UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISIÓN ACADÉMICA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA

DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS DE Sb_2S_3 POR SUBLIMACIÓN EN ESPACIO CERCANO PARA APLICACIONES EN DISPOSITIVOS OPTOELECTRÓNICOS

TESIS PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO MECÁNICO ELECTRICISTA

PRESENTA:

ADÁN HERNÁNDEZ HIDALGO

BAJO LA DIRECCIÓN DE:

DR. ROGER CASTILLO PALOMERA (DAIA-UJAT)

CUNDUACÁN, TABASCO, FEBRERO DE 2025

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

Declaración de Autoría y Originalidad

En la Ciudad de Cunduacán, el día 5 del mes de febrero del año 2025, el que suscribe Adán Hernández Hidalgo alumno del Programa de Ingeniería Mecánica Eléctrica con numero de matrícula 192D23016, adscrito a la División Académica de Ingeniería y Arquitectura, de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, como autor de la Tesis presentada para la obtención del título de Ingeniero Mecánico Electricista y titulada "Depósito de películas delgadas de Sb_2S_3 por sublimación en espacio cercano para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos" dirigida por el Dr. Roger Castillo Palomera.

DECLARO QUE:

La Tesis es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, de acuerdo con el ordenamiento jurídico vigente, en particular, la LEY FEDERAL DEL DERECHO DE AUTOR (Decreto por el que se reforman y adicionan diversas disposiciones de la Ley Federal del Derecho de Autor del 01 de Julio de 2020 regularizando y aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), en particular, las disposiciones referidas al derecho de cita.

Del mismo modo, asumo frente a la Universidad cualquier responsabilidad que pudiera derivarse de la autoría o falta de originalidad o contenido de la Tesis presentada de conformidad con el ordenamiento jurídico vigente.

Villahermosa, Tabasco a 5 de febrero del 2025.

Adán H.H.

Adán Hernández Hidalgo

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS DE Sb2S3 POR SUBLIMACIÓN EN ESPACIO CERCANO PARA APLICACIONES EN DISPOSITIVOS OPTOELECTRÓNICOS

INFORME DE ORIGINALIDAD

15%
ÍNDICE DE SIMILITUD

FUENTES PRIMARIAS

1	repositorio.unal.edu.co Internet	270 palabras — 3%
2	hdl.handle.net Internet	90 palabras — 1%
3	eprints.uanl.mx Internet	83 palabras — 1%
4	www.coursehero.com Internet	55 palabras — 1%
5	ri-ng.uaq.mx Internet	53 palabras — 1%
6	ebin.pub Internet	50 palabras — < 1%
7	repositorio.unicach.mx Internet	43 palabras — < 1%
8	bdigital.unal.edu.co Internet	33 palabras — < 1%
9	dokumen.pub Internet	31 palabras — < 1%

DIVISIÓN ACADÉMICA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
UJAT
COORDINACIÓN DE ESTUDIOS TERMINALES

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

DIRECCIÓN

OFICIO: DAIA/DIR/CD/0107/2024
FECHA: 24 de enero de 2025.
ASUNTO: Autorización de Impresión Definitiva.

C. ADÁN HERNÁNDEZ HIDALGO
PASANTE DE LA LICENCIATURA EN
INGENIERÍA MECÁNICA ELÉCTRICA
P R E S E N T E.

En virtud de haber elaborado el trabajo recepcional para obtener el Título de la Licenciatura en INGENIERÍA MECÁNICA ELÉCTRICA, bajo la modalidad de "**Tesis**", el cual ha sido dirigido por el DR. ROGER CASTILLO PALOMERA, titulado:

"DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS DE Sb_2S_3 POR SUBLIMACIÓN EN ESPACIO CERCANO PARA APLICACIONES EN DISPOSITIVOS OPTOELECTRÓNICOS"

Tengo a bien autorizarle la **IMPRESIÓN DEFINITIVA** de dicho trabajo, continuando con los trámites correspondientes para su examen profesional.

Asimismo, le informo que en el artículo 113, del Capítulo IV, de nuestro Reglamento de Titulación vigente, a la letra dice:

"Una vez emitido el oficio de autorización de impresión del Trabajo Recepcional por la Dirección de la División Académica correspondiente, el egresado tendrá un plazo máximo de seis meses para efectos de presentar el Examen Profesional. En caso contrario, podrá optar por la misma u otra modalidad que señale el presente Reglamento, llevando a cabo los trámites correspondientes".

Sin otro particular, me despido deseándole éxito en su carrera profesional.

ATENTAMENTE

DRA. DORA MARÍA FRÍAS MÁRQUEZ
DIRECTORA

DIVISIÓN ACADÉMICA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA UJAT

DIRECCIÓN

C.c.p. Archivo-INGENIERÍA MECÁNICA ELÉCTRICA-350
DRA´DMFM/M´LHC

Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, km. 1, Col. La Esmeralda
C.P.86690 Cunduacán, Tabasco
Tel. (993) 358.15.00 Ext. 6752
direccion.daia@ujat.mx

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

MEMORANDO

PARA: **DRA. DORA MARÍA FRÍAS MÁRQUEZ**
DIRECTORA DE LA DAIA.
DE: **COMISIÓN REVISORA DE TRABAJO RECEPCIONAL**
FECHA: 20 DE ENERO DE 2025
ASUNTO: ACEPTACIÓN DE IMPRESIÓN DEFINITIVA DE TRABAJO RECEPCIONAL
CCP: ARCHIVO.
MEM/CET/350/ID350/2025

PRESENTE.

En cumplimiento a lo estipulado en el Art. 112 del Reglamento de Titulación aplicable, y después de revisar el Trabajo Recepcional denominado:

" DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS DE Sb_2S_3 POR SUBLIMACIÓN EN ESPACIO CERCANO PARA APLICACIONES EN DISPOSITIVOS OPTOELECTRÓNICOS "

Desarrollado por el C. ADÁN HERNÁNDEZ HIDALGO de la Licenciatura en INGENIERÍA MECÁNICA ELÉCTRICA bajo la modalidad de "**Tesis**", le comunicamos que aceptamos la impresión final de dicho trabajo, ya que el mismo ha cumplido con los requisitos necesarios.

COMISIÓN REVISORA

DR. CARLOS ENRIQUE TORRES AGUILAR
Revisor

DR. EDGAR VICENTE MACÍAS MELO
Revisor

DR. ERIK RAMÍREZ MORALES
Revisor

DR. CARLOS LÁZARO NARANJO
Revisor

DRA. KARLA MARÍA AGUILAR CASTRO
Revisor

DR. ROGER CASTILLO PALOMERA
Director de Trabajo Recepcional

Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, km. 1, Col. La Esmeralda
C.P.86690 Cunduacán, Tabasco
Tel. (993) 358.15.00 Ext. 6752
direccion.daia@ujat.mx

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Carta de Cesión de Derechos

Cunduacán, Tabasco a 5 de febrero del 2025.

