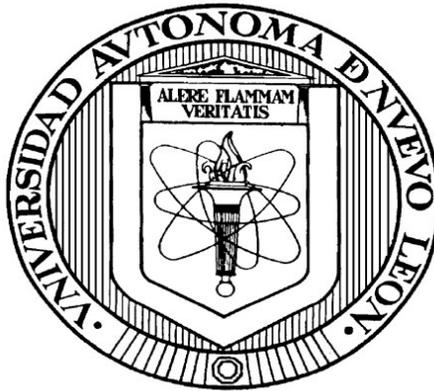


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**Preparación y Caracterización de películas delgadas de
 Bi_2S_3 y CuSbS_2 con potencial aplicación en el Diseño de
Celdas Solares.**

**Por
César Alejandro Macías Cabrera**

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
Maestría en Ciencias con Especialidad en
Química de los Materiales.**

Junio, 2014

Preparación y Caracterización de películas delgadas de Bi_2S_3 y CuSbS_2 con potencial aplicación en el Diseño de Celdas Solares

Aprobación de la Tesis:

Dra. Yolanda Peña Méndez
PRESIDENTE

Dra. Idalia Gómez de la Fuente
SECRETARIA

Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega
VOCAL

Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez
SUB-DIRECTORA DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Dedicado a mi madre Marcela Ivonne Cabrera Yassin

**Ya que sin su apoyo inobjetable jamás lo hubiera
logrado.**

¡Muchas Gracias!

AGRADECIMIENTOS

Le doy gracias a dios por darme primeramente la oportunidad de realizar este trabajo, por darme la sabiduría y la fortaleza para afrontar los retos, los éxitos, los fracasos, los inconvenientes, las decepciones, pero sobre todo por darme la convicción para poder seguir adelante y concluir este trabajo de investigación.

A mi madre Marcela Ivonne Cabrera Yassin por su apoyo incondicional.

A mi asesora la Dra. Yolanda Peña Méndez por la oportunidad de trabajar con ella y con su grupo de trabajo, por la dedicación y la paciencia hacia mi persona, por todas las enseñanzas y sobre todo por el gran apoyo recibido.

A CONACyT por la beca otorgada para poder desarrollar este trabajo de investigación.

Agradezco la colaboración de la M.C. María Luisa Ramón García del IER-UNAM por las mediciones de difracción de Rayos X realizadas para este trabajo de investigación y por todo su apoyo en mi estancia.

Al Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez y al Ing. Oscar Gómez Daza Almendaro por el apoyo brindado en mi estancia en el IER-UNAM.

A mi novia y compañera de laboratorio Alejandra Acosta Cortez por su gran apoyo y compañía durante mi estadía en Cuernavaca, Morelos.

A CONACyT (178228), PAICyT (IT669-11) y el Laboratorio de Innovación y Caracterización de Celdas Solares Fotovoltaicas IER-UNAM (124177) por el apoyo financiero para la realización de este proyecto.

A todos mis compañeros del laboratorio por todo su apoyo y comprensión muchas gracias.

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Problemática energética.....	2
1.2 Energía solar fotovoltaica.....	3
1.3 Semiconductores.....	5
1.3.1 Semiconductores intrínsecos y extrínsecos.....	6
1.3.2 Semiconductores extrínsecos, donadores y aceptores...6	
1.3.3 Semiconductor tipo N.....	7
1.3.4 Semiconductor tipo P.....	9
1.4 Métodos de preparación de semiconductores.....	11
1.5 Deposito por baño químico.....	11
1.5.1 Principio de depósito químico en compuestos Binarios.....	12
1.5.2 Principio de depósito químico en compuestos Ternarios.....	13
1.6 Características de la película de Bi_2S_3	15
1.7 Características de la película de CuSbS_2	17
2. ANTECEDENTES.....	18
2.1 Antecedentes de Películas Delgadas de Bi_2S_3	19
2.2 Antecedentes de Películas Delgadas de CuSbS_2	21
2.3 Objetivos y alcances del presente trabajo.....	24
2.3.1 Hipótesis.....	24
2.3.2 Objetivo General.....	24
2.3.3 Objetivos Específicos.....	25
2.3.4 Meta.....	25
3. MATERIALES DE PARTIDA, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	26
3.1 Sustratos de películas delgadas.....	27
3.2 Película delgada de Bi_2S_3	27
3.2.1 Reactivos Químicos.....	27
3.2.2 Baño Químico de las películas de Bi_2S_3	27
3.3 Película delgada de CuSbS_2	28
3.3.1 Reactivos Químicos.....	28
3.3.2 Baño Químico de las películas de CuSbS_2	28
3.4 Película delgada de Cu_3SbS_4	29
3.4.1 Reactivos Químicos.....	29
3.4.2 Baño Químico de las películas de Cu_3SbS_4	29

3.5 Tratamiento Térmico.....	30
3.6 Caracterización de películas delgadas.....	30
3.6.1 Caracterización Estructural.....	30
3.6.1.1 Difracción de rayos X	31
3.6.2 Medición de Espesor.....	31
3.6.3 Caracterización Óptica.....	31
3.6.3.1 Calculo del Coeficiente de Absorción.....	32
3.6.3.2 SEM y AFM.....	33
3.6.4 Caracterización Eléctrica.....	34
3.7 Manejo de Residuos.....	36
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	37
4.1 Películas Delgadas de Bi_2S_3	38
4.1.1 Crecimiento de Bi_2S_3 utilizando $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Citrato de Sodio).....	38
4.1.2 Crecimiento de Bi_2S_3 utilizando $\text{C}_4\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_8$ (Tartrato de Sodio).....	39
4.1.3 Caracterización Estructural.....	40
4.1.4 Caracterización Óptica.....	41
4.1.4.1 SEM.....	43
4.1.4.2 AFM.....	45
4.1.5 Caracterización Eléctrica.....	47
4.2 Películas Delgadas de CuSbS_2	48
4.2.1 Crecimiento de películas delgadas de CuSbS_2	48
4.2.2 Caracterización Estructural.....	48
4.2.3 Caracterización Óptica.....	49
4.2.3.1 SEM.....	51
4.2.4 Caracterización Eléctrica.....	55
4.3 Películas Delgadas de Cu_3SbS_4	56
4.3.1 Crecimiento de películas delgadas de Cu_3SbS_4	56
4.3.2 Caracterización Estructural.....	56
4.3.3 Caracterización Óptica.....	58
4.3.4 Caracterización Eléctrica.....	59
5 CONCLUSIONES.....	60
6 REFERENCIAS.....	62

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
Tabla 1. Análisis Elemental de la Película CuSbS ₂ con 16 h de depósito a 35 °C sin tratamiento térmico.....	52
Tabla 2. Análisis Elemental de la Película con 16 h de depósito a 35 °C, aplicando un tratamiento de 380°C en atmósfera de vacío.....	54

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 1. Efecto Fotovoltaico.....	3
Figura 2. Modulo Fotovoltaico.....	4
Figura 3. Diferencia de un Conductor, Semiconductor y un Aislante.....	5
Figura 4. Adición de un átomo de arsénico con 5 electrones de valencia.....	8
Figura 5. Representación de bandas de energía	9
Figura 6. Introducción de impurezas de Boro.....	10
Figura 7. Nivel energético.....	11
Figura 8. Mecanismos de formación de compuestos ternarios.....	14
Figura 9. Arreglo cristalino Bismutinita.....	16
Figura 10. Arreglo cristalino Calcostibita.....	17

Figura 11. Contactos de Ag sobre películas.....	35
Figura 12. Espesor Película Bi_2S_3 utilizando Citrato de sodio con 2 h de depósito a 35 °C, aplicando un tratamiento térmico a 250°C en atmósfera de N_2	38
Figura 13. Espesor Película Bi_2S_3 utilizando Tartrato de sodio con 5 h de depósito a 35 °C, aplicando un tratamiento térmico de 250°C en atmósfera de N_2	39
Figura 14. Difractograma de la película delgada de Bi_2S_3 a diferentes temperaturas utilizando Tartrato de Sodio como agente complejante.....	40
Figura 15. Espectros de Transmitancia y Reflectancia de Bi_2S_3 sin tratamiento y con tratamiento térmico.....	41
Figura 16. Energía de Banda Prohibida de Bi_2S_3 . a) STT b) TT 250°C c) TT 300°C.....	42
Figura 17. Micrografías de la película de Bi_2S_3 utilizando Tartrato de sodio con 5 h de depósito a 35 °C, sin tratamiento térmico.....	43
Figura 18. Micrografías de la película de Bi_2S_3 utilizando Tartrato de sodio con 5 h de depósito a 35 °C, aplicando un tratamiento térmico de 250°C en atmósfera de N_2	44
Figura 19. Micrografia de AFM de la Película de Bi_2S_3 utilizando Tartrato de sodio con 5 h de depósito a 35 °C, sin tratamiento térmico.....	45
Figura 20. Micrografia de AFM de la Película de Bi_2S_3 utilizando Tartrato de sodio con 5 h de depósito a 35 °C, aplicando un tratamiento térmico de 250°C en atmósfera de N_2	46

Figura 21. Gráfico de Fotorrespuesta de la Película de Bi_2S_3 utilizando Tartrato de sodio con 5 h de depósito a 35°C a diferentes temperaturas de tratamiento.....	47
Figura 22. Difractograma de la película delgada de CuSbS_2 sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico en atmósfera de vacío a 380°C	48
Figura 23. Espectros de Transmitancia y Reflectancia de CuSbS_2 sin tratamiento y con tratamiento térmico.....	49
Figura 24. Energía de banda prohibida de CuSbS_2 a) Sin Tratamiento Térmico b) con tratamiento térmico a 380°C en atmósfera de vacío.....	50
Figura 25. Micrografía de la película de CuSbS_2 con 16 h de depósito a 35°C sin tratamiento térmico	51
Figura 26. Análisis Elemental de la Película CuSbS_2 con 16 h de depósito a 35°C sin tratamiento térmico	52
Figura 27. Micrografía de la película de CuSbS_2 con 16 h de depósito a 35°C , aplicando un tratamiento de 380°C en atmósfera de vacío.....	53
Figura 28. Análisis Elemental de la Película CuSbS_2 con 16 h de depósito a 35°C , aplicando un tratamiento de 380°C en atmósfera de vacío.....	53
Figura 29. Gráfico de Fotorrespuesta de la Película de CuSbS_2 con 16 h de depósito a 35°C con un tratamiento térmico de 380°C en atmósfera de vacío.....	55

Figura 30. Difractograma de la película delgada de Cu_3SbS_4 sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico en atmósfera de vacío a 350 °C y 370°C.....	56
Figura 31. Espectros de Transmitancia y Reflectancia de Cu_3SbS_4 con tratamiento térmico a 370°C en atmósfera de vacío.....	57
Figura 32. Energía de banda prohibida de Cu_3SbS_4 con tratamiento térmico a 370°C en atmósfera de vacío.....	58
Figura 33. Gráfico de Fotorrespuesta de la Película de Cu_3SbS_4 con 16 h de depósito a 35 °C con un tratamiento térmico de 370°C en atmósfera de Vacío.....	59

Resumen

César Alejandro Macías Cabrera

Fecha de Graduación: Julio 2014

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: Preparación y Caracterización de películas delgadas

de Bi_2S_3 y CuSbS_2 con potencial aplicación en el

Diseño de Celdas Solares

Número de Páginas: 64

Área de Estudio:

Candidato para el grado de Maestría
En Ciencias con Especialidad en
Química de los Materiales

Propósito y Método de Estudio: En la actualidad el consumo global de energía está aumentando inexorablemente, debido al crecimiento de la población y la propagación de la industrialización en países en vías de desarrollo. Desde hace algunos años se han llevado a cabo grandes esfuerzos para investigar el uso de nuevas energías alternas, dentro de las cuales se encuentran las fuentes renovables. Una de las alternativas más estudiadas es la transformación directa de la luz solar en electricidad en un dispositivo opto-eléctrico, a este proceso se le llama Efecto Fotovoltaico. En este presente trabajo se investigó la formación de películas delgadas de Bi_2S_3 y CuSbS_2 . Obteniéndolas a partir de la técnica de Depósito por Baño Químico.

Contribuciones y Conclusiones: Se obtuvieron películas delgadas de Bi_2S_3 , por medio de la técnica de depósito por baño químico, utilizando como agente complejante tartrato de sodio, obteniendo una energía de banda prohibida de 1.4 eV y una conductividad de 2.16×10^{-1} S/cm. Se obtuvo un material cristalino aún sin tratamiento térmico y tuvo una mayor cristalinidad con un tratamiento de 250 °C en atmósfera de nitrógeno. Se desarrolló una nueva composición en un solo baño para la película de CuSbS_2 . Se obtuvieron películas delgadas de CuSbS_2 , por medio de la técnica de depósito por baño químico, obteniendo el material en un solo depósito, con una energía de banda prohibida de 1.45 eV y una conductividad de 1.18 S/cm. Con los resultados obtenidos hasta el momento, los materiales Bi_2S_3 y CuSbS_2 se pueden utilizar como capas absorbedoras dentro de una celda solar.

Capítulo 1

Introducción

En este capítulo se abordará la problemática energética y el porqué es el tema de actualidad a nivel mundial, además se hablará de sus consecuencias, las alternativas energéticas y conceptos básicos de energía fotovoltaica. Así como los aspectos elementales de la técnica experimental utilizada para desarrollar este tipo de materiales, incluyendo las principales características de los compuestos Bi_2S_3 y CuSbS_2 , investigados en este proyecto.

1.1 Problemática energética

En la actualidad el medio ambiente y los recursos energéticos se han convertido en uno de los temas más trascendentes. Es inevitable preguntarse ¿con cuáles fuentes energéticas se puede enfrentar el agotamiento de los yacimientos de combustibles fósiles a fin de promover un desarrollo sostenible? Además, se debe lograr sin tensiones geopolíticas y sin la degradación irreversible del medio ambiente natural. En las últimas épocas la humanidad comenzó a tomar conciencia de todos los problemas ambientales, socioeconómicos y de sustentabilidad que implican continuar basando todo el consumo energético mundial principalmente en la explotación de combustibles fósiles.

El consumo global de energía está aumentando inexorablemente, debido al crecimiento de la población y la propagación de la industrialización en países en vías de desarrollo. Desde hace algunos años se han llevado a cabo grandes esfuerzos para investigar el uso de nuevas energías alternas, dentro de las cuales se encuentran las fuentes renovables.

Éstas ocupan particular atención; debido a que son inagotables y su explotación no afecta al medio ambiente; por esta característica es que reciben su nombre y están consideradas como fuentes que permiten sostener el consumo. Algunas de ellas son: la energía solar, la eólica, la biomasa, la geotérmica, las pequeñas centrales hidráulicas y la oceánica.

1.2 Energía Solar Fotovoltaica

Una de las alternativas más estudiadas es la transformación directa de la luz solar en electricidad en un dispositivo opto-eléctrico, a este proceso se le llama Efecto Fotovoltaico (Figura1).

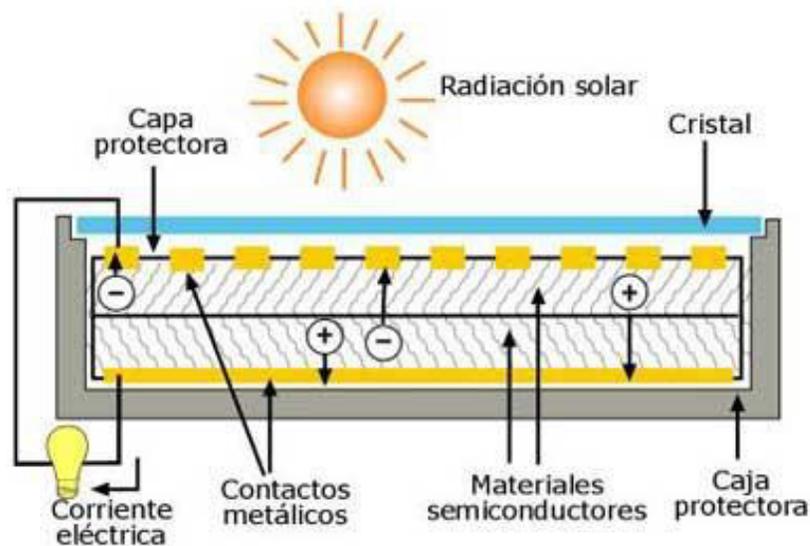


Figura1. Efecto Fotovoltaico

La energía generada mediante este procedimiento se le conoce como Energía Solar Fotovoltaica. Dicho fenómeno se lleva a cabo en dispositivos o uniones formados por sólidos, líquidos y gases, pero es en sólidos, especialmente en los llamados semiconductores, donde se han observado las mayores eficiencias de conversión de potencia luminosa a potencia eléctrica (electricidad). La unidad mínima de transformación en donde se realiza el Efecto Fotovoltaico se llama celda solar. La electricidad que se genera es del tipo directo o corriente directa. Las celdas solares se asocian o agrupan mediante conexiones en serie o en

paralelo para aumentar la potencia de generación y formar los llamados módulos Fotovoltaicos (Figura 1). Independientemente del tipo de agrupación eléctrica entre las celdas y/o los módulos solares, a las tecnologías de transformación de luz a electricidad se les llama comúnmente generadores fotovoltaicos.[1]



Figura 2. Modulo Fotovoltaico

La energía solar fotovoltaica ha aumentado mucho su eficacia en las últimas décadas, pero debido a los altos costos de manufactura y los materiales utilizados en la misma, todavía no tienen lo suficiente para su entrada masiva en el mercado. La investigación en este campo sigue centrada en encontrar técnicas de producción de dispositivos fotovoltaicos de menor costo que las actuales.

