



# UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN  
EN ENERGÍAS RENOVABLES.

MAESTRÍA EN MATERIALES Y SISTEMAS ENERGÉTICOS  
RENOVABLES.

## “DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE $\text{CuSbS}_2$ POR EVAPORACIÓN TÉRMICA PARA APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES”

### TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRA EN MATERIALES Y SISTEMAS ENERGÉTICOS  
RENOVABLES

PRESENTA:

**ING. RUBI GISEL SOTELO MARQUINA**

DIRECTORES DE TESIS:

Dr. JOEL PANTOJA ENRIQUEZ, IIIER-UNICACH

Dr. XAVIER MATHEW, IER-UNAM

COMITÉ TUTOR

Dr. JOEL PANTOJA ENRIQUEZ, IIIER-UNICACH

Dr. XAVIER MATHEW, IER-UNAM

Dr. OMAR SARRACINO MARTÍNEZ, UPCH

Dr. CARLOS ALONSO MEZA AVENDAÑO, IIIER-UNICACH

TUXTLA GUTIÉRREZ CHIAPAS. MAYO 2019



UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS  
DIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

Tuxtla Gutiérrez, Chiapas  
17 de mayo de 2019  
Oficio No. DIP/0322/2019

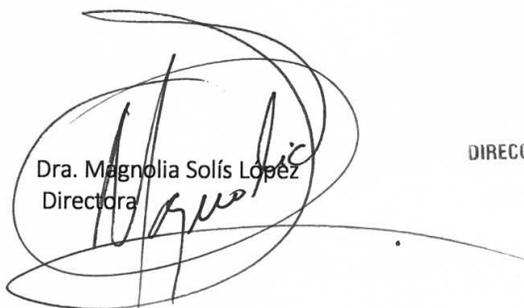
C. Rubí Gisel Sotelo Marquina  
Candidato al Grado de Maestra en Materiales  
y Sistemas Energéticos Renovables UNICACH  
P r e s e n t e

En virtud de que se me ha hecho llegar por escrito la **opinión favorable** de la Comisión Revisora que analizó su trabajo terminal denominado **"Desarrollo y Caracterización de películas delgadas de  $CUSbS_2$  por evaporación térmica para aplicación en celdas solares"**, y que dicho trabajo cumple con los criterios metodológicos y de contenido, esta Dirección a mi cargo le **autoriza la impresión del documento** mencionado, para la defensa oral del mismo, en el examen que Usted sustentará para obtener el **Grado de Maestra en Materiales y Sistemas Energéticos Renovables**.

Se le pide observar las características normativas que debe tener el documento impreso y entregar en esta Dirección un tanto empastado del mismo.

Atentamente

"Por la Cultura de mi Raza"

  
Dra. Magnolia Solís López  
Directora



C.c.p. Expediente  
\*MSL/frags

## ***Dedicatoria***

*A mi Mamá, mi compañera invaluable y admiradora más grande, te amo y agradezco infinitamente tu amor y compañía, te amo para siempre mi persona favorita.*

*A mi familia, las manos tangibles e intangibles.*

*A Dios, vida para mi alma.*

## ***Agradecimientos***

*Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables (IIER-UNICACH) por permitirme por permitirme realizar mis estudios de maestría.*

*Al Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM) por permitirme trabajar en sus instalaciones y equipos.*

*Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por apoyarme con la beca de manutención a lo largo de mis estudios de posgrado (CVU: 814951).*

*De manera especial agradezco a los proyectos: PAPIIT 104518, PAPIIT 102718, Ce-MIE-sol PY207450/28 “Nanotecnología aplicada en el desarrollo de películas delgadas y prototipo de celdas solares” y FRONT-2024 “Mejoramiento de la estabilidad de Celdas Solares de Perovskita híbrida mediante la modificación química de la capa activa y el uso de semiconductores inorgánicos en las capas transportadoras de carga”.*

*Al Dr. Joel Pantoja Enríquez, por el asesoramiento, la revisión de la tesis y los consejos brindados para la realización del trabajo.*

*Al Dr. Xavier Mathew por el tema de tesis, el apoyo en la revisión y asesoramiento durante su realización, así como permitirme realizar los experimentos necesarios en el laboratorio.*

*Agradezco de manera especial a la Dra. Nini Rose Mathews por el apoyo diario y los conocimientos compartidos, así como el asesoramiento en la realización de la tesis.*

*Al Dr. Tenoch González Sánchez por el apoyo, los conocimientos compartidos, así como el asesoramiento en la realización de la tesis.*

*Al Dr. Omar Sarracino Martínez por el apoyo en la revisión de tesis.*

*Al Dr. Carlos Alonso Meza Avendaño por el apoyo en la revisión de tesis.*

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

*Al M. en C. José Campos Álvarez por el apoyo técnico en el servicio de las mediciones y asesoramiento en el uso de equipos.*

*Al M. en C. Gildardo Casarrubias Segura, por el apoyo técnico en el servicio de las mediciones y asesoramiento en el uso de algunos equipos.*

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

*Al Dr. Tenoch González Sánchez por todo el cariño, la paciencia, la compañía, la confianza, la admiración y la valiosa y enorme amistad.*

*A la Mtra. Roció Guadalupe Avilés García, por su amistad incondicional, su compañía, su apoyo y su cariño te quiero hermana.*

*Al Mtro. Edgar Alexander Rueda Pérez, por su valiosa amistad y cariño.*

# Contenido

Introducción .....	1
Capítulo I.....	4
Antecedentes .....	4
1.1 Celdas Solares .....	4
1.2 CuSbS <sub>2</sub> .....	6
1.2.1 Características estructurales .....	6
1.2.2 Características ópticas .....	8
1.3 ¿Por qué usar el CuSbS <sub>2</sub> como capa absorbadora?.....	8
1.3.1 Fases secundarias.....	9
1.4 Técnicas de depósito del CuSbS <sub>2</sub> .....	9
1.4.1 Baño Químico.....	9
1.4.2 Electrodepósito.....	11
1.4.3 Spray Pirolisis .....	11
1.4.3 Spin Coating.....	13
1.4.4 Evaporación Térmica .....	13
Conclusiones.....	18
Problemática .....	19
Objetivos.....	20
Objetivo General .....	20
Objetivos Específicos.....	20
Justificación.....	21
Capítulo II.....	22
Principios teóricos .....	22
2.1 ¿Qué es el átomo? .....	22
2.2 Clasificación de los materiales.....	22
2.3 Clasificación de solidos.....	23
2.4 Geometría de los cristales .....	23
2.5 Sistemas cristalinos.....	25
2.6 Estructura cristalina .....	27
2.7 Materiales semiconductores.....	28
2.8 Semiconductor intrínseco y extrínseco .....	30
2.9 Semiconductor intrínseco.....	30

2.10 Semiconductores extrínsecos .....	31
2.11 Semiconductor degenerado .....	33
2.12 Teoría de bandas .....	34
2.13 Distribución de Fermi y densidad de estados.....	35
2.14 Efecto fotoeléctrico .....	37
2.15 Función de trabajo .....	38
2.16 Afinidad electrónica.....	38
2.17 Brecha de energía .....	39
2.18 Energía de Fermi .....	42
2.19 Masa efectiva.....	44
2.20 Densidad de estados.....	46
2.21 Concentración de portadores .....	47
2.23 Dispositivos fotovoltaicos .....	48
2.24 Unión p-n.....	49
Conclusiones.....	51
Capítulo III.....	52
Experimentación .....	52
3.1 Evaporación térmica .....	52
3.1.1 Evaporación térmica del $Sb_2S_3$ .....	53
3.1.2 Evaporación térmica del $CuS$ .....	53
3.2 Técnicas de caracterización .....	53
3.2.1 Perfilómetro .....	54
3.2.2 Difracción de Rayos-X (DRX) .....	54
3.2.6 Espectroscopia de dispersión de energía de Rayos-X (EDS/EDX).....	57
3.2.8 Fotorespuesta .....	58
3.2.9 Efecto Hall.....	59
Conclusiones.....	61
Capítulo IV.....	62
Resultados .....	62
4.1 Efecto de temperatura del tratamiento térmico en películas delgadas de $CuSbS_2$	62
4.1.1 Caracterización Estructural.....	63
4.1.1.1 Análisis de Rayos-X .....	63
4.1.1.2 Análisis Raman .....	64
4.1.2 Caracterización Morfológica .....	66

4.1.2.1 Análisis de AFM.....	66
4.1.3 Caracterización óptica .....	68
4.1.3.1 Análisis de espectroscopia UV-Visible.....	68
4.1.4 Caracterización eléctrica .....	69
4.1.4.1 Fotorespuesta .....	69
4.2 Efecto de la relación Cu/Sb de las películas delgadas de CuSbS <sub>2</sub> en sus propiedades estructurales, eléctricas, ópticas y morfológicas.....	70
4.2.1 Caracterización Estructural.....	70
4.2.1.1 Análisis de Rayos-X .....	70
4.2.1.2 Análisis Raman .....	75
4.2.2 Caracterización Morfológica .....	77
4.2.2.1 Análisis de AFM.....	77
4.2.3 Composición .....	78
4.2.4 Caracterización Óptica .....	79
4.2.4.1 Análisis de espectroscopia UV-Visible.....	79
4.2.5 Caracterización eléctrica .....	81
4.2.5.1 Energía de activación .....	81
4.2.5.2 Fotorespuesta .....	82
4.2.5.3 Efecto Hall.....	84
4.2.5.4 Función de trabajo.....	85
Conclusiones.....	87
Trabajos a futuro .....	89
Bibliografía.....	90

## Índice de Figuras

Figura 1. Evolución del consumo de energía hasta 2020. ....	2
Figura 2. Formas de obtención de energía renovables vs energías convencionales. ....	3
Figura 3. Eficiencia de celdas solares con diferentes materiales de producción. ....	5
Figura 4. Mineral Chalcostibita. ....	6
Figura 5. Estructura ortorrómbica del $\text{CuSbS}_2$ . ....	7
Figura 6. Difractograma de los planos característicos de la fase $\text{CuSbS}_2$ . ....	7
Figura 7. Clasificación de materiales con brecha directa e indirecta. ....	8
Figura 8. Comparación de las brechas de energía por electrodeposición (a) y por spray pirolisis (b). ....	12
Figura 9. Comparación de las imágenes de AFM con películas crecidas por diferentes técnicas de depósito. ....	16
Figura 10. Clasificación de los materiales; conductores, aislantes y semiconductores. ....	23
Figura 11. Clasificación de los sólidos; enlace y estructura. ....	23
Figura 12. Red cristalina. ....	24
Figura 13. Celda Unitaria. ....	25
Figura 14. Sistemas cristalinos. ....	26
Figura 15. Las catorce redes de Bravais. ....	27
Figura 16. Ejemplo de estructura cristalina cubica centrada en las caras y centrada en el cuerpo. ....	28
Figura 17. Representación de electrones libres en un semiconductor. ....	29
Figura 18. Representación de las bandas de conducción y de valencia en semiconductor, aislante y metal. ....	30
Figura 19. Viaje de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. ....	30
Figura 20. Ejemplos de semiconductores intrínsecos y extrínsecos. ....	32
Figura 21. Nivel de Fermi en un semiconductor altamente dopado. ....	33
Figura 22. Bandas de Energía de acuerdo con la clasificación del material. ....	34
Figura 23. Representación de la formación de las bandas de conducción y valencia. ....	35
Figura 24. Función de Fermi, densidad de estados y energía de bandas. ....	36
Figura 25. Representación del efecto fotoeléctrico. ....	37
Figura 26. Afinidad electrónica. ....	38
Figura 27. Representación de la conformación de la brecha de energía tomando en cuenta los máximos y los mínimos de banda de valencia y banda de conducción. ....	39
Figura 28. Brecha directa y brecha indirecta. ....	40
Figura 29. Diagrama de bandas de materiales con brechas directas e indirectas. ....	41
Figura 30. Ejemplo de la Estructura de banda de Silicio. ....	46
Figura 31. Proceso por el cual se lleva a cabo el efecto fotovoltaico. ....	48
Figura 32. Funcionamiento de un dispositivo fotovoltaico. ....	49
Figura 33. La unión p-n. ....	50
Figura 34. Equipo de difracción de Rayos X Rigaku modelo DMAX 2000. ....	55
Figura 35. Equipo de Microscopia electrónica de barrido. ....	56
Figura 36. Representación gráfica del efecto Hall. ....	60
Figura 37. Esquema del tratamiento para la fabricación de las películas de $\text{CuSbS}_2$ . ....	63
Figura 38. Difractogramas de las películas de $\text{CuSbS}_2$ con diferentes temperaturas de tratamiento térmico. ....	64

Figura 39. Espectros Raman de las películas de $\text{CuSbS}_2$ con diferente temperatura de tratamiento térmico.....	65
Figura 40. Imágenes de AFM en 2D y 3D de las películas con diferente temperatura de tratamiento térmico: a) 250 °C, b) 300 °C, c) 350 °C y d) 400 °C.....	66
Figura 41. Brechas de energía de las películas con diferente temperatura de tratamiento térmico: a) 250 °C, b) 300 °C, c) 350 °C y d) 400 °C.....	68
Figura 42. Fotorrespuesta de las películas con diferente temperatura de tratamiento térmico: a) 250 °C, b) 300 °C, c) 350 °C y d) 400 °C. ....	69
Figura 43. Esquema del tratamiento para la fabricación de las películas de $\text{CuSbS}_2$ .....	70
Figura 44. Difractogramas de las películas de $\text{CuSbS}_2$ con diferente relación Cu/Sb: a) 0.27, b) 0.60, c) 0.93, d) 1.24. ....	73
Figura 45. Grado de orientación preferencial (coeficiente de textura) de las películas de $\text{CuSbS}_2$ con diferente relación Cu/Sb: a) 0.27, b) 0.60, c) 0.93, d) 1.24.....	74
Figura 46 Densidad de dislocación de las películas de $\text{CuSbS}_2$ con diferente relación Cu/Sb: a) 0.27, b) 0.60, c) 0.93, d) 1.24. ....	75
Figura 47. Espectros Raman de las películas de $\text{CuSbS}_2$ con diferente relación Cu/Sb: a) 0.27, b) 0.60, c) 0.93, d) 1.24. ....	76
Figura 48. Tamaño de grano, rugosidad vs razón Cu/Sb de las películas de $\text{CuSbS}_2$ con diferente relación Cu/Sb. ....	77
Figura 49. 2D y 3D de las películas de $\text{CuSbS}_2$ con relación Cu/Sb: a) 0.27, b) 0.60, c) 0.93, d) 1.24.....	78
Figura 50. Espectros de transmitancia y reflectancia de las películas de $\text{CuSbS}_2$ .....	79
Figura 51. Brechas de energía de las películas con diferente relación Cu/Sb: a) 0.27, b) 0.60, c) 0.93y d) 1.24.....	80
Figura 52. Representación de las energías de activación de la película de $\text{CuSbS}_2$ con diferente relación Cu/Sb. a) 0.27, b)0.60 y c)1.24. ....	81
Figura 53. Curvas de Fotorrespuesta de las películas de $\text{CuSbS}_2$ con diferente relación Cu/Sb: a) 0.27, b) 0.60, c) 0.93 y d) 1.24. ....	83
Figura 54. Variación de la fotosensibilidad y conductividad en luz de las películas de $\text{CuSbS}_2$ con diferente relación Cu/Sb: a) 0.27, b) 0.60, c) 0.93, d) 1.24. ....	84
Figura 55. Concentración de portadores y movilidad obtenida por efecto Hall para las películas de $\text{CuSbS}_2$ con diferente razón Cu/Sb.....	84
Figura 56. Diagrama de bandas del $\text{CuSbS}_2$ y alineamiento con el CdS con valores teóricos para una celda solar de película delgada. ....	86

## NOMENCLATURA

$\text{CuSbS}_2$	Chalcostibita
$\text{Sb}_2\text{S}_3$	Estibinita
$\text{CuS}$	Covalita
$\epsilon_0$	Permitividad en el espacio libre
$\epsilon_r$	Permitividad relativa
$W$	Función de trabajo
$V_c$	Potencial de contacto
$V_b$	Potencial de retraso
$w$	Frecuencia angular
$\bar{W}$	Función de trabajo promedio
GD	Gradiente de potencial
$\varphi$	Ángulo de fase
$\nu$	Frecuencia determinada de luz
$h$	Constante de Planck
$R$	Resistencia eléctrica
$\phi$	Potencial electrostático
$W_s$	Trabajo en la capa doble
$i_e$	Corriente electrónica
$K$	Constante de Boltzmann
$A$	Constante de proporcionalidad
$T$	Temperatura absoluta
$E$	Campo eléctrico
$E_F$	Nivel de Fermi
$E_g$	Nivel de energía prohibida

$E_{vac}$	Nivel de vacío
$E_g$	Banda prohibida
$V_o$	Vacancias de oxígeno
$\Omega$	Ohm
$^{\circ}K$	Grado Kelvin
$eV$	Electrón-Volt
$\mu$	Potencial químico
$X$	Potencial electrostático
$\bar{\mu}$	Potencial electroquímico
$\sigma$	Conductividad
$\rho$	Resistividad específica
$e$	Carga del electrón

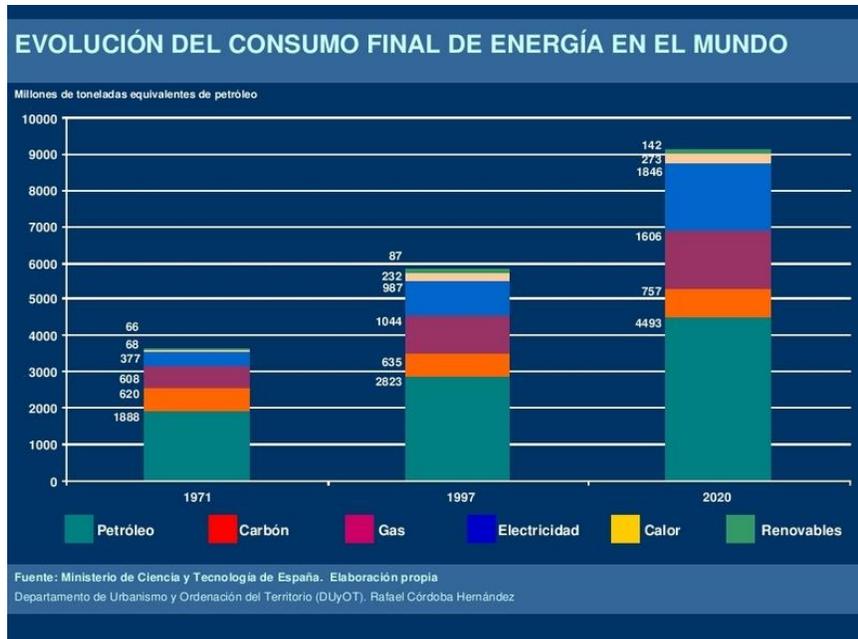
---

## Introducción

---

Para entender que son las energías renovables primero debemos tomar en cuenta la definición de un sistema energético renovable, que es aquel implementado para aprovechar las energías renovables y sustituir a los sistemas energéticos convencionales. Describimos a la energía como la capacidad potencial que tienen los cuerpos para producir trabajo o calor, y se manifiesta mediante un cambio. Desde siempre, el hombre ha utilizado las fuentes de energía a su alcance para hacer un trabajo o para obtener calor utilizando recursos disponibles según el lugar y el momento [1-2]. Primero su propia fuerza física o la de los animales domésticos luego la energía del viento y del agua, para más tarde llegar la explotación de los combustibles fósiles carbón, gas natural y petróleo y de la energía nuclear. En el futuro es probable que puedan aparecer nuevas fuentes, pero, la disponibilidad de energía ha sido siempre esencial para la humanidad. Tan esencial como pueda serlo, por ejemplo, el agua potable. De entre las distintas fuentes de energía, las renovables son aquellas que se producen de forma continua y son inagotables a escala humana, aunque habría que decir que, para fuentes como la biomasa, esto es así siempre que se respeten los ciclos naturales [2]. Ahora cuando se sabe del agotamiento de los recursos fósiles y del daño que causa al ambiente, las energías surgen con éxito con alternativas válidas y no válidas [1].

Se dice que una utilización intensiva de energías renovables es ya una realidad en muchos casos haciendo notar su gran rentabilidad, sus principales características y puntos a favor son la diversidad de recursos disponibles, siendo difícil decir que en un lugar habitado no encuentran una fuente de energía, el equipamiento de este tipo de sistemas es reducido en comparación con centrales convencionales, esta característica permite aprovechar la distribución de sistemas relativamente pequeños favoreciendo la economía a escala de costes y menor tiempo de ejecución, se dice que solo 25% de la población disfruta del 75% de la energía producida [1].



*Figura 1. Evolución del consumo de energía hasta 2020.*

Ahora bien, la definición y explicación de energías renovables, partiendo del sol que es el principal motor de la energía. El sol está en el origen de todas las energías renovables porque su calor provoca en la Tierra las diferencias de presión que dan origen a los vientos, fuente de la energía eólica. El sol ordena el ciclo del agua, causa la evaporación que predispone la formación de nubes y, por tanto, las lluvias. También del sol procede la energía hidráulica. Las plantas se sirven del sol para realizar la fotosíntesis, vivir y crecer. Toda esa materia vegetal es la biomasa. Por último, el sol se aprovecha directamente en las energías solares, tanto la térmica como la fotovoltaica. El hidrógeno no es una fuente de energía, como tampoco lo es la electricidad, pero es sin duda el combustible limpio del futuro y algún día se producirá fundamentalmente a partir de renovables.



*Figura 2. Formas de obtención de energía renovables vs energías convencionales.*

La generación, el transporte y el consumo de las energías convencionales tienen, como toda actividad antrópica, un impacto sobre el medio, y puede argumentarse que están en el origen de algunos de los mayores problemas ambientales que sufre el planeta como el cambio climático y la lluvia ácida. Sin llegar a decir que esos efectos no existen en las renovables, sí es cierto, en cambio, que son infinitamente menores y siempre reversibles. El consumo de energía, incluyendo el transporte, es en la actualidad la principal fuente de emisiones de gases de efecto invernadero y de contaminantes acidificantes [2]. Las energías renovables proceden de la radiación solar, viento, agua, interior de la tierra, y residuos sólidos de materia orgánica. Hoy por hoy, constituyen un complemento a las energías convencionales fósiles (carbón, petróleo, gas natural) cuyo consumo actual, cada vez más elevado, está provocando el agotamiento de los recursos y graves problemas ambientales.

---

# Capítulo I

## Antecedentes

---

En el presente capítulo se muestran los estudios previos sobre la fabricación de películas delgadas de  $\text{CuSbS}_2$  y lo que hace falta por investigar. Es decir, antecedentes que permitieron tener una idea de hacia dónde dirigir este trabajo para lograr un estudio integral de la fabricación de películas delgadas de  $\text{CuSbS}_2$ . Además, se presentan los objetivos generales y específicos que incluyen el depósito de películas delgadas de  $\text{CuSbS}_2$ , caracterización de las propiedades optoelectrónicas y el análisis de los resultados. Se menciona también la importancia de investigar sobre un nuevo material que brinde la posibilidad de tener un futuro sostenible en el que seamos capaces de producir de una manera económica y accesible. Considerando que su implementación, además de dar un beneficio energético, brindará también un beneficio social y reducirá el efecto de contaminación en el planeta, contribuirá a la ciencia y fomentará el desarrollo académico impulsando a sumarse a más personas a la investigación.

### 1.1 Celdas Solares

Actualmente, el desarrollo de la tecnología fotovoltaica ha permitido clasificar a las celdas solares en tres grupos: Primera generación: integradas por celdas solares de silicio monocristalino y policristalino. También suele acomodarse en esta categoría las celdas cristalinas de arseniuro de galio; Segunda generación: están aquellas formadas por películas delgadas tales como: telurio de cadmio, cobre-indio-galio-selenio y las de silicio amorfo y cuyos espesores no superan las 3 micras de espesor. Tercera generación: son aquellas que se han desarrollado con materiales orgánicos, polímeros y con tintes sensibles la luz solar [3].

Por su parte las celdas solares de segunda generación tienen la ventaja de utilizar cantidades de material mucho menor a una celda solar de silicio de primera generación, además su proceso de fabricación es más sencillo y existen una gran variedad de técnicas y materiales para su producción [4]. Las investigaciones de celda solar de película delgada han experimentado importantes progresos de investigación, con materiales como indio, seleniuro

de cobre, de galio (CIGS) logrando un 20.8%, el telurio de cadmio (CdTe) alcanzo 19.6%, y el nuevo organometálico emergente Trihaluro o perovskita ha alcanzado hasta 15.4% (Fig.3). Sin embargo, tienen algunas desventajas como que sus elementos son tóxicos como en Cadmio (Cd) en CdTe y Plomo (Pb) en el caso de perovskita o la escasez de materias primas como el Indio(In) CIGS y Teluro (Te) en CdTe, lo que limita su aplicación a gran escala [4]. En consecuencia, se pretenden buscar materiales de baja toxicidad abundantes y de costos menores, actualmente se explotan tecnologías de película delgada de materiales como  $Cu_2O$ ,  $3Cu_2S$ ,  $4Fe_2S$ ,  $7ZnSnP_2$ ,  $8Cu_2ZnSnS_4$  [5].

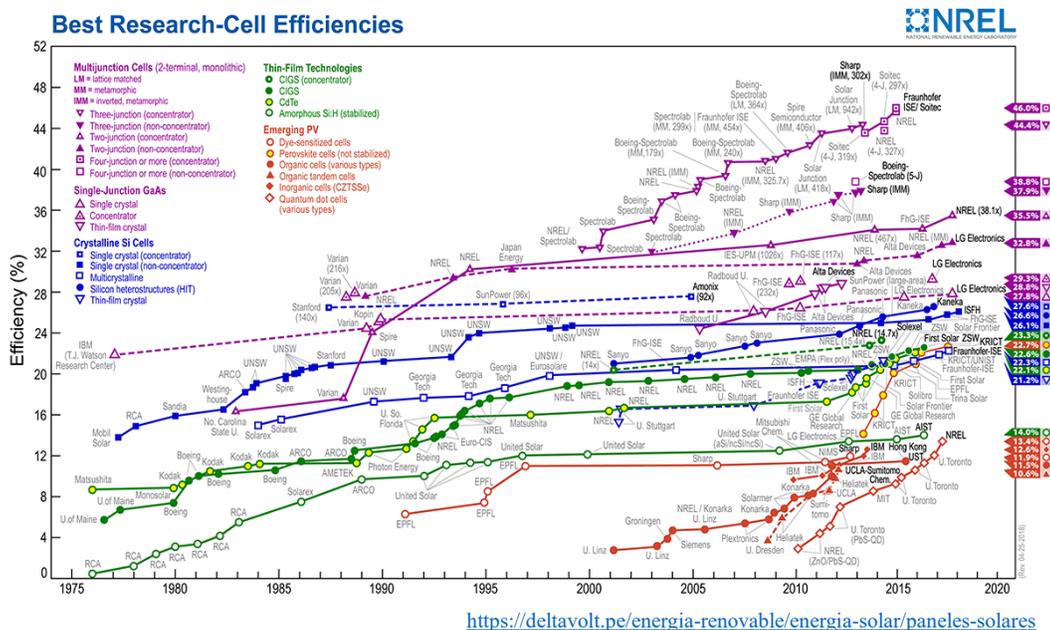


Figura 3. Eficiencia de celdas solares con diferentes materiales de producción.

En la familia de sulfuros explorados para aplicación en celdas solares se tiene a la Chalcostibita ( $CuSbS_2$ ), es un ternario relativamente menos explorado de la familia en la tabla periódica V-VI 2, que se propone para ser utilizado como capa absorbidora, las previas investigaciones indican que  $CuSbS_2$  tiene una banda prohibida directa de 1.38 a 1.5 eV y un coeficiente de absorción de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  además, de poder obtener una fase estable con un bajo punto de fusión que indica viabilidad en el crecimiento de grano a baja temperatura es decir su cristalización se da a partir de los  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta los  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  dependiendo de los espesores manejados [5-6]. Todos los componentes elementales de la  $CuSbS_2$  son de baja toxicidad y

abundancia relativa y los precios de mayor accesibilidad comparados con otros elementos [6]. Todas estas características empujan a la exploración de  $\text{CuSbS}_2$  para aplicación fotovoltaica. Atraídos por su aplicación prometedora, una serie de diferentes técnicas, tales como pirolisis, pulverización, evaporación térmica [7], baño químico seguido de un tratamiento de recocido [8] y electrodeposición [9] han sido reportados recientemente para el depósito  $\text{CuSbS}_2$  en películas. Sin embargo, la mayoría de estos informes proporcionan caracterización limitada del estudio de películas delgadas, por esta razón no son aplicadas comúnmente celdas solares.

## 1.2 $\text{CuSbS}_2$



La Chalcostibita ( $\text{CuSbS}_2$ ), es un compuesto formado por la unión de sulfuro de antimonio y cobre, que se propone para ser utilizado como capa absorbadora en celdas solares de película delgada las previas investigaciones indican que  $\text{CuSbS}_2$  tiene una banda prohibida directa de 1.38 eV a 1.5 eV y un coeficiente de absorción de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Todos los componentes elementales de la  $\text{CuSbS}_2$  son de baja toxicidad y abundancia relativa y los precios de mayor accesibilidad comparados con otros [6]. Todas estas características empujan a la exploración de  $\text{CuSbS}_2$  para aplicación fotovoltaica.