Por medio de la presente manifestamos haber colaborado como autores en la producción, creación y/o realización de la tesis denominada "Depósito de películas delgadas de Sb_2S_3 por sublimación en espacio cercano para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos".

Con fundamento en el artículo 83 de la Ley Federal del Derecho de Autor y toda vez que, la creación y/o realización de la tesis antes mencionada se realizó bajo la comisión de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco; entendemos y aceptamos el alcance del artículo en mención, de que tenemos el derecho al reconocimiento como autores de la tesis, y la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco mantendrá en un 100% la titularidad de los derechos patrimoniales por un período de 20 años sobre la tesis en la que colaboramos, por lo anterior, cedemos el derecho patrimonial exclusivo en favor de la Universidad.

COLABORADORES

Adán H.H.

Adán Hernández Hidalgo, Dr. Roger Castillo Palomera

EGRESADO Y DIRECTOR

TESTIGOS

Francisco Antonio de los Santos

Ing. Pedro Rodríguez Madrigal

Dedicatoria

A mi madre que con su voluntad planto cara a cualquier adversidad,
un ejemplo de lo que puedo llegar a ser
y seré.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Agradecimientos

Gracias al Dr. Xavier Mathew y a la Dra. Nini Rose por compartir su conocimiento, experiencia y espacio conmigo, al Instituto de Energías Renovables de la UNAM por permitir el desarrollo de mi trabajo de tesis. Agradezco a los estudiantes que trabajan en el laboratorio, Rubí G. Sotelo Marquina, Rocío G. Avilez García, Itzayana S. Suárez, y postdoctorante Dra. Viridiana M. Gallardo por su paciencia y enseñanzas durante mi estancia en el IER-UNAM. Gracias a los técnicos académicos en IER-UNAM, Gildardo C. Segura para apoyarme en el sistema de CSS, José Campos en instrumentación, Rogelio M. Elvira en medición de SEM, Enue B. Salgado en espectroscopia UV-Vis, y Ma Luisa R. García en asuntos relacionados con datos de rayos-X. Agradezco DGAP-UNAM por otorgarme una beca para desarrollar esta tesis el cual es parte de los productos del proyecto PAPIIT IN109324 en IER-UNAM.

Agradezco a mi asesor Dr. Roger Castillo Palomera por su guía y facilitar mi estancia en el IER-UNAM. También debo agradecer a mis maestros de la División Académica de Ingeniería y Arquitectura y en especial a la academia de profesores de Ingeniería Mecánica Eléctrica por otorgarme las habilidades y competencias necesarias que necesita un ingeniero.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Resumen

Esta tesis detalla los esfuerzos involucrados en la implementación del proceso de sublimación en espacio cercano (CSS) en el desarrollo de películas delgadas de Sb_2S_3. Entre las diversas técnicas de depósito de películas, la CSS tiene ventajas como deposición rápida, granos grandes, menor densidad de defectos, entre otros. La motivación de esta tesis fue identificar la temperatura de deposición de películas, que puede dar como resultado películas estequiométricas con granos grandes y mejor transporte de carga.

Se depositaron una serie de películas con temperaturas de 260 °C a 400 °C y se analizaron las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas, espectroscópicas y optoelectrónicas. Las películas mostraron una fuerte preferencia por los planos cristalográficos con índice de Miller (hk1), lo que implica que el crecimiento del grano es perpendicular o inclinado al sustrato. Esto fue respaldado por las imágenes de sección transversal de SEM que mostraban largas cintas verticales o inclinadas. En el rango de temperatura estudiado, las películas eran puras sin ninguna fase de óxido. La estequiometría estuvo cerca del valor ideal para la película depositada a 350 °C. La fotoluminiscencia mostró una dependencia de la temperatura de deposición. Sin embargo, contrariamente a lo esperado, se observó que la fotosensibilidad tiene una dependencia inversa de la temperatura de deposición, se cree que esto se debe posiblemente a los defectos o barreras en la interfaz entre la película y los electrodos colectores de corriente. Estos primeros resultados destacan el potencial de estas películas para ser usadas en dispositivos optoelectrónicos.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Abstract

This thesis elaborates the efforts involved in implementing the close spaced sublimation (CSS) process in depositing Sb_2S_3 thin films. Among the various film deposition techniques, the CSS has advantages such as fast deposition, large grains, and lower defect density in films. The motivation of this thesis was to identify the film deposition temperature, which can result in stoichiometric films with large grains and better charge transport.

A series of films were deposited in the temperature range of 260 °C to 400 °C and the structural, morphological, optical, spectroscopic and opto-electronic properties were analyzed. The films showed a strong preference for the crystallographic planes with miller index (hk1), which implies that the grain growth is either perpendicular or inclined to the substrate. This was supported by the SEM cross-section images showing long vertical or inclined ribbons. In the studied temperature range, the films were pure without any oxide phases. The stoichiometry was close to ideal value for the film deposited at 350 °C. The photoluminescence showed a dependance on deposition temperature. However, contrary to the expectation it was observed that the photosensitivity has an inverse dependance on the deposition temperature. This calls the attention to explore further to understand the underlying reasons; we believe it is not due to the film degradation, but possibly due to the defects or barriers at the interface between the film and the current collecting electrodes.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Índice de contenido

Capítulo 1. Introducción 1
1.2. Justificación 3
1.3. Pregunta de investigación 5
1.4. Hipótesis 5
1.5. Objetivo 6
1.5.1. Objetivos específicos 6
Capítulo 2. Marco teórico 7
2.1.1. Bandas y niveles de energía en un semiconductor 7
2.1.2. Semiconductores tipo-p y tipo-n 8
2.1.3. Sb_2S_3 9
2.1.4. Métodos físicos de depósito 9
2.1.5. Sublimación en espacio cercano (CSS) 9
Capítulo 3. Metodología 12
3.1. Preparación del sustrato 12
3.2. Depósito de las películas por CSS 12
3.3. Técnicas de caracterización 15
3.3.1. Difracción de rayos X 15
3.3.2. Espectrometría UV-VIS 18
3.3.3. Microscopia de barrido electrónico y composición elemental (SEM y EDXS) 19
3.3.4. Fotoluminiscencia 20
3.3.5. Fotosensibilidad 21
Capítulo 4. Resultados 24
4.1. Análisis estructural 24
4.2. Análisis Morfológico y composición elemental 27
4.3 Análisis óptico 31

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

4.5 Fotoluminiscencia 32
4.4 Análisis Eléctrico 33
4.5. Discusión 35
Capítulo 5. Conclusiones 37
Referencias citadas 38
Anexo 1 42

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Índice de Tablas.

Tabla 1. Condiciones de depósito de lasmuestras.....14
Tabla 2. Parámetro de red y volumen de celda unitaria. 25
Tabla 3. Tamaño de cristalitos y tensión en la red cristalina del material.....26

Índice de Figuras.