La película delgada con dispositivo fotovoltaico es una de las alternativas más utilizadas para la difusión de este tipo de fuentes energéticas, ya que son más económicas, limpias, renovables y eficientes.

1.3 Semiconductores

Los semiconductores son elementos que tienen una conductividad eléctrica

inferior a la de un conductor metálico pero superior a la de un buen aislante (Figura 3). El semiconductor más utilizado es el silicio, que es el elemento más abundante en la naturaleza, después del oxígeno. Otros semiconductores son el germanio y el selenio. Los átomos de silicio tienen su orbital externo incompleto con sólo cuatro electrones, denominados electrones de valencia. Estos átomos forman una red cristalina, en la que cada átomo comparte sus cuatro electrones de valencia con los cuatro átomos vecinos, formando enlaces covalentes.

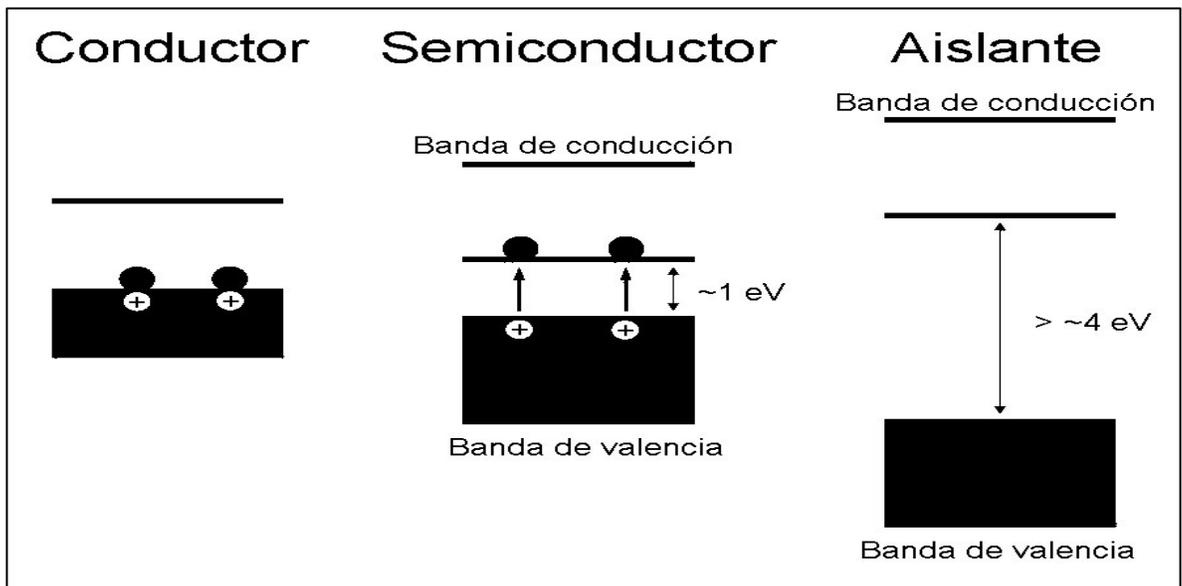


Figura 3. Diferencia de un Conductor, Semiconductor y un Aislante

A temperatura ambiente, algunos electrones de valencia absorben suficiente energía calorífica para librarse del enlace covalente y moverse a través de la red cristalina, convirtiéndose en electrones libres. Si a estos electrones, que han roto el enlace covalente, se les somete al potencial eléctrico de una pila, se dirigen al polo positivo. Cuando un electrón libre abandona el átomo de un cristal de silicio, deja en la red cristalina un hueco, que con respecto a los

electrones próximos tiene efectos similares a los que provocaría una carga positiva. Los huecos tienen la misma carga que el electrón pero con signo positivo.

El comportamiento eléctrico de un semiconductor se caracteriza por los siguientes fenómenos:

- Los electrones libres son portadores de carga negativa y se dirigen hacia el polo positivo.
- Los huecos son portadores de carga positiva y se dirigen hacia el polo negativo.

1.3.1 Semiconductores intrínsecos y extrínsecos.

Se dice que un semiconductor es intrínseco si es químicamente puro, es decir, no contiene impurezas o sustancias distintas de las que constituyen el material semiconductor. Un semiconductor es extrínseco si se le ha añadido algún tipo de impurezas (se le ha dopado) con el fin de mejorar las propiedades de conducción. Desde un punto de vista más riguroso, en un semiconductor a temperatura T se producen por agitación térmica rotura de enlaces en la red y hay electrones en la banda de conducción y huecos en la de valencia.

Se dice también que el semiconductor es intrínseco cuando la cantidad de impurezas que contiene es pequeña comparada con los electrones y huecos generados térmicamente (n_i).

1.3.2 Semiconductores extrínsecos, dadores y aceptores.

Cuando un semiconductor intrínseco es dopado con impurezas, el semiconductor se convierte en extrínseco. La aparición de impurezas, crea en

el diagrama de bandas nuevos niveles de energía. Hay tres tipos de procesos para la adición de impurezas a la red cristalina: difusión, implantación de iones y crecimiento epitaxial. Como se ha comentado, los semiconductores extrínsecos se forman al añadir pequeñas cantidades de determinadas impurezas al semiconductor intrínseco. Esta adición produce efectos considerables en las propiedades de conducción del material semiconductor. El efecto de añadir impurezas va a ser incrementar la concentración de uno de los dos tipos de portadores de carga (electrones o huecos) y, en consecuencia, afectará considerablemente a la conductividad eléctrica. Este proceso no es efectivo en materiales que son buenos conductores, como el cobre, ya que la concentración de electrones es tan grande que apenas se ve variada por la adición de impurezas.

A estas impurezas también se las conoce como sustancias dopantes y al proceso de adición de impurezas se le llama dopado del semiconductor. El dopado produce dos tipos de semiconductores extrínsecos, identificados según el tipo de portador de carga cuya concentración se ha visto incrementada: semiconductor de tipo N si se ha incrementado la concentración de electrones o de tipo p si se ha incrementado la de huecos.

1.3.3 Semiconductor tipo N

Si se introducen sustancias dopantes de tipo pentavalente (5 electrones de valencia, columna V de la tabla periódica), cuatro átomos de la sustancia dopante formarán enlaces covalentes con sus vecinos de Si, el quinto electrón se convierte en un electrón que no comparte enlaces, es un electrón de

conducción el cual será dado (donado) a la banda de conducción. Se dice que el semiconductor de silicio es de tipo N debido a que recibe una cantidad adicional de portadores de carga negativa (Figura 4.) y la sustancia pentavalente (tal como P, As, Sb) se llama dador.

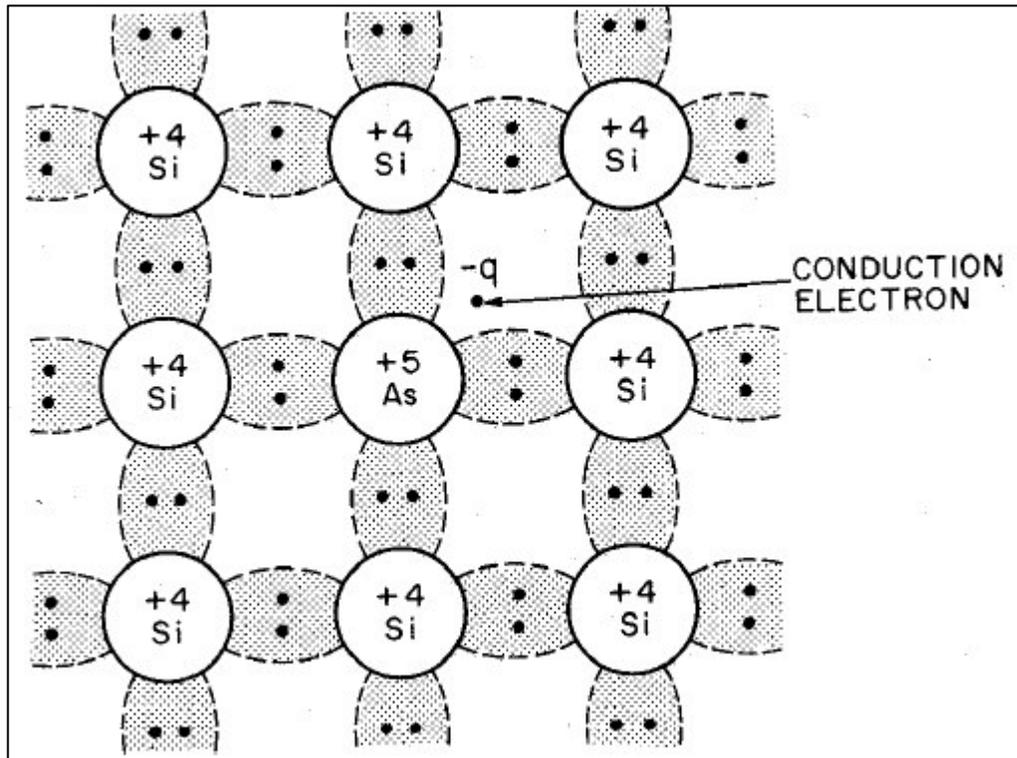


Figura 4. Adición de un átomo de arsénico con 5 electrones de valencia.

En un semiconductor de tipo N, vamos a llamar E_D a la energía necesaria para llevar el quinto electrón de la sustancia pentavalente a la banda de conducción de manera que este se convierta en un electrón libre dando lugar a un átomo dador ionizado (cargado positivamente). Esta energía es, por tanto, la necesaria para la ionización del átomo dador. En la Figura 5. se observa, para el caso del fósforo, como dicho nivel energético E_D está muy próximo a la banda de

conducción. Cuanto mayor sea la temperatura de la muestra (semiconductor + impurezas), mayor será la energía conseguida por efecto térmico y mayor será el número de electrones que accederán a la banda de conducción.

Existe una importante diferencia entre este mecanismo de ionización que produce electrones y el proceso intrínseco de formación de electrones, y es que en este caso el resultado es la producción de impurezas ionizadas fijas en la estructura cristalina y no huecos.

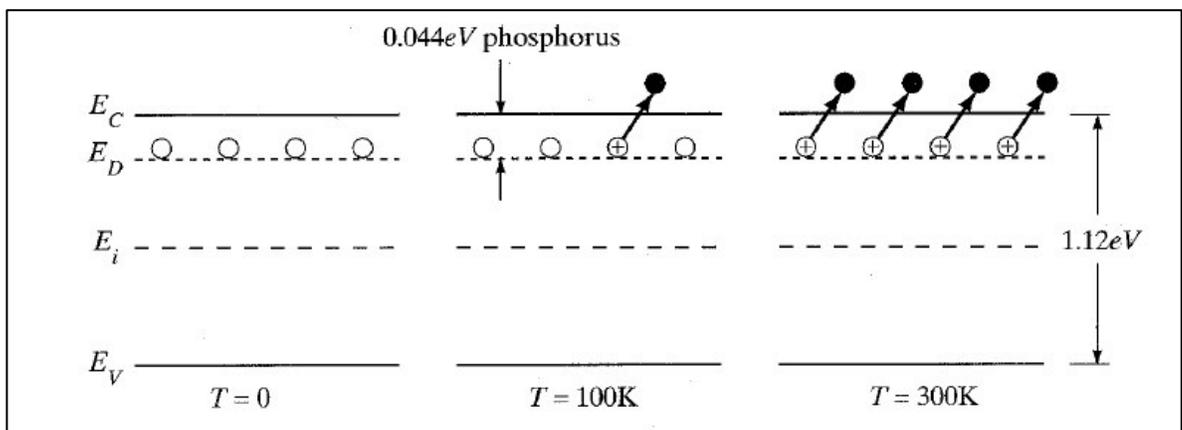


Figura 5. Representación de bandas de energía al introducir impurezas dadoras en el silicio y efecto de la temperatura. Los átomos de fósforo tienen una energía E_D que está alrededor de 0.044eV por debajo de E_C estando completamente ionizados a $T = 300\text{K}$.

1.3.4 Semiconductor Tipo P

De forma similar, si se introducen en la red de silicio impurezas de tipo trivalente (tres electrones de valencia, columna III de la tabla periódica), aparece un enlace covalente con el resto de los átomos de silicio sin formar, es un enlace roto o una ausencia de electrón de valencia para llenar un enlace. Este defecto de electrón en los enlaces que puede formar el átomo trivalente provoca que

sea aceptado un electrón de los enlaces covalentes de los átomos de silicio, formándose en consecuencia un hueco en la banda de valencia (Figura 6). El semiconductor dopado con sustancias trivalentes se llama de tipo p y dichas sustancias (tales como B, Al, Ga) se denominan aceptores.

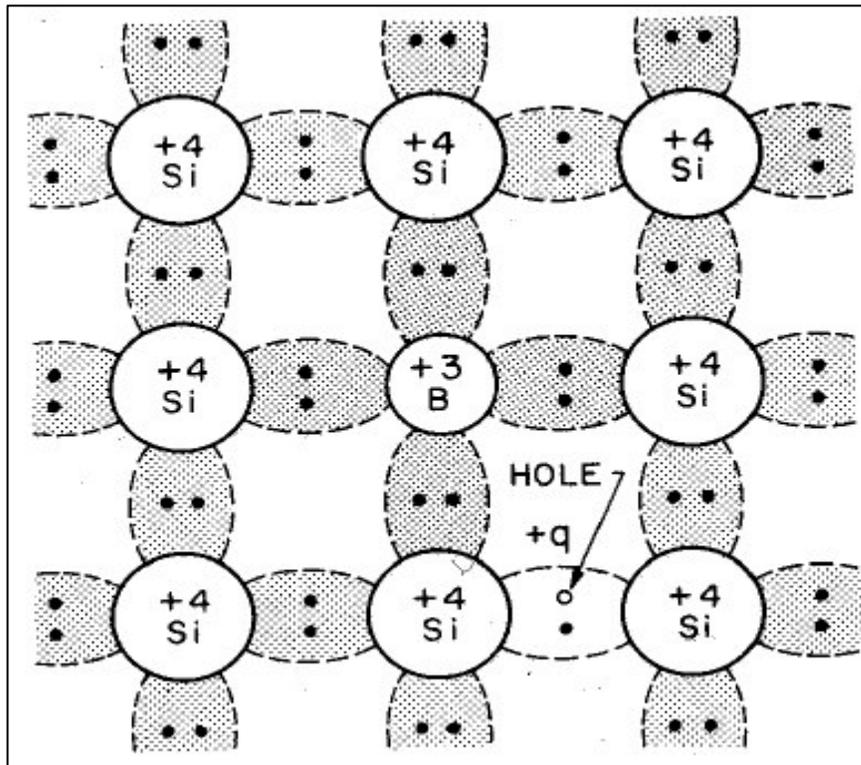


Figura 6. Introducción de impurezas de Boro.

Una vez capturado el electrón (el cual proviene de la banda de valencia del semiconductor), el átomo aceptor queda ionizado negativamente. La condición para la ionización de los átomos aceptores es similar a la vista con anterioridad para los átomos dadores. La energía E_A necesaria para la ionización del átomo aceptor está localizada en un nivel energético ligeramente superior a la banda de valencia, (Figura 7.) A temperatura ambiente, hay suficiente energía térmica

para excitar los electrones desde la banda de valencia hasta el nivel E_A . [2]

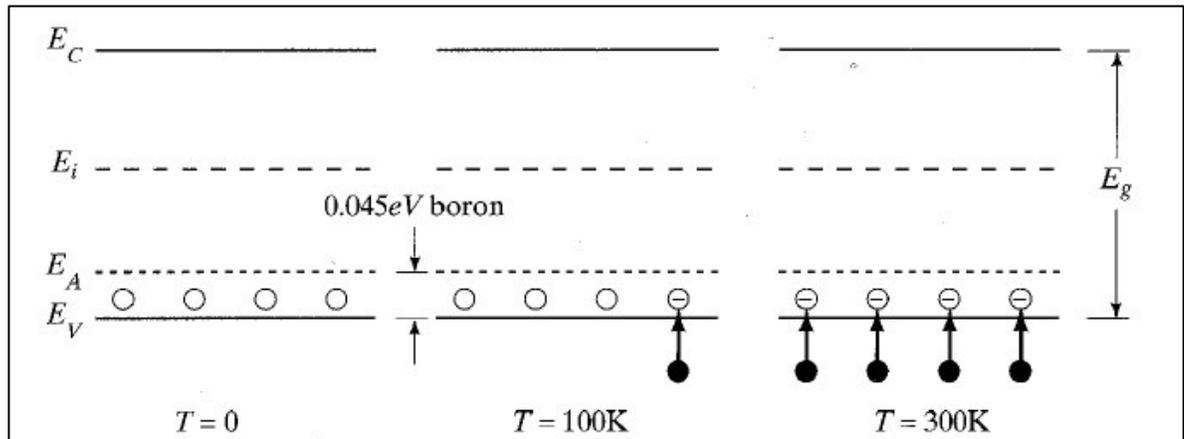


Figura 7. Nivel energético aceptor E_A en el diagrama de bandas de energía del Silicio y efecto de la temperatura sobre la ionización de los átomos aceptores. A $T=300K$ todos los átomos aceptores están ionizados por la adición de electrones Provenientes de la banda de la banda de valencia.