*Figura 4. Mineral Chalcostibita.*

### 1.2.1 Características estructurales

De forma característica el  $\text{CuSbS}_2$  presenta una estructura ortorrómbica (Fig. 5) y es conocido como Chalcostibita, en él se encuentra la unión de tres elementos cuyos nombres son; Cobre (Cu), el cobre se encuentra en el grupo 11 y periodo 4, con masa atómica de 63,536 u.

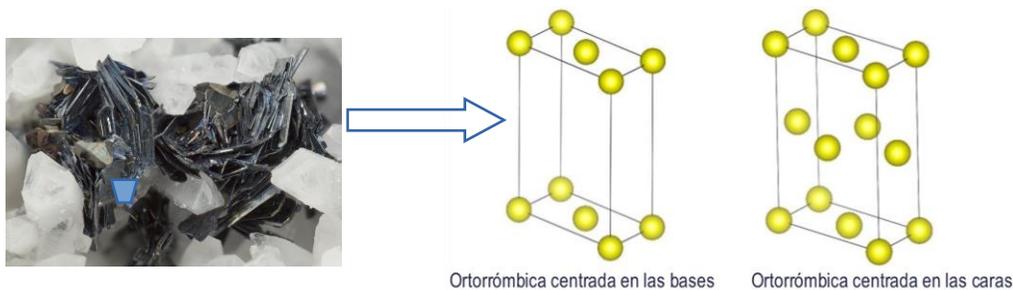


Figura 5. Estructura ortorrónica del  $\text{CuSbS}_2$ .

La configuración electrónica del cobre es  $[\text{Ar}]3d104s1$ , el Antimonio (Sb), es un elemento químico de aspecto gris plateado y pertenece al grupo de los metaloides. El número atómico del antimonio es 51, tiene una masa atómica de 121,760 u y una configuración electrónica  $[\text{Kr}]4d105s25p3$ , y por último el Azufre (S), el azufre se encuentra en el grupo 16 y periodo 3, el azufre tiene una masa atómica de 32,065 u, la configuración electrónica del azufre es  $[\text{Ne}] 3s2 3p4$  [10]. La unión de estos elementos hace el ternario  $\text{CuSbS}_2$ , de manera general se dice que el tamaño de cristal de este es alrededor de los 25 nm, sus parámetros de red tienen valores de  $a = 0.602 \text{ nm}$ ,  $b = 1.449 \text{ nm}$ ,  $c = 0.379 \text{ nm}$  sabiendo que en esta estructura (ortorrónica)  $a \neq b \neq c$  y  $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$ . En él se encuentran presentes materiales como Cu, S y Sb con numero atómico de su fórmula química  $\text{CuSbS}_2$ , dentro de sus propiedades estructurales (parámetros de red)  $a \neq b \neq c$ , por lo tanto su valor de parámetros de red reportados son de  $a = 0.602 \text{ nm}$ ,  $b = 1.449 \text{ nm}$ ,  $c = 0.379 \text{ nm}$  con un volumen de celda de 33.060 nm, se presenta en color gris metálico, con transparencia opaca, es un material anisotrópico en forma amorfa, su morfología presenta cristales de forma de hoja aplanada, alargados y estriados [11].

En la Fig.6 podemos ver un patrón de difracción de rayos X de la Chalcostibita.

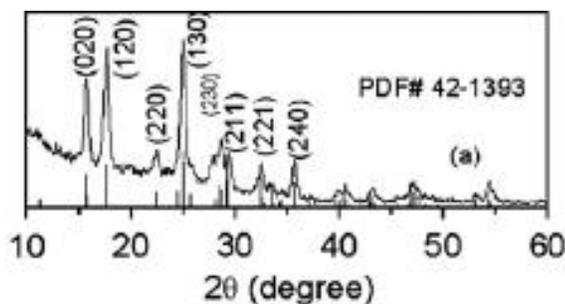


Figura 6. Difractograma de los planos característicos de la fase  $\text{CuSbS}_2$ .

## 1.2.2 Características ópticas

La Chalcocitrita, cuenta con un coeficiente de absorción de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ , lo que nos indica que, entre mayor coeficiente de absorción, más facilidad para absorber fotones. Su brecha de energía es de alrededor de 1.5 eV, y es brecha directa [6].

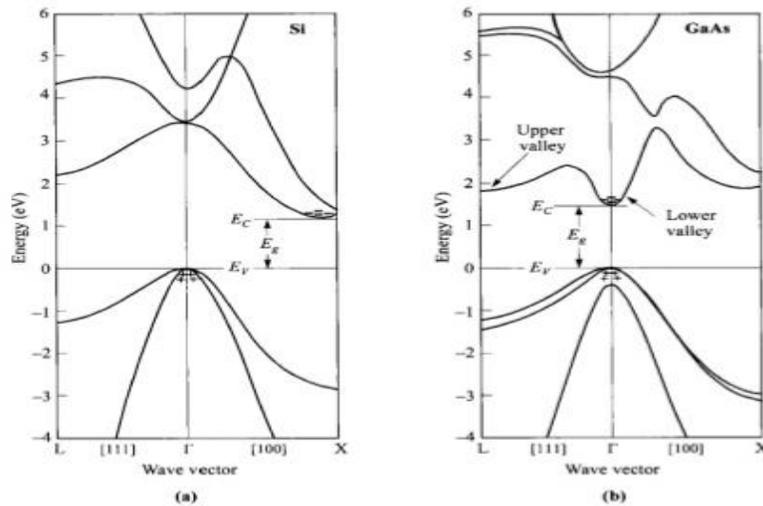


Figura 7. Clasificación de materiales con brecha directa e indirecta.

## 1.3 ¿Por qué usar el $\text{CuSbS}_2$ como capa absorbidora?

Un material absorbedor conforma una capa de la celda solar, en este caso la Chalcocitrita es un material propuesto como capa absorbidora, debido a que presenta una conductividad tipo “p”, en el los portadores mayoritarios son huecos (en su opuesto los mayoritarios en el tipo “n” son electrones y esto facilitara su transporte debido a la movilidad), en cuanto al coeficiente de absorción se encuentra con un valor de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  esto refleja que en cuanto mayor coeficiente de absorción mayor será la facilidad de absorber fotones a comparación de otro materiales con coeficiente de  $10^3 \text{ cm}^{-1}$  que tendrán más dificultad para absorber así mismo en cuanto a los valores de brecha de energía que es la energía necesaria que necesita un electrón para pasar de banda de valencia a banda de conducción, un buen material absorbedor cuenta con valores menores a los 1.5 o 1.6 eV y en este caso el  $\text{CuSbS}_2$  cuenta con una brecha de energía de 1.5 eV aproximadamente de igual forma su brecha es directa lo que indica que el electrón pasa directamente de banda de valencia a banda de conducción (puede verse en un diagrama de bandas).

### 1.3.1 Fases secundarias

Las fases secundarias hacen referencia a aquellas fases formadas por los mismos elementos, pero en proporciones diferentes, por ejemplo, en el caso del compuesto  $\text{CuSbS}_2$  la estequiometría adecuada para su formación es de Cu:25 %, Sb:25 %, S:50 % sin embargo, cuando esta estequiometría varía aumentando o disminuyendo alguno de sus elementos puede darse a la formación de fases secundarias.

Para este caso existen ciertas fases presentes que serán dependientes de la cantidad de cobre que se incorporara y de la variación de temperatura de tratamiento térmico.

A continuación, se ponen las fases que más están presentes en este trabajo y cuáles son sus propiedades y sus cantidades estequiométricas.

**Famantinita:**  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ , una fase formada por Cu, S, y Sb a diferencia de la Chalcostibita las porciones que se necesitan para formar la fase son distintas, tiene una estructura tetragonal y sus valores correspondientes al parámetro de red son: a: 0.5385 nm y c: 1.0748 nm. La composición para obtener esta fase es Sb: 27.63%, S: 29.11% y Cu: 43.26 % [11].

**Tetraedrita:** es una fase formada por los compuestos Sb, S, Cu, su sistema cristalino es cúbico y su fórmula química es  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ , su parámetro de red es a:1.030 nm recordando que en un sistema cúbico  $a=b=c$  [11].

## 1.4 Técnicas de depósito del $\text{CuSbS}_2$

### 1.4.1 Baño Químico

Rodríguez-Lazcano, Y.; Nair, M.; Nair, P. J. Y. Rodríguez-Lazcano, M.T.S. Nair\*, P.K. Nair Cryst. Growth 2001, 223, 399, depositaron  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y CuS con un espesor de 500 y 100 nm, con temperaturas de 350 a 400 °C a 50 mTorr con atmósfera de nitrógeno y una temperatura de sustrato de 100 °C, obteniendo una brecha de energía de 1.52 eV en el encuentran una temperatura crítica de 400 °C y teniendo como resultado un tamaño de cristal aproximado de 20 nm, una conductividad tipo “p” y un valor de  $\sigma$ :  $0.03 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  las caracterizaciones se basaron en técnicas básicas como lo fue; Rayos X-, UV-Vis y Fotorrespuesta [8].

Por su parte Macías y Shadai Lugo, mencionan un depósito por baño químico de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y Cu por evaporación térmica en este trabajo empiezan a ver cristalizado su material a partir de los  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , a pesar de ello el estudio se hace de los  $350\text{ }^\circ\text{C}$  a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  con espesor en conjunto de  $354\text{ nm}$ , donde mencionan una temperatura crítica en  $380^\circ$ , reportando una brecha de energía que varía de 1.94 a 1.56, con condiciones de tratamiento térmico a 3 mTorr durante 1 hora y una conductividad tipo p y con una estructura ortorrómbica en esta investigación proponen al  $\text{CuSbS}_2$  como material absorbedor en este trabajo la caracterización depende principalmente de análisis de Rayos X, AFM, UV-Vis, XPS, y SEM [12].

En un tercer trabajo los investigadores C. Garza y S. Shaji realizan su depósito por baño químico realizan el primer depósito con  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y el segundo por evaporación es decir el Cu, con  $300\text{ nm}$  de espesor del binario y con 20, 30, 40 y  $50\text{ nm}$  de Cu a temperaturas de  $300$  a  $380\text{ }^\circ\text{C}$  durante una y dos horas, calentadas a vacío a  $10^{-3}\text{ Torr}$ , obtienen el mejor valor de brecha de energía de 1.56 para este caso con conductividad tipo “p”, la caracterización estuvo encaminada a SEM, Rayos X, UV-Vis, Fotorespuesta y efecto Hall[13], sin embargo en esta técnica hace falta experimentar usando los dos materiales en sulfuro y también proponiendo una caracterización más enriquecida que permita conocer a fondo el material.

En el presente trabajo se realiza preparación de películas de ( $\text{CuSbS}_2$ ) las cuales son sometidas a un tratamiento y posterior a eso a un (RTP) tratamiento térmico rápido, con precursores como  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ -Cu en diferentes condiciones. Las películas delgadas  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  ( $200\text{ nm}$ ) se depositaron por baño químico, esta deposición fue a partir de una solución que contiene  $\text{SbCl}$  por su parte las capas de cobre se evaporaron térmicamente sobre las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Posterior a ello realizaron un estudio sistemático variando el espesor de capa de Cu, así como las condiciones de calentamiento. El espesor del Cu se varió de  $<10\text{ nm}$  a  $100\text{ nm}$  y las condiciones de tratamiento fueron a  $380\text{ }^\circ\text{C}$  y, con RTP a  $500/600\text{ }^\circ\text{C}$ . Para el espesor dado  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  que fue de  $200\text{ nm}$ , se utilizó como espesor efectivo  $50\text{ nm}$  de Cu para la correcta formación de  $\text{CuSbS}_2$ .

Estas películas se destinan a formar parte de estructuras fotovoltaicas con configuración de superstratos: Vidrio / ITO / CdS /  $\text{CuSbS}_2$ . Obteniendo una eficiencia de  $\eta = 0,6\%$  con valor de  $V_{oc}$  y FF de  $V_{oc}=665\text{ mV}$ ,  $J_{sc}=1.35\text{ mA/cm}^2$ ,  $FF=0.62$  and respectivamente.

La caracterización estuvo basada en DRX, composición elemental, XPS, Raman, La morfología de las muestras se estudió microscopía electrónica de barrido (SEM). En cuanto a las propiedades ópticas de las muestras se evaluaron a partir de los datos de absorción tomada en un espectrofotómetro. Para las pruebas eléctricas se utilizando un pico amperímetro (Keithley 6487) [14].

*Tabla 1. Valores de brecha de energía y temperatura crítica de referencias de baño químico.*

<b>Referencia</b>	<b>Temperatura crítica</b>	<b>Brecha de energía</b>
[8]	400 °C	1.52 eV
[12]	380 °C	1.56 eV
[13]	380 °C	1.56 eV

#### **1.4.2 Electrodeposición**

Por electrodeposición el ternario se obtuvo como era de esperarse con estructura ortorrómbica, tipo p, crecidas en un electrolito con los precursores a 80 °C en periodos de 30 a 75 min, en condiciones potencioestáticas, con tamaño de cristal de 25 a 27 nm y una brecha de energía de 1.66 a 1.73 eV con 600 nm de espesor, en este caso se depositó cobre metálico y Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> se presenta una caracterización básica ya que el objetivo era llevarlo a una celda por ello se muestra un análisis de voltamperometría cíclica brecha de energía y Rayos X y SEM, mientras que para la celda se hace análisis de eficiencia y eficiencia cuántica externa [9].

#### **1.4.3 Spray Pirolisis**

Por spray pirolisis Ramos Aquino deposito; Cu, Sb y S a una temperatura de substrato de 200 °C crecidas en aire, se obtiene una brecha de energía de 1.45 eV, se observa un pico característico de la chalcostibita en 332 cm<sup>-1</sup> en la caracterización raman, un tamaño de grano obtenido por imagen de AFM de 20-100 nm, en este caso se realiza una caracterización que

parte de Rayos X, Raman, XPS, AFM, brecha de energía y fotorespuesta, efecto Hall, a pesar de ser muy completo hace falta explorar este tipo de caracterización pero encaminado a otra técnica de más fácil obtención [15].

Simona Manolacle, en su investigación por spray pirolisis hace un estudio sobre la influencia de la concentración de precursores en la morfología y estructura de las películas de  $\text{CuSbS}_2$  pretendiéndola utilizar como capa absorbadora tridimensional en celdas solares. En este caso la caracterización de las películas consistió en análisis de Rayos X, mediciones I-V y SEM. El enriquecimiento de las películas en antimonio demostró ser un método de control de la morfología y estructura de las películas. La temperatura de depósito fue de  $240^\circ$  ya que a temperaturas menores a ellas se considera una mala formación de la película y mayores a  $280^\circ$  impide la deposición adjudicando esto a la inestabilidad durante el depósito de las películas de  $\text{CuSbS}_2$  ya que el cobre tiende a sublimarse en el sustrato.

En DRX se identificó la formación de la fase  $\text{CuSbS}_2$  con su respectiva estructura ortorrómbica, en estas muestras se observa un incremento en el tamaño de cristal que va desde los 49.68 hasta los 88.31nm lo que hace decir que aumenta conforme se van optimizando las condiciones de cantidad de precursores [7].

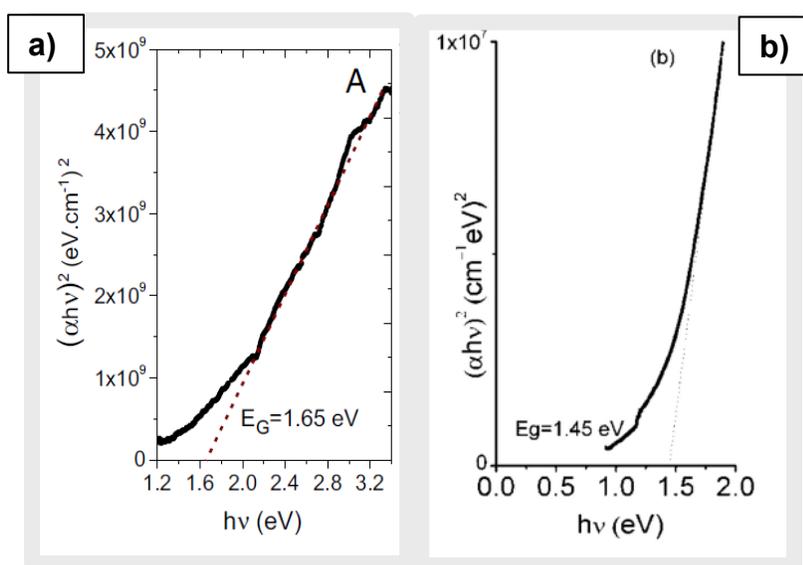


Figura 8. Comparación de las brechas de energía por electrodeposito (a) y por spray pirolisis (b).

En la imagen anterior se puede observar la comparación de valor de brecha de energía entre la técnica de electrodeposición con precursores a 80 °C y la técnica de spray pirolisis con una temperatura de sustrato de 200 °C contenidas en las referencias [9] y [15].

### **1.4.3 Spin Coating**

Bo Yang, menciona en su trabajo de investigación sus películas son depositadas por Spin Coating, seguidas de un hot plate a 100 °C durante 10 minutos con un tratamiento posterior de 250 °C por tres minutos, con espesor de 1 micra con capas de 200 nm y un tratamiento final de 350 °C por 10 minutos, esta investigación tenía como objetivo la producción de una celda solar (por ello las demás capas, sus espesores y su técnica de depósito se especifica en la parte detalles experimentales de esta misma bibliografía) su caracterización se basó en Rayos X, XPS, SEM, efecto Hall entre alguna otra, la configuración para esta celda fue glass/FTO/CuSbS<sub>2</sub>/CdS/ZnO/ ZnO:Al/Au, en ella se obtuvo una eficiencia de 0.5% [5].

### **1.4.4 Evaporación Térmica**

La evaporación térmica es una técnica muy utilizada para la fabricación de película delgada, para la investigación por esta técnica se ofrecen resultados por capa donde un material se deposita por ese método y el segundo por baño químico o alguna otra, o tal vez la coevaporación de Cu y Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

El último avance obtenido por esta técnica son los siguientes; utilizando CuS y Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> a temperaturas de 150-300 °C durante 1 hora en atmósfera de argón se muestra una brecha de energía más baja (para esta investigación) de 1.5 eV, agregando temperatura de sustrato de 350 °C, la resistividad aumentaba conforme se aumentaba la temperatura de recocido. Esta investigación se realizó por coevaporación obteniendo un tamaño de cristal de 13 nm, con estructura ortorrómbica y valores de composición de Cu: 28.6, Sb: 51.9, S:19.5, la caracterización empleada en esta fue, DRX, SEM [6].

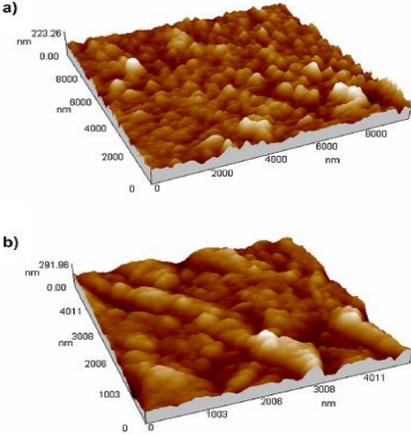
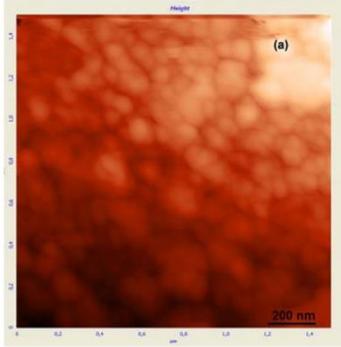
Tabla 2. Valores de brecha de energía a una temperatura crítica y variación del tamaño de cristal a diferentes muestras.

Referencia	Brecha de energía.	Temperatura crítica		Rango de temperaturas.	Tamaño de cristal
[15]	1.5 eV	300°C y 350 °C T.S	<i>Técnica de depósito: Evaporación</i>	150-300°C con T.S de 350°C	13 nm
[16]	1.72 eV	220 °C		100-220°C	7-52 nm
[17]	1.5 eV	400 °C		350-400°C	20-70 nm
[18]	1.62 eV	400°C		100-400°C	24-64 nm

En estudio por evaporación con sustrato de molibdeno se obtiene que con un espesor aproximado de una micra y con temperatura de sustrato de 100, 130, 160, 190 y 220 °C durante una y dos hora en vacío, una brecha de energía de 1.75 a 1.39 eV(220 ° C durante una hora ) mostrando conductividad tipo p la diferencia fue la mezcla estequiométrica de materiales de tal forma que antes de ser depositados estos polvos se mezclaran en cantidades equivalentes y luego de eso se llevaran a evaporación su caracterización Rayos X donde el tamaño de cristal vario de 7-52 nm, UV- Vis, perfilómetro, índice de refracción y coeficiente de extinción, parámetro de red, y un valor de  $\Omega$ :  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  [16].

R-E Ornelas Acosta en su artículo, menciona un tratamiento de depósito de 350 °C, 375 °C y 400 °C a bajo vacío ( $10^{-3}$  Torr ) durante 1h, depositando  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  por baño químico obteniendo una temperatura critica en 400 °C con una brecha de energía de 1.55 eV para realizar esta investigación se utilizó caracterización como Rayos X, XPS, AFM, Espectroscopia UV- Vis y Fotorrespuesta, mostrando un tamaño de cristal de 20 a 70 nm, tipo “p”, y estructura ortorrómbica, este material fue utilizado agregándolo como una capa en una celda solar cuya estructura fue: vidrio /  $\text{SnO}_2$ : F / n-CdS / p-CuSbS<sub>2</sub> / C / Ag, obteniendo un F.F hasta de 0.48 [17]. R. Suriakarthick por su parte propone que, por evaporación térmica, pero partiendo de polvos sintetizados por la técnica de solvothermal con precursores de cobre, antimonio y azufre se realiza un estudio con variación de temperatura de sustrato que va desde temperatura ambiente, 100 ° C, 200 ° C, 300 ° C y 400 ° C, en vacío a  $10^{-5}$  Torr usando un Hind High vac12A4-D Vacuum Coater. Aquí se obtuvo una temperatura

critica en los 400 ° C con una brecha de energía de 1.62 eV y para los 100 ° C de 2.18 eV, se obtiene un material tipo “p” y un tamaño de cristal que va de los 24 a los 64 nm, en esta investigación se llevó a cabo una caracterización de Rayos X, TEM, Raman , SEM, AFM, XPS, UV-Vis, Efecto Hall y EDS [18].

Referencia	Imagen AFM	Descripción
[12]		<p>Depositada por la técnica de baño químico, la imagen a) corresponde a una muestra sin tratamiento térmico y la b) con un tratamiento de 380°C por una hora, observando un tamaño de grano más grande b).</p>
[15]		<p>Por Spray Pirolisis, Muestra granos compactos y esférico, con un rango de diámetro de 20-100 nm.</p>

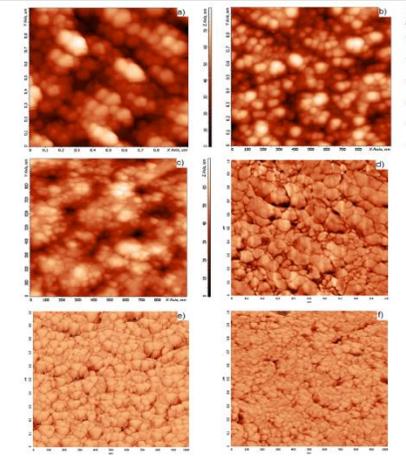
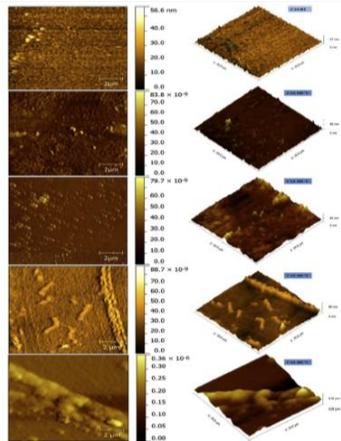
<p>[17]</p>		<p>Por evaporación térmica, se menciona un crecimiento de grano con un diámetro aproximado de 20-70 nm, 30-60 y 40-70nm respectivamente, la rugosidad decrece conforme aumenta la temperatura de tratamiento térmico de 13.3 a 9.6 nm.</p>
<p>[18]</p>		<p>Evaporación térmica, conforme se aumenta la temperatura de sustrato, revela la aglomeración de granos, ya que para las películas depositadas sin temperatura de sustrato la morfología es más suave. La rugosidad fue desde 1.28 hasta 5.85 nm.</p>

Figura 9. Comparación de las imágenes de AFM con películas crecidas por diferentes técnicas de depósito.

## 1.5 Eficiencia en las celdas de $\text{CuSbS}_2$

Por otro lado la fabricación de celdas utilizando  $\text{CuSbS}_2$  como material absorbedor ha tenido avance, por ejemplo se ha alcanzado una eficiencia de 0.66% depositando el ternario por baño químico [12], igual que V. Vinayakumar que reporta una eficiencia de 0.6% para su celda con una configuración de superstratos: Vidrio / ITO / CdS /  $\text{CuSbS}_2$ , [14] por electrodeposición de la forma  $\text{ZnO} / \text{CdS} / \text{CuSbS}_2 / \text{Mo} / \text{Vidrio}$  reportan una eficiencia de 3.1% [9].

Por su parte R. Ornelas, propone el material también para celda solar en su caso obtiene un factor de forma de 0.48 [17], esto deja abierta la posibilidad de seguir investigando a la Chalcostibita para aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos manteniendo la inquietud de alcanzar un mejor valor de eficiencia en celda.

*Tabla 3. Eficiencias reportadas en celdas para el  $\text{CuSbS}_2$  con diferentes técnicas de depósito.*

<b>Referencia</b>	<b>Técnica de depósito</b>	<b>Configuración</b>	<b><math>\eta</math> %</b>	<b><math>V_{oc}</math> (mV)</b>	<b><math>I_{sc}</math> mA/cm<sup>2</sup></b>	<b>F.F (%)</b>
[12]	Baño Químico	Glass/SnO <sub>2</sub> :F/CdS/Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> / CuSbS <sub>2</sub> /C:Ag	0.66	0.382	5.32	32
[14]	Baño Químico	Glass/ITO/n-CdS/p- CuSbS <sub>2</sub> /Ag	0.6	0.665	1.35	0.62
[9]	Spin Coating	glass/FTO/CuSbS <sub>2</sub> /CdS/Z nO/ ZnO:Al/Au	0.5	0.44	3.65	31
[17]	Evaporación	glass/SnO <sub>2</sub> :F/n-CdS/p- CuSbS <sub>2</sub> /C/Ag		187–323	0.52–3.20	0.27–0.48

## Conclusiones

- Como fue observado en la literatura el ternario  $\text{CuSbS}_2$  se ha estudiado con temperaturas de tratamiento térmico entre 300 y 400 °C como temperatura crítica, teniendo como referencia que a los 200 °C empieza a cristalizar, pero no es suficiente para tener una cristalización completa.
- Además, cuando se trabaja con compuestos binarios como sulfuro de antimonio y sulfuro de cobre, se sugiere utilizar aproximadamente la tercera parte de este último compuesto, es decir, si se está utilizando una capa de 600 nm de sulfuro de antimonio debe usarse 200 nm aproximadamente de sulfuro de cobre para la obtención de la fase de Chalcostibita.
- El valor de coeficiente de absorción de la fase Chalcostibita es de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  mientras que el valor de brecha de energía es alrededor de 1.5 eV y varía en poco de acuerdo con la técnica de depósito que se esté utilizando y sus respectivos tratamientos térmicos. Por ejemplo, baño químico reporta una brecha de energía de 1.52 eV, electrodeposición de 1.65 eV y evaporación de 1.5 a 1.7 eV.

De acuerdo con los antecedentes presentados era necesaria una investigación más completa por la técnica de evaporación térmica donde se utilicen compuestos binarios y se pueda hacer una variación de espesores y temperaturas de tratamiento térmico, con una caracterización estructural, óptica, morfológica y eléctrica de sus propiedades.

## Problemática

Debido a la necesidad que se tiene de encontrar materiales que sean más abundantes en el planeta, menos costosos y más accesibles económicamente se han hecho investigaciones con materiales nuevos como sulfuros, perovskitas, silicio amorfo etc. para ser utilizados en celdas solares de película delgada.

De acuerdo con lo reportado en la literatura la Chalcostibita ha sido un material (sulfuro) investigado para ser utilizado como absorbedor en celdas solares de película delgada sin embargo los estudios realizados hasta el momento no toman en cuenta algunas consideraciones que pueden contribuir con la investigación detallada del material.