Figura 1. Evolución histórica de las eficiencias de las celdas solares basadas en películas delgadas. 1
Figura 2. Diagrama de bandas de materiales aislantes, conductores y semiconductores. 7
Figura 3. Materiales semiconductores extrínsecos. 8
Figura 4. Diagrama esquemático de la disposición de los componentes de un equipo de sublimación. 11
Figura 5. Sistema de sublimación en espacio cercano. 11
Figura 6. Caja de grafito con polvo de Sb2S3. 13
Figura 7. Diagrama Temperatura vs Tiempo. 14
Figura 8. Esquema de funcionamiento de la difracción de rayos X. 15
Figura 9. Funcionamiento básico de un espectrofotómetro. 18
Figura 10. Diagrama de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido. 19
Figura 11. Sistema láser para medición de fotoluminiscencia. 20
Figura 12. Esquema de sistema para medir fotoluminiscencia. 20
Figura 13. Diagrama de medición de fotorrespuesta. 22
Figura 14. Películas de Sb_2S_3 con contactos de grafito. 23
Figura 15. Patrones de difracción de películas de Sb_2S_3 depositadas a diferentes temperatura de sustrato. 24
Figura 16. Coeficiente de textura de diferentes planos cristalográficos. 25
Figura 17. Tamaño de cristalitos (línea continua) y tensión (línea discontinua) en la red cristalina de películas depositadas con diferente temperatura de sustrato. 26

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Figura 18. Imágenes de SEM de las películas depositadas en diferentes temperaturas de sustrato. 27
Figura 19. Conteo de ancho de cintas de las películas crecidas en diferentes temperaturas. 28
Figura 20. Conteo de largo de cintas de las películas crecidas en diferentes temperaturas. 29
Figura 21. Espectro de EDXS muestra cualitativamente los elementos azufre y antimonio en las películas sublimadas con diferentes temperaturas de sustrato. .. 30
Figura 22. Composición atómica de Sb y S en las películas de Sb_2S_3 crecidas en diferentes temperaturas. 30
Figura 23. (a) Reflectancia difusa y (b) función Kubelka-Munk de las películas depositadas con diferentes temperaturas de sustrato. 31
Figura 24. Estimación de la brecha de energía de películas de Sb_2S_3 depositadas a diferentes temperaturas de sustrato. 31
Figura 25. Fotoluminiscencia de películas con diferente temperatura de sustrato. 32
Figura 26. Intensidad de fotoluminiscencia de películas depositadas a diferentes temperaturas de sustrato. 32
Figura 27. Conductividad eléctrica de películas depositadas a diferentes temperaturas de sustrato. 33
Figura 28. Distribución normal de la fotosensibilidad de películas depositada a diferentes temperaturas. 34

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Capítulo 1. Introducción

El progreso hacia la transición energética requiere de formas de generación de energía que sean amigables con el medio ambiente y que a su vez puedan competir con el costo de obtención de las fuentes de energía derivadas de combustible fósiles. La generación de energía a partir de la energía geotérmica, hidroeléctrica, eólica o solar son alternativas cada vez más usadas globalmente (Rúa-Ortiz et al., 2020), en México el aprovechamiento de las fuentes de energía renovables solo se puede apreciar como apoyo a las ya usadas tradicionalmente como los combustibles fósiles (Ramos Olivares, 2019), el uso de celdas solares de película delgadas para aprovechar la energía del sol ha ido incrementando en la última década (Ramírez, 2022). Bajo estos parámetros el interés de comunidad científica se basa en fabricar de celdas solares en forma de películas delgadas que cumplan con los estándares y tengan la mejor eficiencia posible.

La eficiencia de celdas solares basadas en diversos materiales ha mostrado su evolución tal como se puede ver en la Figura 1. En las últimas dos décadas se han estudiado varias alternativas para el Silicio, un material usado tradicionalmente en la

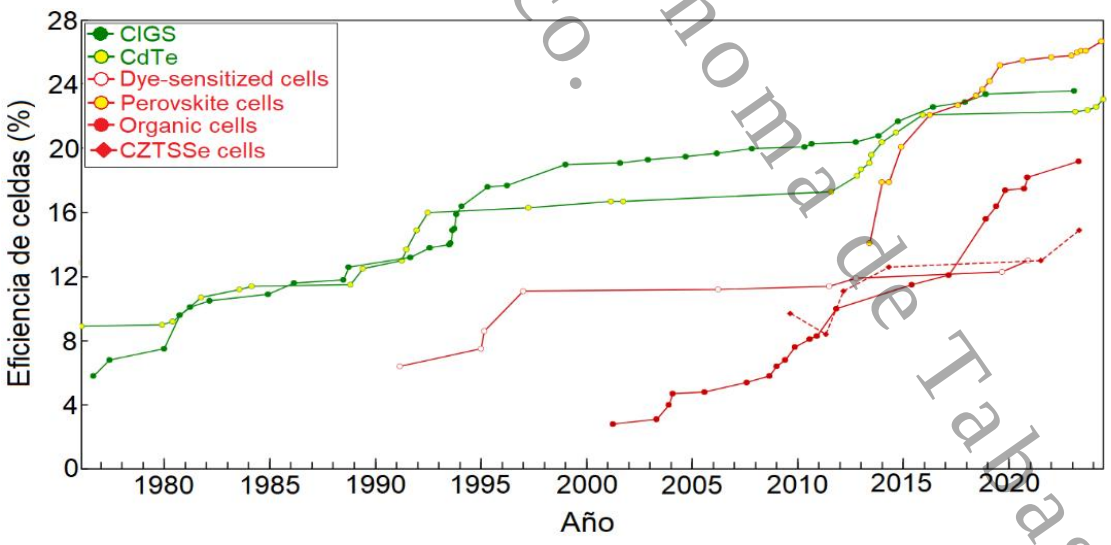

Figura 1. Evolución histórica de las eficiencias de las celdas solares basadas en películas delgadas. The National Renewable Energy Laboratory. (2024). *Best Research-Celll Efficient Chart* [Imagen]. Recuperado de https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

fabricación de celdas solares; tales como CdTe (Jamarkattel, Mathew, et al., 2022; Jamarkattel, Phillips, et al., 2022), CIGS (Nakamura et al., 2019), celda sensibilidad con tinte (Delgadillo et al., 2020), kesterita (Sánchez et al., 2019), celda polímero (Abraham & Ortiz, 2015), y las perovskitas (Kumar et al., 2016; Reyes-Banda et al., 2021). Se observa que las celdas basadas en algunos materiales han logrado alta eficiencia en un periodo de tiempo muy corto (Perovskita) y otros a lo largo de más de cuatro décadas. En general todos estos materiales prometen una menor cantidad de energía necesaria para su procesamiento, una menor cantidad de material, fácil fabricación, entre otros aspectos que promueven la investigación para las aplicaciones de sus propiedades. Recientemente la comunidad fotovoltaica ha identificado un grupo de materiales basados en el antimonio como Sb_2S_3, Sb_2Se_3 y su ternaria $Sb_2(S/Se)_3$, como una familia de material no-tóxicos y abundante en la tierra, además con propiedades adecuadas para aplicaciones en celdas solares.