1.4 Métodos para la preparación de semiconductores en película delgada

Para preparar películas delgadas es posible utilizar diferentes técnicas como: Deposición por vapor químico [3], método SILAR [4], deposición electroquímica [5], rocío pirolítico [6], evaporación térmica [7], y depósito por baño químico[3]. Destacando y utilizando en esta investigación, la técnica de depósito por baño químico.

1.5 Depósito por Baño Químico

El depósito por baño químico es una técnica para preparar materiales en películas delgadas a presión atmosférica y baja temperatura. Con este método es posible fabricar películas delgadas de áreas grandes a un bajo costo. Este

método se ha utilizado para semiconductores de calcogenuros, principalmente sulfuros y seleniuros, las cuales tienen importantes aplicaciones relacionadas con energía solar.

1.5.1 Principio de depósito químico en compuestos binarios

Esta técnica consiste básicamente en una serie de reacciones químicas que se llevan a cabo sobre un sustrato sólido sumergido en la mezcla de reacción. El baño químico típicamente contiene soluciones acuosas diluidas de una fuente de iones metálicos (generalmente una sal), un agente acomplejante y una fuente de iones calcogenuro. Los compuestos iónicos cuando se disuelven en agua se disocian en sus iones correspondientes, de manera que en solución los iones metálicos se encuentran libres. El agente acomplejante, que puede ser un compuesto orgánico, tiene la función de atrapar los iones metálicos en la reacción y liberarlos de manera paulatina, esto ocurre mediante una reacción de equilibrio químico como se muestra.



Donde M es el ion metálico y A es el agente acomplejante, la concentración de iones metálicos libres a una temperatura determinada está dada por la constante de equilibrio de la reacción en la ecuación 1. Esta constante de equilibrio se denomina constante de estabilidad del ion complejo. Si queremos que los iones metálicos se liberen lentamente, se debe escoger un agente acomplejante adecuado, que forme un complejo de metal con un alto valor de constante de estabilidad. Por otra parte, el anión calcogenuro se genera mediante la hidrólisis del compuesto que lo contiene. Los iones metálicos y

calcogenuros producidos, reaccionan ya sea en el volumen de la solución obteniendo un precipitado del producto, o bien en la superficie del sustrato mediante un proceso heterogéneo que permite la formación de la película. El uso de agentes acomplejantes para la liberación lenta de iones metálicos en la reacción, es un factor importante debido a que los compuestos depositados son altamente insolubles. Si los iones metálicos no se encuentran acomplejados, existirá una alta concentración de estos en la mezcla y por el principio del producto de solubilidad, se tendría una precipitación espontánea y no gradual de los iones metálicos.

Otro factor que se debe considerar en el baño químico es la disponibilidad de núcleos sobre la superficie del sustrato. Los núcleos se forman cuando especies metal-hidroxilo se adsorben en la superficie y se combinan con otras especies adsorbidas formando pequeños aglomerados. Al proceso de formación de aglomerados se le llama nucleación. Los grupos hidroxilo se sustituyen por iones calcogenuro formando una capa inicial de metal calcogenuro. La deposición de la película se lleva a cabo por la condensación de iones metálicos y calcogenuros sobre esta capa inicial.

La composición, estructura y morfología de las películas depositadas por baño químico son altamente sensibles a las condiciones de depósito tales como: condiciones químicas del baño, temperatura y naturaleza del sustrato. El sustrato sirve como un soporte para la película y su superficie debe ser lisa y suave para obtener una buena reproducibilidad de las películas depositadas.

1.5.3 Principio de depósito en compuestos ternarios

El depósito químico de compuestos ternarios puede seguir distintos mecanismos como se muestra en la Figura 8. Un primer mecanismo conlleva la adsorción de iones del metal 2 y calcogenuro en el calcogenuro del metal 1, el cual tiene un producto de solubilidad menor, formándose así una capa del calcogenuro de metal 2 alrededor del calcogenuro del metal 1. Dependiendo de las direcciones de las fuerzas envueltas en el proceso, la capa adsorbida podría quedarse así o podría haber una difusión obteniéndose una mezcla de las 2 fases o una solución sólida. Otro mecanismo implica la formación y, por consiguiente, la precipitación directa del compuesto ternario y ocurre cuando los productos de solubilidad de los calcogenuros de los metales son similares y puede ser una fase mixta o una solución sólida, dependiendo de la miscibilidad de los 2 calcogenuros y las cinéticas de precipitación. También podría darse el caso de que se formen los calcogenuros de los metales individualmente.

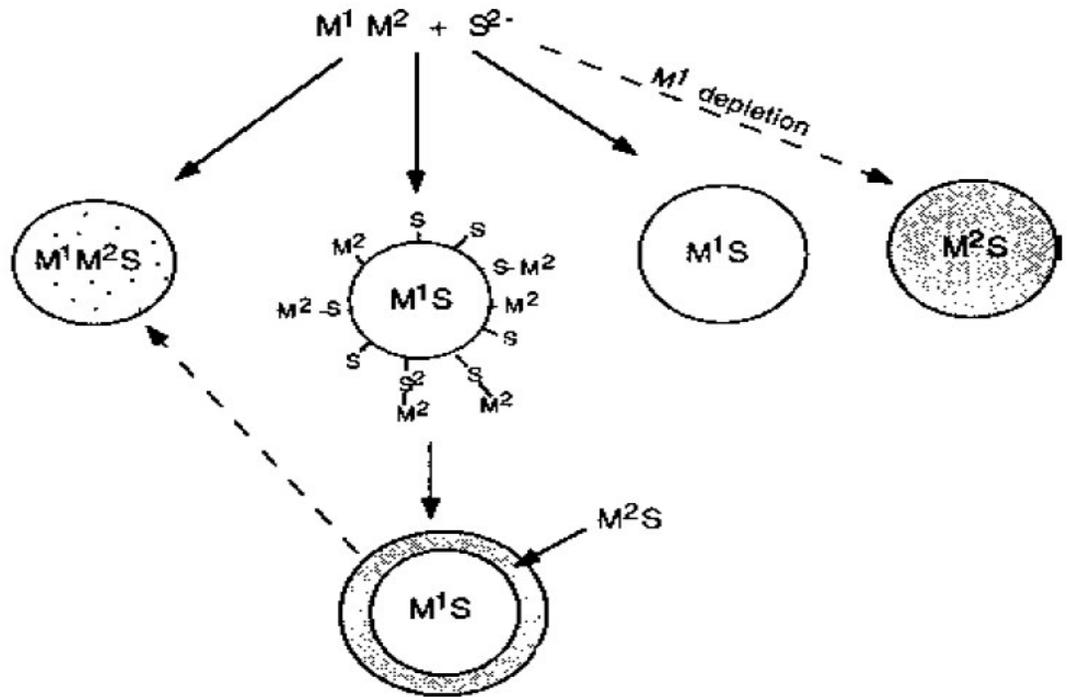


Figura 8. Mecanismos de formación de compuestos ternarios

Si un mecanismo de descomposición de complejo está involucrado, entonces el factor más importante es, probablemente, las fuerzas de enlace de metal-calcogeno, que esto es similar a las diferencias en los productos de solubilidad de los calcogenuros de los metales involucrados.[3]

1.6 Características del Bi_2S_3

En los últimos años éstas han sido ampliamente investigadas, ya que tienen una energía de banda prohibida adecuada para poder ser utilizadas en una celda solar ya que cuenta con una conductividad tipo-N. Varias técnicas de síntesis de películas delgadas de Bi_2S_3 han sido reportadas en la literatura; entre las que destacan: rocío pirolítico, depósito por baño químico y deposición electroquímica. Sin embargo la técnica de síntesis más utilizada es la de

depósito de baño químico, por sus excelentes resultados así como su fácil realización. Al igual que las técnicas de preparación, se han experimentado variaciones en las condiciones de tratamiento térmico, de igual manera se han utilizado diferentes agentes complejantes tales como: EDTA, Trietanolamina etc. dando así a una gran variedad de espesores y valores de energía banda prohibida desde 1.6 eV hasta rangos un poco superiores a 2.0 eV. Sin embargo el uso de agentes complejantes poco comunes o de alto valor económico, ha elevado el costo de preparación en este tipo de materiales, es por eso que se busca partir de otro tipo de compuestos de mucho más bajo costo y que sean de gran beneficio para este tipo de materiales.

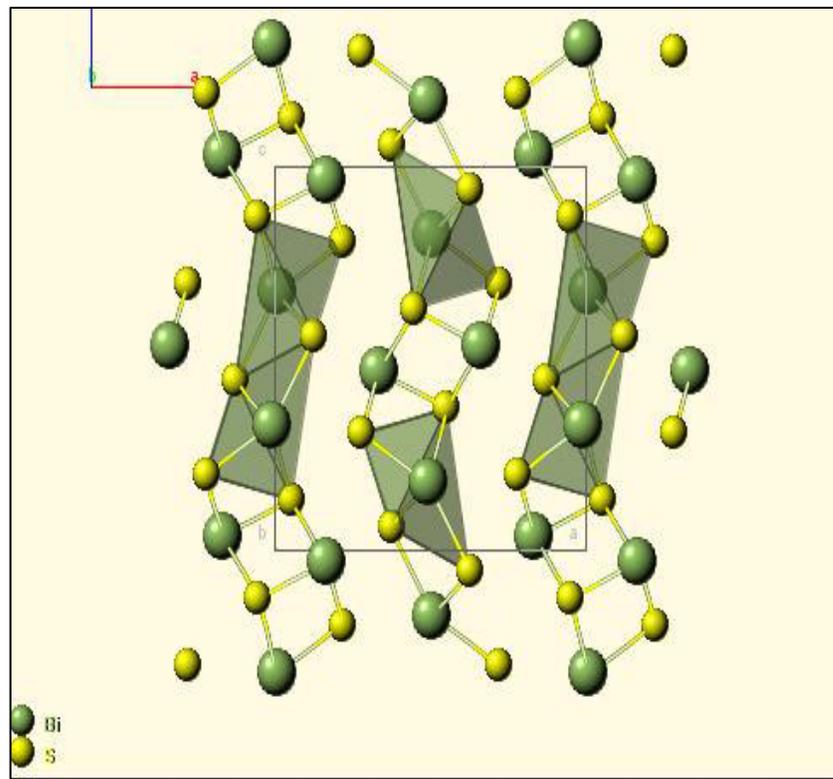


Figura 9. Arreglo cristalino Bismutinita

1.7 Características del CuSbS_2

Este compuesto ternario de CuSbS_2 tiene una gran importancia en aplicaciones para energía solar. El compuesto CuSbS_2 es un material absorbente inorgánico con una conductividad tipo-p, que se utiliza en el diseño de celdas solares debido a la energía de banda prohibida que es aproximadamente de 1,5 eV. al igual que el material de sulfuro de bismuto, el compuesto CuSbS_2 en películas delgadas ha sido depositado por diversas técnicas, tales como; combinación de deposición física de vapor, pulverización catódica, deposición química, evaporación térmica y métodos electroquímicos de deposición para la preparación de las películas de absorción.

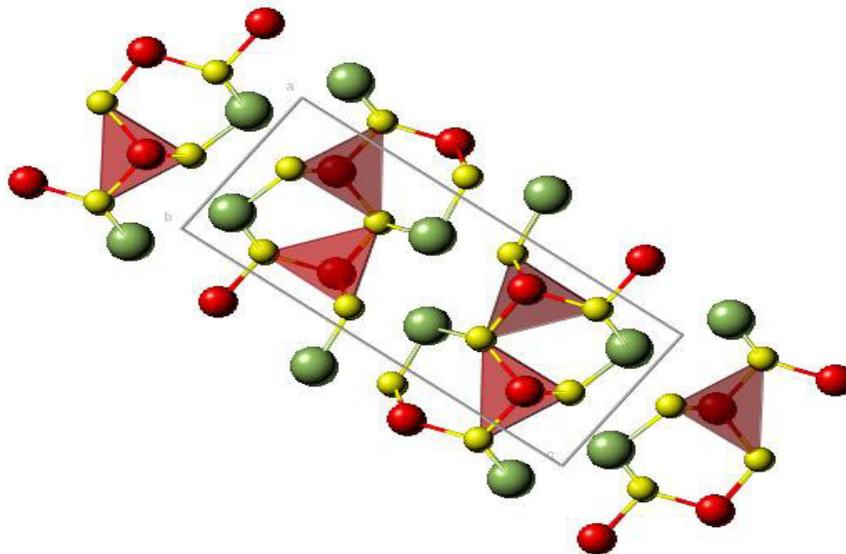


Figura 9. Arreglo cristalino Bismutinita

Capítulo 2

Antecedentes

Este capítulo contiene los antecedentes de este proyecto de investigación de tesis de maestría, en el cual se muestran los trabajos de la más alta relevancia en la obtención de los compuestos Bi_2S_3 y CuSbS_2 , exponiéndose la importancia de este proyecto de investigación, finalizando con los objetivos y alcances plateados en esta tesis de Maestría.

2.1 Antecedentes Películas delgadas de Bi_2S_3

En el año 2012 S. Haff, *et al* prepararon películas delgadas Bi_2S_3 por deposición química de vapor, utilizando Sulfuro de Bismuto 99.999%. Variando la temperatura del sustrato donde se llevaba a cabo la deposición de 80°C hasta 256°C . Obtuvieron conductividades de $2 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ y $2.5\text{--}8.5 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ y una energía de banda prohibida de 1.32 a 1.36 eV [8].

En el 2012 Desale, *et al* prepararon películas delgadas nanocompuestas de $\text{CdS-Bi}_2\text{S}_3$ por método SILAR, Utilizando $[\text{Cd CH}_3(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}]$, $[\text{CH}_3\text{--CS--NH}_2]$ y $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. Obtuvieron Energías de banda prohibida de 1.6 a 2.4 eV. Así como morfologías diferentes para cada película delgada [4].

En el año 2010 A.U. Ubale sintetizó películas delgadas Nanoestructuradas de Bi_2S_3 sobre sustratos de vidrio amorfo, por método de deposición de baño químico, a temperatura ambiente, con tiosulfato de sodio y nitrato de bismuto como precursores catiónicos y aniónicos, utilizándose como agente complejante el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) en un medio acuoso. El estudio de difracción de rayos X reveló que las películas depositadas sin EDTA son amorfas y en presencia de EDTA son nanocristalinas. La resistencia de las películas preparadas con EDTA disminuye debido a la mejora en la estructura cristalina. Se observa como la energía de banda prohibida y la energía de activación disminuye cuando el espesor de la película varía de 45 a 211 nm, todo esto debido a la variación del volumen de EDTA en el baño de reacción. Estudios revelan que el mecanismo de crecimiento de Bi_2S_3 se

modifica afectando la concentración del agente complejante EDTA y demuestra impacto en propiedades estructurales, eléctricas y ópticas [9].

En el año 2002 M. Saitou, R. Yamaguchi, W. Oshikawa prepararon películas delgadas de Bi_2S_3 a partir de un baño acuoso-ácido utilizando tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) y nitrato de bismuto ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$) complejando con sal di sódica del ácido etilendiaminotetraacético (Na_2EDTA) y como fuente de azufre se propuso SO_3^{-2} . Las concentraciones iniciales de cada reactivo en la solución se determinaron a partir de las relaciones experimentales corriente-potencial basadas en un modelo actual bajo control de la difusión. El estudio de Difracción de rayos X reveló que no tiene un solo compuesto que no sea Bi_2S_3 dentro de las incertidumbres experimentales, esto indica que el sistema en este estudio obedece al modelo actual en el control de difusión [5].

En el 2001 R.R. Ahire, B.R. Sankapal, C.D. Lokhande utilizaron un método diferente de baño químico para depositar películas delgadas de Bi_2S_3 con un espesor de 0.14 μm bajo condiciones optimizadas de deposición. Las películas se se tratan térmicamente a 200°C durante 2 h con aire [10].

En el año 2000 S.R. Gadakh, C.H. Bhosale, prepararon de películas delgadas de Bi_2S_3 sin agente complejante pero con diferentes concentraciones de EDTA mediante la técnica de rocío pirolítico. Se estudió y se caracterizó el efecto de las diferentes concentraciones de EDTA sobre las películas delgadas de Bi_2S_3 por medio de Difracción de rayos X, Microscopia electrónica de barrido, absorción óptica, aparte de las diferentes técnicas para la medición de

resistividad eléctrica. Los estudios revelaron que todas las películas son policristalinas [6].