Los puntos que faltan por investigar son:

- Compuestos: En su mayoría parten de Cu metálico o en su defecto de S, Cu y Sb, sin embargo, existe la posibilidad de trabajar con los dos compuestos como sulfuros es decir  $Sb_2S_3$  y  $CuS$ .
- Temperatura de depósito: discusión causada por la temperatura ideal y atmosfera de tratamiento térmico por ejemplo; Arshad Hussain propone que a una temperatura de 150-300 °C en atmosfera de argón, 1h, obtiene resultados favorables mientras que Y. Rodríguez-Lazcano menciona que la cristalinidad detectada a 350 °C pero una temperatura critica a 400 °C, a 50 mTorr, 30 min, en atmosfera de nitrógeno, por ello queda abierta la posibilidad de un análisis de interface en el que se tome un rango de temperaturas mayor y menor a ambientes de tratamiento térmico diferentes.
- Técnicas de Caracterización: en el caso de evaporación térmica con estudio de tratamiento post depósito donde falta complementar con energías de activación y función de trabajo para la Chalcostibita.

## **Objetivos**

### **Objetivo General**

- Desarrollar y caracterizar películas delgadas de  $\text{CuSbS}_2$  por evaporación térmica.

### **Objetivos Específicos**

- I. Estudiar el efecto de temperatura de las películas delgadas durante el proceso post- depósito, en sus propiedades estructurales, eléctricas, ópticas y morfológicas.
- II. Estudiar el efecto de la relación  $[\text{Cu}/\text{Sb}]$  de las películas delgadas de  $\text{CuSbS}_2$  en sus propiedades estructurales, eléctricas, ópticas y morfológicas.

## Justificación

El presente trabajo es uno de los más completos propuesto para el  $\text{CuSbS}_2$  a diferencia de los trabajos anteriormente realizados que han sido estrictamente parciales, esta investigación brindará información relevante sobre las propiedades estructurales, ópticas, morfológicas, eléctricas y de composición, esto permitirá avanzar en el desarrollo de materiales menos tóxicos y más abundantes para aplicación en celdas solares de película delgada. Se propone el desarrollo y caracterización de este ternario brindando la oportunidad de utilizar energías renovables, por medio de estas investigaciones es como se puede llevar a cabo el desarrollo de nuevos dispositivos solares tratando de investigar opciones de materiales para la creación de celdas que permita un desarrollo más económico y eficiente. El poder investigar sobre el  $\text{CuSbS}_2$  como material absorbedor en película delgada para ser aplicado en celdas solares, brinda ventaja desde la implementación de celdas de segunda generación, por ejemplo; esta tecnología usa espesores de pocos nanómetros en comparación con celdas de Si cristalino, su proceso de producción es mucho más fácil, brinda la posibilidad de utilizar materiales más abundantes y económicos, además de los varios métodos de depósito que existen. Ahora bien por parte del ternario en estudio se puede decir que la Chalcostibita ( $\text{CuSbS}_2$ ), es un ternario relativamente menos explorado que se propone para ser utilizado como capa absorbedora, las previas investigaciones indican que  $\text{CuSbS}_2$  tiene una banda prohibida directa de 1,38 a 1,5 eV y un coeficiente de absorción de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  además, de poder obtener una fase estable con un bajo punto de fusión que indica viabilidad en el crecimiento de grano a baja temperatura es decir su cristalización se da a partir de los  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Todos los componentes elementales de la  $\text{CuSbS}_2$  son de baja toxicidad y abundancia relativa y los precios de mayor accesibilidad comparados con otros, por parte de la técnica propuesta para el depósito, la evaporación térmica ofrece la posibilidad de modificar y controlar la condición de deposición como espesores, tasa de depósito y presión. Investigar sobre un nuevo material brinda la posibilidad de tener un futuro sostenible en el que seamos capaces de producir de una manera económica y accesible considerando que su implementación, además de dar un beneficio energético brindara también beneficio social y reducirá el efecto de contaminación en el planeta, contribuirá a la ciencia y fomentara el desarrollo académico impulsando a sumarse a más personas a la investigación.

---

## Capítulo II

### Principios teóricos

---

En este capítulo se darán a conocer los principios teóricos y leyes que rigen el comportamiento de los materiales semiconductores. Un semiconductor es un material intermedio entre un conductor y un aislante materiales, son materiales en los que la anchura de la BP es del orden de 1 eV, estos materiales se dividen en intrínsecos que son aquellos que no tiene impurezas y la cantidad de electrones,  $n$ , en la banda de conducción coincide exactamente con el número de agujeros,  $p$ , y extrínsecos que son aquellos a los que se le agrega impurezas al semiconductor para ser tipo  $p$  o tipo  $n$ . También se abordan temas como el efecto fotovoltaico la unión  $n-p$  y principio de funcionamiento de una celda solar.

#### 2.1 ¿Qué es el átomo?

Un átomo es el componente más pequeño e inmutable de un elemento químico. Inmutable significa que no puede ser cambiado o alterados sin embargo por medios químicos, es decir, por reacciones con ácidos o bases o el efecto de temperaturas moderadas, los átomos solo pueden cambiar ligeramente su grado de ionización. Las temperaturas moderadas se refieren aquí a las temperaturas cuya equivalente energía  $kT$  ( $k$  que es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura en K) no es mayor que unos pocos electronvoltios (eV) [19].

#### 2.2 Clasificación de los materiales

La clasificación de los materiales puede definirse como la conductividad de sus portadores libres y se clasifican en:

- Aislantes, su conductividad es de  $2 \times 10^{-17} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ .
- Semiconductores, su conductividad se encuentra en el medio, dependiendo del dopaje.
- Conductores, su conductividad es de  $6 \times 10^7 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$  [19].

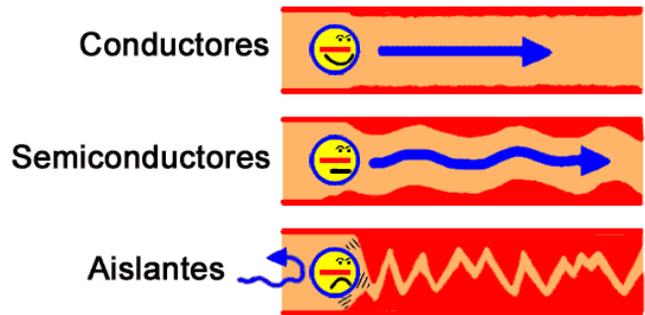


Figura 10. Clasificación de los materiales; conductores, aislantes y semiconductores.

## 2.3 Clasificación de sólidos

- Por la forma geométrica (7 redes cristalinas).
- Por el tipo de partícula que ocupan los nodos (iónicos, moleculares, covalentes, metálicos) ver fig. 11) [20].

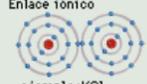
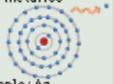
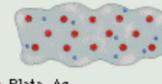
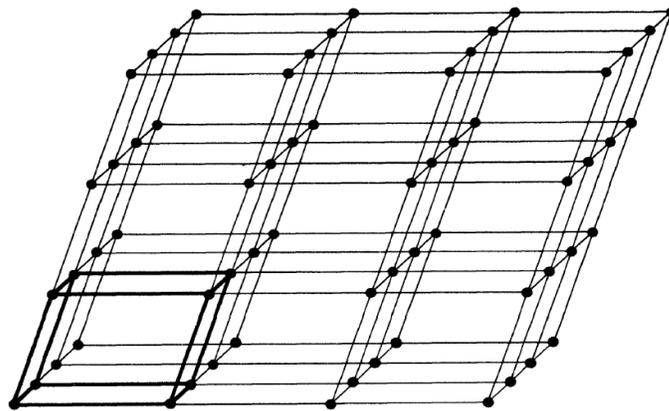
TIPO DE ENLACE	TIPO DE ESTRUCTURA	EJEMPLO DE ESTRUCTURA	PROPIEDADES CARACTERÍSTICAS
Enlace iónico  ▲ ejemplo: KCl	Red iónica	 ▲ Cloruro de potasio, KCl	Sólidos cristalinos Puntos de fusión elevados Puntos de ebullición elevados Solubles en agua Conducen la electricidad fundidos o en disolución No conducen la electricidad en estado sólido
Enlace covalente  ▲ ejemplo: CH <sub>4</sub>	Moléculas simples	 ▲ Metano, CH <sub>4</sub>	Fundamentalmente líquidos y gases Puntos de fusión bajos Puntos de ebullición bajos Insolubles en agua No conducen la electricidad
 ▲ ejemplo: C	Moléculas gigantes	 ▲ Diamante, C	Sólidos Puntos de fusión elevados Puntos de ebullición elevados La solubilidad y conductividad varían de una sustancia a otra
Enlace metálico  ▲ ejemplo: Ag	Red metálica	 ▲ Plata, Ag	Sólidos cristalinos Dúctiles y maleables Puntos de fusión elevados Puntos de ebullición elevados Insolubles en agua

Figura 11. Clasificación de los sólidos; enlace y estructura.

## 2.4 Geometría de los cristales

Existen cristales particulares de varios tipos y cómo el mismo gran cantidad de cristales que se encuentran en la naturaleza se clasifican en una pequeña cantidad de grupos, se examinarán las formas en que la orientación de líneas y planos en cristales puede representarse en términos de símbolos o en forma gráfica [20].

Un cristal se puede definir como un sólido compuesto de átomos dispuestos en un patrón periódico en tres dimensiones. Como tal, los cristales difieren en un fundamental camino de los gases y líquidos porque los arreglos atómicos en este último no poseen el requisito esencial de periodicidad. No todos los sólidos son cristalinos, sin embargo; algunos son amorfos, como el vidrio, y no tienen ninguna disposición interior regular de átomos. De hecho, no es esencial diferencia entre un sólido amorfo y un líquido, y el primero es a menudo referido como un "líquido subenfriado. Al pensar sobre los cristales pensamos en los átomos que componen los cristales y la periodicidad que existe en el espacio, se debe pensar en puntos imaginarios que arreglan la relación en el espacio entre los átomos en los cristales que puede considerarse como una especie de marco sobre el cual se construye el cristal real [20]. Este conjunto de puntos se puede formar imaginando un espacio para dividir por tres conjuntos de planos, los planos en cada conjunto son paralelos e igualmente espaciado. Esta división del espacio producirá un conjunto de celdas, cada una idéntica en tamaño forma y orientación a sus vecinos. Cada celda es un paralelepípedo ya que sus caras opuestas son paralelas y cada cara es un paralelogramo, los planos que dividen el espacio se cruzan entre sí en un conjunto de líneas [20].

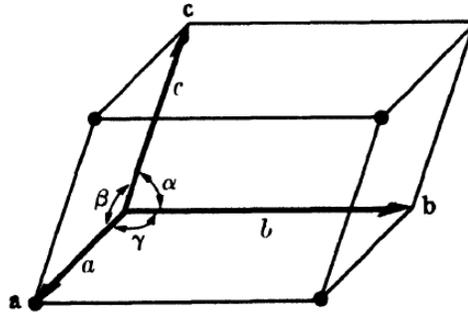


*Figura 12. Red cristalina.*

Estas líneas a su vez se cruzan en el conjunto de puntos mencionados anteriormente, un conjunto de puntos así formado tiene una propiedad importante: constituye un punto red, que se define como una matriz de puntos en el espacio, de modo que cada punto tiene un entorno idéntico es decir un enrejado de puntos idéntico, cuando se ve en una dirección particular de

uno de los punto de la red, tendría exactamente el mismo aspecto cuando se ve en el misma dirección desde cualquier otro punto de ella.

Por su parte la celda unitaria (parte de la celda con líneas mayormente pronunciada) se puede describir por tres vectores que partirán de su tamaño y de su forma,  $a$ ,  $b$ , y  $c$  como se muestra en la figura siguiente donde se ve como parten de una esquina de la celda tomada desde el origen [20].



*Figura 13. Celda Unitaria.*

Estos vectores definen la celda y se llaman los ejes cristalográficos, estos también pueden describirse en términos de longitudes y en los ángulos que existen entre ellos dichas longitudes y ángulos son constantes y son denominados parámetros de red. Se debe tomar en cuenta que los vectores  $a$ ,  $b$ ,  $c$  también definen en entero comprendido por la celda, dicho de otra manera, todo el conjunto de puntos en el enrejado puede ser producido por acción repetida de los vectores  $a$ ,  $b$ ,  $c$  en un punto de la red ubicado en el origen,  $o$ , como alternativa, las coordenadas del vector de cualquier punto en la red son números enteros. Eso sigue que la disposición de puntos en una red es absolutamente periódica en tres dimensiones, son puntos repitiéndose a intervalos regulares a lo largo de cualquier línea [20].

## **2.5 Sistemas cristalinos**

Existen siete sistemas cristalinos de punto diferentes simplemente poniendo puntos en las esquinas de las celdas unitarias de los siete sistemas cristalinos, Sin embargo, hay otros arreglos de puntos que cumplen los requisitos de un punto de enrejado, cada punto tiene un entorno idéntico.

El cristalógrafo francés Bravais trabajó en este problema y en 1848 demostró que hay catorce posibles enrejados puntuales y no más; este importante resultado se conmemora con nuestro uso de los términos Bravais [20]

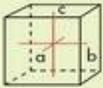
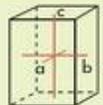
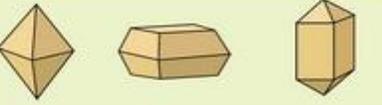
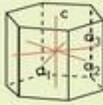
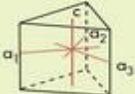
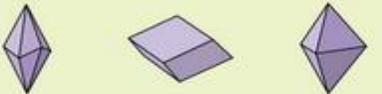
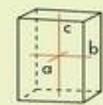
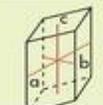
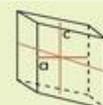
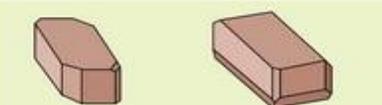
ELEMENTOS QUE CARACTERIZAN A LOS SIETE SISTEMAS CRISTALINOS	POLIEDROS PRINCIPALES
 <p><b>Sistema cristalino cúbico:</b> 3 ejes de igual longitud que se cruzan en ángulo recto.  <math>a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ</math></p>	
 <p><b>Sistema cristalino tetragonal:</b> 2 ejes de igual longitud y un tercero más largo o más corto. Todos se cortan en ángulo recto.  <math>a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ</math></p>	
 <p><b>Sistema cristalino hexagonal:</b> 3 ejes de igual longitud, situados en un mismo plano y que se cortan en ángulos de <math>120^\circ</math>. El cuarto eje es más largo o más corto y es perpendicular a este plano.  <math>a_1 = a_2 = a_3 \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ</math></p>	
 <p><b>Sistema cristalino trigonal o romboédrico:</b> 3 ejes de igual longitud, situados en un mismo plano y que se cortan en ángulos de <math>120^\circ</math>. El cuarto eje es más largo o más corto y es perpendicular a este plano.  <math>a_1 = a_2 = a_3 \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ</math></p>	
 <p><b>Sistema cristalino rómbico:</b> 3 ejes de distinta longitud que se cortan en ángulo recto.  <math>a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ</math></p>	
 <p><b>Sistema cristalino monoclinico:</b> 3 ejes de distinta longitud, 2 de ellos se cortan en ángulo recto, el ángulo del tercero con estos dos puede ser cualquiera, pero siempre distinto de <math>90^\circ</math>.  <math>a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ</math></p>	
 <p><b>Sistema cristalino triclinico:</b> 3 ejes de distinta longitud que se cortan en ángulos distintos de <math>90^\circ</math>.  <math>a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ</math></p>	

Figura 14. Sistemas cristalinos.

Las catorce redes de Bravais se tienen los siguientes significados. Primero debemos distinguir entre celdas simples o primitivas las celdas primitivas tienen solo un punto en la red por celda, mientras que si no es primitivo tiene más de uno. Un punto un en el interior de enrejado de la celda "pertenece" a esa celda, mientras que uno en una celda es compartido por dos celdas y uno en una esquina es compartido por ocho [20].

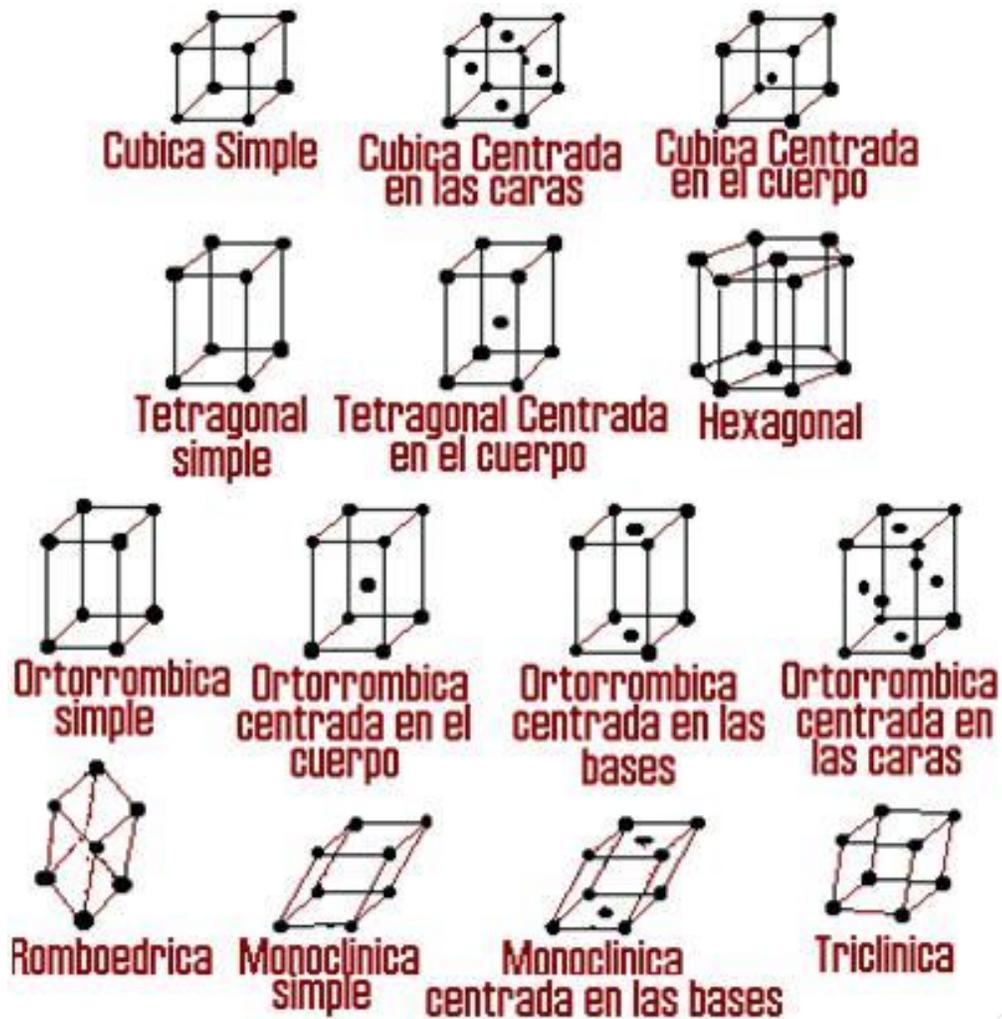


Figura 15. Las catorce redes de Bravais.

## 2.6 Estructura cristalina

El principio de estructura cristalina es que los átomos de un cristal se establecen en espacio ya sea en los puntos de una red de Bravais o en alguna relación fija con aquellos puntos. De esto se desprende que los átomos del cristal serán arreglados periódicamente en tres dimensiones y que esta disposición de átomos exhibirá las propiedades de un Enrejado de Bravais, en particular muchos de sus elementos de simetría [20].

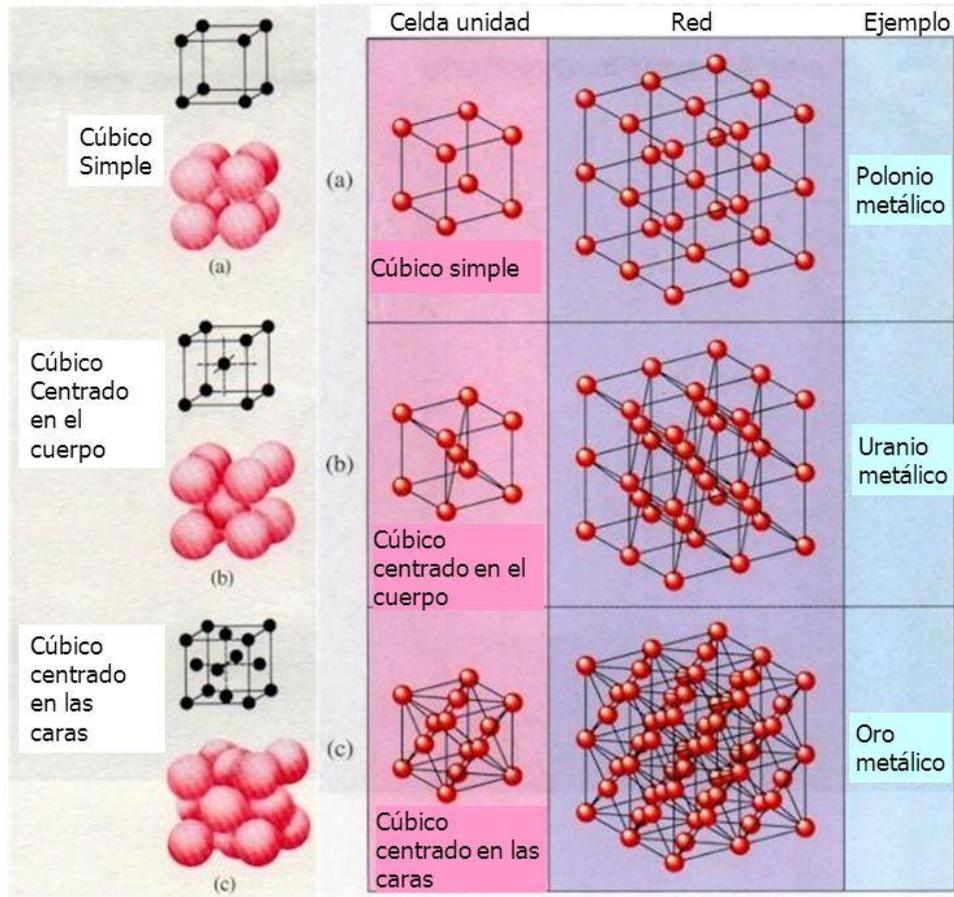
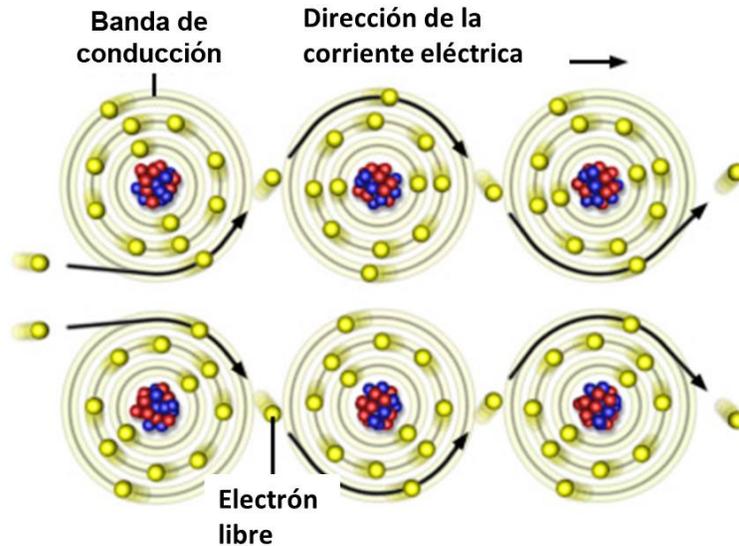


Figura 16. Ejemplo de estructura cristalina cubica centrada en las caras y centrada en el cuerpo.

## 2.7 Materiales semiconductores

La clasificación de los materiales está determinada como ya se mencionó por la conductividad de portadores libres y por la brecha de energía que presentan.

Cuando se hace referencia a un electrón libre se define como aquel electrón disponible en la banda de conducción que proviene de la banda de valencia por absorción de energía que puede ser luz o calor [21].



*Figura 17. Representación de electrones libres en un semiconductor.*

- En los materiales aislantes, la banda de conducción (BC) está vacía (es decir, no existen electrones de conducción), la banda de valencia (BV) está llena y la Banda Prohibida (BP) es grande en otras palabras en un aislante no hay electrones en la banda de conducción. De ahí que, aunque se aplique un campo eléctrico exterior, éste ha de ser relativamente muy grande para que puedan saltar electrones de la BV a la BC [21]. Si es necesario aplicar energía mayor a 5 eV, este material es considerado aislante.
- En el caso de los conductores, las bandas de conducción y valencia se traslapan pudiendo moverse libremente los electrones por la BC, en otras palabras, hay electrones en la banda de conducción, en ambiente el material absorbe todo tipo de energía [21].
- Los semiconductores, son materiales en los que la anchura de la BP es del orden de 1 eV. Al cero absoluto de temperatura, todos los electrones están en la BV y la BC está vacía, por lo que no puede producirse conducción (aislante). Al aumentar la temperatura ambiente, algunos electrones de la BV adquieren la suficiente energía como para pasar de la BV a la BC, con lo que podría producirse conducción en el semiconductor [22].

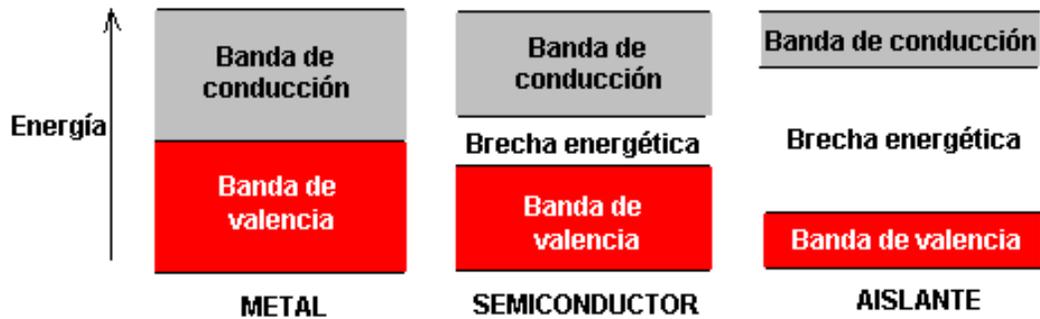


Figura 18. Representación de las bandas de conducción y de valencia en semiconductor, aislante y metal.

## 2.8 Semiconductor intrínseco y extrínseco

Semiconductores intrínsecos son aquellos materiales puros que presentan características semiconductoras, es decir aquellos que no se han agregado impurezas indecimales para cambiar la propiedad de conductividad. A temperatura ambiente siempre hay posibilidad de tener electrones libres en BC y en este el número de electrones en BC es igual que el número de huecos. Los más importantes, por ser utilizados en electrónica son el Silicio (Si), el Germanio (Ge) y el Arseniuro de Galio (GaAs) [22].

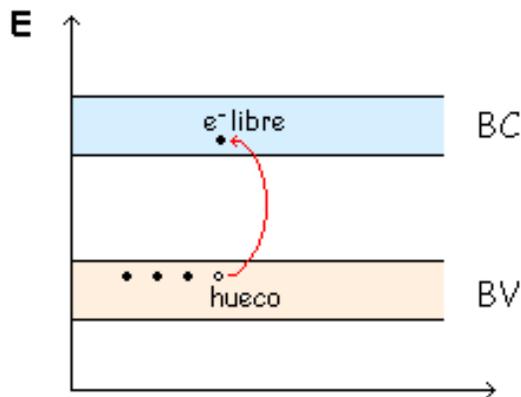


Figura 19. Viaje de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción.

## 2.9 Semiconductor intrínseco

Un semiconductor intrínseco no tiene impurezas y la cantidad de electrones,  $n$ , en la banda de conducción coincide exactamente con el número de agujeros,  $p$ , en la banda de valencia,  $n = p$ .

La cantidad de electrones u orificios se denomina concentración intrínseca de portador  $n_i$ . La concentración de portadores está dada por la probabilidad de que un estado en energía  $E$  se llene (como lo muestra la función de Fermi) multiplicada por la densidad de estados en esa energía integrada sobre todas las energías en o sobre el borde de la banda de conducción:

*Ecuación 1:*

$$n_i = \int_{E_c}^{\infty} f(E)g(E)dE$$

Después de agregar las fórmulas correspondientes y de un desarrollo largo se llega a la conclusión de que se debe tener en cuenta que si uno sabe que  $n = p = n_i$ , entonces a partir de las ecuaciones de la energía de fermi para n semiconductor intrínseco se demuestra que:

*Ecuación 2:*

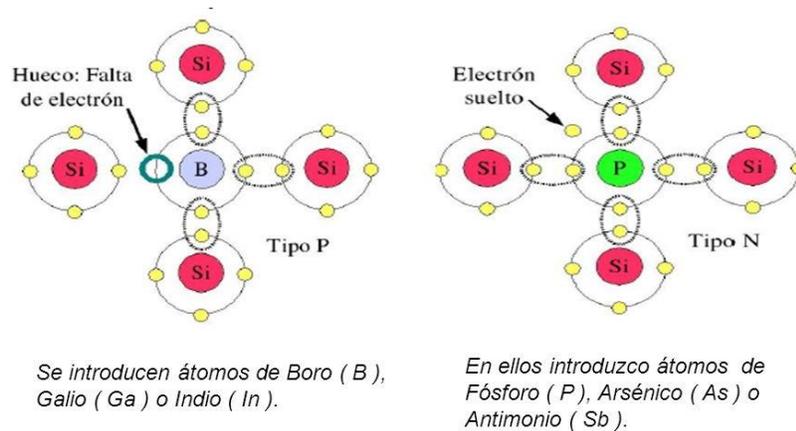
$$E_f = E_i = \frac{E_{gap}}{2} + \frac{3K_bT}{4} \ln\left(\frac{m_h^*}{m_e^*}\right)$$

En otras palabras, esta ecuación describe que el nivel de fermi se encuentra en medio de la brecha de energía sin decir que exactamente se encuentre en el centro debido a que el factor depende de la masa efectiva de las bandas y de la temperatura. Es importante remarcar el punto sobre la ecuación de concentración de portadores que va a depender de la temperatura contenida en la brecha de energía[22].