Los métodos para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos como las celdas solares se pueden separar en dos grupos, los métodos químicos como el Método Hidrotermal (Tang et al., 2020) y la Deposición por Baño Químico (CBD) (Nair et al., 2011) y los físicos como la evaporación térmica (Escorcia-García et al., 2014), la Deposición por Transporte de Vapor (VTD) (Sharma et al., 2024), la Pulverización Catódica (Medina-Montes et al., 2017) o la sublimación en espacio cercano (CSS, por sus siglas en inglés) (Xie et al., 2022). La sublimación en espacio cercano es un método ampliamente usado para depósito de películas de CdTe (Regalado-Pérez et al., 2015). El depósito de películas delgadas por el método de sublimación en espacio cercano otorga la posibilidad de crear películas a bajo costo y poco tiempo de depósito, es un método que puede ser implementado con un dispositivo relativamente sencillo, y que además permite su escalabilidad para otorgar la posibilidad de fabricación a nivel industrial. De acuerdo con el principio de energía mínima, las semillas horizontales (cadenas o capas paralelas al sustrato) que se unen al sustrato a través de las fuerzas de Van Der Waals son más fáciles de formar que las semillas verticales (cadenas o capas perpendiculares al sustrato) que se unen al sustrato por un enlace covalente (K. Li et al., 2019). Este método permite crear películas con propiedades que puede ser beneficiosas para ciertas aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco
México

Existen reportes sobre las propiedades de las películas crecidas usando CSS, que ofrece un crecimiento preferencial en dirección [hk1], se ha observado que la tasa de depósito es un factor que determina la orientación y morfología de los granos (Krautmann et al., 2023; Xie et al., 2022). Se ha encontrado una relación en entre el tamaño de granos y la variación en la temperatura de sustrato.

En este trabajo se presentan estudios realizados a películas depositadas por sublimación en espacio cercano usando diferentes temperaturas de sustrato y a una presión constante, las películas fueron estudiadas usando diferentes técnicas de caracterización. La difracción de rayos X ayudó a identificar los planos de crecimiento favorable en cada temperatura así como el tamaño de cristal de cada muestra, también se realizó un análisis morfológico usando la microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y la espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDXS, por sus siglas en inglés) que permitieron establecer un tamaño promedio de nano-barras, nombradas también cintas a lo largo de este texto, así como un estimado cuantitativo y cualitativo del material (porcentaje atómico) que compone cada una de las muestras, también se realizó una prueba a la respuesta eléctrica del material utilizando el método de fotorrespuesta, que permite obtener la conductividad y su respuesta de acuerdo a la potencia utilizada para excitar el semiconductor. También, se estudió el nivel de reflectancia difusa haciendo uso de la teoría de Kubelka Munk para encontrar la brecha de energía de la muestra y un estudio de la fotoluminiscencia de las películas depositadas.

1.2. Justificación

El estudio de las propiedades del sulfuro de antimonio como película delgada para la fabricación de celdas solares ha ido aumentando en los últimos años, el interés radica en su abundancia en la superficie terrestre, así como su baja toxicidad, encontrar las condiciones óptimas para la cual este material ofrezca la mejor eficiencia de conversión solar en dispositivos solares es importante para la tecnología de dispositivos fotovoltaicos así como la transición hacia energía renovable. El método de sublimación en espacio

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

cercano, el cual es un proceso de relativamente alta temperatura, permite depositar películas delgadas de Sb_2S_3 con un determinado control de sus variables de depósito. Existen reportes sobre el posible manejo de la dirección de crecimiento de los granos por el control de los primeros cristalitos llamadas “semillas” que se adhieren al sustrato. En el caso de materiales como el Sb_2S_3 o Sb_2Se_3 con estructura de 1D, la cristalización del material demuestra un crecimiento de tipo cintas con átomos unidos de forma covalente a lo largo de la dirección cristalográfica [001] que están unidos entre sí por fuerzas de Van der Waals a lo largo de las otras dos direcciones (Z. Li et al., 2019; Rotaru et al., 2024). Este crecimiento en forma de cinta da como resultado propiedades altamente anisotrópicas, es por ello que, las propiedades ópticas y eléctricas dependen de la orientación de la cinta. La dirección de crecimiento de la cinta está definida por el cristal semilla, de acuerdo con el principio de energía mínima, las semillas horizontales se unen con el sustrato a través de las fuerzas de Van der Waals son más fáciles de formar que las semillas verticales que se unen al sustrato por un enlace covalente. Utilizando una temperatura alta del sustrato para volver a evaporar las semillas horizontales y preservar las semillas en verticales, se puede controlar la orientación de la estructura cristalina 1D de Sb_2Se_3 o Sb_2S_3 (K. Li et al., 2019). El control de la temperatura a la cual se deposita el material ha demostrado tener una participación relevante en el crecimiento del grano y su orientación preferencial mostrando una eficiencia de conversión de 2.86% a 4.45% para un dispositivo de celda solar (Xie et al., 2022; Zeng et al., 2018).

Este trabajo de investigación pretende identificar las condiciones de temperatura óptimas para el depósito de películas delgadas de Sb_2S_3 por CSS, el estudio de las propiedades de las películas es importante para identificar las condiciones idóneas dependiendo de la aplicación que se pretenden para estas, se analiza la morfología del material con el estudio de SEM, y las propiedades estructurales con difracción de rayos X. Además, estudios de fotorespuesta, fotoluminiscencia y otros estudios que en conjunto permiten identificar las propiedades eléctricas y ópticas de las películas.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

1.3. Pregunta de investigación

¿Existe una mejora de las propiedades ópticas y eléctricas de la película de sulfuro de antimonio depositada por sublimación en espacio cercano al usar diferentes temperaturas de sustrato?

1.4. Hipótesis

La orientación de las películas de estructuras cristalinas de baja dimensión (LDCS, por sus siglas en inglés) afectan significativamente el rendimiento de los dispositivos fotoeléctricos, particularmente en dispositivos de conducción vertical como celdas solares y diodos emisores de luz. En el proceso de crecimiento de la película, las semillas iniciales determinan la orientación final, al utilizar una temperatura alta del sustrato para evaporar las semillas horizontales y preservar las semillas en verticales, se puede controlar la orientación de la estructura cristalina 1D de Sb_2S_3 y así mejorar las propiedades optoelectrónicas del material.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

1.5. Objetivo

Depositar películas delgadas de Sb_2S_3 por el método de CSS para encontrar la temperatura ideal que presente un crecimiento de grano de mayor tamaño, así como, mejores propiedades opto-eléctricas que sirvan para futuras aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos.