En 1999 R.S. Mane, B.R. Sankapal y C.D. Lokhande, prepararon películas por el método de baño químico por deposición un medio acuoso con un pH ácido, a diferentes espesores, con un tamaño de grano de entre 7 y 34 nm. El nitrato de bismuto y la tioacetamina se utilizaron como fuentes iónicas, dando como resultado la formación del Bi_2S_3 y su desempeño fotoeléctrico fue estudiado [11].

En el año 1998 S.R. Gadakh, *et al*, investigaron acerca, de películas delgadas depositadas por la técnica de spray pirolisis, usando ácido oxálico como agente complejante. Las películas fueron caracterizadas para conocer su estructura, sus propiedades ópticas y eléctricas. Los resultados fueron comparados con las propiedades de las películas delgadas de Bi_2S_3 que fueron producidas por la misma técnica pero sin utilizar un agente complejante. El estudio de difracción de rayos X reveló que el desarrollo de la película en una dirección particular puede ser obtenida solamente controlando la cantidad de agente complejante [12].

2.2 Antecedentes Películas delgadas de CuSbS_2

En el año 2011 C. Garza y S. Shaji reportaron la preparación de películas delgadas de CuSbS_2 por calentamiento de múltiples capas de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Cu}$ en vacío. La película delgada de Sb_2S_3 fue preparada utilizando un baño químico

que contenía SbCl_3 y $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a temperatura ambiente, sobre sustratos de vidrio. La película delgada de cobre fue depositada en la película de Sb_2S_3 por evaporación térmica y las capas de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Cu}$ fueron sometidas a un recocido en diferentes condiciones. El análisis de difracción de rayos X mostró que las películas delgadas formadas a 300 y 380 ° C consisten en CuSbS_2 con la estructura de la calcostibita. Estas películas delgadas mostraron una conductividad tipo p y el valor de conductividad aumenta con el incremento del contenido de cobre. La energía de banda prohibida del CuSbS_2 fue evaluada en 1.5 eV [7].

En el 2008 A. Rabhi, M. Kanzari prepararon películas delgadas de CuSbS_2 por el método de evaporación térmica bajo una atmósfera de vacío sobre sustratos de vidrio. Las películas fueron recocidas en una atmósfera de vacío por 2 horas dentro de una escala de temperatura de 130 – 200°C. el efecto de este tratamiento térmico en las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de las películas fue estudiado. El análisis de difracción de rayos X indicó que las películas exhibían una estructura policristalina de CuSbS_2 a una temperatura de recocido por debajo de los 200°C, así como una energía de banda prohibida de entre 1.8 y 2 eV. Para las películas recocidas a 200°C surgieron 2 transiciones ópticas directas 1.3 y 1.79 eV correspondiendo a los compuestos CuSbS_2 y Sb_2S_3 respectivamente. Las mediciones eléctricas mostraron una conversión de baja resistividad para las muestras que fueron recocidas a temperaturas por debajo de 200°C y una resistividad relativamente alta para las

muestras que fueron recocidas a 200°C. Todas las muestras exhibieron una conductividad tipo p [13].

En el año 2000 Y. Rodríguez-Lazcano y M.T.S. Nair, reportaron un método para producir películas delgadas de CuSbS_2 a través de una reacción en estado sólido a 400 °C involucrando películas delgadas de Sb_2S_3 y CuS . El precursor de las películas delgadas fue producido por deposición de baño químico sobre sustratos de vidrio. Las películas de Sb_2S_3 fueron depositadas a 10°C utilizando Tiosulfato de amonio. Subsecuentemente, las películas delgadas de CuS se depositaron en estas películas por medio de un baño que contiene tiosulfato de cobre y dimetilurea. La formación del compuesto ternario $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{CuS}$ se confirmó con difracción de rayos X. El diámetro del grano se estimó en 20 nm, una energía de banda prohibida de 1.52 eV y una conductividad de $0.03 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [14].

En 1999 Y. Rodríguez-Lazcano, L. Guerrero, O.Gomez Daza presentaron los resultados de la deposición de películas delgadas de sulfuro y Seleniuro de antimonio por medio del método de baño químico que contienen SbCl_3 y fuente de iones sulfuro o seleniuro en presencia de ligandos, formando complejos solubles con antimonio. Las películas fueron de cristalinidad pobre y mostraron grandes rangos de energía de banda prohibida en comparación con los reportados para el material a granel, debido al confinamiento cuántico derivados de los granos muy pequeños. Sin embargo, las películas después del tratamiento térmico en nitrógeno alrededor de 350 °C muestran picos bien

definidos en sus patrones de difracción de rayos X [15].

2.3 Objetivos y alcances del proyecto de investigación

2.3.1 Hipótesis

Se obtienen películas delgadas de Bi_2S_3 ($E_{g\text{Bi}_2\text{S}_3} = 1.3-1.6\text{eV}$ $\sigma_{\text{Bi}_2\text{S}_3} = 10^{-5}-10^{-7}$ S/cm) y CuSbS_2 ($E_{g\text{CuSbS}_2} = 1.4-1.6$ eV $\sigma_{\text{CuSbS}_2} = 10^{-2}-0.05$ S/cm), mediante depósito por baño químico, para su potencial aplicación en el diseño de celdas solares.

2.3.2 Objetivo General

Preparar y caracterizar películas delgadas de Bi_2S_3 y CuSbS_2 , para su eventual incorporación en el diseño de celdas solares.

2.3.3 Objetivos Específicos

- Obtener películas delgadas de Bi_2S_3 Y CuSbS_2 por la técnica de depósito químico.
- Utilizar agentes complejantes menos tóxicos y de menor costo que el EDTA Y TEA (Trietanolamina) , variar temperatura y tiempo de depósito para la película de Bi_2S_3 .
- Desarrollar una composición para obtener películas delgadas de

CuSbS₂, y a su vez variar la temperatura y tiempo de depósito.

- Obtener Películas delgadas de ambos materiales con espesores entre 150 nm y 400 nm.
- Caracterizar las películas delgadas obtenidas mediante Difracción de Rayos X por haz rasante, Fotoconductividad, Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) y Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).
- Determinar propiedades ópticas por medio de espectroscopia UV-Visible.

2.3.4 Meta

Obtener películas delgadas de Bi₂S₃ y CuSbS₂ para su potencial incorporación al diseño de celdas solares.

Capítulo 3

Precursores, Métodos y Técnicas de Caracterización

En este capítulo se mostrarán los detalles de preparación de las películas delgadas de Bi_2S_3 y CuSbS_2 por medio de la técnica de Depósito por Baño Químico así como, el tratamiento térmico y su respectiva caracterización óptica, eléctrica y estructural.

3.1 Sustratos Películas Delgadas

El depósito de las películas para ambos compuestos se realizó sobre sustratos de vidrio marca Corning, cuyas dimensiones son 2.5cm x 7.5cm x 0.1cm. Éstos fueron sometidos a un proceso de limpieza el cual consistió en lavarlos utilizando una solución con detergente alcalino, se enjuagaron con suficiente agua y posteriormente con agua destilada. Hecho esto, los sustratos fueron secados y colocados dentro del baño químico.

3.2 Película Delgada de Bi_2S_3

3.2.1 Reactivos Químicos.

Los reactivos utilizados para la síntesis de este compuesto fueron: $\text{BiNO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Nitrato de Bismuto Penta Hidratado Fermont), $\text{C}_4\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_8$ (Tartrato de Sodio Dihidratado Baker), $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Citrato de Sodio Dihidratado Baker), NH_4OH (Hdroxido de Amonio CTR), NH_4Cl (Cloruro de Amonio Baker), CH_3CSNH_2 (Tioacetamida Baker).

3.2.2 Baño Químico de las películas de Bi_2S_3

La composición química para obtener películas de este compuesto consiste en disolver 0.1818gr de $\text{BiNO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 16 ml de $\text{C}_4\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_8$ 1M, después se le agrega 2 ml de buffer pH 10 para ajustar el pH de la reacción (aproximadamente a 9), 3 ml de CH_3CSNH_2 1M y finalizando con 29 ml de H_2O destilada para completar a 50 ml de volumen. Posteriormente, se introducen los

sustratos en el baño químico para después pasar a su control de temperatura a 35 °C en una estufa VWR modelo 1324. Se monitorearon varios experimentos con esta composición y se llegó a la conclusión de que necesitaba 5 h de depósito ya que después de este tiempo de reacción se empieza a disolver la película en el sustrato y por consiguiente ocurre un desprendimiento.

3.3 Película Delgada de CuSbS_2

3.3.1 Reactivos Químicos

Los reactivos utilizados para la obtención este compuesto fueron: SbCl_3 (Tricloruro de antimonio Baker), $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (Etilenglicol Baker), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Tiosulfato de Sodio Baker), $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$ (Dimetiltiourea Baker) y CuCl_2 (Cloruro de Cobre Fisher).

3.3.2 Baño Químico de las películas de CuSbS_2

La composición química que se desarrolló para sintetizar este compuesto consiste en disolver 0.25 g de SbCl_3 en 4 ml de $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, después se agregan 10 ml de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 4 ml de $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$, 3.5 ml de CuCl_2 y 28.5 ml de H_2O para completar a 50 ml de volumen. Posteriormente, se hace la inmersión de los sustratos para después pasar a su control de temperatura a 35°C en una estufa VWR modelo 1324, estableciendo un tiempo de depósito de 16 horas para este compuesto.

3.4 Películas Delgadas de Cu_3SbS_4

Estas películas delgadas se obtuvieron a partir de la incorporación del $\text{C}_4\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_8$ (Tartrato de sodio 1M) en la composición de la película delgada de CuSbS_2 , ya que se adquirieron muy buenos resultados en la película delgada de Bi_2S_3 , esto con la finalidad de mejorar espesor y homogeneidad sustituyendo en la fórmula original al $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (Etilenglicol).

3.4.1 Reactivos Químicos

Los reactivos utilizados para la obtención este compuesto fueron: SbCl_3 (Tricloruro de antimonio Baker), $\text{C}_4\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_8$ (Tartrato de Sodio), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Tiosulfato de Sodio Baker), $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$ (Dimetiltiourea Baker) y CuCl_2 (Cloruro de Cobre Fisher).

3.4.2 Baño Químico de las películas de Cu_3SbS_4

Se agregó $\text{C}_4\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_8$ 1M en diferentes cantidades y se determinó la obtención de esta película utilizando la siguiente composición: disolver 0.25 gr de SbCl_3 en 2.5 ml de $\text{C}_4\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_8$, después se agregan 10 ml de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 4 ml de $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$, 3.5 ml de CuCl_2 y 30 ml de H_2O para completar el volumen a 50 ml. Posteriormente, se hace la inmersión de los sustratos para después pasar a su control de temperatura a 35°C en una estufa VWR modelo 1324, estableciendo un tiempo de depósito de 16 horas para este compuesto.

3.5 Tratamiento Térmico

Las películas de Bi_2S_3 , CuSbS_2 y Cu_3SbS_4 se obtuvieron amorfas o con poca cristalinidad por lo cual fueron sometidas a un tratamiento térmico. Las películas de Bi_2S_3 se trataron a 250 y 300°C en un horno tubular (Thermo Scientific) en atmósfera de nitrógeno durante 1 h. El tratamiento térmico para las películas de CuSbS_2 fue durante 1 h en un horno de alto vacío (High Vacuum Equipment) a una presión aproximada de 3×10^{-3} Torr a 350 y 380 °C. Para la película delgada de Cu_3SbS_4 se utilizó la misma presión pero a una temperatura de 370°C.

3.5 Caracterización de Películas Delgadas

3.5.1 Caracterización Estructural

3.5.1.1 Difracción de Rayos X (XRD)

Es una técnica convencional, bien conocida, que se ha utilizado para identificación de los componentes cristalinos de las películas y para obtener el tamaño de partícula cristalina. Bragg expresó en 1913, las condiciones necesarias para la difracción entre planos de átomos de un cristal, en una forma matemáticamente simple conocida como Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (7)$$

Donde n es un número entero (denominado orden de reflexión), λ es la longitud

de onda incidente, d la distancia interplanar y θ es el ángulo formado entre el rayo incidente y la muestra. Las distancias interplanares de las líneas de difracción obtenidas a partir de los valores θ , sirven para identificar el compuesto cristalino.

Las medidas de XRD se registraron en un Difractómetro de Rayos X, Rigaku D-Max 2000, con radiación Cu-K α para obtener los patrones de difracción en modos estándar y ángulo de incidencia rasante. En esta última la incidencia de rayos X se hace a un ángulo fijo pequeño, para total reflexión. Ello disminuye la profundidad de penetración de los rayos X, lo que permite estudiar las películas delgadas con menor influencia del sustrato. Se utilizó un ángulo de incidencia de 1 y 0.5°, la intensidad fue medida en el intervalo 2θ entre 10° y 70° con un paso de 0.05°.

3.5.2 Medición de Espesor

El espesor se determinó utilizando un perfilómetro Alpha step-100 marca TENCOR Instruments

3.5.3 Caracterización Óptica

La caracterización óptica se llevó a cabo por medio de la técnica de espectroscopia UV-visible determinando los espectros de transmitancia y reflectancia en un espectrofotómetro Shimadzu UV3101. Las mediciones se hicieron en un rango de longitudes de onda entre 200 y 2500 nm haciendo incidir el rayo de luz por el lado de la película, usando como referencia al aire.

3.5.3.1 Cálculo de Coeficiente de Absorción

El cálculo del ancho de banda prohibida se llevó a cabo considerando los valores obtenidos de transmitancia de las películas de Bi_2S_3 y CuSbS_2 , se hizo una aproximación para las múltiples reflexiones que ocurren en la película una vez que incide un haz de luz sobre su superficie. La fracción de luz absorbida está relacionada con el espesor de la película. La intensidad del haz de luz, después de pasar a través del material viene dada por:

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \quad (2)$$

Conocida con el nombre de ley de Bougert-Lambert-Beer [2]. Aquí I_0 es la intensidad del rayo incidente, α es el coeficiente de absorción lineal del material y t es el espesor de la película. De esta ecuación podemos despejar para α obteniéndose:

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (3)$$

Pero es la fracción de luz transmitida por el material de modo que si multiplicamos por 100% obtenemos la transmitancia total:

$$T = \frac{I}{I_0} 100 \quad (4)$$

y el coeficiente de absorción queda expresado en función de la transmitancia:

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{100}{\%T} \right) \quad (5)$$

Como conocemos el espesor, la transmitancia de las películas se puede hacer un estimado del coeficiente de absorción del material para cada longitud de onda. Aproximaremos el cálculo a una transición directa, de modo que si la gráfica no muestra linealidad estaremos en el caso contrario de transición indirecta. Para el caso de semiconductores con absorción de fotones por transición directa entre la banda de valencia y la banda de conducción, el coeficiente de absorción está relacionado con la energía del fotón por la siguiente expresión:

$$\alpha \propto (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (6)$$

Donde h es la constante de Planck, $\nu = c/\lambda$ es la frecuencia del fotón y E_g es la energía de la banda prohibida.

De modo que podemos ahora graficar α^2 vs E , siendo $E = h\nu - E_g$. Si extrapolamos para encontrar el punto en que $\alpha^2 = 0$, entonces $h\nu = E_g$.

Así la gráfica nos proporciona el valor de ancho de energía de banda prohibida en la intercepción de la parte lineal de la curva con el eje x.

3.5.3.2 SEM Y AFM

La morfología de las películas Bi_2S_3 y CuSbS_2 se midió utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido por campo de emisión FE SEM Hitachi S-

5500 (SEM) y por Microscopia de Fuerza Atómica, AFM Multimode con controlador "Microscope Controller- NanoScope IV" (AFM), así como también se obtuvo la rugosidad de las películas y el tamaño promedio del cristal.

El microscopio electrónico utilizado lleva acoplado un sistema de análisis por dispersión de energía de rayos-X (EDAX) capaz de detectar la radiación X emitida por los distintos elementos químicos de la muestra cuando se hace incidir el haz de electrones sobre ella. El análisis es puntual en distintas zonas de la película y nos proporciona el porcentaje atómico de cada uno de los elementos presentes en esa zona. Esto permitió estudiar la uniformidad de la composición dentro de una misma muestra. Lo cual se utilizó para medir las concentraciones elementales de las películas delgadas de Bi_2S_3 y CuSbS_2

3.5.3 Caracterización Eléctrica

La conductividad de los materiales semiconductores depende del número de electrones de la banda de conducción y también del número de huecos en la banda de valencia. La energía térmica asociada con las vibraciones de red puede excitar a los electrones y generar huecos y/o electrones libres.

Como consecuencia de transiciones electrónicas inducidas por fotones en las cuales se absorbe luz, se pueden generar transportadores de carga adicionales; este incremento de conductividad se denomina fotoconductividad. Se mide la corriente fotoinducida ya que su magnitud es función directa de la intensidad de la luz incidente o de la velocidad a la que los fotones de luz golpean el material.

Desde luego, la radiación de luz visible debe inducir transiciones electrónicas en el material semiconductor [16].