## **2.10 Semiconductores extrínsecos**

Cuando las impurezas son agregadas al semiconductor por medio de enlaces una parte de este semiconductor es modificada el significado de esto tiene que ver con los defectos o impurezas en la concentración de portadores. Para este tipo de semiconductores las impurezas son añadidas intencionalmente para el control y modificación de la concentración.

Cuando se dopa el arreglo básico o perteneciente del electrón (sin referirse a algún semiconductor en específico) es modificado el radio del átomo por ello los enlaces tienen un cambio. Como se puede observar esto resulta como pequeños cambios en los enlaces del semiconductor que se está modificando. Si el átomo tiene un electrón menos o uno más este átomo necesita remplazarlo es decir este estado tiene un electrón extra o un hueco en el, el electrón o hueco extra puede ser un electrón libre para poder moverse en el semiconductor y poder modificar la conductividad [22].



*Figura 20. Ejemplos de semiconductores intrínsecos y extrínsecos.*

Un solo átomo de impureza en un semiconductor de brecha directa puede producir un estado dopante. Si el átomo tiene un electrón menos que el del anfitrión, es probable que acepte un electrón del semiconductor relativamente rico en electrones. En consecuencia, se lo denomina dopante aceptor. Si el átomo tiene un electrón extra, generalmente es un donante. Los electrones o agujeros en estos estados dopantes se pueden liberar fácilmente en las bandas si la energía del estado se encuentra dentro de un pequeño número de unidades de energía térmica (es decir,  $k_B T$ ) del borde de banda apropiado (la banda de valencia para aceptores, la banda de conducción para donadores). La probabilidad de encontrar un transportista se calcula con base en el Fermi función y la separación del estado dopante del borde de la banda. Se podría suponer que todos los átomos dopantes están ionizados en un semiconductor a temperatura ambiente. Sin embargo, no es así, cuando el nivel de dopante se encuentra en la región  $k_B T$  desde el borde de la banda, solo el 27% de los átomos dopantes son típicamente ionizado Cuando la diferencia de energía es la mitad de  $k_B T$ , solo el 38% está ionizado la explicación se debe a que es raro encontrar estados dopantes aislados mucho

más cercanos que el  $k_B T$  en los bordes de cada banda, incluso los mejores dopantes raramente están completamente ionizados. Esto se vuelve significativo cuando se trabaja con semiconductores compensados donde tanto donantes como aceptores están presente juntos. En estos materiales, los donantes transfieren espontáneamente electrones a aceptores con estados de energía más bajos, lo que lleva a la ionización completa de donantes o aceptores, cualquiera que sea el menos común. Cuando se agrega dopante a un semiconductor puro, el nivel de Fermi cambia, acercándose la energía del estado de dopaje[22].

## 2.11 Semiconductor degenerado

Cuando la concentración de impurezas es muy alta, el nivel de Fermi puede penetrar en las bandas varias unidades  $kT$  (alcanzándose una situación similar a la de los metales en cuanto a conductividad).

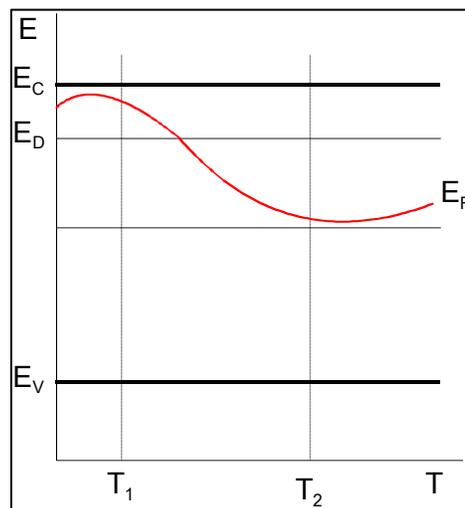


Figura 21. Nivel de Fermi en un semiconductor altamente dopado.

**Un semiconductor degenerado de tipo n;** es aquel en el que están presentes tantas imperfecciones del donante y los estados debajo de la banda de conducción están totalmente ocupados y, por lo tanto, el nivel de Fermi se encuentra en la banda de conducción [22].

**Un semiconductor degenerado de tipo p;** es uno en el que los estados por encima de la banda de valencia están totalmente ocupados con los agujeros debido a la presencia de imperfecciones del aceptor ionizado. En este caso, el nivel de Fermi se encuentra en la banda de valencia [22].

En otras palabras, un semiconductor degenerado es aquel semiconductor que está muy dopado que se puede decir se acerca a un metal si se refiere a este en términos de conductividad eléctrica y el nivel de fermi se encuentra cerca de las bandas ya sea banda de valencia o banda de conducción del tipo de portadores [22].

## 2.12 Teoría de bandas

Los electrones en un átomo pueden existir solo en niveles discretos de energía, al referirse a niveles discretos de energía nos referimos a ese momento donde un electrón puede estar en cualquier orbita pero solo en aquella donde existan ciertas energías en donde existan ciertos niveles de energía permitidos un conjunto de niveles discretos de energía se refiere a un conjunto de niveles por debajo de la energía de ionización, por su parte la energía de ionización se refiere a la energía para separar un electrón de su estado fundamental [22].

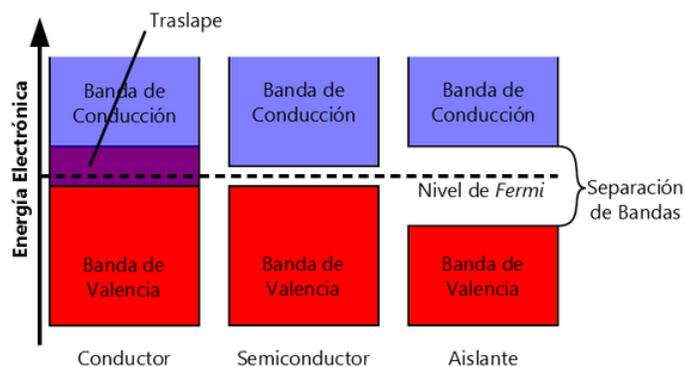


Figura 22.. Bandas de Energía de acuerdo con la clasificación del material.

El principio de exclusión de Pauli aquel referido a la mecánica cuántica donde se dice que no puede haber dos partículas idénticas con Spin sementero que ocupen el mismo estado cuántico simultáneamente es decir no hay dos electrones en un solo átomo que puedan tener los mismos números cuánticos, es el que limita el número de electrones en un nivel. Cuando los átomos se unen los niveles de energía se superponen, pero aun así este principio si se cumple por el hecho de que las energías se dividen y se forman grupos o bandas con energías aceptables que constituyen un numero grande de niveles discretos de energía en esta parte la cantidad de bandas es igual a la cantidad de niveles de un átomo aislado que se refiere a un

átomo separado que se comporta como un átomo solo y su ancho depende del espacio atómico presente[22-24].

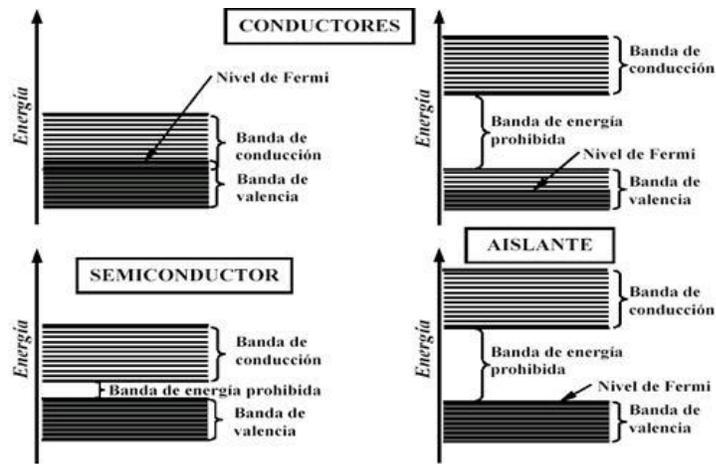


Figura 23. Representación de la formación de las bandas de conducción y valencia.

## 2.13 Distribución de Fermi y densidad de estados

El nivel de Fermi nos indica la probabilidad de encontrar un electrón en una energía  $E$

Función de distribución:

Ecuación 3:

$$F(E) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{E - E_F}{K_B T}\right]}$$

Con la energía de Fermi  $E_F$  y la constante de Boltzmann  $k_B$  ( $k_B T \approx 25$  meV a temperatura ambiente). En  $T = 0K$ , la energía de Fermi es la energía de electrones más alta; es decir, separa los niveles de energía ocupados de los desocupados. En semiconductores puros,  $E_F$  generalmente está en algún lugar en el medio de la banda prohibida. Con incremento temperatura, más y más electrones se transfieren de la valencia a la banda de conducción. La concentración real de electrones y agujeros depende de la densidad de estados de electrones  $D(E)$  en ambas bandas. Teniendo en cuenta los electrones y los agujeros como (cuasi-) partículas libres, la densidad de los estados en la banda de conducción y valencia, respectivamente, se convierte en una función parabólica de la energía  $E$  [22-23].

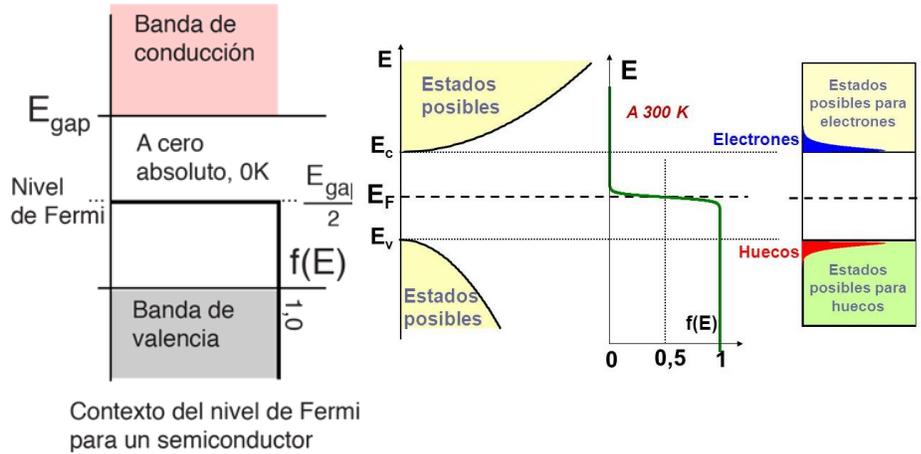


Figura 24. Función de Fermi, densidad de estados y energía de bandas.

Ecuación 4:

$$Dc(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{E - E_c} \quad E > E_c$$

Ecuación 5:

$$Dv(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_v}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{E_v - E} \quad E_v < E$$

Al tener a  $m_c$  y  $m_v$  como masas efectivas de electrones y huecos, respectivamente. La densidad de portadores en función de la energía está dada por:

Ecuación 6:

$$n(E) = Dc(E)f(E)$$

Ecuación 7:

$$p(E) = Dv(E)[1 - f(E)]$$

Al integrar por las bandas las concentraciones totales de portadores tenemos que (solo valida para concentración de portadores baja) :

Ecuación 8:

$$n \approx N_c \exp\left(\frac{E_f - E_c}{k_b T}\right)$$

Ecuación 9:

$$p \approx N_v \exp\left(\frac{E_v - E_f}{k_B T}\right)$$

Ahora con la densidad efectiva de estados tenemos (banda de conducción y banda de valencia):

Ecuación 10:

$$N_c = 2 \left( \frac{m_c k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2}$$

Ecuación 11:

$$N_v = 2 \left( \frac{m_v k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2}$$

## 2.14 Efecto fotoeléctrico

El efecto fotoeléctrico fue descubierto por Heinrich Hertz en 1887 y descrito finalmente por Albert Einstein lo cual le otorgaría el premio Nobel en 1921, consiste en la emisión de electrones (llamados fotoelectrones) de un material al ser este iluminado con radiación electromagnética[25].

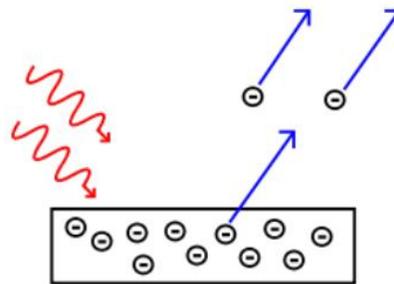


Figura 25. Representación del efecto fotoeléctrico.

Los fotones inciden con energía  $h\nu$ , es decir, proporcional a la frecuencia. Dicha energía se transfiere a los electrones del material incidido (cátodo).

Es la formación y liberación de partículas eléctricamente cargadas que se produce en la materia cuando es irradiada con luz u otra radiación electromagnética. El término efecto fotoeléctrico designa varios tipos de interacciones similares. En el efecto fotoeléctrico externo se liberan electrones en la superficie de un conductor metálico al absorber energía de la luz que incide sobre dicha superficie. Comúnmente se considera que el efecto fotoeléctrico es la emisión de electrones de una superficie metálica cuando ésta es iluminada por luz [25].

## 2.15 Función de trabajo

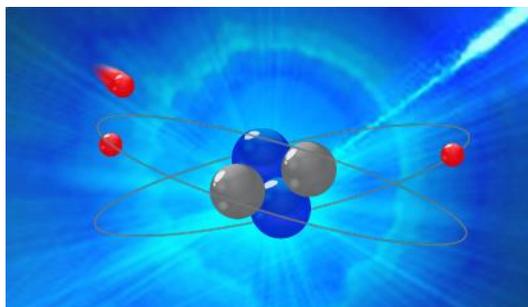
Se define como la energía mínima necesaria para liberar un electrón, esto implica absorber y liberar y está asociada a cualquier material. De acuerdo con lo definido como efecto fotoeléctrico Para que los electrones sean extraídos de un material es necesario entregar una energía mínima. Dicho valor,  $\phi$ , se conoce como la función de trabajo del sólido, y representa el trabajo necesario para llevar un electrón hasta la superficie del material con energía cinética nula. Si la energía entregada es mayor a este valor, se producirá la emisión fotoeléctrica y el electrón sera liberado de la superficie[26].

*Ecuación 12:*

$$eV_0 = hv - \phi$$

## 2.16 Afinidad electrónica

La afinidad electrónica es otra propiedad periódica que nos da información sobre el comportamiento químico de los elementos.



*Figura 26. Afinidad electrónica.*

La afinidad eléctrica, afinidad electrónica o AE es la energía intercambiada cuando un átomo neutro, gaseoso, y en su estado fundamental, capta un electrón y se convierte en un ion mononegativo. Sin embargo, a diferencia del radio atómico y la energía de ionización, esta propiedad de los elementos químicos no tiene un comportamiento regular a lo largo de la tabla periódica, ya que depende de muchos factores [23].

## 2.17 Brecha de energía

Los electrones en un átomo aislado solo pueden tener niveles discretos de energía, pero cuando los átomos se juntan como en sólidos cristalinos, estas energías que degeneran los niveles se dividirán en muchos niveles separados debido a la interacción atómica. Porque los niveles están muy separados, pueden tratarse como banda de estados de energía permitidos.

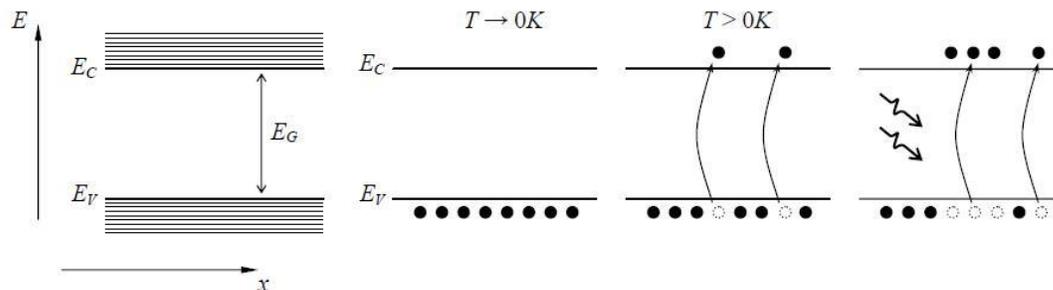


Figura 27. Representación de la conformación de la brecha de energía tomando en cuenta los máximos y los mínimos de banda de valencia y banda de conducción.

Las dos bandas de energía más altas son la banda de valencia y la banda de Conducción. Estas bandas están separadas por una región que designa las energías que los electrones en el sólido no pueden poseer. Esta región se llama la brecha prohibida, o band gap  $E_g$ . Esta es la diferencia de energía entre el valor de energía de la máxima banda de valencia ( $E_V$ ) y la mínima banda de conducción ( $E_C$ ) [22-23].

Dicho de otra forma, se denomina brecha de energía a aquella separación existente entre el ultimo nivel de banda de valencia y el primero en banda de conducción.

Para los aislantes, los electrones de valencia forman fuertes vínculos entre átomos vecinos. Estos enlaces son difíciles de romper, y en consecuencia no hay electrones libres para participar en la conducción actual. Los enlaces entre átomos vecinos en un semiconductor

son moderadamente moderados fuertes lo que quiere decir que es algunos casos las vibraciones térmicas pudieran romperlos. Cuando un enlace se rompe, se inyecta un electrón desde la banda de valencia hacia la banda conducción. Esta es ahora una portadora de carga negativa móvil, y el átomo del cual el electrón emerge se queda con una deficiencia de carga negativa, es decir, una carga neta positiva, también llamada hueco [22-23].

Un semiconductor se denomina de  $E_g$  directo cuando el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia se dan para el mismo valor de  $k$  siendo  $k$  la posición de MBV y MBC. De lo contrario es de gap indirecto por ejemplo, el silicio es de gap indirecto y el Arseniuro de Galio de gap directo [22-23]. Cuando un electrón en un semiconductor absorbe o emite un cuanto de energía realiza la transición entre dos puntos de las curvas del diagrama  $E(k)$ . En estas transiciones se debe conservar la energía y el momento cristalino:

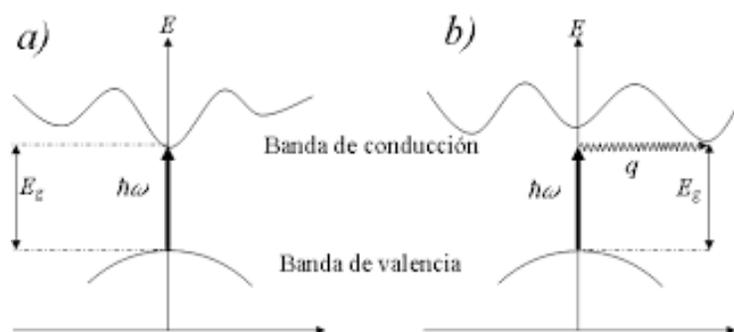


Figura 28. Brecha directa y brecha indirecta.

En la figura de 27 se muestra la absorción directa de un fotón es una transición vertical desde la banda de valencia a la de conducción. Cuando un electrón hace una transición vertical desde la banda de conducción a la de valencia emite un fotón. También son posibles las transiciones indirectas que consisten en la absorción/emisión simultánea de un fotón y un fonón. El salto vertical corresponde al fotón y el cambio de  $k$  se debe al fonón. La transición indirecta tiene una frecuencia mucho menor que la directa.

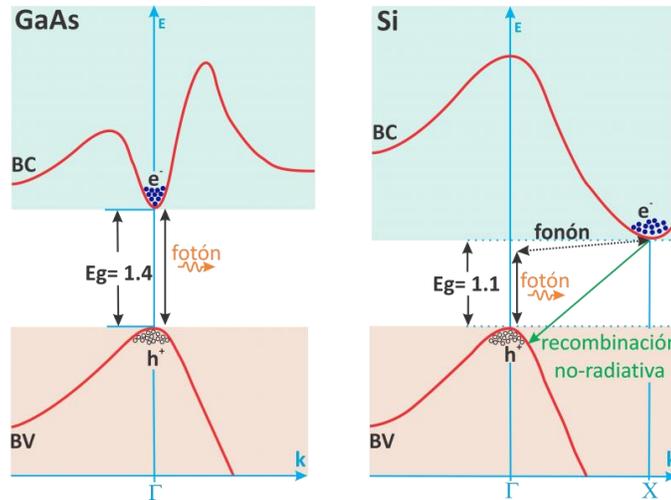


Figura 29. Diagrama de bandas de materiales con brechas directas e indirectas.

La relación entre el coeficiente absorción ( $\alpha$ ) y  $E_g$  es:

Ecuación 13:

$$\alpha(h\nu) = C(h\nu - E_g^d)^{1/2}$$

Mientras que la ecuación de relación para un semiconductor con brecha indirecta debe tomarse en cuenta la absorción de un fotón y de un fonón para ello se utiliza la siguiente ecuación, en donde se toma en cuenta la conservación de la absorción de la energía:

Ecuación 14:

$$\Delta E = h\nu \pm E_p$$

Donde  $E_p$  hace referencia a la energía del fonón.

En equilibrio térmico los electrones tienden a ocupar los niveles más bajos de energía en cada banda. Por esto, los electrones libres residen en los “valles” de la banda de conducción, y los huecos en las cimas de la banda de valencia. En la recombinación, un electrón de conducción pasa al lugar de un hueco. Si el semiconductor es de gap directo, se hará una transición vertical con emisión de un fotón. En el semiconductor de gap indirecto normalmente se emite un fonón (calor) [22-23].

## 2.18 Energía de Fermi

La probabilidad de encontrar un electrón en una energía  $E$  está dada por la función de distribución de Fermi:

*Ecuación 15:*

$$f(E) = \frac{1}{1 + \left[ \frac{E - E_F}{k_B T} \right]}$$

con la energía de Fermi  $E_F$  y la constante de Boltzmann  $k_B$  ( $k_B T \approx 25$  meV a temperatura ambiente). En  $T = 0K$ , la energía de Fermi es la energía de electrones más alta; es decir, separa los niveles de energía ocupados de los desocupados. En semiconductores puros,  $E_F$  generalmente está en algún lugar en el medio de la banda prohibida [23-24]. Con incremento temperatura, más y más electrones se transfieren de la valencia a la banda de conducción. La concentración real de electrones y agujeros depende de la densidad de estados de electrones  $D(E)$  en ambas bandas. Teniendo en cuenta los electrones y los agujeros como (cuasi-) partículas libres, la densidad de los estados en la banda de conducción y valencia, respectivamente, se convierte en una función parabólica de la energía  $E$  [22, 24].

*Ecuación 16:*

$$D_c(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_c}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E - E_c} \quad (E > E_c)$$

*Ecuación 17:*

$$D_v(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_v}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E_v - E} \quad (E < E_v)$$

siendo  $m_c$  y  $m_v$  masas efectivas de electrones y agujeros, respectivamente. La densidad de portadores como una función de la energía está dada por:

*Ecuación 18:*

$$n(E) = D_c(E)f(E)$$

*Ecuación 19:*

$$n(E) = D_v(E)1 - f(E)$$

Al integrar sobre la energía de bandas se muestra la concentración total de portadores:

*Ecuación 20:*

$$n \approx N_c \exp\left(\frac{E_f - E_c}{K_B T}\right)$$

*Ecuación 21:*

$$p \approx N_v \exp\left(\frac{E_v - E_f}{K_B T}\right)$$

Estas ecuaciones son válidas para la banda de conducción y valencia, respectivamente, y son solo para bajas concentraciones de portadores.

*Ecuación 22:*

$$n \ll N_c \text{ y } p \ll N_p$$

Con la densidad efectiva de estados tenemos:

*Ecuación 23:*

$$N_c = 2 \left(\frac{m_c k_B T}{2\pi \hbar^2}\right)^{3/2}$$

*Ecuación 24:*

$$N_v = 2 \left(\frac{m_v k_B T}{2\pi \hbar^2}\right)^{3/2}$$

La energía de Fermi se separa de la banda por más de  $3k_B T$ , lo que permitió lo que permite utilizar una aproximación de Boltzmann:

*Ecuación 25:*

$$f(E) \approx f_B(E) = \exp\left[-\frac{E - E_F}{k_B T}\right]$$

Si se cumple esta condición, como en los materiales puros (intrínsecos), el semiconductor es llamado no degenerado. La concentración de portadora intrínseca  $n_i$  se da como:

*Ecuación 26:*

$$n_i = \sqrt{np} = \sqrt{N_c N_v} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right)$$

A temperatura ambiente,  $n_i$  (en semiconductores típicos pequeño), lo que resulta en una pobre conductividad eléctrica.

En palabras más sencillas el nivel de Fermi habla de la distribución de electrones sobre estado de energía para un sistema en equilibrio térmico, se refiere a la probabilidad de que un determinado nivel de energía el más alto sea ocupado por un electrón a cero kelvin, este nivel cambia a medida que se retiran o insertan electrones a un sólido, así cuando se agregan átomos donantes el nivel de fermi se corre en dirección de la banda de conducción y cuando hay presencia de impurezas aceptaras se corre para la banda de valencia. La energía o nivel de Fermi, es la probabilidad de que un estado se llene a 0.5 o bien de que 0.5 sea la energía de Fermi más alta que un electrón pueda tener a 0K (equilibrio termodinámico)[23-24].

## **2.19 Masa efectiva**

El modelo de sólidos con electrones casi libres describe que los electrones se ven afectados por el enrejado en el que se mueven. La interacción del electrón con un sólido modifica la relación entre energía y momento. Recordemos que el total la energía de un electrón viene dada por la suma de energías cinéticas y potenciales[23]. Porque la longitud de onda cambia de un material a otro. En algunos materiales, la ganancia de energía es pequeño para un aumento de impulso dado.

En otros, es más grande por el mismo impulso agregado. Dada la relación clásica entre energía y momento:

*Ecuación 27:*

$$E = p^2 / 2m$$

El cambio en la constante de proporcionalidad entre la energía y el momento aparece como un cambio en la masa efectiva del electrón. La forma exacta de la relación existente puede desarrollarse a partir de la relación de la banda de energía de la siguiente manera.

La energía de onda de electrones libres está relacionada con el vector de onda como:

*Ecuación 28:*

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

donde  $m^*$  es la masa de electrones efectiva. Derivando ambos lados respecto a  $k$ :

*Ecuación 29:*

$$\frac{k}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{dE}{dk}$$

Haciendo la segunda derivada:

*Ecuación 30:*

$$\frac{k}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2E}{dk^2}$$

En otras palabras, la masa efectiva de una onda de Bloch de electrones está inversamente relacionada con la curvatura del diagrama  $E(k)$ . Las fuertes curvaturas significan pequeñas masas efectivas y viceversa. La masa efectiva generalmente se expresa en unidades de repos electrónico de masa en un vacío, es decir i. e.  $m^* / m_0$ .

El concepto de masa efectiva solo se define cerca de una banda máxima o mínima donde la energía se puede aproximar como una función cuadrática del vector de onda,  $k$ . Teniendo en

cuenta que cerca de un mínimo en las bandas de energía la función  $E(k)$  es cóncava hacia arriba y  $1/m^* > 0$  mientras que cerca de un máximo,  $1/m^* < 0$ . La masa efectiva negativa cerca de un máximo indica que esa carga es llevada por huecos en lugar de electrones[23].

## 2.20 Densidad de estados

Una de las propiedades más fundamentales de un material, que determina muchos de sus propiedades, es su densidad de estados. Esto se refiere a la cantidad de estados por unidad de energía en la estructura de la banda. Para poner esto en términos más visuales, si uno toma una delgada capa horizontal y hace un corte transversal se puede observar la estructura de banda como se observa en la figura siguiente, la cantidad de líneas presentes en esa banda es lo que se denomina densidad de estados[22].

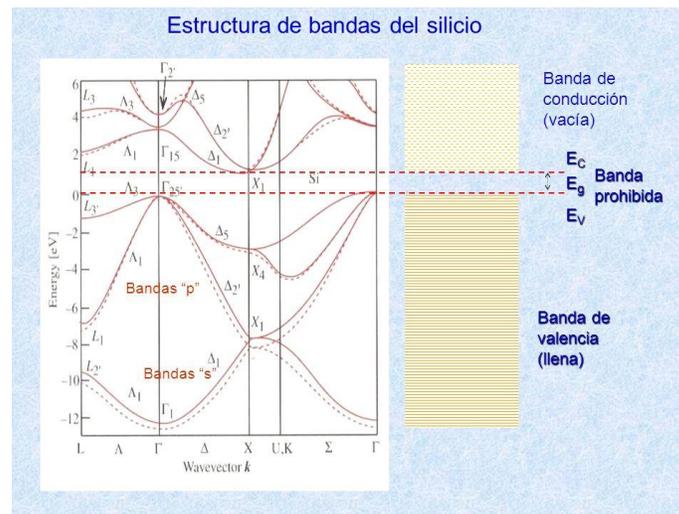


Figura 30. Ejemplo de la Estructura de banda de Silicio.