1.5.1. Objetivos específicos

1. Identificar los parámetros óptimos para depositar películas de Sb_2S_3 usando la técnica de CSS.
2. Depositar películas de Sb_2S_3 por CSS usando diferentes temperaturas de sustrato.
3. Caracterizar las muestras obtenidas utilizando diferentes técnicas y estudiar el cambio de las propiedades en el material.
4. Establecer la mejor condición de depósito para obtener mayor tamaño de grano y fotosensibilidad para la película de Sb_2S_3 depositada por CSS.
5. Desarrollar un documento científico donde se muestren los resultados obtenidos.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Capítulo 2. Marco teórico

2.1.1. Bandas y niveles de energía en un semiconductor

La conductividad de un material se establece de acuerdo a su banda de valencia y su banda de conducción, como se puede apreciar en la Figura 2, en los aislantes la banda de conducción está muy alejada de la banda de valencia, de forma que su banda prohibida es muy grande, para los metales la banda de valencia y banda de conducción están traslapadas de tal forma que no existe banda prohibida que superar, resultando en materiales conductores, mientras que para los materiales semiconductores la banda de valencia y banda de conducción están en niveles cercanos entre sí. La diferencia de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia es una característica importante en los semiconductores, esta define algunas de sus propiedades y por tanto sus posibles aplicaciones.

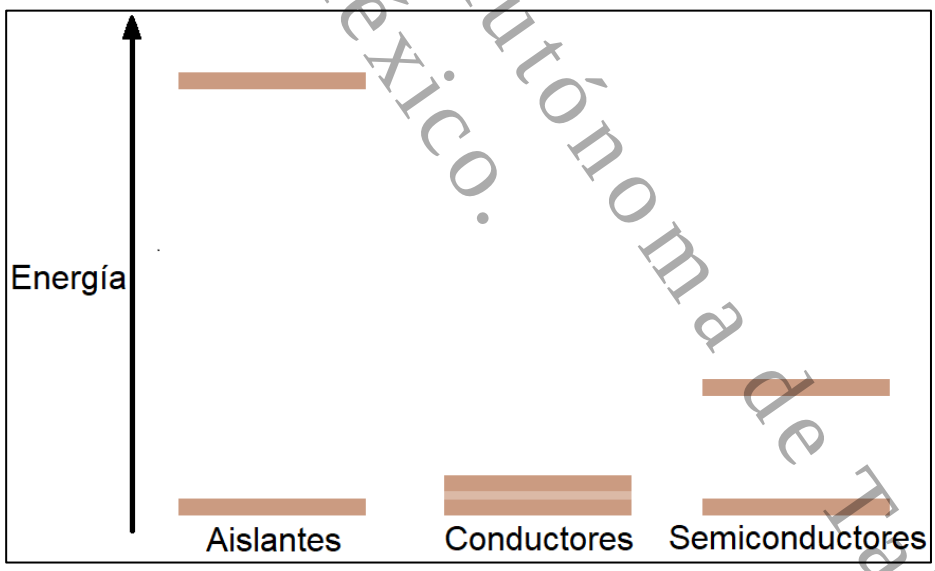

Figura 2. Diagrama de bandas de materiales aislantes, conductores y semiconductores.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Los semiconductores se pueden clasificar como intrínsecos y extrínsecos, los intrínsecos son los que no tienen impurezas y por tal razón su conductividad es muy baja, en cambio los materiales extrínsecos tienen cierta cantidad de dopaje o impurezas, que provocan un exceso de electrones en banda de conducción o huecos en su banda de valencia, provocando que el material se vuelva más conductivo (Newell, 2010).

2.1.2. Semiconductores tipo-p y tipo-n

Para los materiales extrínsecos podemos establecer los tipos p y tipo n, esta característica depende de los electrones libres o ausencia de ellos dentro del material. Para estos materiales el número de electrones y huecos es diferente, ya que los materiales dopantes permiten tener más electrones o huecos disponibles en la banda de conducción y banda de valencia respectivamente. Materiales del grupo 13 de la tabla periódica como el boro, galio o indio cuentan con un numero de valencia de 3, son utilizados junto con el silicio para crear materiales tipo p, como se observa en la Figura 3a, mientras que los del grupo 15 como el fosforo o antimonio se usan como dopantes con el silicio para crear un material tipo n, como se muestra en la Figura 3b al unir un material tipo p con uno tipo n se pueden fabricar dispositivos electrónicos como diodos o celdas fotovoltaicas.

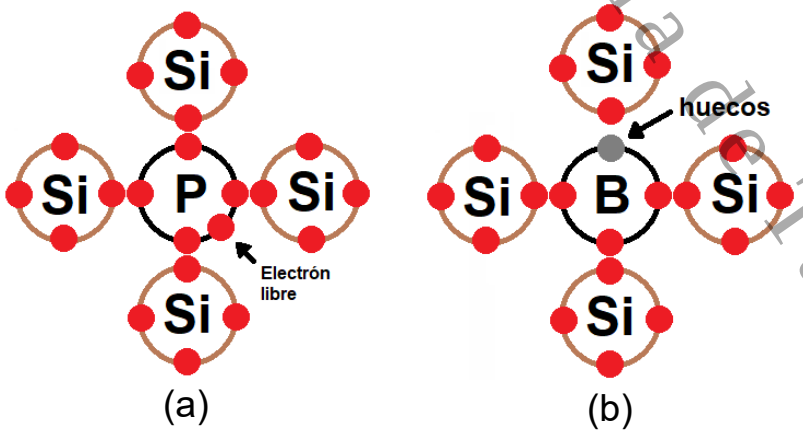

Figura 3. Materiales semiconductores extrínsecos. (a) Material tipo n, (b) Material tipo p.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

2.1.3. Sb_2S_3

El sulfuro de antimonio es un material semiconductor intrínseco que es ampliamente usado en diferentes industrias como la farmacéutica o la energética. Es un material relativamente abundante en la corteza terrestre, encontrándose principalmente en su fase de estibinita o antimonita (Jin et al., 2020). Siendo el antimonio parte del grupo 15 y el azufre 16 en la tabla periódica, estos materiales nos permiten obtener un semiconductor tipo p o tipo n dependiendo de la forma en que se sintetiza, cuenta con una densidad relativa de 4.73 g/cm^3, tiene un punto de fusión de 550 °C, este material cuenta con una banda prohibida de 1.7 eV a 1.8 eV y un rango de absorción de luz prominente en el espectro visible, lo cual nos brindan propiedades útiles para su uso en dispositivos opto-electrónicos, es un material que muestra anisotropía en su estructura cristalina.

2.1.4. Métodos físicos de depósito

Los métodos que solo involucren un cambio físico sobre el material que se pretende depositar resultan ventajosos en comparación con los métodos químicos, ya que los últimos dejan muchos residuos líquidos tras cada proceso de depósito además de largos tiempos de depósito. La evaporación térmica, pulverización catódica o CSS son métodos de depósito que se encargan de reducir el material a partículas muy pequeñas que se impregna sobre un sustrato. Estos procedimientos idealmente no alteran el estado químico del material, pero podrían reaccionar debido al ambiente o algún material ajeno que entre en contacto. Estos métodos también se caracterizan por los elevados niveles de energía que requieren para un depósito.