Las mediciones de las propiedades eléctricas se realizaron en un picoamperímetro / Fuente de voltaje Marca Keithley modelo 6487, aplicando un voltaje de 10 V para las películas de Bi_2S_3 y CuSbS_2 . Pintando dos electrodos de plata sobre las películas de aproximadamente de 1 cm por 1 cm (Figura 11). Para la fotorrespuesta, las muestras se mantuvieron en la caja de prueba con los electrodos conectados al equipo de medición hasta que se estabilizara la corriente en la oscuridad. Posteriormente, se inició la medición de corriente en la muestra para un tiempo total de 30 segundos: los primeros 10 s se midieron en la oscuridad, los siguientes 10 s bajo iluminación y los últimos 10 s nuevamente en la oscuridad para observar la caída de la fotocorriente.

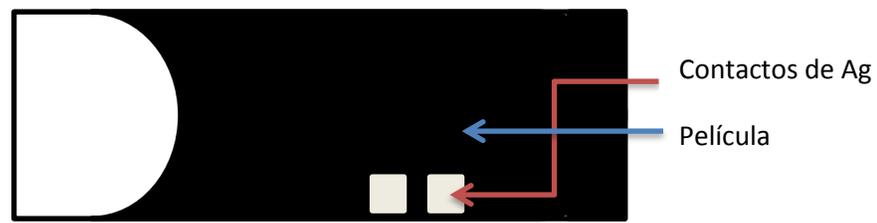


Figura 11. Contactos de Ag sobre películas

Para determinar la conductividad de las películas delgadas de Bi_2S_3 y CuSbS_2 se utiliza la ley de ohm, la cual está descrita como:

$$R = \frac{V}{I} = \rho \frac{l}{bd}$$

(8)

Donde: V (V) es el voltaje aplicado, I (A) es la corriente que circula a través del material, R (Ω) es la resistencia del material, b (cm.) es la longitud de los contactos eléctricos (Ag), l (cm.) es la distancia de separación entre ellos, d (cm.) es el espesor de la muestra y ρ es la resistividad del material (Ωcm). La resistencia de cuadro se define como:

$$R_c = R \frac{b}{l} = \rho/d \quad (9)$$

De donde la conductividad eléctrica del material, en función de los parámetros medidos experimentalmente, resulta ser

$$\sigma = \frac{I}{V} \frac{l}{bd} \quad (10)$$

3.6 Manejo de Residuos.

Al término del tiempo de deposición, las soluciones de Bi_2S_3 y CuSbS_2 fueron filtradas para obtener el precipitado, el cual se depositó en el contenedor B del Almacén de Residuos Peligrosos de la Facultad de Ciencias Químicas ya que este corresponde a sólidos inorgánicos y sales inorgánicas. La solución transparente fue cuantificada y depositada en el contenedor A, el cual corresponde a sales inorgánicas, ácidos inorgánicos, ácidos orgánicos y bases orgánicas.

Capítulo 4

Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de las películas de Bi_2S_3 a partir de dos agentes complejantes ($\text{C}_4\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_8$ y $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) variando la composición y el tiempo del depósito químico en el baño de Bi_2S_3 , así como la temperatura del tratamiento térmico. Se desarrolló una composición y se definieron las mejores condiciones para la formación del compuesto CuSbS_2 .

4.1 Películas Delgadas de Bi_2S_3

4.1.1 Crecimiento de Bi_2S_3 utilizando $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Citrato de Sodio)

El espesor de las películas que se obtuvieron utilizando como agente complejante el citrato de sodio fue de 79 nm (Figura 12.) con un tiempo de depósito de 2h a 35°C, administrando un tratamiento térmico de 250°C en atmósfera de N_2 .

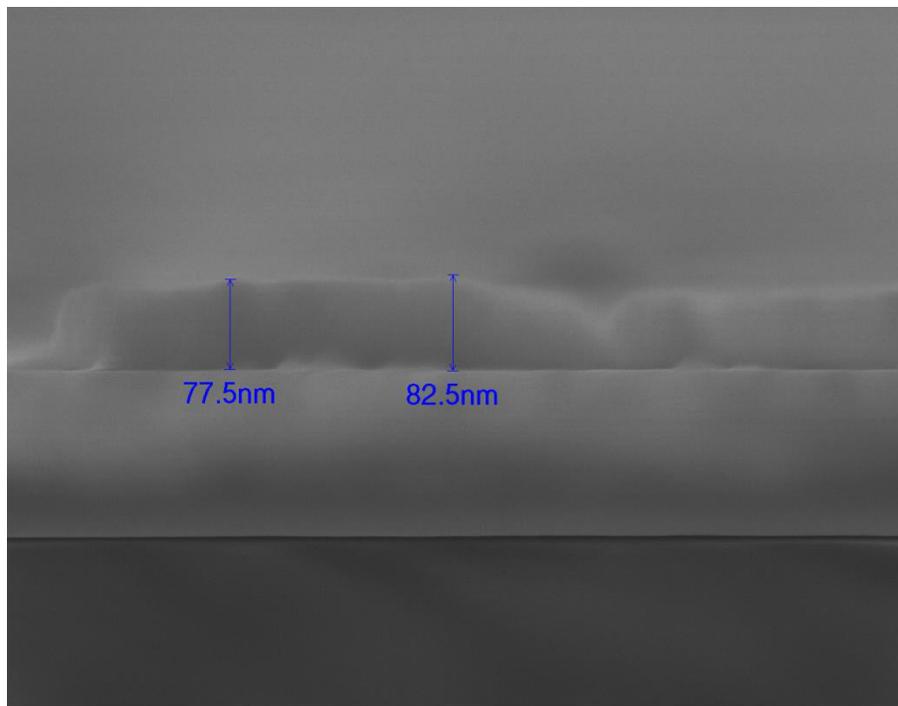


Figura 12. Espesor Película Bi_2S_3 utilizando Citrato de sodio con 2 h de depósito a 35 °C, aplicando un tratamiento térmico a 250°C en atmósfera de N_2 .

4.1.2 Crecimiento de Bi_2S_3 utilizando $\text{C}_4\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_8$ (Tartrato de Sodio)

Los espesores de las películas que se obtuvieron utilizando como agente complejante el tartrato de sodio fue de 240 nm (Figura 13) con un tiempo de depósito de 5h a 35°C , administrando un tratamiento térmico de 250°C en atmósfera de N_2 .

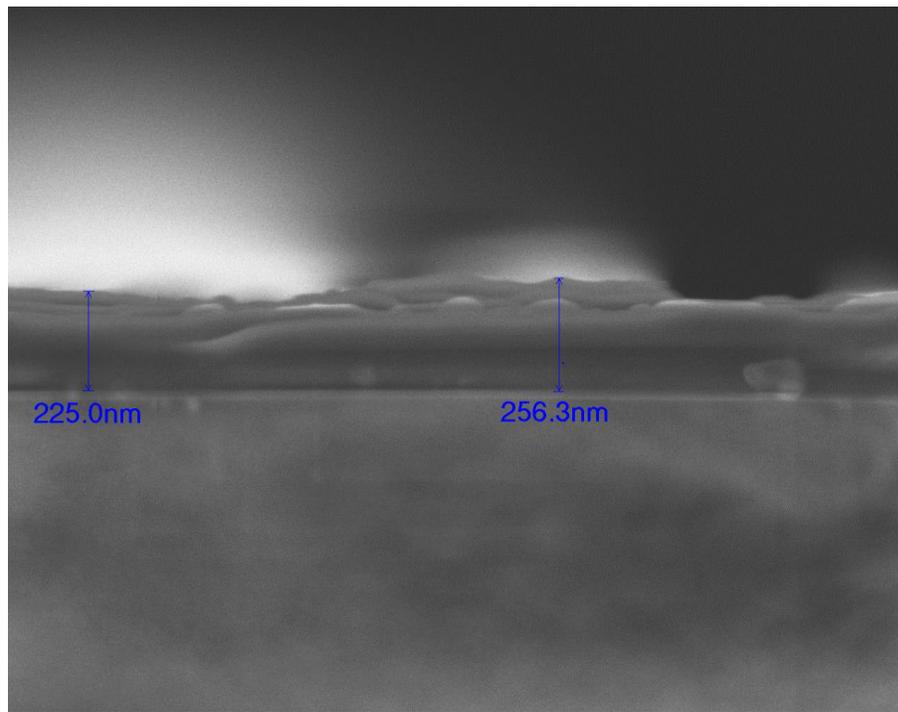


Figura 13. Espesor Película Bi_2S_3 utilizando Tartrato de sodio con 5 h de depósito a 35°C , aplicando un tratamiento térmico de 250°C en atmósfera de N_2 .

De estos 2 experimentos se seleccionó las películas donde se utilizó tartrato de sodio ya que tienen un mayor espesor, esto debido a una mayor estabilidad del complejo en comparación al citrato de sodio, lo que produce una precipitación más controlada, una mejor nucleación y a su vez un mayor espesor.

4.1.3 Caracterización Estructural

En la figura 14 se muestra el difractograma de la película delgada de Bi_2S_3 sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico a 250 y 300°C en atmósfera de N_2 , donde se observan las reflexiones características de este compuesto de acuerdo a su patrón de difracción (JPCDS-17-0320) aun sin tratamiento térmico, a 250°C se observa una mayor cristalinidad y a 300°C disminuye dicha condición ya que comienza a perderse algo de material.

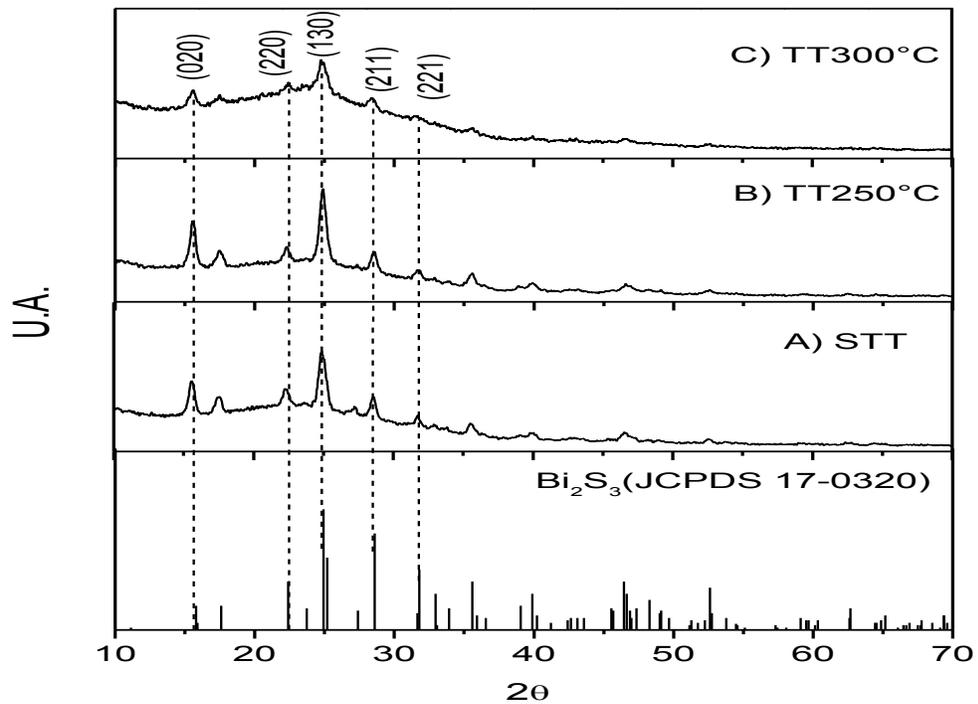


Figura 14. Difractograma de la película delgada de Bi_2S_3 a diferentes temperaturas utilizando Tartrato de Sodio como agente complejante.

4.1.4 Caracterización Óptica

En la figura 15 se muestran los espectros de transmitancia y reflectancia de las películas de Bi_2S_3 con y sin tratamiento térmico. Utilizando un rango de medición desde 2500 nm a 200 nm para observar su comportamiento en diferentes zonas del espectro electromagnético. Se puede observar un aumento y una disminución en los valores iniciales de transmitancia y reflectancia respectivamente, esto debido al tratamiento aplicado. Estas mediciones nos dan un parámetro aproximado del valor de la energía de banda prohibida de este compuesto. Se puede observar también que hay puntos máximos de reflectancia en la zona del ultravioleta, lo que significa que está rechazando los rayos UV de la luz.

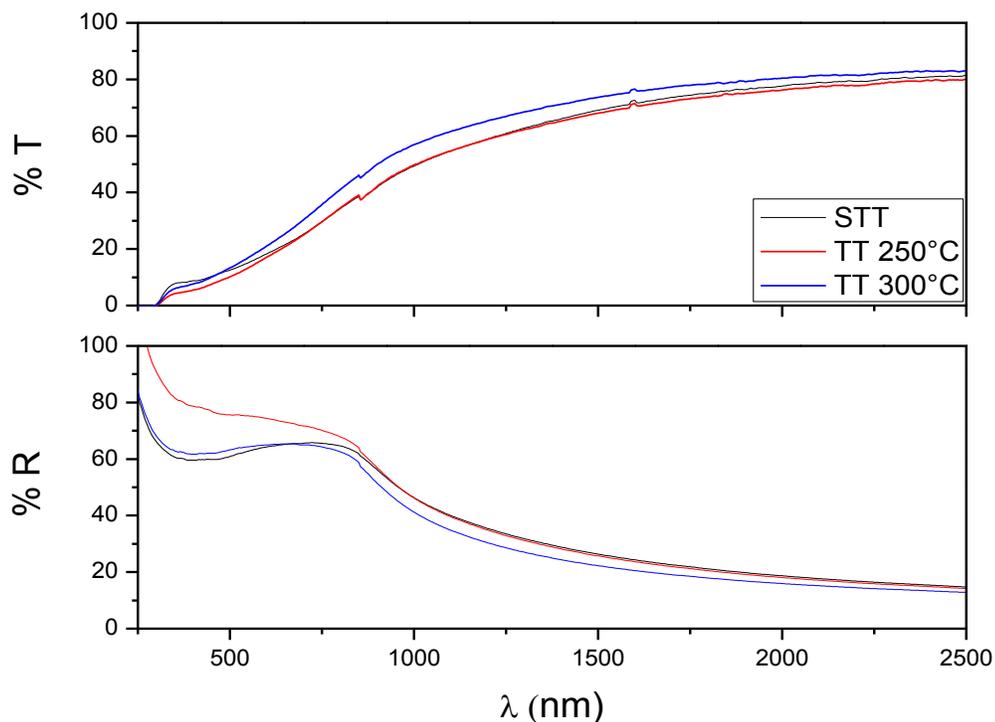


Figura 15. Espectros de Transmitancia y Reflectancia de Bi_2S_3 sin tratamiento y con tratamiento térmico.

A partir de estos datos obtenidos se calculó el coeficiente de absorción y se graficó $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$.

La energía de banda prohibida se muestra en la figura 16, a partir de los datos obtenidos de transmitancia. La energía de banda estimada fue desde 1.4 hasta 1.46 eV para las muestras obtenidas utilizando el tartrato de sodio como agente

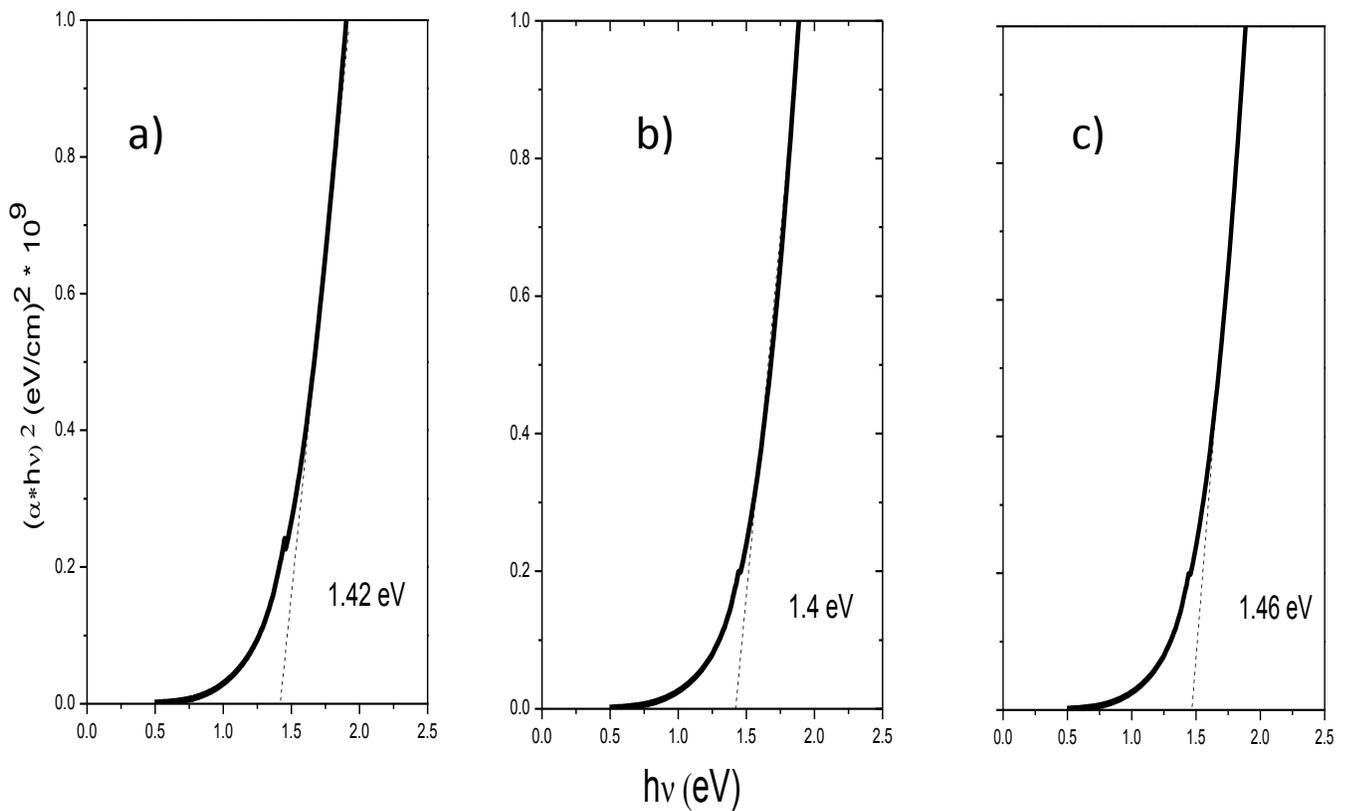


Figura 16. Energía de Banda Prohibida de Bi_2S_3 . a) STT b) TT 250°C c) TT 300°C

4.1.4.1 SEM

Como se muestra en la figura 17 y 18 se observan las micrografías de las películas de Bi_2S_3 con tratamiento térmico a 250°C y sin tratamiento térmico utilizando tartrato de sodio como agente complejante.