Para que se produzca cualquier proceso, un electrón debe estar presente en un estado inicial con energía  $E_i$ . Cuanto mayor sea la densidad de estados en esta energía, más electrones pueden participar en el proceso. El electrón está cambiando la energía en una cantidad  $\Delta E$ . Por lo tanto, debe haber un estado vacío con energía  $E_f = E_i + \Delta E$  para recibirlo, además, el momento debe ser conservado.

El proceso comienza desde que se declara  $E_i$  de manera que se cumplan el resto de los criterios anteriores. La tasa general del proceso está dado por una integral sobre todos los estados iniciales  $i$  que contienen electrones[22].

Esta densidad de estados se aplicará a cualquier extremo de banda donde la banda pueda ser aproximada al menos localmente con una dependencia cuadrática de la energía en el impulso (similar a un electrón libre). [22].

## **2.21 Concentración de portadores**

Una de las propiedades más importantes de un semiconductor es que puede ser dopado con diferentes tipos de materiales y concentraciones de impurezas para variar su resistividad. Además, cuando estas impurezas se ionizan dejan una carga de alta densidad que resulta en un campo eléctrico y, a veces una barrera potencial dentro del semiconductor estas propiedades no están presentes de la misma manera en un metal o en un aislante. La densidad de concentración en un semiconductor es equivalente a la densidad de estados multiplicado por la probabilidad de que uno de esos estados este ocupado por un electrón[24].

## **2.22 Efecto fotovoltaico**

Los dispositivos fotovoltaicos tienen su aparición en 1839 cuando Alexandre Edmon Becquerel, experimentando con una pila electrolítica sumergida en una sustancia de las mismas propiedades, observó que después al exponerla a la luz generaba más electricidad, así fue que descubrió el "efecto fotovoltaico" que consiste en la conversión de la luz del sol en energía eléctrica [4].

El efecto fotovoltaico es la transformación de la luz en electricidad. Algunos materiales, tienen la propiedad física de poder obtener fotones y emitir electrones, de esta forma se consigue el efecto fotovoltaico. La energía luminosa incidente produce cargas positivas y negativas en dos semiconductores próximos de diferente tipo, produciendo así un campo eléctrico capaz de generar una corriente[27].

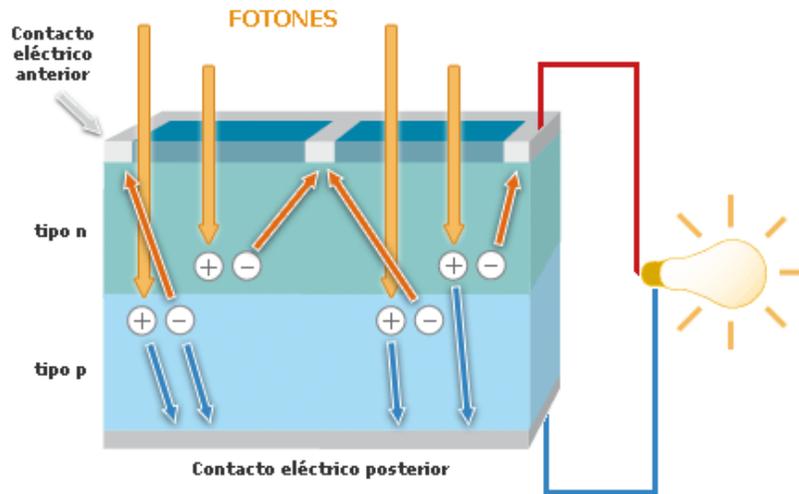


Figura 31. Proceso por el cual se lleva a cabo el efecto fotovoltaico.

## 2.23 Dispositivos fotovoltaicos

Es aquel que tiene como función primordial, la conversión de la energía solar a energía eléctrica basado en un principio de funcionamiento llamado efecto fotovoltaico. Las celdas fotovoltaicas fueron creadas gracias a un físico francés llamado Edmundo Becquerel, fue éste quien notó que ciertos materiales producían pequeñas cantidades de corriente eléctrica cuando los mismos eran expuestos a la luz [27].

La celda solar es un dispositivo que aprovecha la radiación solar, estas son las encargadas de producir el efecto fotovoltaico por la energía luminosa incidente, produce cargas positivas y negativas en dos semiconductores próximos de diferente tipo, produciendo así un campo eléctrico capaz de generar una corriente [27]. La forma más común de las celdas solares se basa en el efecto fotovoltaico, en el cual la luz que incide sobre un dispositivo semiconductor de dos capas produce una diferencia del potencial entre las capas, el rendimiento de conversión, la proporción de luz solar que la celda convierte en energía eléctrica, es fundamental en los dispositivos fotovoltaicos, ya que el aumento del rendimiento hace de la energía solar fotovoltaica una energía más competitiva, el voltaje obtenido es capaz de conducir una corriente a través de un circuito externo de modo de producir trabajo útil [27-29].

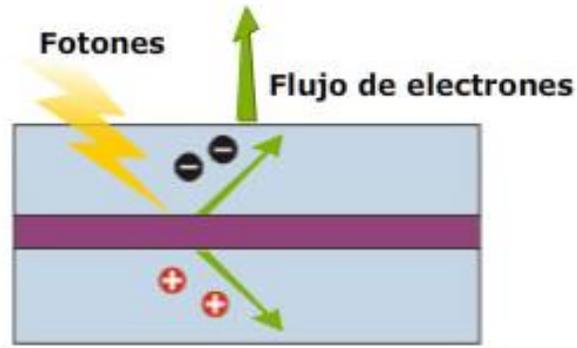


Figura 32. Funcionamiento de un dispositivo fotovoltaico.

## 2.24 Unión p-n

En la unión de las regiones semiconductoras n-dopadas y p-dopadas, ambas regiones tienen la tarea de difundir en la otra región y recombinarse, creando una región de transición que es de agotamiento de portadores (ancho de agotamiento =  $w_n + w_p$ ). Los donantes y aceptores ionizados construyen un campo eléctrico que contrarresta a la difusión y a la corriente de deriva dejando un desequilibrio, claramente este desequilibrio no influye en la corriente neta.

De acuerdo con la ecuación de Poisson de campo eléctrico Conforme a la ecuación de Poisson, la pendiente del campo eléctrico es proporcional a la carga neta por eso cuando se tiene una unión p-n se da un campo máximo[23].

El campo electrostático y el potencial están relacionados por la siguiente ecuación, es decir, la pendiente del potencial está dada por el campo eléctrico.

*Ecuación 31:*

$$\vec{F} = -\nabla\phi$$

En otras palabras, el potencial no cambia en las regiones con campo cero (y el campo no cambia en regiones sin cargas). Sin sesgo externo, el nivel de Fermi  $E_F$  es una línea plana.

La función de Fermi representa la distribución de electrones en equilibrio térmico, con transferencia neta cero de electrones entre diferentes niveles de energía. El equilibrio puede ser perturbado por fuerzas externas que proporcionan electrones y / o agujeros adicionales[23].

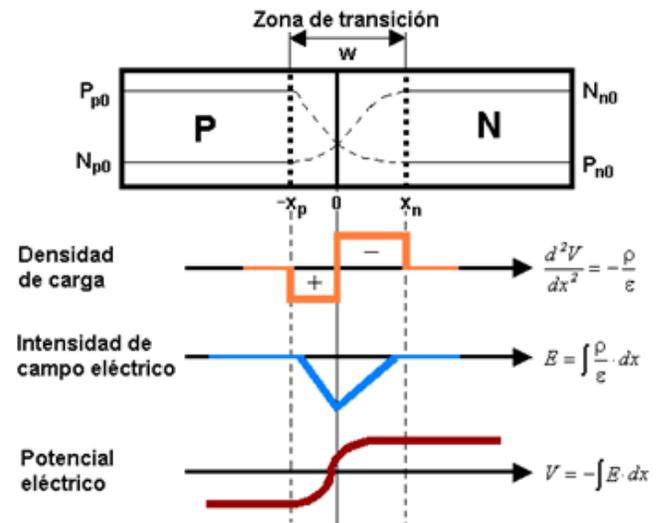


Figura 33. La unión p-n.

## Conclusiones

- Se pudo conocer la clasificación de los materiales entre conductor, semiconductor y aislante de acuerdo con su valor de conductividad, posición de banda de valencia y banda de conducción.
- Se definió a los materiales semiconductores como un material intermedio entre un conductor y un aislante donde la separación de banda de valencia y banda de conducción es alrededor de 1 eV.
- Pudimos conocer que un material intrínseco es aquel con igual número de electrones en banda de conducción es igual al número de huecos en banda de valencia.
- Se utiliza una unión de dos semiconductores tipo n y p para formar celdas solares, estos dispositivos utilizan un principio de funcionamiento denominado efecto fotovoltaico que se encarga de transformar la luz en electricidad.

---

## Capítulo III

### Experimentación

---

La experimentación es la parte de la investigación que nos permite conocer el procedimiento que debemos seguir para conseguir los objetivos deseados, en este trabajo la experimentación parte del estudio de la técnica de depósito que es la evaporación térmica. La evaporación térmica es un proceso físico de depósito al vacío su funcionamiento es calentar el material hasta pasar a fase vapor para ser depositado sobre un sustrato y formar la película delgada. Para este trabajo la evaporación de los binarios CuS y Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> se llevarán a cabo con polvos comerciales en vacío de 10<sup>-5</sup> Torr y se depositó sobre sustrato de 2.5 cm de ancho x 4.5 cm de alto a temperatura ambiente y a 150 °C para el CuS. La caracterización de las películas que resulten se basará en técnicas como Rayos X, Raman, espectroscopia UV-Vis, Fotorespuesta, EDS, microscopia de fuerza atómica y efecto Hall. Todo esto permitirá hacer un análisis completo de las películas delgadas de CuSbS<sub>2</sub>.

#### 3.1 Evaporación térmica

La deposición física de vapor se refiere a los métodos de deposición al vacío que producen la fuente de gas por evaporación, pulverización catódica. En general, estos métodos transfieren energía cinética a átomos en un sólido o líquido suficiente para superar su energía de enlace. La evaporación se refiere a calentar un material hasta que los átomos de la fuente se vaporicen. Hay muchos métodos relacionados, como la ablación con láser, que es similar a la evaporación convencional, pero suministra energía a la superficie localmente por un rayo láser en lugar de calentar todo el material en un horno.

La evaporación incluye una amplia variedad de técnicas, desde el simple calentamiento resistivo de un cable en un vacío moderado para "epitaxia de haz molecular" o MBE, donde precisamente se generan vigas moleculares controladas en un entorno de ultra alto vacío (menos que ~ 10<sup>-9</sup> Pa o 10<sup>-14</sup> atmósferas de presión de gas residual). A pesar de la amplia diferencia en la apariencia de estas dos técnicas, son, en el fondo, lo mismo.

Todos los sistemas de evaporación incluyen una cámara de vacío con bombas asociadas, y fuentes de evaporación y sus componentes electrónicos de control incluye métodos para monitorear el flujo de átomos generados por las fuentes y puertas que cubren el sustrato y / o las fuentes durante la estabilización de las condiciones de evaporación[22].

La evaporación térmica al vacío es una técnica innovadora que se ha hecho presente en los últimos años, gracias a su principio de depósito facilita la obtención de películas delgadas de varios materiales aplicados a la fabricación de celdas solares. Las técnicas de depósito de fase vapor, están basadas en la formación de un vapor del material a depositar, con el objeto de que el vapor se condense sobre la superficie fría del sustrato formando un depósito sólido en forma de película delgada[22].

### **3.1.1 Evaporación térmica del $\text{Sb}_2\text{S}_3$**

Para el depósito de las películas delgadas de Sulfuro de Antimonio se utilizó la técnica de evaporación térmica en alto vacío. El polvo evaporado fue el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  con densidad 4.64 g/mL a 25°C de la marca Aldrich con 99.999% de pureza. El depósito se llevó a cabo con una presión de vacío de  $10^{-5}$  Torr y se depositó sobre sustrato de vidrio Corning de 2.5 cm de ancho x 4.5 cm de alto a temperatura ambiente.

### **3.1.2 Evaporación térmica del CuS**

Para el depósito de las películas delgadas de Sulfuro de cobre se utilizó la técnica de evaporación térmica en alto vacío. El polvo evaporado fue el CuS a 25°C de la marca Aldrich con 99.999% de pureza.

El depósito se llevó a cabo con una presión de vacío de  $10^{-5}$  Torr y se depositó sobre la película de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (600 nm) con un área de 2.5 cm de ancho x 4.5 cm con una temperatura de sustrato de 150 °C durante el depósito.

## **3.2 Técnicas de caracterización**

Las propiedades estructurales de las películas de  $\text{CuSbS}_2$  fueron analizadas con un difractómetro de Rayos X: Rigaku D-Max 2200 X-ray Cu-Ka (alpha) radiation ( $\lambda = 0.15406$  nm). El escaneo se llevó a cabo para todas las películas en un rango de 10 a 50 y con un ángulo de haz rasante de 0.5 con un rango de medición de 2 theta (°) de 10 a 50. Las

propiedades ópticas como transmitancia y reflectancia se midieron en un espectrómetro Shimadzu 3100 PC. La fotoconductividad fue calculada a partir de la medición de Fotorrespuesta con intervalos de iluminación y oscuridad, los contactos utilizados para la medición tuvieron un arreglo coplanar hechos con pintura de carbón con una longitud de 3 mm de longitud y una separación de 4 mm con intervalos de medición de 20s en oscuridad, 10 s en iluminación y 20 s en oscuridad. La morfología de la película fue analizada usando un microscopio de fuerza atómica VEECO atomic force microscope, el análisis Raman se llevó a cabo usando un láser de excitación de 633 nm (rojo) a temperatura ambiente, la densidad de portadores fue calculada a partir de la medición Hall.

### **3.2.1 Perfilómetro**

Para calcular los nanómetros depositados por capa de  $Sb_2S_3$  y  $CuS$  o la cantidad de nanómetros final se utilizó un perfilómetro de la marca AMBIOS TECHNOLOGY XP-200. Un perfilómetro tiene una punta móvil que se pone en contacto con la muestra.

La punta recorre la superficie de la muestra aplicando sobre ella una fuerza constante. La punta está conectada a un sistema de medición que graba los desplazamientos verticales que sufre en su recorrido a lo largo de la superficie de la muestra, de esta forma se determinan cambios en el espesor y se hace un cálculo del espesor final de cada una de las películas medidas.

### **3.2.2 Difracción de Rayos -X (DRX)**

Una de las caracterizaciones estructurales para analizar las películas de  $CuSbS_2$  fue difracción de rayos X, esta caracterización fue obtenida a partir de un difractómetro de Rayos X Rigaku modelo DMAX 2000. Los rayos X son radiaciones y lo único que los distingue de las demás radiaciones electromagnéticas es su longitud de onda, que es del orden de  $10^{-10}$  m (equivalente a la unidad de longitud que conocemos como Angstrom). Comúnmente esta técnica es utilizada para caracterizar estructuralmente materiales siempre y cuando sean cristalinos, con ella se puede identificar las fases cristalinas o materiales presentes en las películas delgadas (para este caso) pero también pueden ser analizados polvos, con esta

técnica se puede conocer el tipo de estructura, el tamaño de cristal, los parámetros de red, la orientación preferencial, la desviación estándar entre varios otros cálculos[4].



*Figura 34. Equipo de difracción de Rayos X Rigaku modelo DMAX 2000.*

Para describir el fenómeno de difracción se utiliza la Ley de Bragg, esta describe la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal determinado, dicha ecuación se presenta a continuación:

*Ecuación 32:*

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Donde  $d$  es el espaciado de los planos de la red y  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $\theta$  el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión (ángulo de Bragg). La Intensidad de reflexión se muestra como una función del ángulo entre la fuente y el detector, igual a  $2\theta$ [4].

### **3.2.3 Espectroscopia Raman**

La espectroscopia Raman es una herramienta muy importante para observar espectros de vibraciones, dependiendo de la naturaleza de la vibración, que está determinada por la simetría de la molécula, las vibraciones pueden estar activas o prohibidas en el espectro Raman. Los espectros Raman de dos moléculas son diferentes, si estas moléculas tienen diferentes constituciones, distribuciones isotópicas, configuraciones, conformaciones o si sus ambientes son diferentes, los espectros muestran ciertas bandas, es decir, vibraciones características, que son típicas de grupos particulares de ambos y que están definidos por rangos definidos de frecuencias e intensidades en los espectros[30].

Cada átomo tiene tres grados de libertad: se puede mover independientemente o a lo largo de cada uno de los ejes de un sistema de coordenadas cartesianas. Si  $n$  átomos constituyen una molécula, hay  $3n$  grados de libertad. Tres de estos grados implican movimiento de todos los átomos simultáneamente en la misma dirección o paralela a los ejes de un sistema de coordenadas Cartesianas. Otros tres grados de libertad tampoco cambian la distancia entre átomos, describen rotaciones, por ejemplo, sobre los ejes principales del elipsoide inercial de la molécula. De los  $3-6$  grados restantes son movimientos que cambian la distancia entre los átomos como por ejemplo las longitudes de los enlaces químicos y los ángulos entre ellos. Como estos enlaces son elásticos, se producen movimientos periódicos. Todas las vibraciones de un resultado de molécula idealizada[30].

La simetría de una molécula, o la falta de ella, definirá qué vibraciones son Raman. En general, las vibraciones simétricas o en fase y los grupos no polares son fácilmente estudiado por Raman, mientras que las vibraciones asimétricas o fuera de fase y los grupos polares son más fácilmente estudiado por IR. La clasificación de una molécula por su simetría permite la comprensión de la relación entre la estructura molecular y el espectro vibratorio[31].

### 3.2.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM)



*Figura 35. Equipo de Microscopia electrónica de barrido.*

Esta técnica se utilizó para conocer las características de la superficie, la forma y tamaño de las partículas y ordenamiento de los átomos. Este equipo cuenta con un filamento de tungsteno al cual se le aplica una señal de alto voltaje para generar un haz de electrones, un sistema de lentes electromagnéticas produce un haz electrónico delgado (coherente) que es enfocado sobre la muestra, dentro de este equipo hay una placa pequeña metálica de platino con un diminuto orificio, que se colocan después de las lentes con el fin de afinar el haz de electrones y por último la

lente objetivo final proporciona la amplificación final, está formada por un sistema deflector que mueve el haz de electrones sobre superficie de la muestra y un astigmador que elimina distorsiones en las señales[32].

### **3.2.5 Microscopia de fuerza atómica (AFM)**

El Microscopio de Fuerza Atómica (MFA) es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los nanonewton. Al analizar una muestra, se registra continuamente la altura sobre la superficie de una sonda o punta cristalina de forma piramidal. La sonda va acoplada a un listón microscópico, muy sensible al efecto de las fuerzas, de sólo unos 200  $\mu\text{m}$  de longitud[33]. La fuerza atómica se puede detectar cuando la punta se aproxima a la superficie de la muestra. Se registra la pequeña flexión del listón mediante un haz láser reflejado en su parte posterior. Un sistema auxiliar piezoeléctrico desplaza la muestra tridimensionalmente, mientras que la punta recorre ordenadamente la superficie. Todos los movimientos son controlados por una computadora. La resolución del instrumento es de menos de 1 nm, y la pantalla de visualización permite distinguir detalles en la superficie de la muestra con una amplificación de varios millones de veces[33]. Para el análisis de la serie de películas de  $\text{CuSbS}_2$  se utilizó el AFM VEECO atomic force microscope, en esta medición lo principal es hacer un análisis superficial de las muestras a analizar en donde se pueda conocer la rugosidad promedio de cada una de ellas, así como la formación de grano y tamaño de grano del material.

### **3.2.6 Espectroscopia de dispersión de energía de Rayos-X (EDS/EDX)**

El Detector de Energía Dispersiva EDS, permite coleccionar Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis de composición química e imágenes de distribución de elementos presentes en la muestra [34]. Para el análisis de composición de las películas de  $\text{CuSbS}_2$  se utilizó la técnica de Espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (EDS). El cual consiste en bombardear con electrones la película delgada, con el objetivo de sacar los electrones que se encuentran ligados en las capas atómicas mediante la excitación de estos. Este proceso crea vacancias en la capa atómica, que luego se llenan por los electrones de orbitales más altos. Produciendo fotones de rayos X con energías de elementos-específicos característicos que pueden ser detectados para determinar el contenido [4].

### 3.2.7 Espectrofotometría de UV-Visible

La caracterización óptica de las películas comenzó con el cálculo de brecha de energía, dicho cálculo fue llevado a cabo obteniendo en principio los espectros de transmitancia y reflectancia medidos en un espectrofotómetro Shimadzu 3101 PC UV-VIS-NI, con un rango de medición de 250nm hasta 1500nm.

El coeficiente de absorción (Ecuación 32) se utilizó para el cálculo de brecha de energía:

Ecuación 33:

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

Donde  $\alpha$  pertenece al coeficiente de absorción y  $e$ , corresponde al espesor. Mientras que  $R$  y  $T$ , corresponden los valores de transmitancia y reflectancia respectivamente.

Para cálculo de brecha de energía se utilizó  $\ln(\alpha)$  vs  $h\nu$ , la relación que existe entre la brecha de energía y el coeficiente de absorción se puede notar en la siguiente ecuación:

Ecuación 34:

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^n}{h\nu}$$

Donde  $A$  es una constante y  $n$  dependerá de ser una brecha directa o indirecta con valores de  $n=1/2$  o  $3/2$ ,  $E_g$  corresponde a la brecha de energía y  $h$  es la constante de Planck.

### 3.2.8 Fotorespuesta

La Fotorespuesta nos sirvió para decidir si nuestras películas tenían respuesta a la luz, para estas, la conductividad se pudo medir con una configuración coplanar, pintando sobre la superficie de las películas dos electrodos de carbón, se iluminaron utilizando una lámpara incandescente de 100W-120 V y se aplicó un voltaje de 2V con un tiempo de medición de corriente fue de 50 segundos. 20 en oscuridad, 10 en iluminación y 20 oscuridad[4].

La fotosensibilidad (S) fue calculada por la ecuación:

Ecuación 35:

$$S = \frac{\sigma_l - \sigma_d}{\sigma_d}$$

Donde  $\sigma_l - \sigma_d$  pertenecen a las conductividades en luz y oscuridad respectivamente[35].

### 3.2.9 Efecto Hall

Para conocer el tipo de conductividad de las películas de  $\text{CuSbS}_2$  se lleva a cabo la medición de efecto Hall, este efecto se aprecia cuando por una lámina conductora o semiconductor se hace circular una corriente y se coloca en presencia de un campo magnético. Las cargas que están circulando experimentan una fuerza magnética y son desplazadas hacia uno de los bordes de la lámina. Esto hace que aparezca un exceso de carga negativa en uno de los bordes en tanto que en el otro aparece un exceso de carga positiva, lo que provoca que aparezca un campo eléctrico E, que a su vez ejerce una fuerza de carácter eléctrico sobre las cargas. Esta fuerza eléctrica, actúa en la misma dirección, pero en sentido contrario a la magnética. La acumulación de cargas continua hasta que el campo eléctrico se hace suficientemente grande como para que la fuerza eléctrica compense a la magnética[36]. Esta situación se caracteriza por la diferencia de potencial que aparece entre los bordes y es denominada voltaje Hall, si I es la Intensidad de corriente, B el campo magnético, n la densidad de portadores, q su carga y del ancho de la lámina, el potencial se puede escribir como[36]:

Ecuación 36:

$$V_{Hall} = \frac{IB}{nqd}$$

La polarización depende de si las cargas que se están moviendo son positivas o negativas. Por el contrario, en el caso de algunos semiconductores lo que se tiene es una corriente de huecos lo que es equivalente a tener cargas positivas en movimiento. El signo del potencial permite conocer el tipo de portador [36].

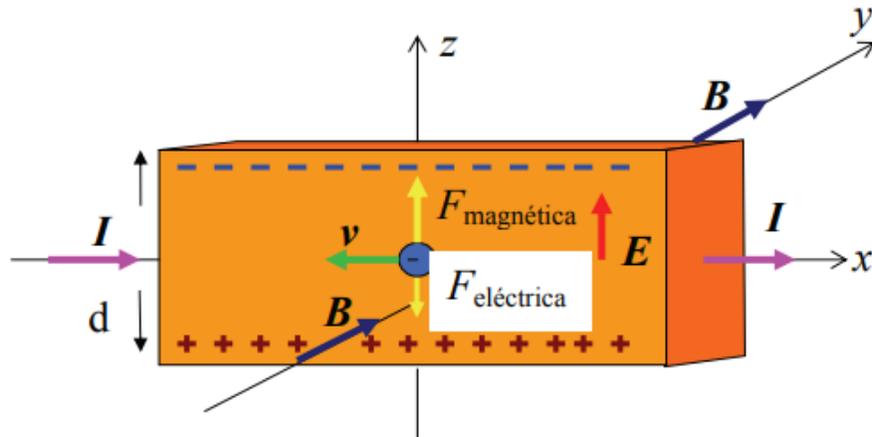


Figura 36. Representación gráfica del efecto Hall.

## Conclusiones

- La evaporación térmica es una técnica de depósito físico que permite obtener películas delgadas de manera sencilla y controlada.
- La caracterización estructural como Rayos X y Raman nos permite conocer la o las fases presentes dentro de nuestras películas delgada de  $\text{CuSbS}_2$ , así como calcular el tamaño de cristal y el parámetro de red a partir de los datos de Rayos X.
- Espectroscopia U-V vis, brinda información como valores de transmitancia y de reflectancia que es útil para calcular la brecha de energía.
- La espectroscopia de dispersión de energía de Rayos X aporta información sobre la composición de las muestras, es decir, permite conocer el porcentaje atómico de los elementos (Cu, S y Sb) contenido en las películas delgadas de  $\text{CuSbS}_2$ .
- Microscopia de fuerza atómica permite tener información sobre la morfología superficial de la muestra y un valor aproximado de rugosidad y tamaño de grano.
- La caracterización eléctrica, como Fotorespuesta permite conocer la conductividad en luz y oscuridad y valor de fotosensibilidad a la luz. El efecto Hall nos proporciona valores de concentración de portadores mayoritarios, tipo de conductividad y movilidad de los portadores mayoritarios.

---

## Capítulo IV

---

### Resultados

---

En el presente trabajo se plantea un estudio detallado sobre el depósito y caracterización de películas delgadas de  $\text{CuSbS}_2$ , en este capítulo se abordan los resultados obtenidos después de hacer un estudio sobre el efecto de la temperatura de tratamiento térmico post- depósito y el efecto de la relación Cu/Sb en sus propiedades estructurales, ópticas, eléctricas y morfológicas. El primer estudio sobre el efecto de tratamiento de térmico hace un análisis con un rango de temperaturas superiores e inferiores a partir de los 300 °C para determinar cuál es la temperatura donde se logra tener la fase Chalcostibita, siguiendo con un estudio del efecto de la relación Cu/Sb tomando en cuenta la temperatura de tratamiento térmico donde se obtuvo fase de Chalcostibita. El estudio de relación Cu/Sb; tiene como objetivo optimizar lo mayor posible las películas hasta obtener fase pura de  $\text{CuSbS}_2$ .

#### 4.1 Efecto de temperatura del tratamiento térmico en películas delgadas de $\text{CuSbS}_2$

La evaporación térmica de los binarios CuS y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  seguido de un estudio detallado del efecto de la temperatura de 250°C a 400 °C (tabla 1) en el tratamiento térmico para la cristalización del compuesto  $\text{CuSbS}_2$ . Las propiedades estructurales, eléctricas, ópticas y morfológicas fueron caracterizadas y analizadas para cada diferente temperatura.

De acuerdo a la literatura las temperaturas de cristalización para la formación del compuesto  $\text{CuSbS}_2$  se encuentran en el rango de 200°C a 400°C [37].

*Tabla 4. Espesores y temperaturas usadas en la fabricación de las películas de  $\text{CuSbS}_2$ .*

<i>Muestra</i>	<i><math>\text{Sb}_2\text{S}_3</math> (nm)</i>	<i>CuS (nm)</i>	<i>Temperaturas</i>
CuSbRS-T1	600 nm	400 nm	250 °C
CuSbRS-T2			300 °C
CuSbRS-T3			350 °C
CuSbRS-T4			400 °C

El esquema del tratamiento térmico se muestra en la Fig.37 Todas las muestras con diferente temperatura se realizaron en ambiente de  $N_2 + 5\text{mg S}$  y una tasa de calentamiento de  $29^\circ\text{C}/\text{min}$

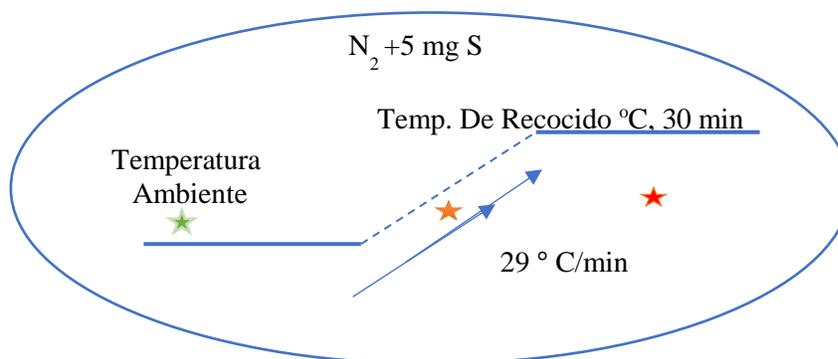


Figura 37. Esquema del tratamiento para la fabricación de las películas de  $\text{CuSbS}_2$ .