2.1.5. Sublimación en espacio cercano (CSS)

Como su nombre lo indica el método de sublimación en espacio cercano consiste en llevar el material elegido a la temperatura y la presión ideales para la sublimación, este método tiene ventaja sobre la evaporación térmica ya que al no pasar a su fase líquida se evitan cambios en el material, una vez el material se encuentra en estado de

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

vapor este se adhiere al sustrato ubicado en la parte superior, este sustrato debe tener una temperatura menor a la del material sublimado para que este pueda, por medio de un enfriamiento en su superficie, capturar las partículas del material, es entonces cuando ocurre la deposición del material, una delgada película se forma en toda la superficie, esta película puede tener diferentes espesores y morfología, ambos parámetros dependientes de las condiciones de depósito elegidas.

Los equipos usados para esta técnica de depósito deben ser capaces de generar una presión de vacío especifico que depende del enfoque del experimento, entre las ventajas de este vacío están la reducción de la posibilidad de que el material reaccione con el aire, además el material debe adherirse al sustrato de tal forma que ninguna otra partícula ajena al material sublimado se agregue en el proceso, y por último se debe considerar que estos bajos niveles de presión pueden ayudar a llevar a un material al punto de sublimación, para un sistema con bomba mecánica la presión de vacío que se espera es de 2×10^{-2} Torr, con esta presión de vacío se puede estimar la temperatura a la que algún material se sublime, la transición del estado sólido a vapor se realiza de forma espontánea cuando el material está completamente en su temperatura y presión ideales. Este proceso se realiza dentro de una pequeña caja hecha de grafito, este material es un excelente conductor térmico, lo cual permite transferir el calor tanto al material como al sustrato, esta caja se compone de dos partes, la parte inferior de la caja contiene el polvo del material a sublimar, a aproximadamente 5 mm de altura se coloca el sustrato sobre el cual se pretende realizar el depósito, encima de este sustrato se coloca la parte superior del grafito.

Se utiliza un tubo de cuarzo con un alto porcentaje de transmitancia y alta resistencia a la temperatura para contener el sistema de vacío, las lámparas usadas deben de calentar el sistema de forma controlada. La temperatura de la base de la caja de grafito se considera la temperatura de fuente, esta parte inferior contiene el material que se pretende sublimar, de igual manera la temperatura de la tapa de la caja grafito se considera también la temperatura del sustrato.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Tanto la base como la tapa de la caja grafito son calentadas con lámparas halógenas, la temperatura de cada conjunto de lámparas es controlada de manera individual, el control de la temperatura se realiza con termopares colocados dentro del grafito y un control Proporcional, Integral y Derivativo (PID) encargado de mantener las temperaturas deseadas, las disposición de los componentes principales del sistema se muestran en la Figura 4 mientras que en la Figura 5 se observa el sistema de sublimación real.

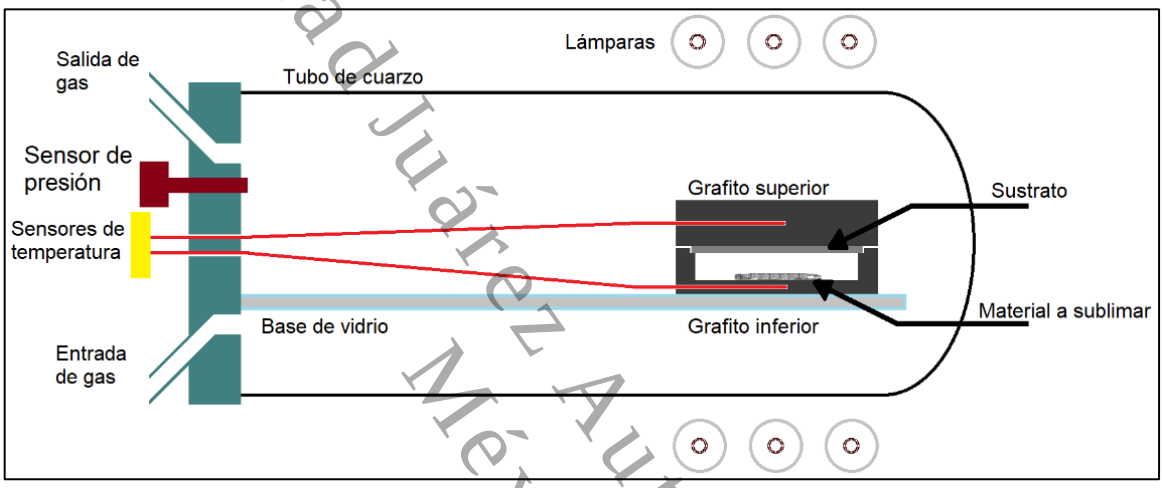

Figura 4. Diagrama esquemático de la disposición de los componentes de un equipo de sublimación.

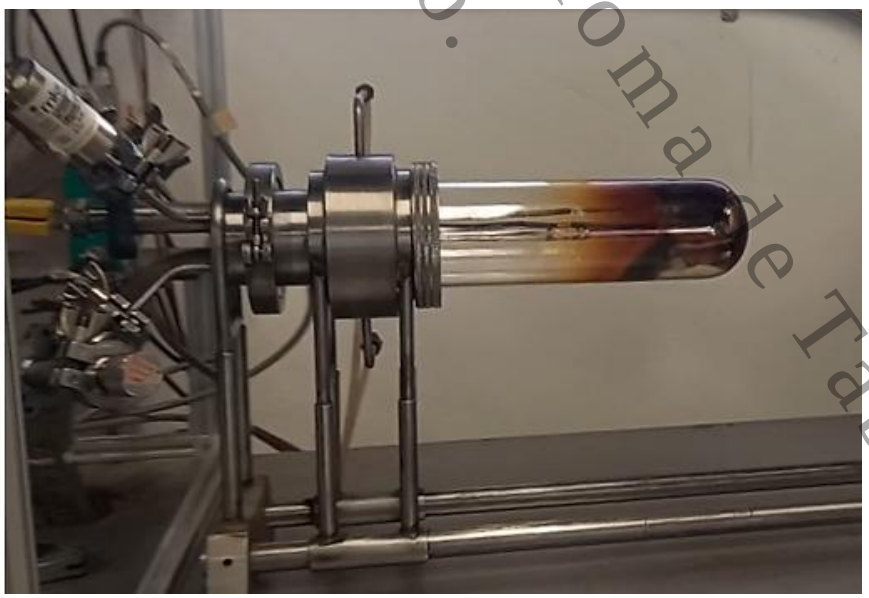

Figura 5. Sistema de sublimación en espacio cercano.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Capítulo 3. Metodología

3.1. Preparación del sustrato

Se uso vidrio conductor Tec 7, manufacturado por la empresa Pilkington. El cual tiene una resistencia de cuadrado (sheet resistance en inglés) de 7 a 10 ohm de cuadrado y una transmitancia entre 80% a 85%. Estos sustratos fueron cortados en una medida de 3.5 cm x 3.5 cm, posteriormente se le realizó un tratamiento de limpieza, para esto se colocó el sustrato por 10 minutos en baño ultrasónico dentro de un recipiente con jabón neutro al 50%, 10 minutos en baño ultrasónico dentro de un recipiente con acetona, 10 minutos en baño ultrasónico dentro de un recipiente con alcohol etílico y posteriormente se secaron las piezas. El sustrato fue preparado para depositar una capa de Sb_2S_3 por evaporación térmica, primero se colocó un marco con cinta adhesiva para alta temperatura a cada sustrato para conservar la capa conductora.