Se puede observar una película muy uniforme y homogénea con una disminución en el espesor después del tratamiento. Cabe resaltar que aun con tamaños nanométricos se tiene una buena conductividad.

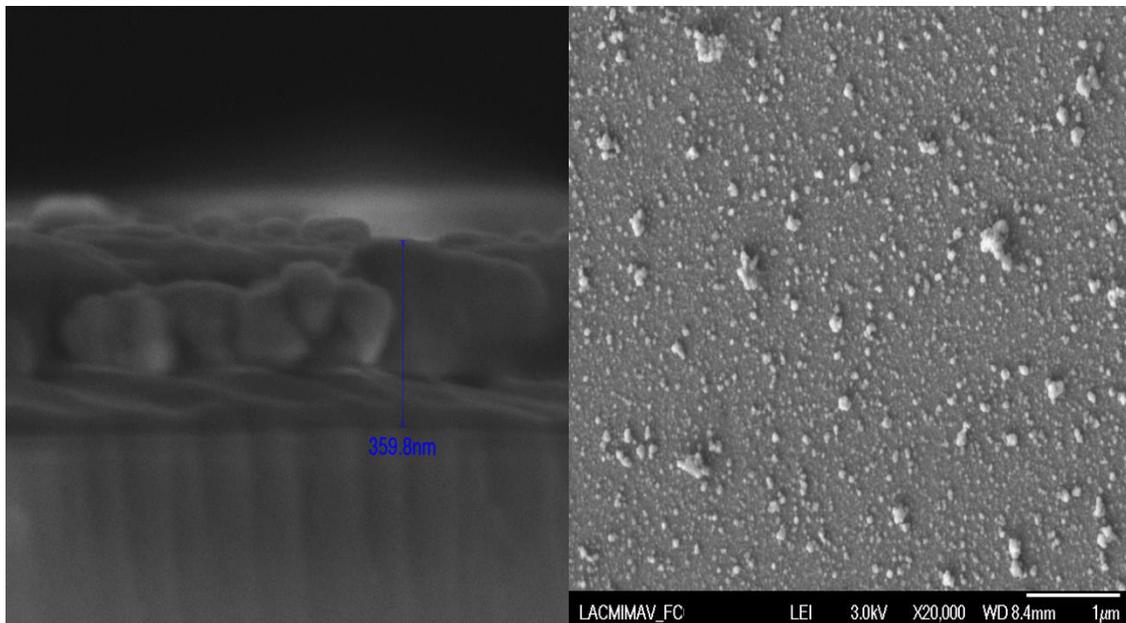


Figura 17. Micrografías de la película de Bi_2S_3 utilizando Tartrato de sodio con 5 h de depósito a 35°C , sin tratamiento térmico.

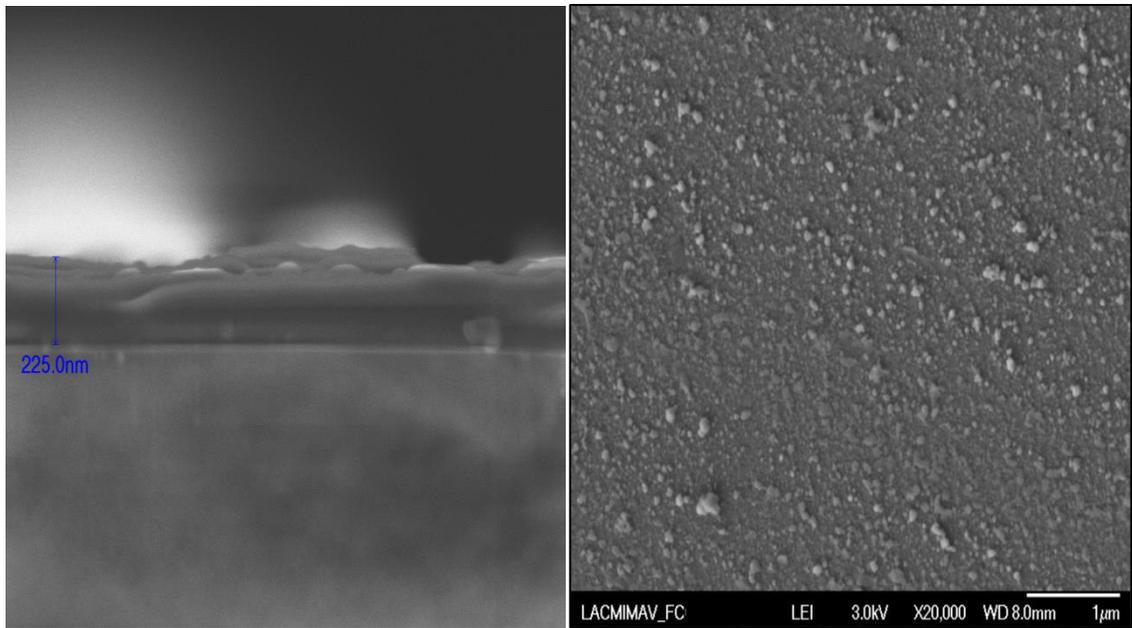


Figura 18. Micrografías de la película de Bi_2S_3 utilizando Tartrato de sodio con 5 h de depósito a $35\text{ }^\circ\text{C}$, aplicando un tratamiento térmico de $250\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de N_2 .

4.1.4.2 AFM

En las figuras 19 y 20 se observa las micrografías obtenidas por AFM de las películas delgadas de Bi_2S_3 con tratamiento térmico a 250°C en atmósfera de N_2 y sin tratamiento térmico. Se puede observar que la película con tratamiento térmico tiene una disminución en el espesor así como una mejor homogeneidad, debido al reacondicionamiento estructural de la película.

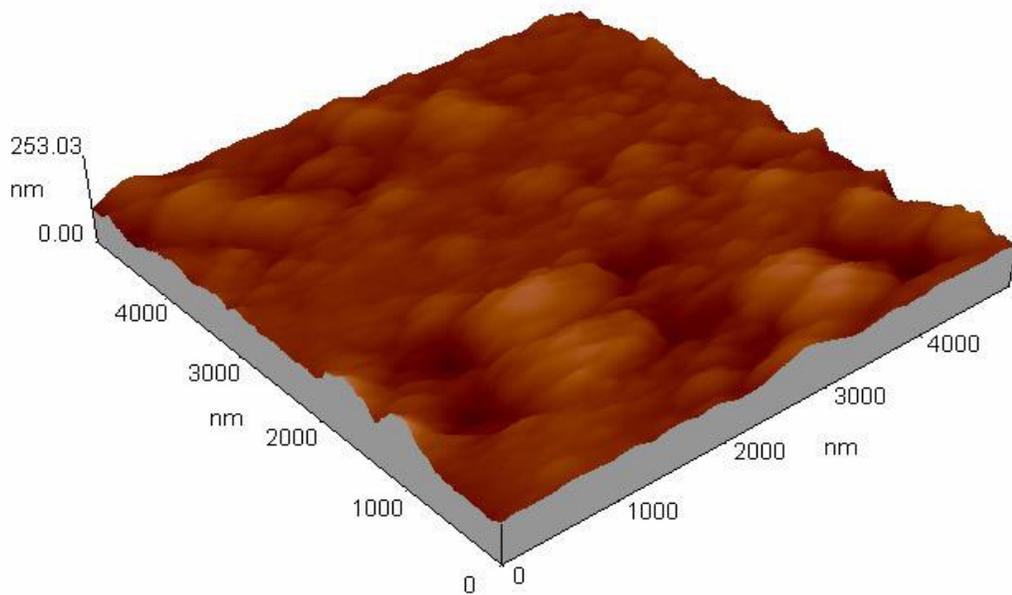


Figura 19. Micrografía de AFM de la Película de Bi_2S_3 utilizando Tartrato de sodio con 5 h de depósito a 35°C , sin tratamiento térmico.

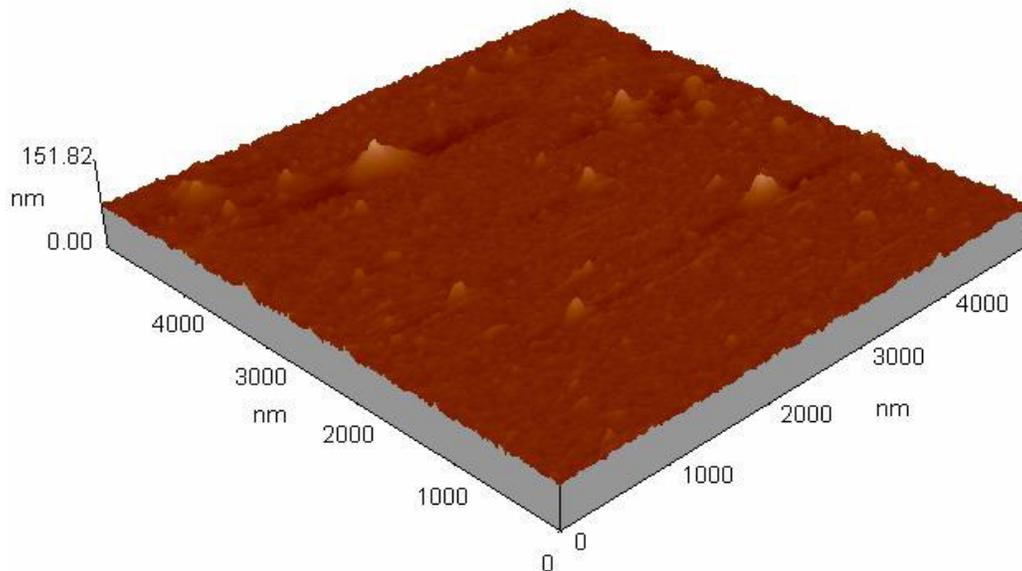


Figura 20. Micrografía de AFM de la Película de Bi_2S_3 utilizando Tartrato de sodio con 5 h de depósito a 35°C , aplicando un tratamiento térmico de 250°C en atmósfera de N_2 .

4.1.5 Caracterización Eléctrica

Se muestra la figura 21 la foto respuesta de las películas delgadas de Bi_2S_3 sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico a 250°C y 300°C en atmósfera de N_2 . Se observa que a 250°C se tiene una mayor intensidad ya que como se pudo ver a esa temperatura se obtiene un material mucho más cristalino por lo cual se presenta una mejor conducción. La conductividad obtenida fue de $2.16 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$, teniendo un resultado no reportado hasta ahora en este compuesto.

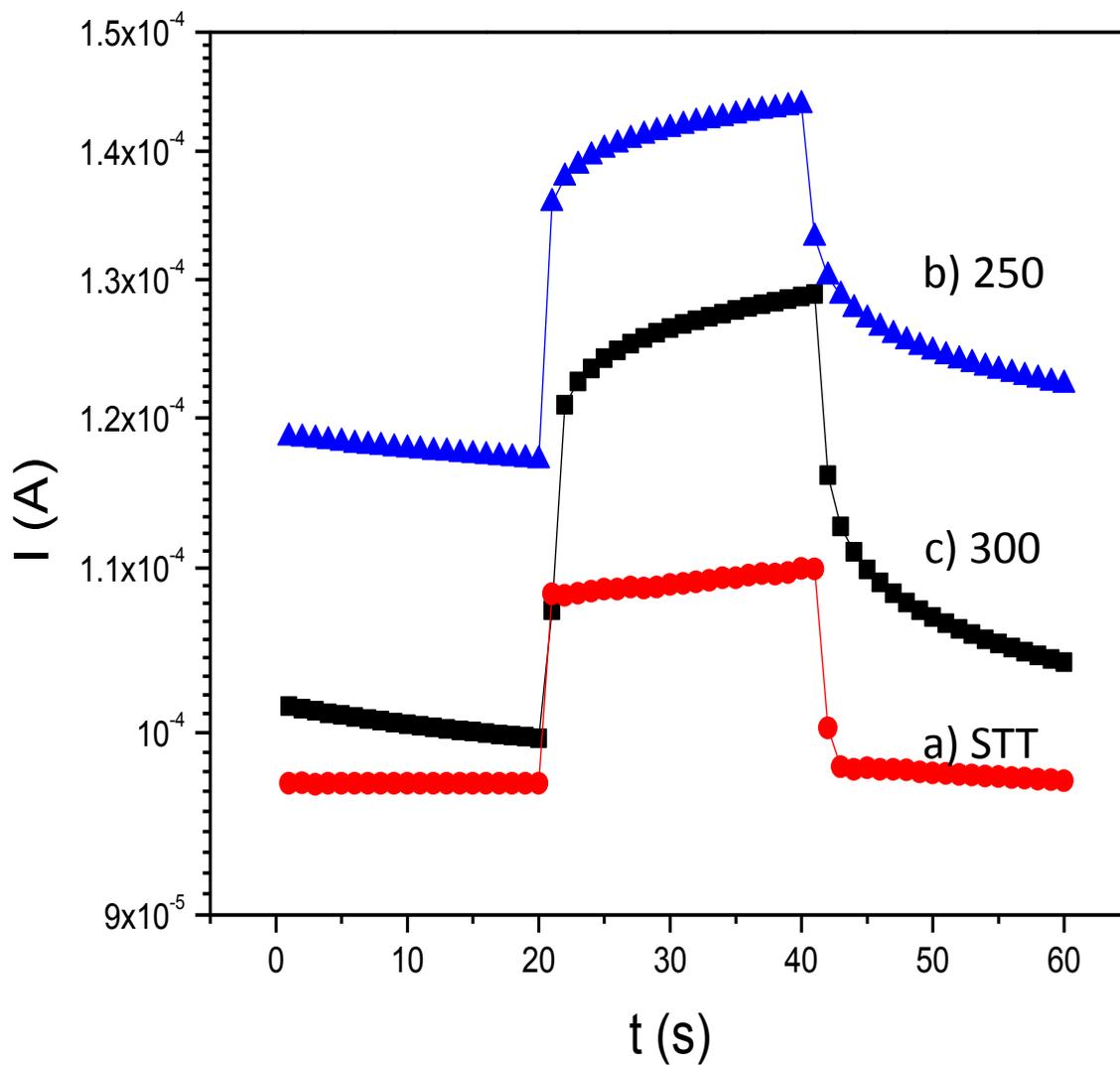


Figura 21. Gráfico de Fotorresponsta de la Película de Bi_2S_3 utilizando Tartrato de sodio con 5 h de depósito a 35°C a diferentes temperaturas de tratamiento.

4.2 Películas delgadas de CuSbS_2

4.2.1 Crecimiento de Películas delgadas de CuSbS_2

El espesor de la película que se obtuvo fue de 320 nm con 16 horas de depósito a 35°C sin tratamiento térmico y 272 nm con un tratamiento térmico a 380°C en atmósfera de vacío (medidos en un perfilómetro).

4.2.2 Caracterización Estructural

En la figura 22 se muestra el difractograma de la película delgada de CuSbS_2 sin tratamiento térmico y con tratamiento a 380°C en atmósfera de vacío. Se puede observar que sin tratamiento térmico se obtiene una película aún amorfa, por lo cual se decidió aplicarle un tratamiento a diferentes temperaturas en atmósfera de vacío, siendo 380°C donde se observan los picos representativos de este compuesto de acuerdo a su patrón de difracción (JCPDS 24-0347).

