvarez, Y. Peña-Méndez, y J. A. Aguilar-Martínez, "Growth and characterization of Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>4</sub> thin films through thermally diffusing Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> – CuSe by chemical bath deposition (CBD)", *Mater Res Bull*, vol. 102, pp. 418–423, jun. 2018, doi: 10.1016/j.materresbull.2018.02.049.
- [88] A. Penezko, M. Kauk-Kuusik, O. Volobujeva, R. Traksmaa, y M. Grossberg, "Observation of photoluminescence edge emission in CuSbSe<sub>2</sub> absorber material for photovoltaic applications", *Appl Phys Lett*, vol. 115, núm. 9, ago. 2019, doi: 10.1063/1.5114893.