Para la evaporación térmica se usó 400 miligramos de sulfuro de antimonio, una presión de vacío de 5×10^{-5} Torr, la razón de depósito media fue de 1.5 Å/s, el espesor final de la película evaporada fue de aproximadamente 100 nm. Se retira la cinta térmica y se prepararon los sustratos para depositarse por CSS usando temperatura de sustrato diferente (véase Tabla 1). Posteriormente al depósito por CSS, se cortaron las muestras en 4 partes iguales para ser utilizadas en diferentes técnicas de caracterización. Para este trabajo no se realizó tratamiento térmico a las películas depositadas por CSS debido al interés de conocer las propiedades de las películas bajo estas condiciones.

3.2. Depósito de las películas por CSS

El equipo de sublimación que se utilizó para los depósitos consta de diversos elementos que en conjunto permiten realizar las deposiciones a las temperaturas deseadas. El sistema cuenta con una bomba de vacío, que permite generar un vacío de hasta 5×10^{-2} Torr, el sistema de calefacción está compuesto de focos de halógeno con filamento de tungsteno de 500 W y un controlador Series 16A de la marca Love Controls que utiliza un control PID para ajustar a la temperatura deseada. El proceso de sublimación se lleva a cabo dentro de una caja de grafito de 4 cm x 5 cm, la base de esta

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

caja tiene un hueco con 5 mm de profundidad donde se coloca el polvo de Sb_2S_3, la tapa de esta caja de grafito tiene contacto completo sobre el sustrato, para garantizar la mejor transferencia de calor en toda su superficie, en la Figura 6a se observa visualmente como se dispuso cada elemento de la caja de grafito, en la Figura 6b se observa la posición final de la caja de grafico con el sustrato y el material dentro.

Figura 6. Caja de grafito con polvo de Sb2S3. (a) Disposición de la caja de grafito, (b) caja de grafito dentro del sistema de CSS.

El Sb_2S_3 usado fue de la marca Aldrich (CAS:1345-04-6) con un grado de pureza de 99.995%, la cantidad usada se especifica en la Tabla 1. El polvo fue esparcido por toda la base de la caja de grafito, el sustrato fue colocado con la parte evaporada hacia abajo.

Se realizaron varias series de depósitos previo a la serie de películas usadas para este trabajo, con variaciones en sus condiciones de depósito, con base a una superficie homogénea y mediciones de fotorrespuesta se identificó la mejor de temperatura de fuente en 400 °C, ligado a esta temperatura, se encontró el tiempo de depósito, la cantidad de material, la presión de vacío, el espesor de película. Las mediciones de fotorrespuesta mostraron una buena fotoconductividad en las películas, permitiendo establecer una base de conocimiento para las series de películas que se depositarían posteriormente.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Se estableció la temperatura de fuente en 400 °C, para los depósitos de temperatura de sustrato de 260 °C, 300 °C y 350 °C, además se agregó una cuarta película que fue depositada a 450 °C para la fuente y 400 °C para el sustrato, la presión en la cámara para cada deposito fue de 0.5 mbar, el tiempo de deposición fue de 10 min, en la Tabla 1 se detallan las condiciones de depósito. El espesor objetivo para cada película fue en el rango de 1 micrómetro, teniendo en cuenta que la tasa de depósito no cambiaría significativamente solo cambiando la temperatura de sustrato.

Tabla 1.

Condiciones de depósito de las muestras.

Temperatura de sustrato (°C)	*Temperatura de fuente (°C)*	*Presión de vacío (mbar)*	*Tiempo de depósito (min)*	*Cantidad de Sb_2S_3 (mg)*
260	400	0.6	8	5
300	400	0.54	10	5
350	400	0.56	13	5
400	450	0.62	10	10

Para el proceso de depósito se realizó una rampa de calentamiento, con el objetivo de controlar el cambio de temperatura, la temperatura de fuente se calentó con saltos de 100 °C cada 2 minutos hasta llegar a la temperatura de depósito deseada, en la Figura 7 se observa un ejemplo del proceso de calentamiento para un depósito con condiciones de 400 °C de fuente y 300 °C de sustrato, por 10 min, se omite la curva de enfriamiento.

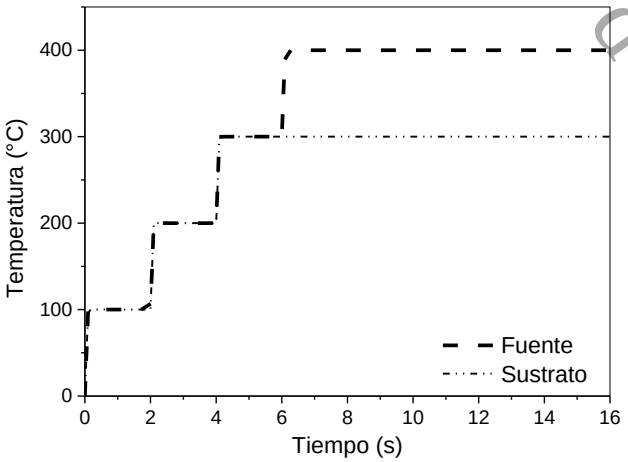

Figura 7. Diagrama Temperatura vs Tiempo.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

3.3. Técnicas de caracterización

Para el estudio de las muestras se utilizaron algunos métodos instrumentales que involucraban mediciones de la emisión de radiación como la luminiscencia, la difracción de radiación con rayos X, la absorción de la radiación por espectrometría, resistencia eléctrica y la microscopia electrónica de barrido. Estas técnicas de caracterización permiten obtener una medida cualitativa y cuantitativa de las propiedades del material.

3.3.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X permite obtener las características cristalográficas de un material. El principal punto de interés de este estudio es el patrón de difracción característico de un material. El difractor de rayos X es un equipo que se encarga de emitir un haz de radiación con suficiente energía para crear las emisiones K_α y K_β (Mangonon, 2001), estos rayos de energía inciden sobre el material a estudiar, las longitudes de onda deben ser más pequeñas que la distancia interplanar para provocar el efecto de difracción, a su vez la posición de los rayos con respecto a la muestra debe ser conocida en todo momento, en la Figura 8 se muestra un esquema básico del funcionamiento. Los niveles de energía y radiación, así como la complejidad del equipo hacen que sea necesario la operación de este equipo por un técnico especialista.