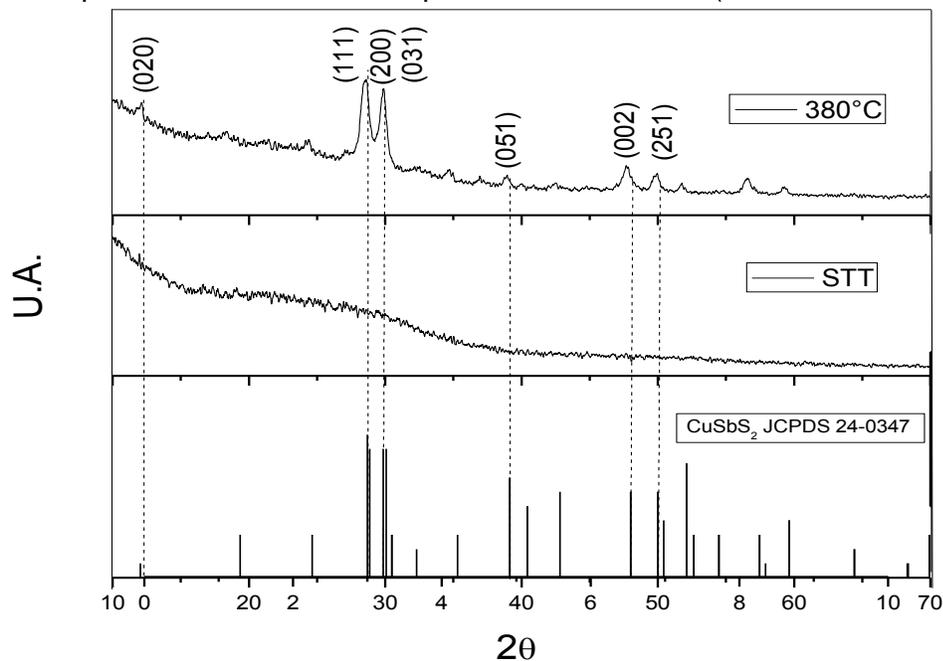


Figura 22. Difractograma de la película delgada de CuSbS_2 sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico en atmósfera de vacío a 380°C.

4.2.3 Caracterización Óptica CuSbS₂

En la figura 23 se muestran los espectros de transmitancia y reflectancia de las películas de CuSbS₂ con y sin tratamiento térmico. Utilizando un rango de medición desde 2500 nm a 200 nm para observar su comportamiento en diferentes zonas del espectro electromagnético. Alrededor de los 700 nm se puede observar una caída en el espectro de transmitancia ya que esta absorbiendo las longitudes de onda en la región del visible. En los valores iniciales de transmitancia y reflectancia respectivamente, esto debido a la pérdida de espesor después del tratamiento térmico. Estas mediciones indican un parámetro aproximado del valor de la energía de banda prohibida de este

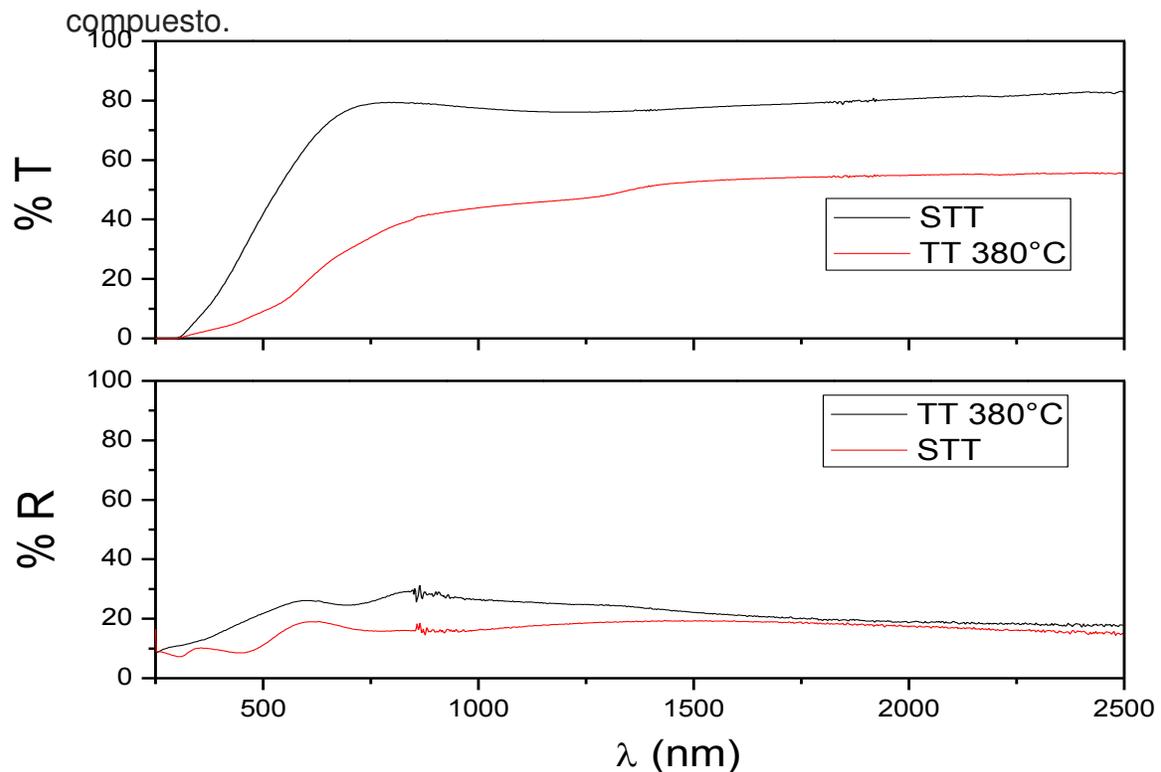


Figura 23. Espectros de Transmitancia y Reflectancia de CuSbS₂ sin tratamiento y con tratamiento térmico.

A partir de estos datos obtenidos se calculó el coeficiente de absorción y se graficó $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$.

La energía de banda prohibida se muestra en la figura 24, a partir de los datos obtenidos de transmitancia. La energía estimada fue desde 1.8 eV sin tratamiento térmico hasta 1.5 eV para las muestras obtenidas con tratamiento térmico a 380°C en atmósfera de vacío, se observa una disminución en su banda prohibida debido a la cristalización de la película con tratamiento térmico.

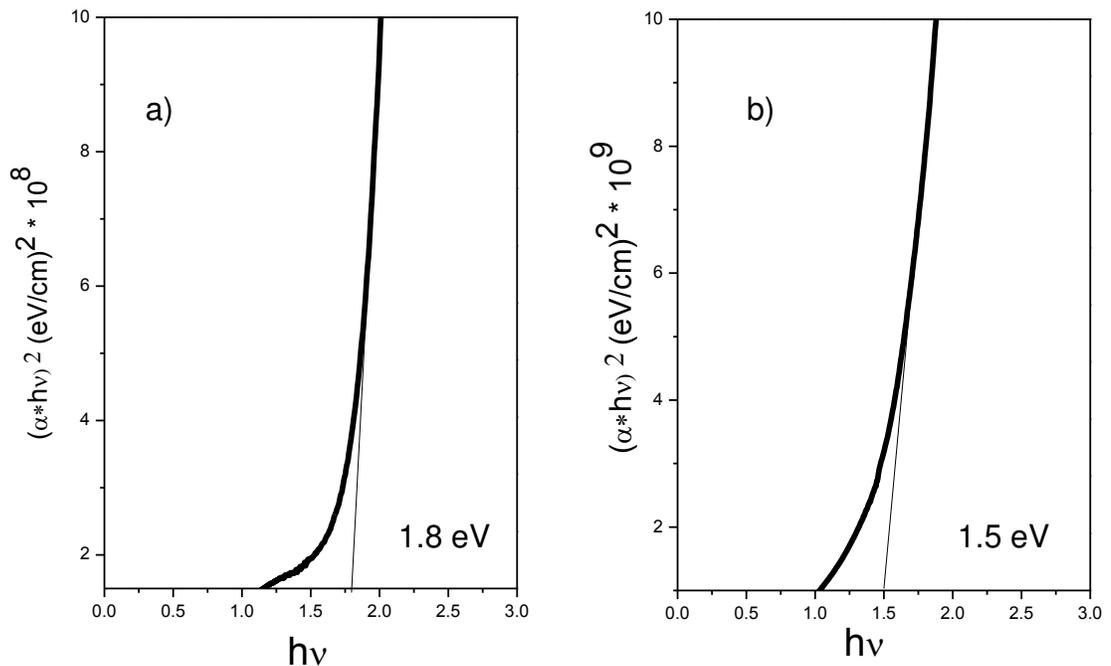


Figura 24. Energía de banda prohibida de CuSbS_2 a) Sin Tratamiento Térmico b) con tratamiento térmico a 380°C en atmósfera de vacío.

4.2.3.1 SEM

Se muestran las micrografías en las figuras 25 y 27 de la película delgada de CuSbS_2 sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico a 380°C en atmósfera de vacío. Se puede observar en la película sin tratamiento no se tiene mucha homogeneidad debido a la formación de aglomerados de los materiales precursores. En la micrografía de la película sin tratamiento térmico se observa una película muy homogénea y libre de aglomerados. Se realizó un análisis elemental en diferentes zonas de la película donde se presenta la pérdida total de cloro debido a la reestructuración que sufrió la película con el tratamiento térmico (Figura 26 y 28) (Tabla 1 y 2).

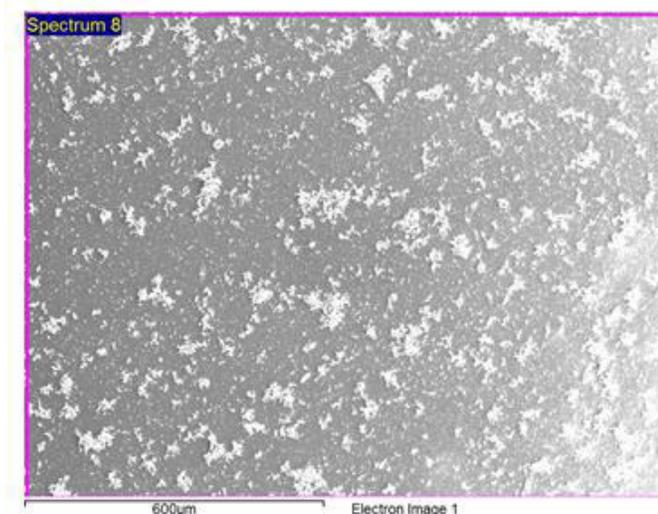


Figura 25. Micrografía de la película de CuSbS_2 con 16 h de depósito a 35°C sin tratamiento térmico.

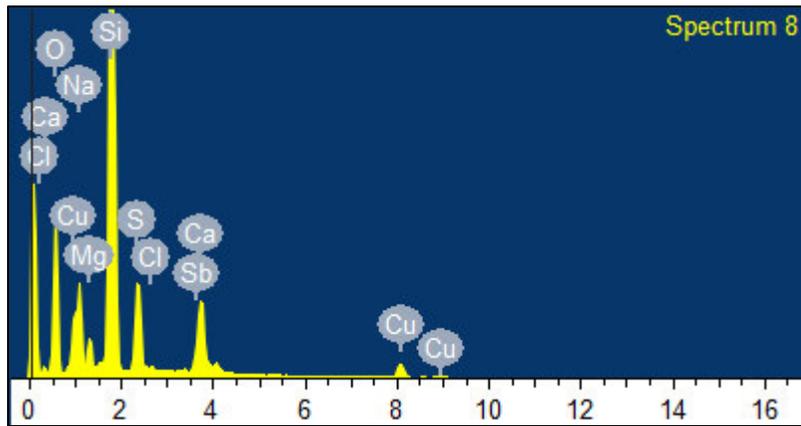


Figura 26. Análisis Elemental de la Película CuSbS_2 con 16 h de depósito a 35 °C sin tratamiento térmico.

Element	Weight%	Atomic%
O K	51.31	65.68
Na K	9.31	8.30
Mg K	2.56	2.16
Si K	25.55	18.63
S K	4.57	2.92
Cl K	0.23	0.13
Ca K	2.51	1.28
Cu K	1.52	0.49
Sb L	2.44	0.41
Totals	100.00	

Tabla 1. Análisis Elemental de la Película CuSbS_2 con 16 h de depósito a 35 °C sin tratamiento térmico.

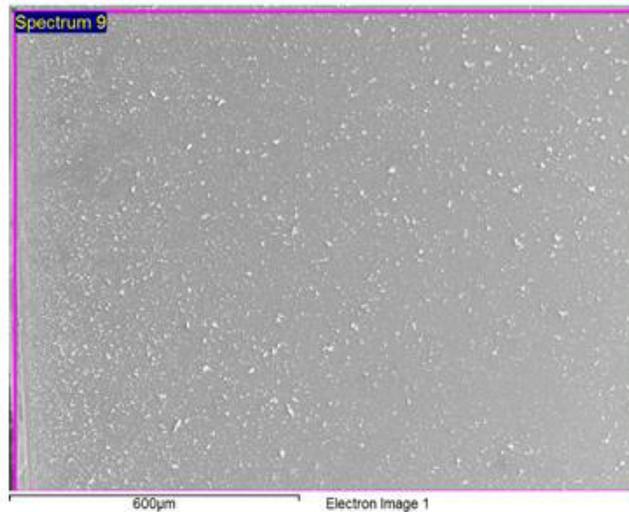


Figura 27. Micrografía de la película de CuSbS₂ con 16 h de depósito a 35 °C, aplicando un tratamiento de 380°C en atmósfera de vacío.

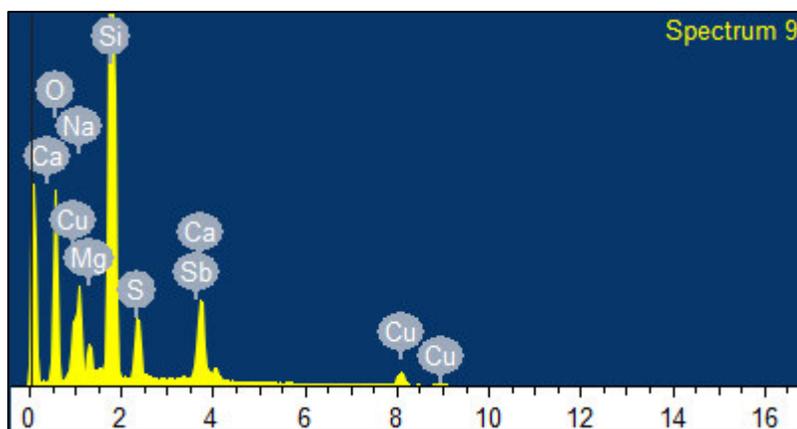


Figura 28. Análisis Elemental de la Película CuSbS₂ con 16 h de depósito a 35 °C, aplicando un tratamiento de 380°C en atmósfera de vacío.

Element	Weight%	Atomic%
O K	52.93	66.89
Na K	9.24	8.13
Mg K	2.40	1.99
Si K	26.37	18.98
S K	3.03	1.91
Ca K	2.60	1.31
Cu K	1.38	0.44
Sb L	2.05	0.34
Totals	100.00	

Tabla 2. Análisis Elemental de la Película con 16 h de depósito a 35 °C, aplicando un tratamiento de 380°C en atmósfera de vacío.

4.2.4 Caracterización Eléctrica

Se muestra la figura 29 la fotorrespuesta de la película delgada de CuSbS_2 con tratamiento térmico a 380°C en atmósfera de vacío. La película sin tratamiento térmico no dio señales de conducción ya que como se observó en el difractograma, la película sin tratamiento térmico es totalmente amorfa por lo que dificulta la conducción de la electricidad caso contrario de la película con tratamiento térmico, si bien no es muy fotosensible, tiene una muy buena conducción. La conductividad de la película cristalina obtenida fue de 1.18 S/cm .

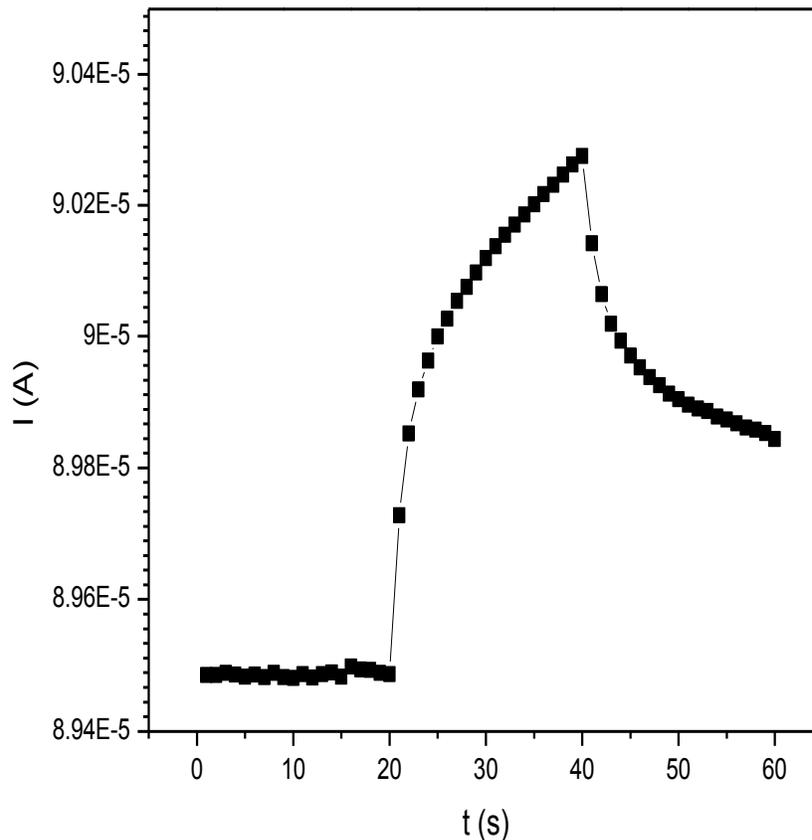


Figura 29. Gráfico de Fotorrespuesta de la Película de CuSbS_2 con 16 h de depósito a 35°C con un tratamiento termico de 380°C en atmósfera de vacío.