## 4.1.1 Caracterización Estructural

### 4.1.1.1 Análisis de Rayos-X

En la Fig.38 se presentan los Difractogramas de las películas de delgadas con diferentes temperaturas de tratamiento térmico y un espesor fijo de 400 nm de  $\text{CuS}$  y 600 nm de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  medidos con ángulo de haz rasante de 0.5. En la figura 38a) se muestra que a  $250^\circ\text{C}$  aún no ha logrado integrarse el  $\text{CuS}$  con la Stibinita por lo que se presenta en mayor cantidad la fase  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  con los planos (020), (341) y (410). En la Fig.38b) podemos observar una mayor difusión del cobre con el antimonio, sin embargo, se observa como la fase de Famantinita está presente en gran porcentaje en la muestra teniendo como plano (103) en la posición  $2\theta: 29.9$  pero, a medida que aumentamos la temperatura la mezcla entre los dos materiales incrementa. La Fig.38c) muestra la mejor cristalización y el porcentaje más elevado de la fase Chalcostibita observándose los planos principales y más representativos de la fase como son el (200), (111) y (310) este último plano en la posición  $2\theta: 29.86$ , el valor de tamaño de cristal fue de  $20.37 \pm 2.62$  y sus parámetros de red fueron de  $a=1.4474$ ,  $b=0.6005$ ,  $c=0.3817$ . La Fig.38d) muestra como a medida que la temperatura de tratamiento térmico aumento también lo hacen las mezclas de fases como azufre, Covalita, Chalcostibita y Tetraedrita teniendo como fase dominante esta última y mostrando una reducción bastante considerable de la Chalcostibita en la película.

Con este análisis de DRX podemos concluir que la muestra con un porcentaje de fase pura mayor y mejor cristalización es la película horneada a 350 °C con espesores de 600 nm de  $Sb_2S_3$  y 400 nm de CuS.

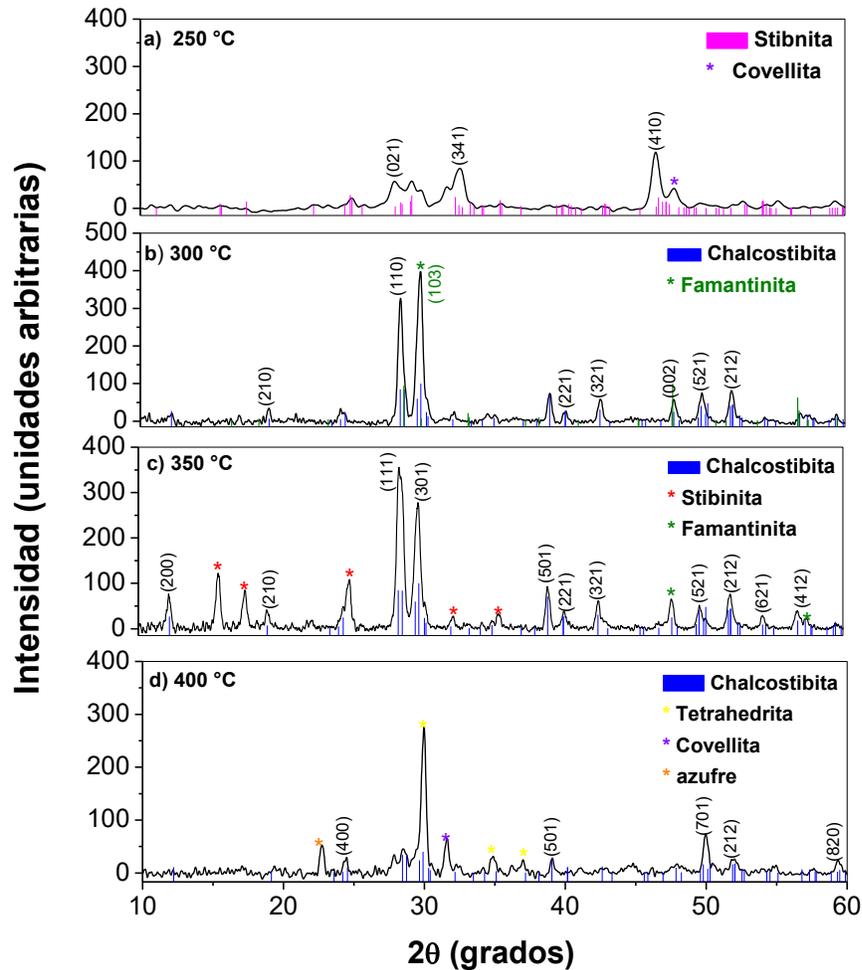


Figura 38. Difractogramas de las películas de  $CuSbS_2$  con diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

#### 4.1.1.2 Análisis Raman

En la Fig.39 se muestran los espectros Raman de las películas con diferente temperatura de tratamiento térmico medidos con fuentes de excitación laser  $633\text{ cm}^{-1}$ . En la Fig.39a) se observa la temperatura de tratamiento térmico a 250 °C con presencia de fases como Covalita, Famantinita. El pico  $633\text{ cm}^{-1}$  es considerado como característico correspondiente a la fase Chalcostibita [15].

La película con tratamiento térmico de 300 °C muestra los modos vibraciones 141, 165, 335  $\text{cm}^{-1}$  y un pico intenso perteneciente a la fase Famantinita en 356  $\text{cm}^{-1}$  esta relación se puede ver más clara en la figura 39b) de rayos x donde la fase de Famantinita tiene crecimiento preferencial [15, 38-39]. La Figura 39c) muestra el espectro Raman con mayor presencia de fase Chalcostibita mostrando los picos principales pertenecientes a la misma en 335  $\text{cm}^{-1}$  y 316  $\text{cm}^{-1}$ , además que en este espectro se observa como disminuyo la fase Famantinita desapareciendo el pico en 356  $\text{cm}^{-1}$  [15,38-39]. En la última figura 39d) se puede observar como al incrementar el tratamiento térmico vuelve a aparecer el pico de la fase Famantinita además de que ya no se tiene la fase pura del material Chalcostibita como también lo muestra el espectro de rayos x en la fig.39d) confirmando la presencia de una mezcla de fases.

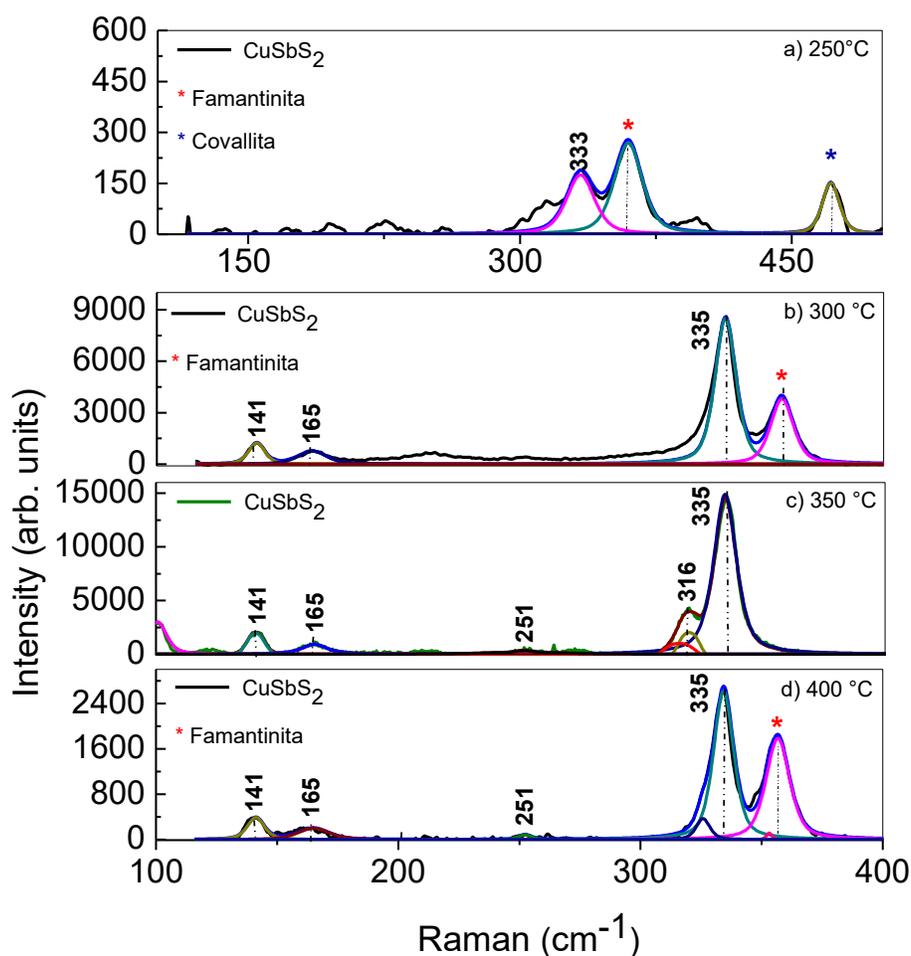


Figura 39. Espectros Raman de las películas de  $\text{CuSbS}_2$  con diferente temperatura de tratamiento térmico.

## 4.1.2 Caracterización Morfológica

### 4.1.2.1 Análisis de AFM

La Fig.40 muestra las imágenes AFM 2D y 3D de las películas de  $\text{CuSbS}_2$  a diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

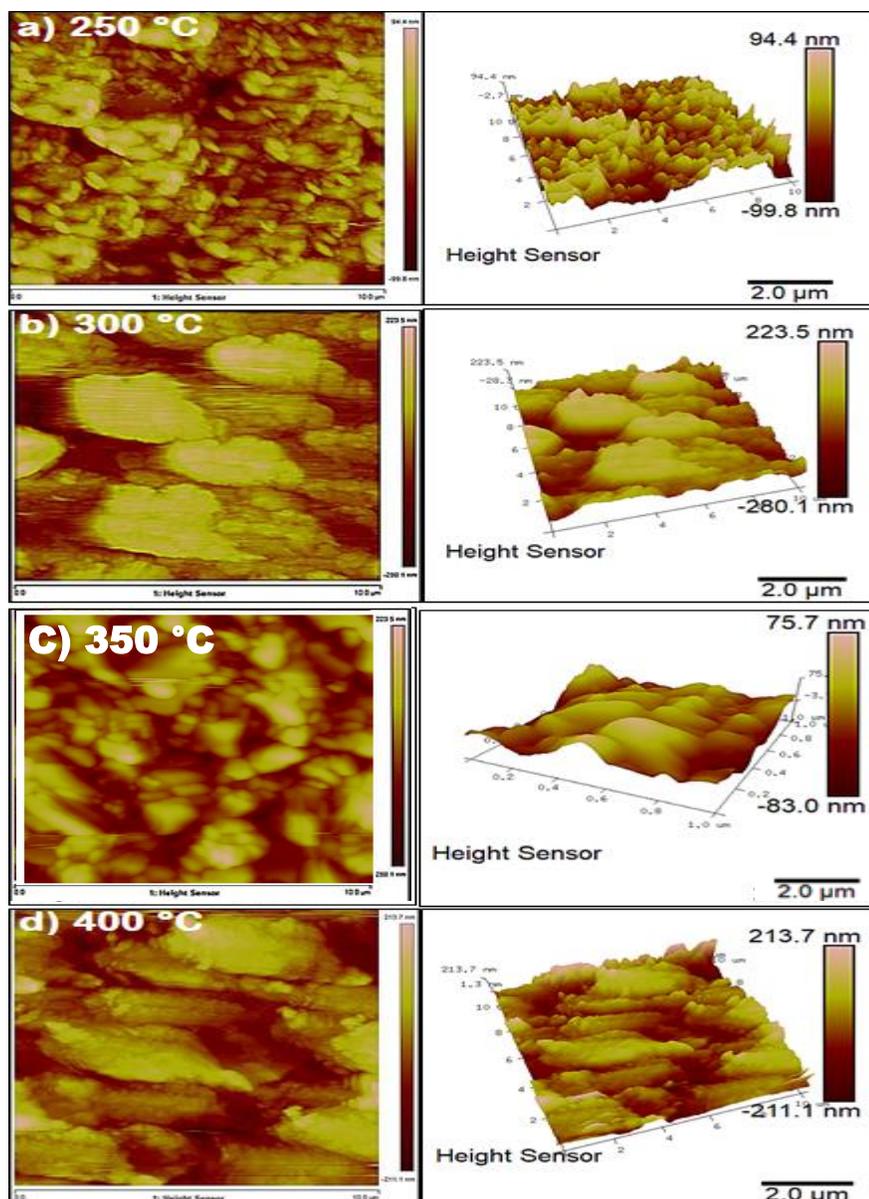


Figura 40. Imágenes de AFM en 2D y 3D de las películas con diferente temperatura de tratamiento térmico: a) 250  $^{\circ}\text{C}$ , b) 300  $^{\circ}\text{C}$ , c) 350  $^{\circ}\text{C}$  y d) 400  $^{\circ}\text{C}$ .

En la Fig.40a) se muestra la imagen 2 y 3D de la película horneada a 250 °C, se observa que la cristalización no se ha llevado a cabo de forma completa ya que la temperatura no fue suficiente para la formación de la Chalcostibita como también lo muestra en la Fig.39a) de rayos X donde podemos ver la presencia de la fase Stibinita y Covalita. Esta temperatura (Fig.40 a) muestra la formación de granos con forma de granos de arroz, este tipo de morfología se ha observado también en la literatura que corresponde al antimonio [40] mientras que la fase Covalita se ve reflejada en la brecha de energía de 1.54 eV (Fig. 41 a que se puede observar más adelante) causada posiblemente por la presencia de CuS. La Fig.40 b) muestra la película horneada a 300°C, se observa una aglomeración de granos sin llegar a una morfología compacta y mucho menos homogénea, su tamaño de grano es de 73.3 nm y rugosidad de 148 nm. La Fig.40 c) muestra una formación de granos un poco más compacta, con mejor definición y menor fronteras de grano, con tamaño de grano de 106 nm y una rugosidad de 30 nm. La Fig.4 d) muestra una morfología con aglomeración mucho más grande y no definida correspondiente a una mezcla de fases donde no domina la Chalcostibita. Esta película obtuvo un tamaño de grano de 125 nm y una rugosidad de 60.9 nm.

La siguiente tabla (Tabla 5) Muestra los valores de tamaño de grano y rugosidad de las películas de CuSbS<sub>2</sub> a diferentes temperaturas de tratamiento térmico, el tamaño de grano para las muestras va de 58 hasta 148 nm y la rugosidad desde 27.7 hasta 73.3 nm.

*Tabla 5. Tamaño de grano y rugosidad de las películas de CuSbS<sub>2</sub> a diferentes temperaturas de tratamiento térmico.*

<i><b>Muestra</b></i>	<i><b>Rugosidad (nm)</b></i>	<i><b>Tamaño de grano (nm)</b></i>
<i><b>250 °C</b></i>	27.7	58
<i><b>300 °C</b></i>	73.3	148
<i><b>350 °C</b></i>	30	106
<i><b>400 °C</b></i>	60.9	125

## 4.1.3 Caracterización óptica

### 4.1.3.1 Análisis de espectroscopia UV-Visible

En la Fig.41 se muestra las brechas de energía de las películas de  $\text{CuSbS}_2$  con diferente temperatura de tratamiento térmico. En la fig.41a se observa la brecha de energía de la película con temperatura de tratamiento térmico de  $250\text{ }^\circ\text{C}$  con un valor de  $1.54\text{ eV}$ , este valor puede ser atribuido a la presencia de  $\text{CuS}$  por la brecha de energía con un valor bajo, mostrando también una temperatura que no está beneficiando por completo a la buena difusión del  $\text{Cu/Sb}$ , la película con tratamiento térmico de  $300\text{ }^\circ\text{C}$  muestra una brecha de energía de  $1.61\text{ eV}$  que debe estar relacionado con la presencia de una fase nueva (Famantinita) y la aparición de la fase deseada Chalcostibita como se observa en la Fig.41b de rayos x. La brecha de energía de la película con  $350\text{ }^\circ\text{C}$  (Fig.41c) se acerca más a la fase Chalcostibita obteniendo un valor de brecha de energía de  $1.57\text{ eV}$  a pesar de no ser la brecha de energía más baja es la temperatura que muestra un incremento de la fase Chalcostibita además de ser la fase dominante. Como conclusión la temperatura  $350\text{ }^\circ\text{C}$  es la más adecuada para optimizar y encontrar la fase de  $\text{CuSbS}_3$ . La película correspondiente a la temperatura de  $400\text{ }^\circ\text{C}$  (Fig. 41d) presenta una mezcla de fases entre, Chalcostibita y Tetraedrita, Covalita y azufre y un incremento en la brecha de energía con un valor de  $1.67\text{ eV}$  probablemente atribuido a dicha mezcla de fases.

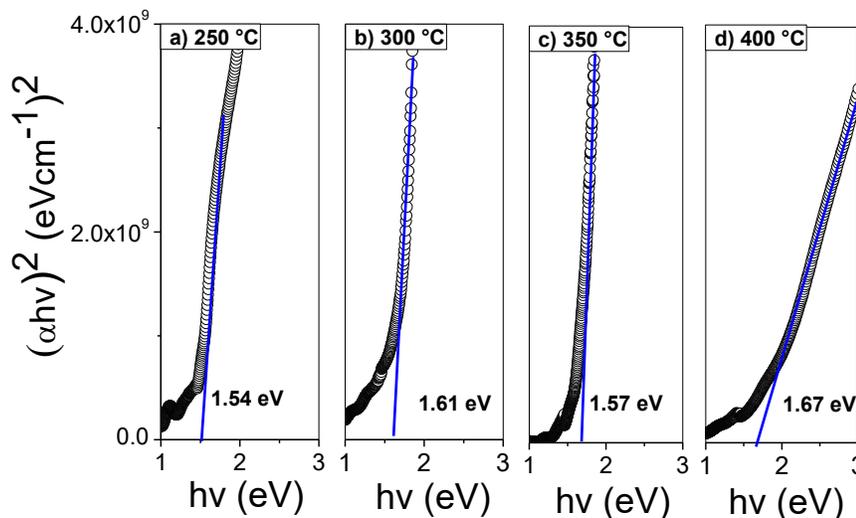


Figura 41. Brechas de energía de las películas con diferente temperatura de tratamiento térmico: a)  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , b)  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , c)  $350\text{ }^\circ\text{C}$  y d)  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

## 4.1.4 Caracterización eléctrica

### 4.1.4.1 Fotorespuesta

La Fig.42 muestra las curvas de Fotorespuesta de las películas delgadas de  $\text{CuSbS}_2$  con diferente temperatura de tratamiento térmico. La película con tratamiento térmico de  $250\text{ }^\circ\text{C}$  presentó una fotosensibilidad con un valor de  $5.93 \times 10^{-2}$ , este valor tiene que ver con la presencia de Stibinita en la muestra, por su parte la Fig. 42b) muestra un incremento en fotosensibilidad con un valor de  $8.49 \times 10^{-2}$  que puede estar relacionado con las aglomeraciones mostradas en AFM. La Fig. 42c) presenta una fotosensibilidad de  $1.99 \times 10^{-1}$  es el mayor valor con respecto a las demás temperaturas y una mejora en caída de la curva en oscuridad debido a la disminución de fronteras de grano y teniendo en cuenta que en ella se presenta un porcentaje mayor de la fase Chalcostibita (Fig. 39c de Rayos-X) y  $E_g$  de  $1.57\text{ eV}$  por ello se puede tomar como la mejor opción para optimizar y encontrar la fase pura de Chalcostibita. La Fig. 42d) está mostrando la curva de la película con  $400\text{ }^\circ\text{C}$  de tratamiento térmico en ella se observa una curva que no está completamente definida y un valor de fotosensibilidad de  $1.46 \times 10^{-2}$ .

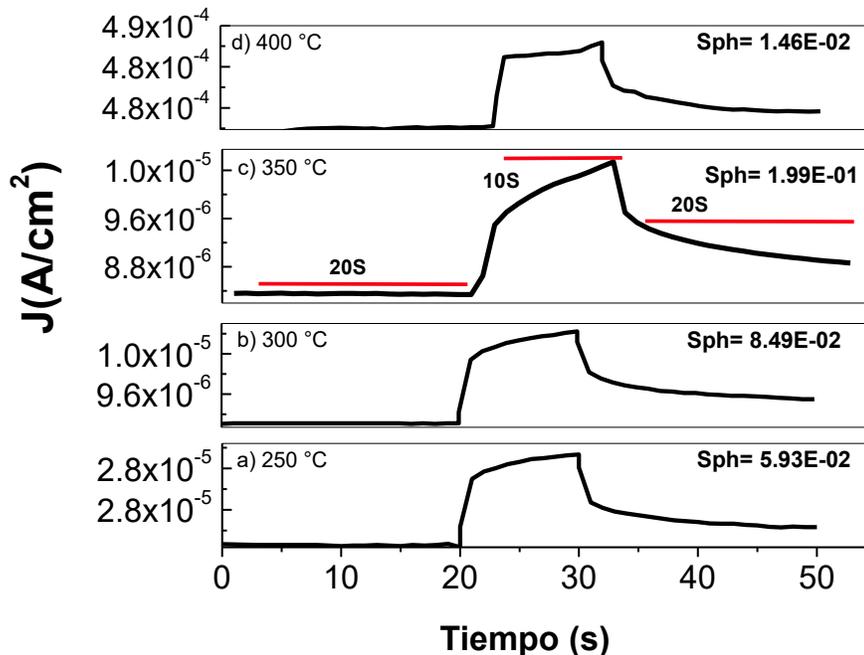


Figura 42. Fotorespuesta de las películas con diferente temperatura de tratamiento térmico: a)  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , b)  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , c)  $350\text{ }^\circ\text{C}$  y d)  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

## 4.2 Efecto de la relación Cu/Sb de las películas delgadas de CuSbS<sub>2</sub> en sus propiedades estructurales, eléctricas, ópticas y morfológicas.

Como fue presentando en la sección 4.1 se obtuvo fase dominante de Chalcostibita y mezcla de fases como Stibinita y Famantinita, con la temperatura de tratamiento térmico a 350 °C-30min con relación Cu/Sb de 1.24, por lo que en este experimento se realizó un estudio de las diferentes relaciones Cu/Sb de 0.27 a 1.24 para la obtención de fase pura de Chalcostibita. Las películas fueron caracterizadas con las diferentes técnicas optoelectrónicas para el análisis de las propiedades estructurales, eléctricas, ópticas y morfológicas.

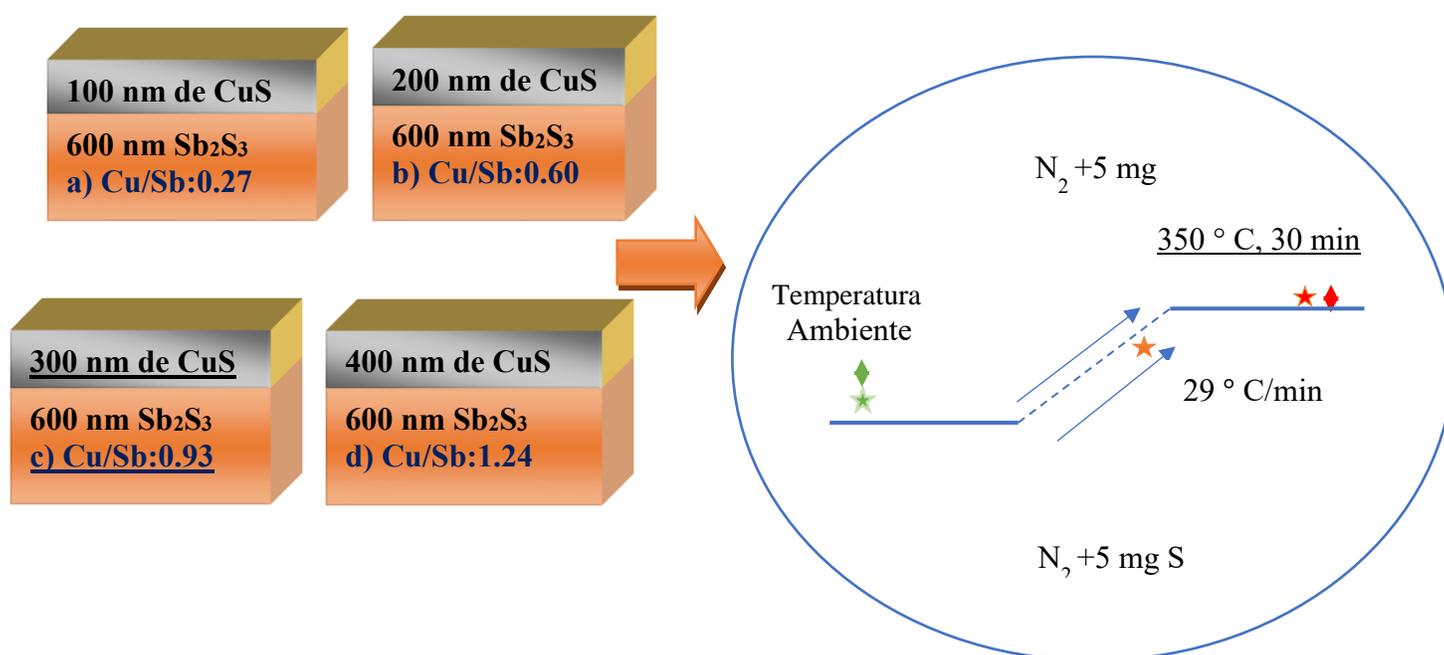


Figura 43. Esquema del tratamiento para la fabricación de las películas de CuSbS<sub>2</sub>.

### 4.2.1 Caracterización Estructural

#### 4.2.1.1 Análisis de Rayos-X

En la Fig. 44 se muestra el patrón de Rayos-X de las películas con diferente relación de Cu/Sb (0.27 a 1.24) en el compuesto CuSbS<sub>2</sub> obtenidas por evaporación térmica horneadas a 350 °C durante 30 minutos con flujo de nitrógeno y 5 mg de azufre a partir de evaporación térmica donde se puede observar la evolución de fases Stibnita (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), Chalcostibita (CuSbS<sub>2</sub>) y Famantinita (Cu<sub>3</sub>Sb<sub>4</sub>) al cambiar la relación Cu/Sb. Por ejemplo para la muestra con relación

de Cu/Sb:0.27 (Fig.44 a) se presenta una mezcla de fases; Stibnita con los planos principales (0 2 0), (1 2 0) y (3 1 0) (PDF#42-1393) y Chalcostibita con los planos (2 0 0),(2 1 0), (1 1 1) y (3 0 1) (PDF#44-1417) esto debido a la baja concentración de Cu en la película. Al aumentar el porcentaje de Cu en la relación Cu/Sb:0.60 (Fig.44b) se observaron picos adicionales pertenecientes a la Chalcostibita como (721), (020), (320) y (220) comparado con la relación Cu/Sb:0.27 y disminución de la fase Stibnita mostrando solo los planos (310) y (360). Con una razón Cu/Sb: 0.93 (Fig.44c) La película exhibe picos intensos y todos los planos corresponden a la fase pura Chalcostibita teniendo como planos principales: (111), (020) , (501), (321), (212), (002) confirmando la fase pura con una temperatura no mayor a los 350 °C, como orientación preferida en (020) que en cuanto más fase pura se tiene su intensidad de este plano crece lo que indica que es la muestra con la mejor cristalinidad. Presenta una estructura ortorrómbica, valores de parámetro de red de a=1.4516, b=0.6011 y c=0.3870 nm y volumen de celda unitaria de 33.21 la tabla e muestra los valores para cada una de las muestras [41].

El tamaño de cristal de las películas fue calculado a partir de la Ec.38 Debye-Scherrer el tamaño se obtuvo con valores entre  $20.37 \pm 2.62$  para la relación Cu/Sb:0.27 a  $23.29 \pm 6.05$  nm para la relación Cu/Sb:1.24 valores aproximados a lo que se encuentra en la literatura [41].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta} \quad \text{Ecuación 36}$$

Donde D: es el tamaño del cristal,  $\lambda$ : longitud de onda de la radiación incidente,  $K=0.90$  una constante,  $\theta$ =es el ángulo de Bragg y  $\beta$ =Ancho de pico a altura media en radianes.

Se realizó la corrección del tamaño de cristal considerando el strain causante de la imperfección y la distorsión en los cristales, se calculó a partir de Ec.37 [37]:

$$\text{Ecuación 37}$$

$$\varepsilon = \frac{\beta_{hkl}}{4\tan\theta}$$

De la ecuación 1 y 2 obtenemos la siguiente ecuación[37]:

$$\beta_{hkl} \frac{\lambda L}{D \cos \theta} + 4\varepsilon \tan \theta$$

Al separar  $\beta$  y  $\cos \theta$  tenemos que; Esta ecuación es denominada ecuación Williamson-hall[37]:

$$\beta_{hkl} \cos \theta \frac{\lambda L}{D} + 4\varepsilon \tan \theta$$

Al ajustar linealmente los datos se puede estimar el tamaño de cristal.