Películas Delgadas de Cu_3SbS_4

4.3.1 Crecimiento de Películas delgadas de Cu_3SbS_4

El espesor de la película que se obtuvo fue de 200 nm con 16 horas de depósito a 35°C sin tratamiento térmico y 150 nm con un tratamiento térmico a 370°C en atmósfera de vacío (medidos en un perfilómetro).

4.3.2 Caracterización Estructural

En la figura 30 se muestra el difractograma de la película delgada de Cu_3SbS_4 (Famantinita) sin tratamiento térmico y con tratamiento a 350 °C y 370°C en atmósfera de vacío. Se puede observar que sin tratamiento térmico se obtiene una película aun amorfa, a 350°C se obtiene una película cristalina pero sin un compuesto bien identificado y con fases secundarias, con el tratamiento a 370°C se tiene una película cristalina donde se observan los picos representativos de la famantinita de acuerdo a su patrón de difracción (JCPDS

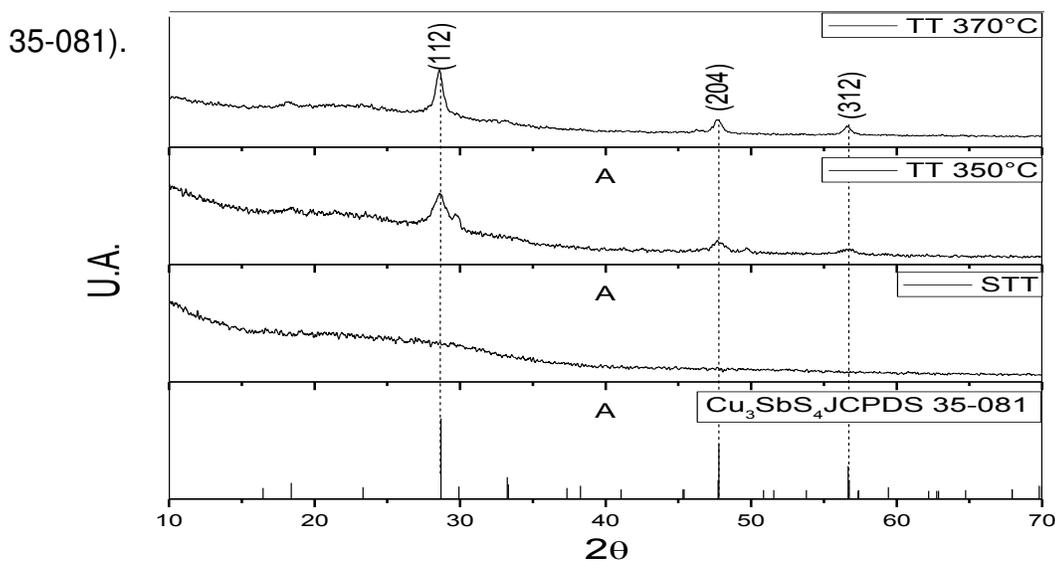


Figura 30. Difractograma de la película delgada de Cu_3SbS_4 sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico en atmósfera de vacío a 350 °C y 370°C

4.3.3 Caracterización Óptica

En la figura 31 se muestran los espectros de transmitancia y reflectancia de la película de Cu_3SbS_4 con tratamiento térmico a 370°C en atmósfera de vacío. Utilizando un rango de medición desde 2500 nm a 200 nm para observar su comportamiento en diferentes zonas del espectro electromagnético. Se observa que entre los 800 nm es cuando empieza a disminuir el porcentaje de transmitancia, esto debido a esta empezando a absorber luz en la región del visible

Estas mediciones nos dan un parámetro aproximado del valor de la energía de banda prohibida de este compuesto. A partir de estos datos obtenidos se calculó el coeficiente de absorción y se graficó $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$.

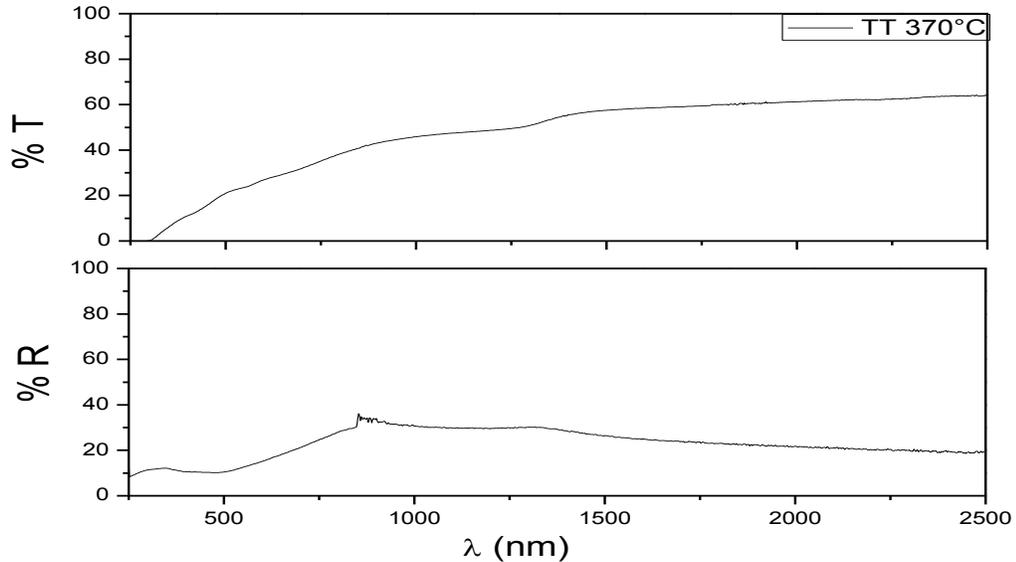


Figura 31. Espectros de Transmitancia y Reflectancia de Cu_3SbS_4 con tratamiento térmico a 370°C en atmósfera de vacío.

La energía de banda prohibida se muestra en la figura 32, a partir de los datos obtenidos de transmitancia. La energía de banda estimada para esta película fue de 1.68 eV con tratamiento térmico a 370° C en atmósfera de vacío.

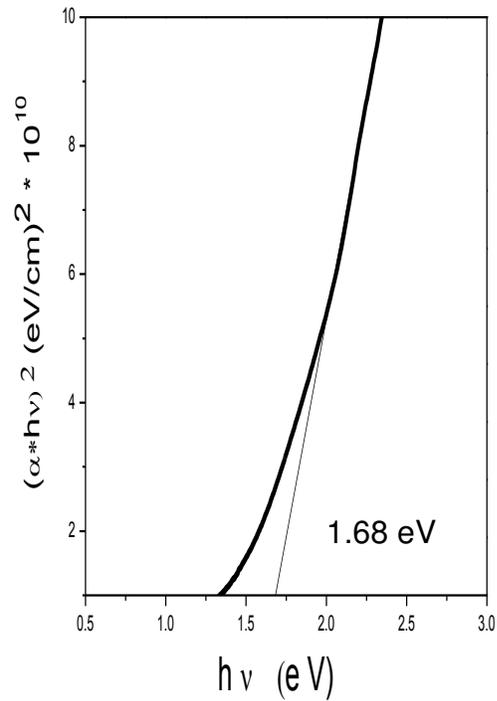


Figura 32. Energía de banda prohibida de Cu_3SbS_4 con tratamiento térmico a 370°C en atmósfera de vacío.

4.3.4 Caracterización Eléctrica

Se muestra la figura 29 la fotorrespuesta de la película delgada de Cu_3SbS_4 con tratamiento térmico a 370°C en atmósfera de vacío. Se puede observar que no es muy fotosensible, tiene una muy buena conducción. La conductividad de la película cristalina obtenida fue de 1.98 S/cm

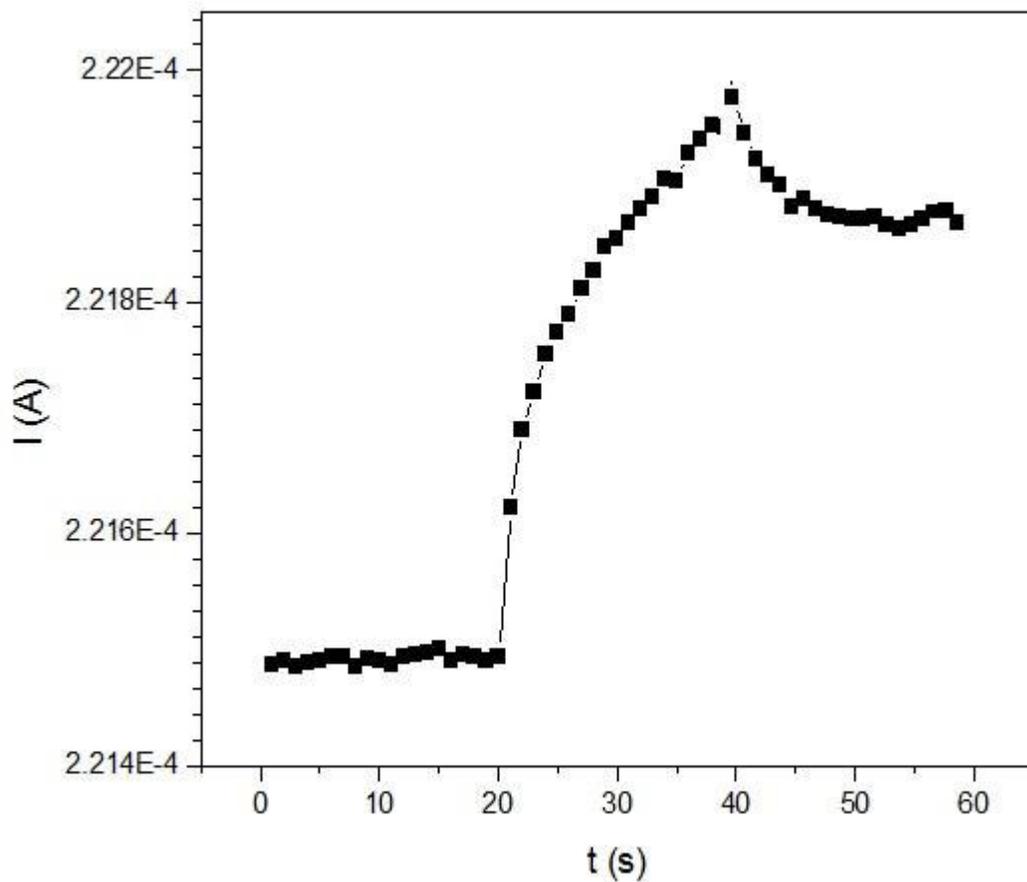


Figura 33. Gráfico de Fotorrespuesta de la Película de Cu_3SbS_4 con 16 h de depósito a 35°C con un tratamiento térmico de 370°C en atmósfera de vacío.

Capítulo 5

Conclusiones

- Se obtuvieron películas delgadas de Bi_2S_3 , por medio de la técnica de depósito por baño químico, utilizando como agente complejante tartrato de sodio, obteniendo una energía de banda prohibida de 1.4 eV y una conductividad de 2.16×10^{-1} S/cm.
- Se obtuvo un material cristalino aún sin tratamiento térmico y tuvo una mayor cristalinidad con un tratamiento de 250 °C en atmósfera de nitrógeno.
- Se desarrolló una nueva composición en un solo baño para la película de CuSbS_2 .
- Se obtuvieron películas delgadas de CuSbS_2 , por medio de la técnica de depósito por baño químico, obteniendo el material en un solo depósito, con una energía de banda prohibida de 1.45 eV y una conductividad de 1.18 S/cm.
- Se obtuvieron por primera vez películas delgadas de Cu_3SbS_4 por medio de la técnica de baño químico, incorporando el tartrato de sodio en la fórmula general del CuSbS_2 .

- Se obtuvo el material cristalino sin fases secundarias a un tratamiento térmico de 370°C en atmósfera de vacío, con una energía de banda prohibida de 1.68 eV y una conductividad de 1×10^{-1} S/cm.
- El tartrato de sodio brinda una mejor estabilidad al complejo metálico, resultando en una precipitación más controlada. Obteniendo una mejor nucleación, mejorando su homogeneidad y aumentando su espesor.
- Con los resultados obtenidos hasta el momento, los materiales Bi_2S_3 y CuSbS_2 se pueden utilizar como capas absorbedoras dentro de una celda solar.

Capítulo 6

Referencias

[1] C.A. Estrada Gasca y J. Samperio, Energías Alternas: Propuesta de Investigación y Desarrollo Tecnológico para México. 2010.

[2] I.T.T.(S.E.) - Universitat de València - curso 00/01, Modelos en Semiconductores y en Dispositivos Semiconductores.

[3] G. Hodes, Chemical solution deposition of semiconductor films, Marcel Dekker, Inc. pág. 4, 5, 33, 34, 232-234.

[4] J. Desale, Shaheed Shaikh , A. Ghosh , R. Birajadar , F. Siddiqui , A. Ghule, B. Sharma, Preparation and characterization of CdS–Bi₂S₃ nanocomposite thin film by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method, *Composites: Part B* 43, (2012) 1095–1100.

[5] M. Saitou, R. Yamaguchi, W. Oshikawa, Novel process for electrodeposition of Bi₂S₃ thin films, *Materials Chemistry and Physics* 73, (2002) 306–309.

[6] S.R. Gadakh, C.H. Bhosale, Effect of concentration of complexing agent on the spray deposited Bi₂S₃ thin films, *Materials Chemistry and Physics* 64, (2000) 5–9.

[7] C. Garza, S. Shaji, A. Arato, E. Perez Tijerina, G. Alan Castillo, T.K. Das Roy, B. Krishnan, p-Type CuSbS₂ thin films by thermal diffusion of copper into Sb₂S₃, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95, (2011) 2001–2005.

[8] S.Haaf, H. Sträter , R. Brüggemann, G. Bauer,C. Felser, G. Jakob Thin Solid Films (2013).

[9] A.U. Ubale, Effect of complexing agent on growth process and properties of nanostructured Bi₂S₃ thin films deposited by chemical bath deposition method, *Materials Chemistry and Physics* 121, (2010) 555–560.

[10] R.R. Ahire, B.R. Sankapal, C.D. Lokhande, Preparation and characterization of Bi₂S₃ thin films using modified chemical bath deposition method, *Materials Research Bulletin* 36, (2001) 199–210.

[11] R.S. Mane, B.R. Sankapal, C.D. Lokhande, Photoelectrochemical cells based on chemically deposited nanocrystalline Bi₂S₃ thin films, *Materials Chemistry and Physics* 60, (1999) 196-203.

[12] S.R. Gadakh, V.V. Killedar, C.D. Lokhande, C.H. Bhosale, Effect of complexing agent on the properties of spray-deposited Bi₂S₃ thin films, *Materials Chemistry and Physics* 56, (1998) 79–83.

[13] A. Rabhi, M. Kanzari, B. Rezig, Growth and vacuum post-annealing effect on the properties of the new absorber CuSbS₂ thin films, *Materials Letters* 62, (2008) 3576–3578.

[14] Y. Rodríguez-Lazcano, M.T.S. Nair, P.K. Nair, CuSbS₂ thin film formed through annealing chemically deposited Sb₂S₃–CuS thin films, *Journal of Crystal Growth* 223, (2001) 399–406.

[15] Y. Rodríguez-Lazcano, L. Guerrero, O.Gomez Daza, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, Antimony chalcogenide thin films: chemical bath deposition and formation of new materials by post deposition thermal processing, (1999) 100-

103.

[16] William D. Callister, Introducción a la ciencia e ingeniería de los Materiales, Volumen 2, Editorial Reverté, pág. 735.

[17] R. Scheer, Hans-Werner Shock, Chalcogenide Photovoltaics, Physics, Technologies, and Thin Film Devices. Weinheim, Germany. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.(2011).

[18] Conversion of chemically deposited photosensitive CdS thin films to n-type by air annealing and ion exchange reaction, M. T. S. Nair, P. K. Nair, R. A. Zingaro, and E. A. Meyers, J. Appl. Phys., Vol. 75, No. 3, 1 February 1994.

[19] PbS solar control coatings: safety, cost and optimization, P.K Nair and M.T.S Nair, J. Phys. D: Appl. Phys. 23 (1990) 150-155.

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

César Alejandro Macías Cabrera

Maestría en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales

Tesis : Preparación y Caracterización de películas delgadas de Bi_2S_3 y CuSbS_2 con potencial aplicación en el Diseño de Celdas Solares.

Campo de Estudio: Materiales Semiconductores para Celdas Solares

Biografía:

Datos Personales: Nacido en Torreón, Coahuila el 04 de Febrero de 1988,

Ingeniero Químico, egresado del Instituto Tecnológico de la Laguna en el 2010.