Para la muestra con fase pura de Chalcostibita (fig.44c) se obtuvo un valor de 23.29 nm±6.05 por Debye-Scherrer y un valor de 24.53 nm por Williamson-hall, [41-42]. Al aumentar la relación Cu/Sb:1.24 (Fi.44d) se presenta una mezcla de fases entre Stibnita con los planos (0 2 0), (1 2 0), (3 1 0), Chalcostibita con planos (111), (020), (321), (212), y Famantinita (2 0 4) y (2 1 5) (PDF#35-0581) esta última fase confirma un exceso de cobre en la muestra, en ella se observa una orientación preferencial diferente en el plano (111) que indica la ausencia de la fase pura para esta película.

*Tabla 6 Parámetros de Rayos-X, tamaño de cristal, parámetros de red, volumen de celda de las películas de CuSbS<sub>2</sub> con diferente relación Cu/Sb.*

<b>Cu/Sb</b>	<b>Tamaño de cristal (nm)</b>	<b>Parámetro de Red (nm)</b>	<b>Volumen de celda (nm)</b>
1.24	20.88± 4.56	a=1.4544, b=0.6019, c=0.3809	33.34
0.93	23.29 ± 6.05	a=1.45164, b=0.602, c=0.3807	33.21
0.65	21.10± 3.53	a=1.4548, b=0.6148, c=0.3672	32.84
0.27	20.37± 2.62	a=1.4474, b=0.6005, c=0.3817	33.18

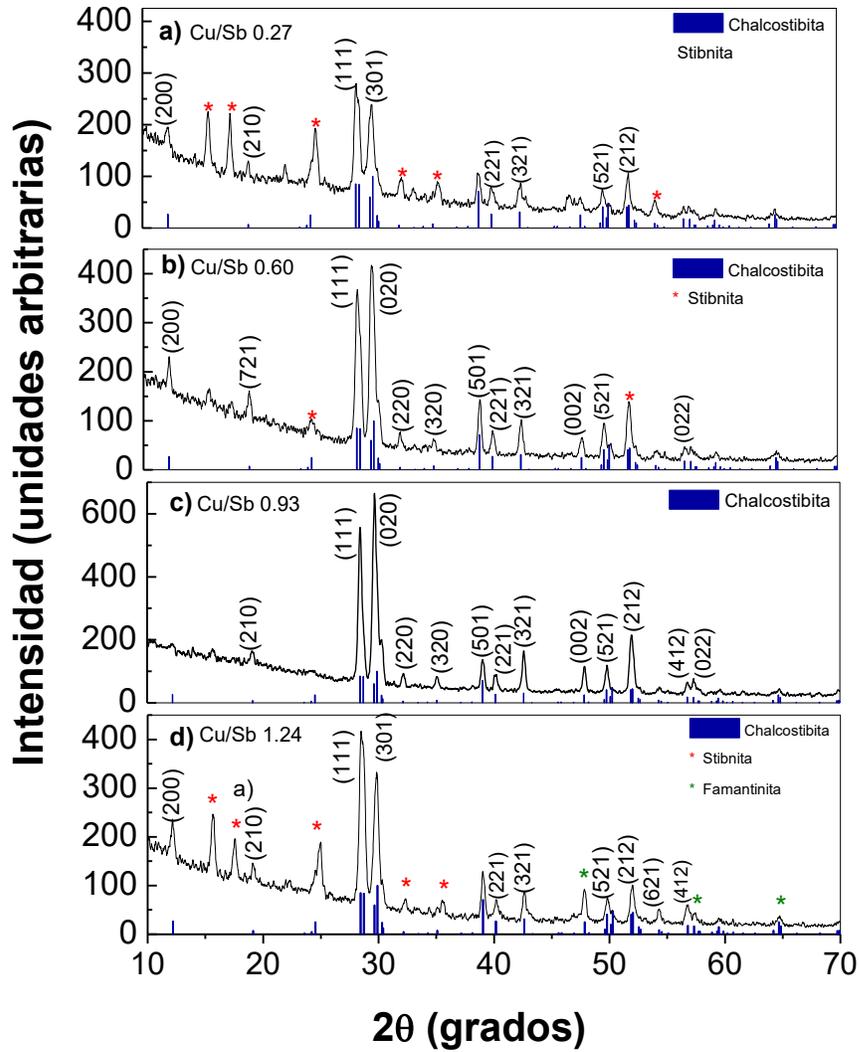


Figura 44. Difractogramas de las películas de  $\text{CuSbS}_2$  con diferente relación Cu/Sb: a) 0.27, b) 0.60, c) 0.93, d) 1.24.

La orientación preferencial a lo largo de un cristal plano (hkl) puede ser descrita por el término coeficiente de textura. El coeficiente de textura ( $P_i$ ) se puede calcular usando Ec. (40), donde N es el número de picos de Rayos X utilizados para el análisis,  $I_i$  es la intensidad medida de las muestras e  $I_{i0}$  es la normalizada[40]

Ecuación 40

$$P_i = \frac{N \left( \frac{I_i}{I_{i0}} \right)}{\sum \left( \frac{I_i}{I_{i0}} \right)}$$

Tabla 7. Valores de coeficiente de textura de las películas de Cu-Sb.

Cu/Sb	Orientación preferencial			
<b>0.27</b>	1.8437	0.4563	0.0496	0.2111
<b>0.6</b>	2.1152	0.5108	0.0720	0.2220
<b>0.93</b>	0.5575	0.4834	0.0844	0.1169
<b>1.24</b>	3.3202	0.7789	0.1226	0.3472
<b>Planos</b>	(1 1 1)	(2 2 1)	(3 2 1)	(5 2 1)

El coeficiente de textura arroja valores que son indicadores de la orientación preferencial de los cristales, cuando  $P_i = 1$  la muestra cuenta con orientación aleatoria y  $P_i > 1$  significa que hay una serie de planos de cristal orientados en esa dirección.

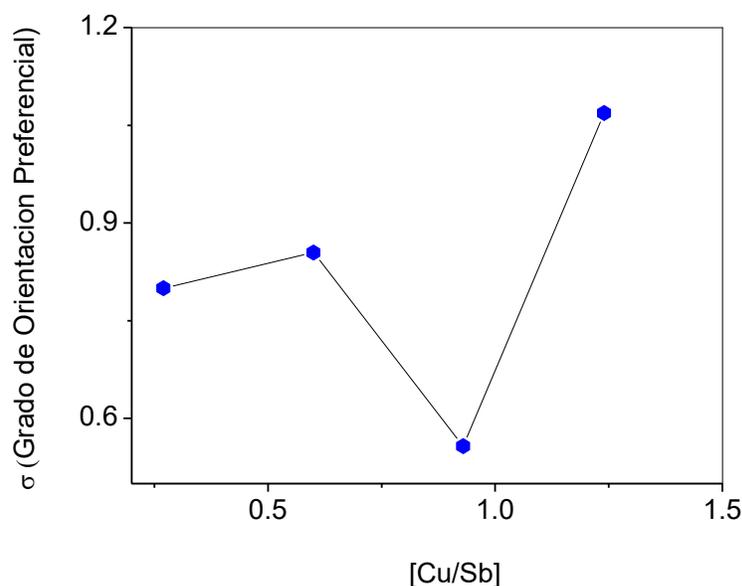


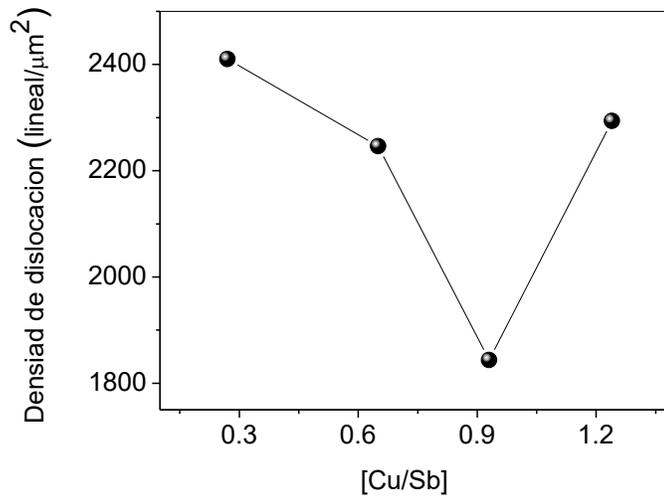
Figura 45. Grado de orientación preferencial (coeficiente de textura) de las películas de  $CuSbS_2$  con diferente relación Cu/Sb: a) 0.27, b) 0.60, c) 0.93, d) 1.24.

Se encontró que el plano preferencial (111) tiene valores en la mayoría de los casos mayores a uno indicándonos que hay un número mayor de cristales orientados a él en las relaciones Cu/Sb: 0.27, 0.6 y 1.24. Los valores del coeficiente de textura varían dependiendo de la relación Cu/Sb en las muestras coincidiendo que los cristales prefieren el plano (111) como orientación preferida ver figura 45.

La densidad de dislocación ( $\delta$ ), definida como la longitud de la dislocación las líneas por unidad de volumen del cristal se evaluaron a partir de la fórmula sugerida por Williamson y Smallman [43].

$$\delta = \frac{1}{D^2}$$

Donde D es el tamaño de cristal de la muestra. La relación entre la densidad de dislocación y el espesor se muestra



*Figura 46 Densidad de dislocación de las películas de CuSbS<sub>2</sub> con diferente relación Cu/Sb: a) 0.27, b) 0.60, c) 0.93, d) 1.24.*

Como se esperaba, la densidad de dislocación disminuye a medida que las películas crecen en relación Cu/Sb. Las observaciones anteriores implican que a medida que las películas aumentan de grosor, el tamaño del grano aumenta y la calidad cristalina de la película mejora.

#### 4.2.1.2 Análisis Raman

En la Fig.47 se muestran los espectros Raman de las películas con diferente razón Cu/Sb medidos con fuente de excitación laser 633 cm<sup>-1</sup>. En la Fig.47(a) observamos la película con relación Cu/Sb:0.27 que presenta los modos vibracionales 101, 141, 165, 251, 335 cm<sup>-1</sup> correspondientes a la fase Chalcostibita (Tabla 7) [15, 38-39], siendo el pico 335 cm<sup>-1</sup> el principal y atribuido a una estructura ortorrómbica que incluye dos modos contiguos con simetría A<sub>g</sub> asignado a los modos de vibración de los enlaces Sb-S [38,44].

El pico  $251\text{ cm}^{-1}$  pertenece a un modo vibracional Cu-S [44], el  $165\text{ cm}^{-1}$  [14] presenta modos fotónicos vibracionales de la fase Chalcostibita, el pico  $141$  y  $101\text{ cm}^{-1}$  han sido reportados en la literatura como perteneciente a la fase Chalcostibita [14, 38]. La Fig.47(b) muestra el espectro Raman de la muestra con relación Cu/Sb:0.60 donde desaparecen los picos  $252$  y  $101\text{ cm}^{-1}$  que son planos poco intensos y representativos reportados en la literatura. Para la relación Cu/Sb: 0.93 muestra un espectro Raman de fase pura de Chalcostibita (Fig. 47c) con picos característicos de la fase  $141$ ,  $165$  y  $335\text{ cm}^{-1}$  que son de los principales reportados en la literatura (Tabla 3) [15, 38-39]. Como se observó en el análisis de DRX (Fig46.d) para la película con relación Cu/Sb: 1.24 (Fig.44d) presenta una mezcla de fases como Stibnita, Chalcostibita y Famantinita. En el análisis de espectro Raman se observa la presencia de los picos  $101$ ,  $165$  y  $316\text{ cm}^{-1}$  que de acuerdo a la literatura se debe a un aumento en la relación Cu/Sb[45].

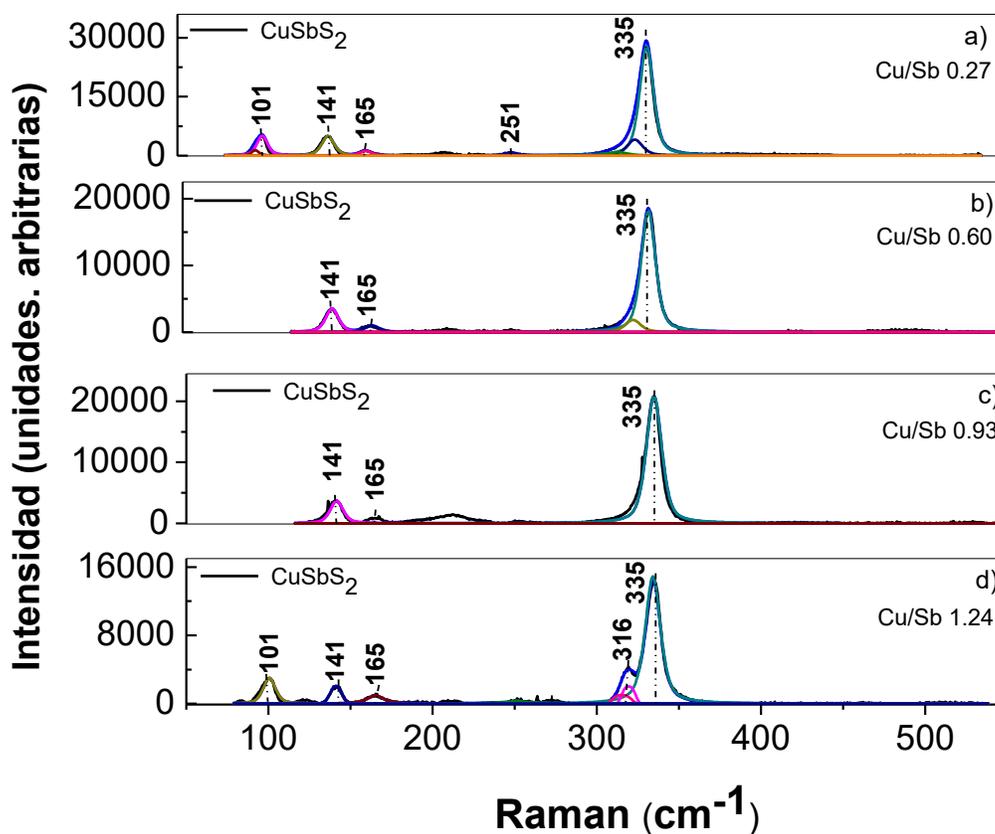


Figura 47. Espectros Raman de las películas de CuSbS<sub>2</sub> con diferente relación Cu/Sb: a) 0.27, b) 0.60, c) 0.93, d) 1.24.

Tabla 8. Picos Raman reportados en la literatura y picos encontrados en este trabajo

Referencia	Picos Raman $\text{cm}^{-1}$
[44]	187, 250, 329, 450
[14]	100, 150, 165, 254, 316, 332
[37]	335, 333
[15]	332, 252, 67
[38]	335, 69, 101, 140
[46]	333
[47]	335, 69, 100
Presente en este trabajo	102, 141, 165, 251, 316, 335

## 4.2.2 Caracterización Morfológica

### 4.2.2.1 Análisis de AFM

La Fig.48 representa los valores de tamaño de grano y rugosidad para las películas con diferente relación Cu/Sb. El tamaño de grano está en el rango de 103 a 119 nm y la rugosidad con valores entre 21 y 30 nm, los valores reportados en la literatura se encuentran alrededor de 100 nm [15, 42].

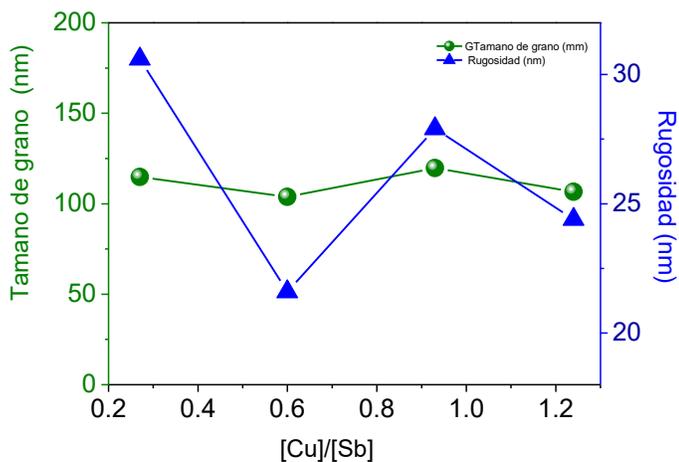


Figura 48. Tamaño de grano, rugosidad vs razón Cu/Sb de las películas de  $\text{CuSbS}_2$  con diferente relación Cu/Sb.

La Fig.49, muestra las imágenes de AFM de las películas con diferentes relaciones Cu/Sb. En la Fig.49(a) muestra la relación Cu/Sb: 0.27 donde se observa una morfología no homogénea con crecimiento de forma aleatoria y huecos entre las fronteras de grano, su tamaño de grano de  $114 \pm 58$  nm y una rugosidad de 30 nm. La película con relación Cu/Sb: 0.60 (Fig.49b) presenta un tamaño de grano de  $103 \pm 49$  nm y una rugosidad de 21 nm. La película con fase pura de chalcostibita con relación Cu/Sb: 0.93 (Fig.49c) presenta una morfología más compacta y homogénea compara con la figura 49 a) lo que nos indica una aglomeración de granos que posiblemente hacen referencia a una mejor cristalización de la película como lo muestra DRX (fig. 44C) con un tamaño de grano  $119 \pm 29$  nm. La Fig.49(d) presenta una morfología desordenada con granos pequeños de  $106 \pm 40$  nm y con una rugosidad de 24 nm.

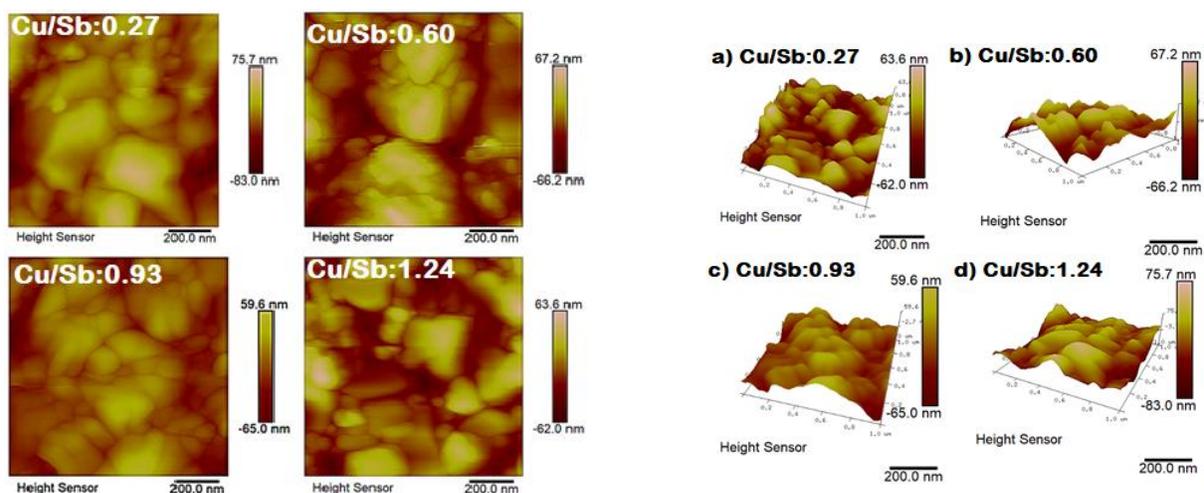


Figura 49. 2D y 3D de las películas de  $\text{CuSbS}_2$  con relación Cu/Sb: a) 0.27, b) 0.60, c) 0.93, d) 1.24.

### 4.2.3 Composición

Las mediciones de EDXS muestran el porcentaje atómico por elemento de las películas con diferente relación Cu/Sb. En la Tabla 5 se puede ver que con el aumento del espesor de Cu de 100 a 400 nm incrementa la relación Cu/Sb de  $[\text{Cu}]/[\text{Sb}]$ : 0.27 a  $[\text{Cu}]/[\text{Sb}]$ : 1.24. La relación  $[\text{Cu}]/[\text{Sb}]$ : 0.93 presentó la fase pura de Chalcostibita como fue observado en la sección 4.2.1.

Tabla 9. Valores de composición de las películas de Chalcostibita.

% S	% Sb	%Cu	Cu/Sb	Fases presentes
55.61	34.82	9.57	0.27	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , CuSbS <sub>2</sub>
52.72	29.47	17.81	0.60	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , CuSbS <sub>2</sub>
50.08	26.26	24.66	0.93	CuSbS <sub>2</sub>
48.21	23.07	28.72	1.24	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , CuSbS <sub>2</sub> , Cu <sub>3</sub> SbS <sub>4</sub>

## 4.2.4 Caracterización Óptica

### 4.2.4.1 Análisis de espectroscopia UV-Visible

Para el cálculo de coeficiente absorción de las películas delgadas de CuSbS<sub>2</sub> con diferente relación de Cu/Sb fue calculada a partir de los datos de transmitancia y reflectancia (ver Fig.50), utilizando la ecuación 42[48]:

Ecuación 42:

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

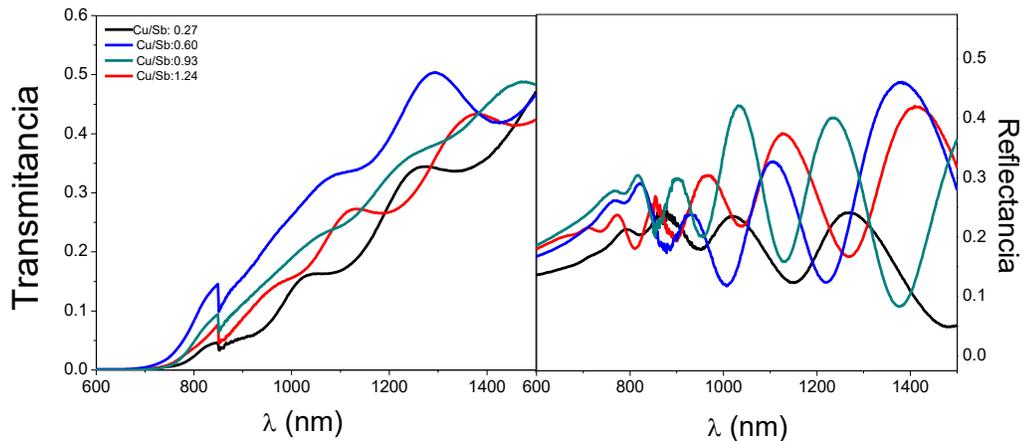


Figura 50. Espectros de transmitancia y reflectancia de las películas de CuSbS<sub>2</sub>.

Para el cálculo de brecha de energía se utilizó  $(\alpha)$  vs  $h\nu$ . La relación que existe entre la brecha de energía y el coeficiente de absorción se puede notar en la siguiente ecuación [6]:

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^n}{h\nu}$$

Donde A es una constante y n dependerá de ser una brecha directa o indirecta con valores de  $n=1/2$  o  $3/2$ ,  $E_g$  corresponde a la brecha de energía y h es la constante de Plank.

En la Fig.51a) se observa la brecha de energía de la película con relación Cu/Sb: 0.27 con valor de 1.61 eV atribuido a la presencia de la fase dominante  $Sb_2S_3$  (~1.7 eV) como se observó en rayos x (fig. 44a) [49]. La película con relación Cu/Sb: 0.60 (Fig 51b) mostró una disminución en la brecha de energía con un valor de 1.57 debido a un incremento de la fase Chalcostibita (ver Fig.44b de DRX). La brecha de energía más baja se muestra para la relación Cu/Sb: 0.93 que pertenece a la fase pura Chalcostibita, con un valor de 1.55 eV, este valor podría estar relacionado con la mejor cristalización de la muestra y granos más grandes comparadas con las demás relaciones de Cu/Sb como se observó en las micrografías de AFM (Fig.49c). Además muestra un coeficiente de absorción de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  [6, 50]. La película con relación Cu/Sb: 1.24 (fig.53d) presenta un valor de brecha de energía de 1.58eV debido a su mezcla de fases entre Stibinita, Chalcostibita y Famantinita. Todas las películas tienen un

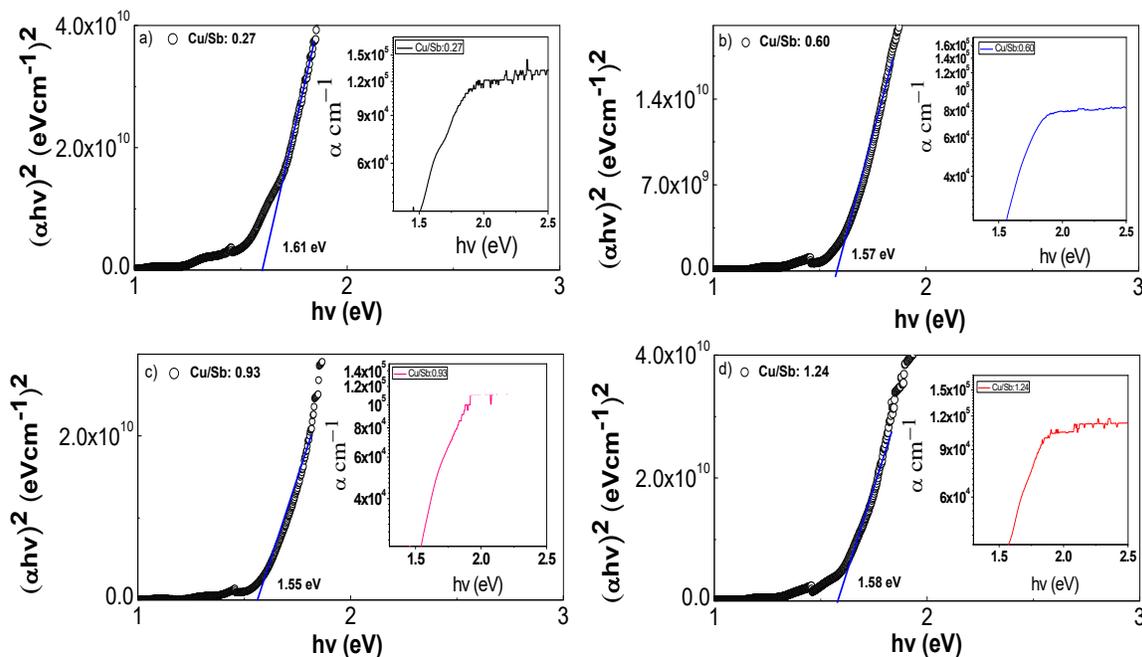


Figura 51. Brechas de energía de las películas con diferente relación Cu/Sb: a) 0.27, b) 0.60, c) 0.93y d) 1.24.

## 4.2.5 Caracterización eléctrica

### 4.2.5.1 Energía de activación

La energía de activación de las películas se obtuvo a partir de la corriente generada durante la estimulación térmica bajo oscuridad. La figura 52 describe los valores de energía de activación de tres películas con diferente relación Cu/Sb: 0.27, 0.60 y 0.93. La relación Cu/Sb:0.27 (Fig. 52a) muestra los valores de energía de activación  $m_1$ : 127 meV (290.98 K) y  $m_2$ : 26 meV (131.97 K). Los valores de energía de activación menores posiblemente se deba a déficit de cobre ya que lleva a la implantación de niveles aceptores dentro de la banda prohibida [51]. Para la película con Cu/Sb: 0.60 (Fig. 52b) las energías de activación incrementan con valores  $m_1$ :155.8 meV (290.07 K) y  $m_2$ : 40.8 meV (161.08 K). La relación Cu/Sb:0.93 (Fig. 52c), muestra los valores de energía de activación  $m_1$ :163.29 meV (284.97 K) y  $m_2$ : de 31.44 meV (106.97 K). De acuerdo a las energías de activación mostradas en el rango de 178 y 288 K ocupan un nivel aceptor muy cercano a la banda de conducción lo que indica que los valores reportados para las tres muestras con variación Cu/Sb: 0.27, 0.60 y 0.93 corresponden a niveles poco profundos, a medida que aumentan las energías de activación serán atribuidas a niveles más profundos[51].

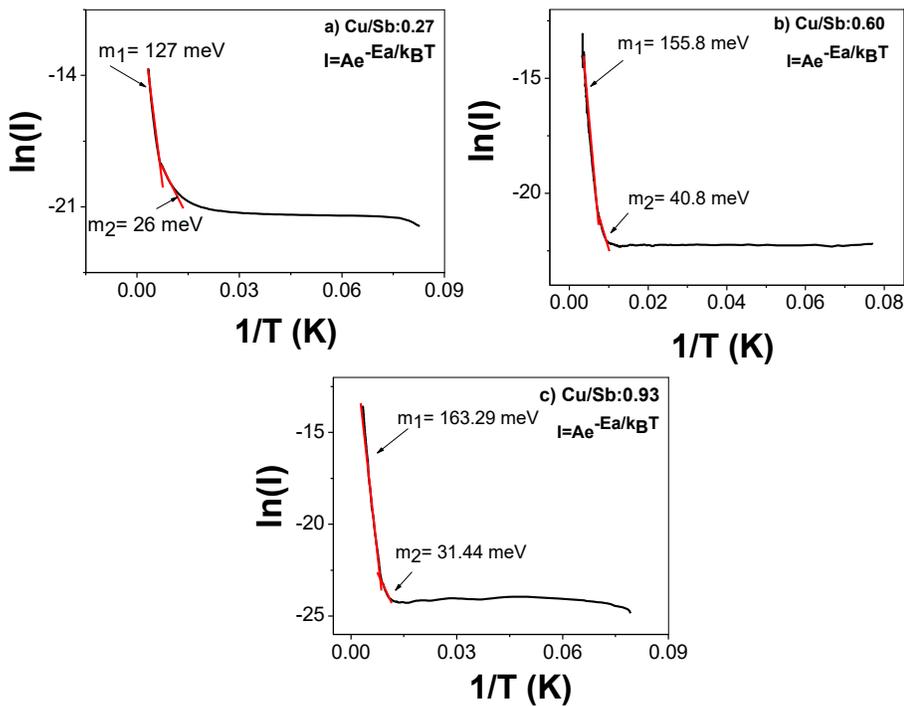


Figura 52. Representación de las energías de activación de la película de  $CuSbS_2$  con diferente relación Cu/Sb. a) 0.27, b)0.60 y c)1.24.

#### 4.2.5.2 Fotorespuesta

La figura 53 muestra las curvas de Fotorespuesta de las películas delgadas de CuSbS<sub>2</sub> con diferente razón Cu/Sb (0.27-1.24). La fotosensibilidad fue calculados a partir de la ecuación 44 [42-43]:

Ecuación 44:

$$S = \frac{I_L - I_D}{I_D}$$

Donde S: se refiere a los valores de fotosensibilidad,  $I_L$  es corriente en luz,  $I_D$  corriente en oscuridad.

Las películas presentan una tendencia del incremento en la conductividad en oscuridad con el incremento de la relación Cu/Sb, que va desde  $6.57 \times 10^{-04}$  a  $1.67 \times 10^{-02} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  (Fig.55). La película con relación Cu/Sb: 0.93 presentó mayor fotosensibilidad con un valor de 1.65 (ver tabla 5) y una mejor caída de la curva en oscuridad debido a la disminución de fronteras de grano, mejor calidad cristalina, granos compactos y de mayor tamaño como fue observado en las micrografías AFM (51c), además de una brecha de energía de 1.55 eV y fase pura de Chalcostibita (53c). Su conductividad fue de  $5.40 \times 10^{-03}$  en oscuridad y  $1.43 \times 10^{-02} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  en luz, de acuerdo a la literatura el rango de conductividad para la Chalcostibita es de  $10^{-3}$  en luz y  $10^{-4}$  en oscuridad  $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  [14].

Tabla 10. Valores de conductividad en oscuridad y luz de las películas de CuSbS<sub>2</sub>.

Muestra Cu/Sb	Conductividad en oscuridad. $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$	Conductividad en luz. $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$	Fotosensibilidad
0.27	$6.57 \times 10^{-04}$	$8.57 \times 10^{-04}$	$3.04 \times 10^{-01}$
0.60	$3.24 \times 10^{-03}$	$5.84 \times 10^{-03}$	$8.01 \times 10^{-01}$
0.93	$5.40 \times 10^{-03}$	$1.43 \times 10^{-02}$	1.65
1.24	$1.67 \times 10^{-02}$	$2.00 \times 10^{-02}$	$1.99 \times 10^{-01}$

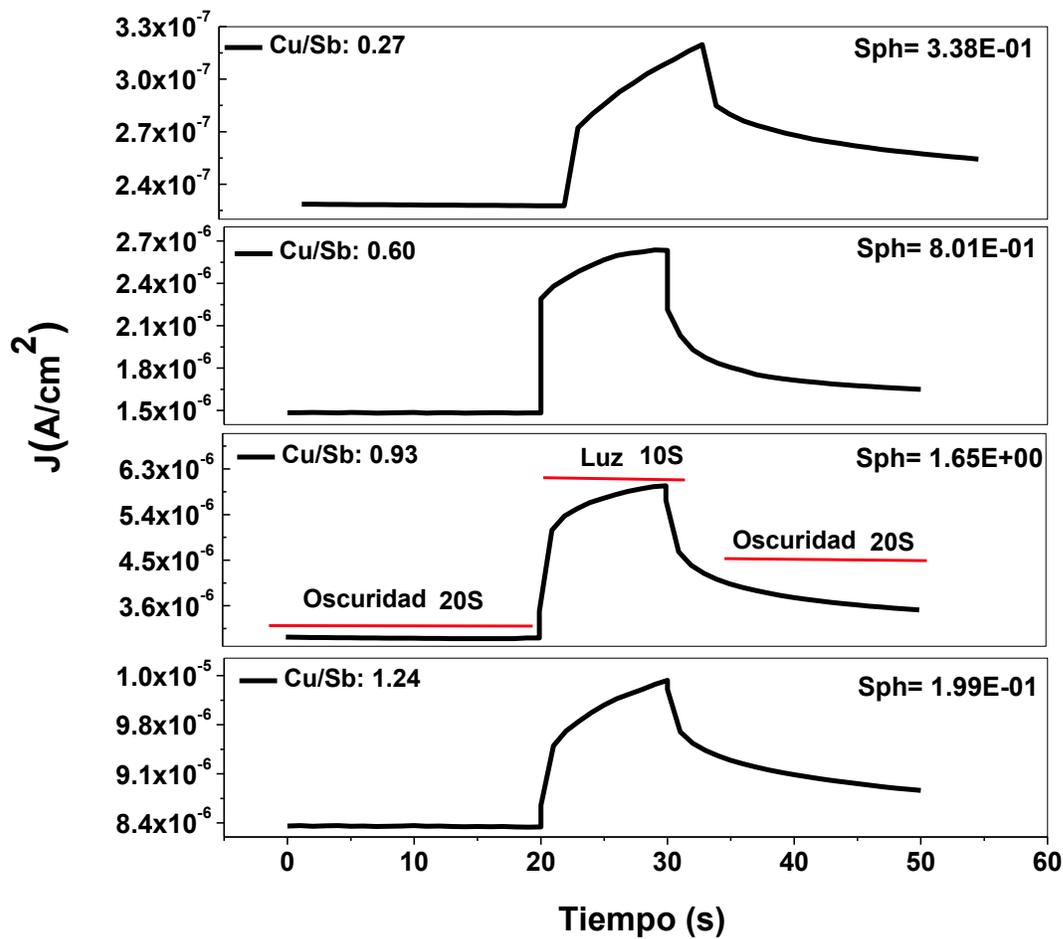


Figura 53. Curvas de Fotorespuesta de las películas de  $\text{CuSbS}_2$  con diferente relación Cu/Sb: a) 0.27, b) 0.60, c) 0.93 y d) 1.24.

En la figura 54 se muestran los valores de fotosensibilidad y conductividad en luz de las películas de  $\text{CuSbS}_2$  con diferente relación Cu/Sb. a) 0.27, b) 0.60 y c) 1.24 la fotosensibilidad incrementa cuando se aumenta la relación Cu/Sb teniendo el valor más alto en la muestra con Cu/Sb: 0.93, mientras que como era de esperarse la conductividad en luz muestra una tendencia de aumento en cuanto mayor es a relación Cu/Sb.

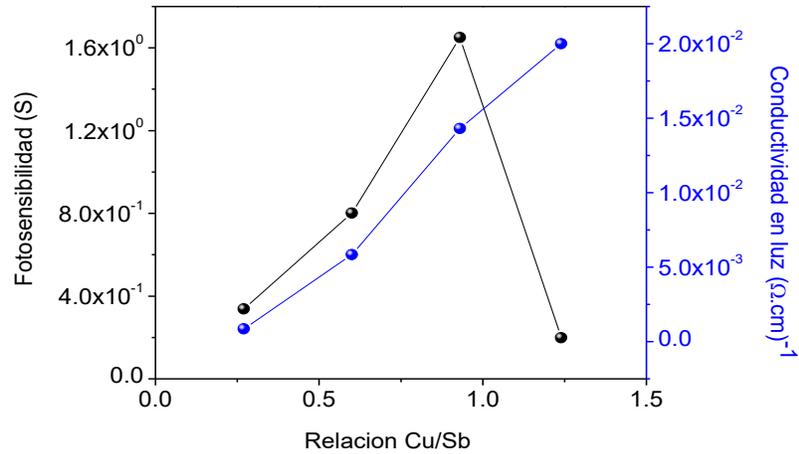


Figura 54. Variación de la fotosensibilidad y conductividad en luz de las películas de  $\text{CuSbS}_2$  con diferente relación Cu/Sb: a) 0.27, b) 0.60, c) 0.93, d) 1.24.

#### 4.2.5.3 Efecto Hall

El efecto Hall se realizó a cada una de las películas de  $\text{CuSbS}_2$  con relación Cu/Sb: 0.60, 0.93 y 1.24. La Fig. 55 muestra los valores de concentración de portadores, resistividad y movilidad de las películas Cu/Sb. Todas las películas mostraron conductividad tipo-p con tendencia del aumento de concentración de portadores mayoritarios (huecos) de  $9.63\text{E}^{13}$  a  $6\text{E}^{14} \text{ cm}^{-3}$  con el incremento de la relación Cu/Sb. Sin embargo, la resistividad y movilidad disminuye de  $1.5\text{E}^{02}$  a  $17.2 (\Omega \cdot \text{cm})$  y de  $69.4$  a  $15.5 (\text{cm}^2/\text{vs})$  para Cu/Sb 0.60 y 1.24 respectivamente, este efecto confirma la reducción de fronteras de grano y refleja una mejora en el transporte y concentración de portadores [37-52].

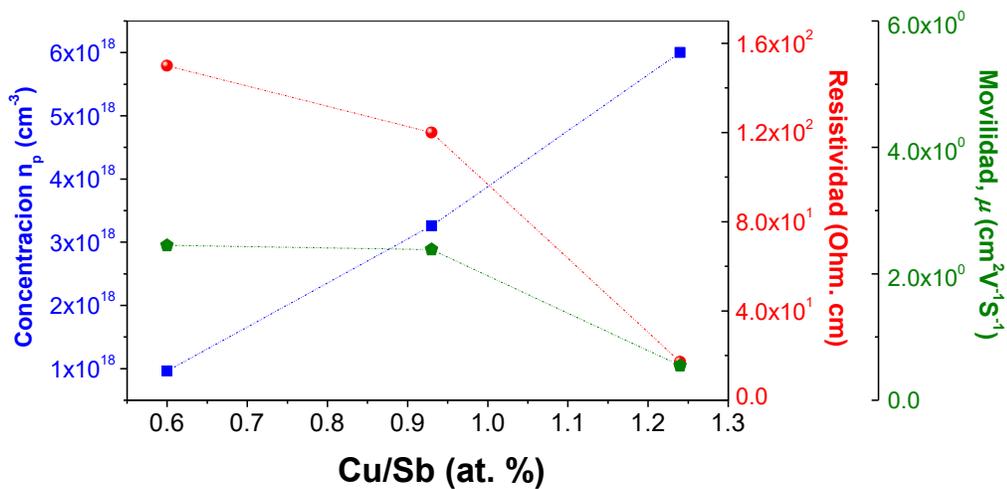


Figura 55. Concentración de portadores y movilidad obtenida por efecto Hall para las películas de  $\text{CuSbS}_2$  con diferente razón Cu/Sb.

#### 4.2.5.4 Función de trabajo

El cálculo de función de trabajo se realizó por el método Kelvin probe. Esta técnica mide la diferencia de potencial estático o potencial de contacto (VCPD) que se produce entre dos conductores cuando la superficie de la muestra es llevada a contacto eléctrico con la punta referencia (Tip), igualando sus niveles de Fermi y produciendo el potencial (VCPD). Esta medición se realiza aproximadamente 100 veces un área de tamaño del Tip de aproximadamente 3mm de diámetro [53].

La función de trabajo para las películas fue calculada a partir de la ecuación 45:

Ecuación 45:

$$\phi_{Film} = V_{CPD} + \phi_{Tip}$$

Tomando como referencia la función de trabajo del Oro con un valor de 5.1 eV. Los valores obtenidos fueron 4.902 eV, 4.947 eV y 5.18 eV para Cu/Sb: 0.27, 0.60 y 0.93 respectivamente. Se observa un incremento de la función de trabajo con respecto al incremento de la relación Cu/Sb como se presenta en la Tabla 10. El rango de función de trabajo reportado para la Chalcostibita en la literatura es de 4.85 eV [54].

*Tabla 11. Función de trabajo de las películas de Chalcostibita con diferente razón Cu/Sb.*

<b>Cu/Sb</b>	<b>Función de trabajo (eV)</b>
<b>0.27</b>	4.902
<b>0.60</b>	4.947
<b>0.93</b>	5.18

En la Fig.56 se presenta el diagrama de bandas de la película con relación Cu/Sb: 0.93 y fase pura de Chalcostibita. Se utilizaron los valores de función de trabajo obtenido por el método de Kelvin Probe de 5.18 eV de y brecha de energía de 1.55 eV (Fig. 51c) calculado a partir de T-R (Fig. 50). El valor del nivel de Fermi tomado de la literatura fue de -5.18 eV con respecto al nivel de vacío. Para completar el alineamiento de bandas con el CdS los valores de -5.45 eV VBM y -4.05 eV CBM han sido obtenidos en la literatura para este material con brecha de energía directa cercana a lo reportado en este trabajo [55]. El CdS presenta valores reportados para VBM y CBM de -4.1 eV y -6.5 eV [54-55].

La  $\Delta E_c$  fue obtenida como la diferencia que existe entre CBM del CdS y CuSbS<sub>2</sub>. El valor de CBM se determinó restando el valor de VBM reportado por Takahiro Wada con el  $E_g=1.55$  eV de la película con fase pura de Chalcostibita (Cu/Sb: 0.93), con un valor de 3.9 eV. Ya que el valor de CBM de la Chalcostibita es mayor  $\Delta E_c$ : 0.2 eV al valor de CBM del CdS reportado en la literatura, por lo que existiría buen acoplamiento de bandas para la unión p-n en una celda solar [55-56].

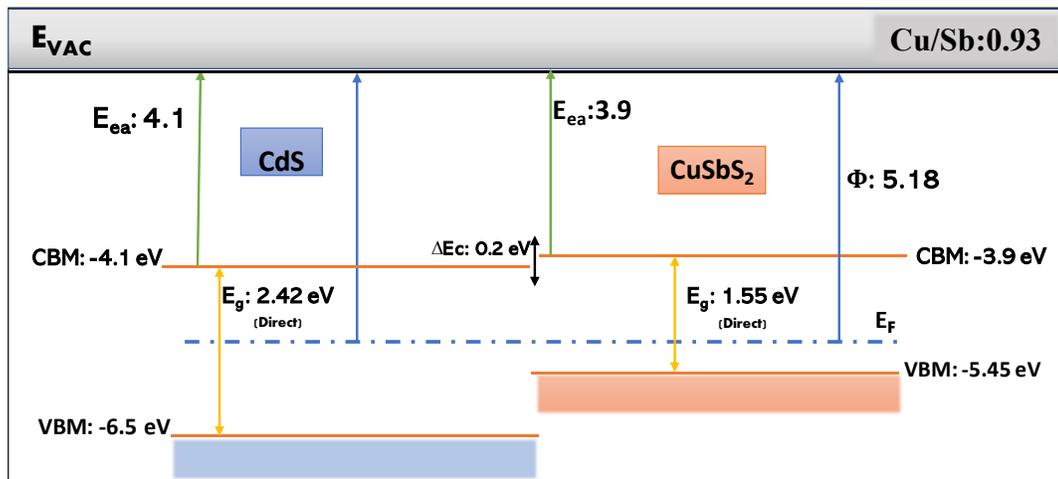


Figura 56. Diagrama de bandas del CuSbS<sub>2</sub> y alineamiento con el CdS con valores teóricos para una celda solar de película delgada.

## Conclusiones

En el presente trabajo se propuso una investigación detallada de temperaturas de tratamiento térmico y variación de la relación Cu/Sb para la fabricación de películas delgadas de CuSbS<sub>2</sub>. Se presentó la metodología y el proceso adecuado que permita obtener fase pura de Chalcostibita.

- La película con tratamiento térmico de 250 °C-30 min aun presenta una mezcla de fases de CuS y Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.
- La temperatura de tratamiento térmico de 350 °C-30 min en atmosfera de N<sub>2</sub>+5mg S presentó el mayor porcentaje de la fase Chalcostibita con los planos característicos (200), (111) y (310). Con tamaño de cristal de 20.37± 2.62 y parámetros de red de a=1.4474, b=0.6005, c=0.3817.
- Además, la temperatura a 350°C-30 min presentó un coeficiente de absorción de 10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup> y una brecha de energía de 1.57 eV.
- La película que presentó mayor fotosensitividad con un valor de 1.99 X10<sup>-1</sup> fue para la muestra con tratamiento térmico de 350°C-30 min

Por lo que, la temperatura de tratamiento térmico de 350°C-30 min fue considerada para optimizar y encontrar la fase pura de Chalcostibita.

- La película con relación Cu/Sb:0.93 (300 nm de CuS y 600 nm de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) mostró la fase pura de Chalcostibita.
- Al aumentar la relación Cu/Sb se observó una tendencia del incremento del tamaño de cristal, de la conductividad en oscuridad de 6.57X10<sup>-04</sup> a 1.67X10<sup>-02</sup> (Ω.cm)<sup>-1</sup> y de la concentración de portadores mayoritarios. Además de una disminución en la resistividad y movilidad.

- Las relaciones Cu/Sb: 0.27 y 0.60 mostraron una mezcla de fases entre Stibinita y Chalcostibita.
- La brecha de energía obtenida para la relación Cu/Sb: 0.93 con fase pura de Chalcostibita fue de 1.55 eV y un coeficiente de absorción de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ .
- La relación Cu/Sb: 0.93 mostró un espectro Raman de fase pura de Chalcostibita con picos característicos en 141, 165 y  $335 \text{ cm}^{-1}$  que son de los principales reportados en la literatura.
- La película con relación Cu/Sb: 0.93 presentó mayor fotosensibilidad con un valor de 1.65 y una mejor caída de la curva en oscuridad debido a la disminución de fronteras de grano, mejor calidad cristalina y granos compactos.

Por evaporación térmica, con una relación Cu/Sb: 0.93 a una temperatura de  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  por 30 minutos en atmosfera de  $\text{N}_2 + \text{S}$  se obtienen películas delgadas de  $\text{CuSbS}_2$  con propiedades adecuadas para la incorporación a una celda solar de película delgada.

## Trabajos a futuro

Durante el desarrollo de este trabajo de investigación se identificaron diferentes líneas que quedan por investigar y que se sugiere dar continuidad para un enriquecimiento de las propiedades del  $\text{CuSbS}_2$ , tales como:

- Un estudio del efecto de apilamiento de las capas de Cu/Sb en el  $\text{CuSbS}_2$  ya que es limitado el conocimiento en la literatura pero que es de gran importancia en el crecimiento del material y por tanto de sus propiedades estructurales, eléctricas, ópticas y morfológicas.
- Efecto del proceso térmico rápido (RTP) en las propiedades optoelectrónicas de las películas delgadas de  $\text{CuSbS}_2$ .
- Es necesario también integrar la Chalcostibita  $\text{CuSbS}_2$  como capa absorbadora en una celda solar de película delgada a partir de la evaporación térmica de compuestos binarios y tratamiento térmico pos-depósito, para después analizar optimizar y caracterizar la celda.

## Bibliografía

- [1] E. Convencionales, M. Alonso, and C. Gil, “alternativa a los sistemas energéticos convencionales por Artículo publicado en : Revista ERA SOLAR , número 65 , Enero - Febrero de 1995,” 1995.
- [2] L. Merino, “Las energías renovables.”
- [3] W. Adolfo, C. Coral, and S. U. Riveros, “Celdas solares orgánicas , una perspectiva hacia el futuro,” no. September 2015, 2013.
- [4] T. Gonzalez-Sánchez, “Obtención de películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  por evaporación térmica de  $\text{cus} / \text{sns} / \text{zns}$  para aplicaciones en celdas solares,” 2013.
- [5] B. Yang *et al.*, “ $\text{CuSbS}_2$  as a promising earth-abundant photovoltaic absorber material: A combined theoretical and experimental study,” *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 10, pp. 3135–3143, 2014.
- [6] A. Hussain *et al.*, “Post annealing effects on structural, optical and electrical properties of  $\text{CuSbS}_2$  thin films fabricated by combinatorial thermal evaporation technique,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 89, pp. 136–144, 2016.
- [7] S. Manolache, A. Duta, L. Isac, M. Nanu, A. Goossens, and J. Schoonman, “The influence of the precursor concentration on  $\text{CuSbS}_2$  thin films deposited from aqueous solutions,” *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 15 SPEC. ISS., pp. 5957–5960, 2007.
- [8] Y. Rodri, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, “ $\text{CuSbS}_2$  thin film formed through annealing chemically deposited  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{CuS}$  thin films,” vol. 223, pp. 399–406, 2001.
- [9] A. C. Rastogi and N. R. Janardhana, “Properties of  $\text{CuSbS}_2$  thin films electrodeposited from ionic liquids as p-type absorber for photovoltaic solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 565, pp. 285–292, 2014.
- [10] Elementos.org, “Azufre Propiedades del Azufre.” Available: <https://elementos.org.es/azufre>. [Accessed: 19-Nov-2018].
- [11] “Chalcostibite: Chalcostibite mineral information and data.” [Online]. Available: <https://www.mindat.org/min-983.html>. [Accessed: 19-Nov-2018].
- [12] C. Macías *et al.*, “Thin film solar cell based on  $\text{CuSbS}_2$  absorber prepared by chemical bath deposition ( CBD ),” *Mater. Res. Bull.*, vol. 87, pp. 161–166, 2017.
- [13] C. Garza *et al.*, “P-Type  $\text{CuSbS}_2$  thin films by thermal diffusion of copper into  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,”

- Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 8, pp. 2001–2005, 2011.
- [14] V. Vinayakumar *et al.*, “CuSbS<sub>2</sub> thin films by rapid thermal processing of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Cu stack layers for photovoltaic application,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 164, pp. 19–27, 2017.
- [15] J. A. Ramos Aquino, D. L. Rodriguez Vela, S. Shaji, D. A. Avellaneda, and B. Krishnan, “Spray pyrolysed thin films of copper antimony sulfide as photovoltaic absorber,” *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.*, vol. 13, no. 1, pp. 24–29, 2016.
- [16] A. Rabhi and M. Kanzari, “Effect of air annealing on CuSbS<sub>2</sub> thin film grown by vacuum thermal evaporation,” *Chalcogenide Lett.*, vol. 8, no. 4, pp. 255–262, 2011.
- [17] R. E. Ornelas-Acosta, S. Shaji, D. Avellaneda, G. A. Castillo, T. K. Das Roy, and B. Krishnan, “Thin films of copper antimony sulfide: A photovoltaic absorber material,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 61, pp. 215–225, 2015.
- [18] R. Suriakarthick, V. Nirmal Kumar, T. S. Shyju, and R. Gopalakrishnan, “Effect of substrate temperature on copper antimony sulphide thin films from thermal evaporation,” *J. Alloys Compd.*, vol. 651, pp. 423–433, 2015.
- [19] M. Fox and G. F. Bertsch, “Optical Properties of Solids,” *Am. J. Phys.*, vol. 70, p. 1269, 2002.
- [20] B. D. Cullity, “Elements of X-ray diffraction, 2nd edition,” *Addison-Wesley Publ. Co. Read. MA*, pp. 100-105, 277-279, 1978.
- [21] L. P. Viñas, “dispositivos optoelectrónicos Tema 3: Semiconductores.”
- [22] A. Rockett, *The materials science of semiconductors*. 2008.
- [23] *Semiconductor Optoelectronic Devices*. .
- [24] K. Kwok, *Physics of Semiconductor Devices*. .
- [25] E. L. E. Fotoeléctrico, “El efecto fotoeléctrico,” pp. 1–22.
- [26] U. B. A. Abril, “Medici ´ on de la constante de Planck y la funcion trabajo del potasio mediante el efecto fotoel ´ ectrico,” 2015.
- [27] P. Medici and C. Datos, “Módulos fotovoltaicos 2.”
- [28] C. Internacional, “Energías renovables,” *Energias Renov.*, pp. 6–9, 2011.
- [29] M. D. Torres, *Energías renovables y eficiencia energética*. 2008.
- [30] B. Schrader, *Infrared and Raman Spectroscopy*. .

- [31] P. Interpretation, *infrared and spectroscopy*. .
- [32] E. Urbina and C. U. Quer, “¿ Qué es la microscopía ?”
- [33] Pablo Levy, Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), febrero 2010.
- [34] M. Electrónica and D. B. Sem, “Instituto Politécnico Nacional Productos y Servicios,” p. 57296000.
- [35] J. P. Enr and X. Mathew, “Influence of the thickness on structural , optical and electrical properties of chemical bath deposited CdS thin films,” vol. 76, pp. 313–322, 2003.
- [36] E. Hall and E. Hall, “Efecto Hall,” pp. 1–2, 1879.
- [37] R. Suriakarthick, V. Nirmal Kumar, T. S. Shyju, and R. Gopalakrishnan, “Effect of substrate temperature on copper antimony sulphide thin films from thermal evaporation,” *J. Alloys Compd.*, vol. 651, pp. 423–433, 2015.
- [38] 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, 2016.
- [39] Y. Zhang, J. Tian, K. Jiang, J. Huang, H. Wang, and Y. Song, “In situ gas-solid reaction for fabrication of copper antimony sulfide thin film as photovoltaic absorber,” *Mater. Lett.*, vol. 209, pp. 23–26, 2017.
- [40] R. G. Sotelo Marquina, T. G. Sanchez, N. R. Mathews, and X. Mathew, “Vacuum coated Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films: Thermal treatment and the evolution of its physical properties,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 90, pp. 285–294, 2017.
- [41] A. Rabhi, Y. Fadhli, and M. Kanzari, “Investigation on dispersive optical constants and microstructural parameters of the absorber CuSbS<sub>2</sub> thin films,” *Vacuum*, vol. 112, pp. 59–65, 2015.
- [42] 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.*, vol. 80, no. November 2017, pp. 74–84, 2018.
- [43] J. Enríquez, “Influence of the thickness on structural, optical and electrical properties of chemical bath deposited CdS thin films,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 76, no. 3, pp. 313–322, 2003.
- [44] B. Du, R. Zhang, K. Chen, A. Mahajan, and M. J. Reece, “The impact of lone-pair electrons on the lattice thermal conductivity of the thermoelectric compound CuSbS

- 2,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 7, pp. 3249–3259, 2017.
- [45] M. Pal, Y. Torres Luna, R. Silva González, N. R. Mathews, F. Paraguay-Delgado, and U. Pal, “Phase controlled synthesis of CuSbS<sub>2</sub> nanostructures: Effect of reaction conditions on phase purity and morphology,” *Mater. Des.*, vol. 136, pp. 165–173, 2017.
- [46] 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.*, vol. 80, no. November 2017, pp. 74–84, 2018.
- [47] Y. Zhang, J. Tian, K. Jiang, J. Huang, H. Wang, and Y. Song, “In situ gas-solid reaction for fabrication of copper antimony sulfide thin film as photovoltaic absorber,” *Mater. Lett.*, vol. 209, pp. 23–26, 2017.
- [48] M. H. Lakhdar, B. Ouni, and M. Amlouk, “Thickness effect on the structural and optical constants of stibnite thin films prepared by sulfidation annealing of antimony films,” *Optik*, 2014.
- [49] M. I. Medina-Montes, Z. Montiel-González, N. R. Mathews, and X. Mathew, “The influence of film deposition temperature on the subsequent post-annealing and crystallization of sputtered Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 111, no. July, pp. 182–189, 2017.
- [50] S. Banu, S. J. Ahn, S. K. Ahn, K. Yoon, and A. Cho, “Fabrication and characterization of cost-efficient CuSbS<sub>2</sub> thin film solar cells using hybrid inks,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 151, pp. 14–23, 2016.
- [51] L. I. Soliman, A. M. Abo, E. L. Soad, H. A. Zayed, and S. A. E. L. Ghfar, “1. Introduction,” vol. 11, no. 2002, pp. 139–152, 2003.
- [52] F. E. Loranca-Ramos, C. J. Diliégros-Godines, R. Silva González, and M. Pal, “Structural, optical and electrical properties of copper antimony sulfide thin films grown by a citrate-assisted single chemical bath deposition,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 427, pp. 1099–1106, 2018.
- [53] J. S. Kim and B. Lagel, “Kelvin probe and ultraviolet photoemission measurements of indium tin oxide work function : a comparison,” pp. 311–314, 2000.
- [54] 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, 2016.

- [55] Takahiro Wada and Tsuyoshi Maeda, “Optical properties and electronic structures of  $\text{CuSbS}_2$ ,  $\text{CuSbSe}_2$ , and  $\text{CuSb}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  solid solution,” *Phys. Status Solidi C*, vol. 1600196, no. 6, pp. 1–5, 2017.
- [56] T. Minemoto, Y. Hashimoto, T. Satoh, T. Negami, H. Takakura, and Y. Hamakawa, “ $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  solar cells with controlled conduction band offset of window/ $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  layers,” *J. Appl. Phys.*, vol. 89, no. 12, pp. 8327–8330, 2001.