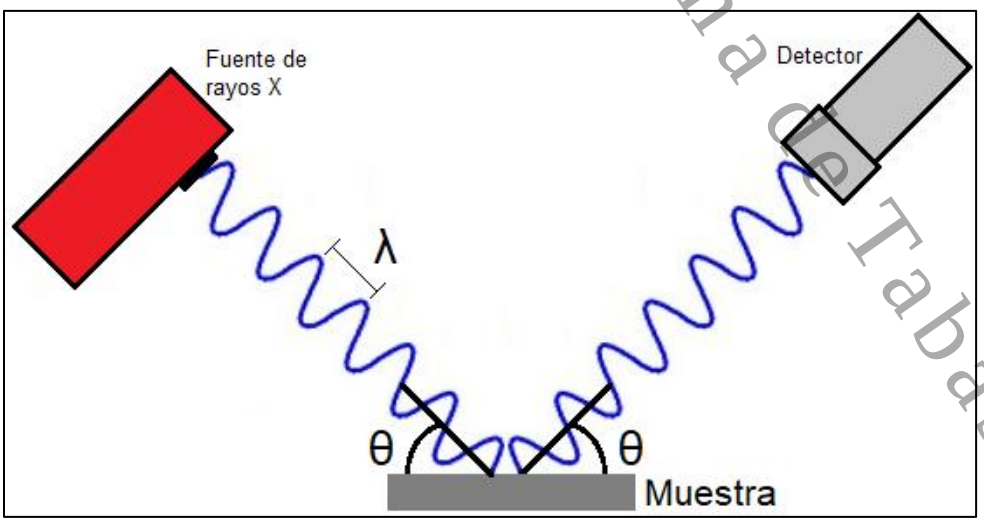

Figura 8. Esquema de funcionamiento de la difracción de rayos X.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Dentro de un equipo de difracción de rayos X se expone un material con suficiente energía para excitar sus electrones de la capa M, cuando esto sucede un electrón de la capa superior se encarga de ocupar el espacio libre liberando energía en esta transición, esta energía en forma de radiación la nombramos como K_α, aunque existen otras posibles emisiones como la radiación K_β resultantes de transiciones de electrones de niveles superiores, estas emisiones pueden ser filtradas por los equipos de medición (Mangonon, 2001). La longitud de onda que se utiliza para las mediciones se puede establecer usando la ecuación que relaciona el nivel de energía de la radiación electromagnética con una determinada longitud de onda de esta:

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} \tag{1}$$

Donde h es la constante de Planck que es igual a 6.626×10^{-34} J·s, c es la velocidad de la luz en el vacío, $c \approx 3 \times 10^8$ m/s y λ es la longitud de onda de la radiación emitida. Expresando h en electronvoltio y c en nanómetros podemos simplificarlo como una constante (Skoog et al., 2008):

$$hc = (4.1356 \times 10^{-15}\ \text{eV} \cdot \text{s})\left(2.9979 \times 10^{17}\frac{\text{nm}}{\text{s}}\right) = 1240\ \text{eV} \cdot \text{nm} \tag{2}$$

Entonces podemos encontrar la longitud de onda de la radiación involucrada si conocemos el material emisor ($k_\alpha = 8.048$ keV) y la energía utilizada:

$$\lambda = \frac{1240\ eV \cdot nm}{8048\ eV} = 0.154\ nm = 1.54\ \text{Å} \tag{3}$$

Cuando la longitud de onda de la radiación incidente es menor que la distancia entre los planos de un material se produce una interferencia constructiva que cumple con la ley de Bragg (Newell, 2010).

$$n\lambda = 2dsen\theta \tag{4}$$

Donde d representa la distancia interplanar, θ es el ángulo de incidencia de la radiación, lambda la longitud de onda del haz incidente, y n el orden de difracción.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Se determinó la orientación preferencial (TC) utilizando la Ecuación (5) que relaciona las intensidades medidas con las intensidades de polvo del material, se usaron los datos del PDF#42-1393 para esto último (Tovar Herazo, 2022).

$$TC_{(hkl)} = \frac{N\left(\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}\right)}{\sum \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}} \quad (5)$$

Donde I representa la intensidad del plano (hkl), I_0 la intensidad del plano (hkl) del PDF#42-1393 y N el número de picos contemplados en el cálculo. Para un plano especifico de (hkl) un TC = 1 indica una aleatoriedad en la orientación de los cristalitos, un TC > 1 denota un crecimiento de cristalitos preferencial en el plano (hkl) y un TC < 1 sugiere menor probabilidad de crecimiento en ese plano cristalográfico (Tovar Herazo, 2022).

Se utilizo el método de Williamson-Hall para determinar el tamaño de los cristalitos presentes en el material, considerando las deformaciones del material (Khorsand Zak et al., 2011):

$$\beta_{hkl} cos\theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon sin\theta \quad (6)$$

Donde D es el tamaño del cristalito, k es el factor de forma, λ es la longitud de onda del haz incidente, β es el ancho integral del plano (hkl), ε es la deformación del material y θ es el ángulo correspondiente a ese pico.

Se realizó la medición de las películas con un blanco de cobalto, el cual tiene una longitud de onda característica de 1.7889 Å, los resultados fueron adaptados para ser analizados como si se hubieran medido con un blanco de cobre el cual tiene una longitud de onda característica de 1.5418 Å, esta longitud de onda se utilizó en los cálculos posteriores, la adquisición de datos se realizó con intervalos de 0.05 grados sobre la muestra.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

3.3.2. Espectrometría UV-VIS

Se realizó un estudio de reflectancia difusa sobre las muestras para determinar el nivel de absorción del material depositado, también se calculó la brecha de energía del material. La Espectroscopia UV-Vis es una técnica que detecta la cantidad de luz que se transmite, absorbe o refleja en un material, esta técnica se basa en la interacción de la radiación electromagnética en el rango de UV y visible con las moléculas de una muestra. La fuente de luz emite radiación en todo el espectro visible y ultravioleta, esta luz es separada en diferentes longitudes de onda con ayuda de un monocromador para que después un haz de luz con determinada longitud de onda incida sobre el material, la medición de transmitancia, absorbancia o reflectancia del material depende del enfoque del experimento, después de interactuar con la muestra la radiación es medida con un detector (Skoog et al., 2008), como se ilustra en la Figura 9.

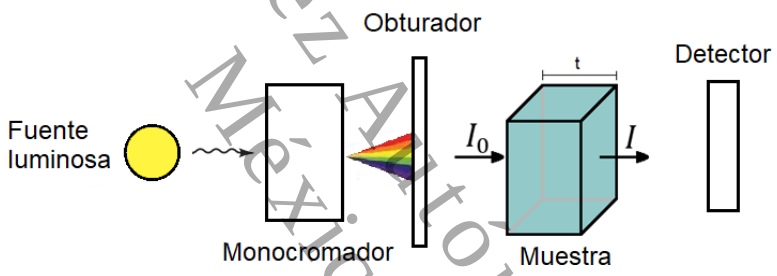

Figura 9. Funcionamiento básico de un espectrofotómetro.

Las películas depositadas por CSS muestran una superficie muy irregular, aunque existan superficies planas sobre la muestras, estas superficies están orientadas de diversa forma, dispersando la luz incidente en varias direcciones, la reflectancia en este caso no es especular, para este estudio se hicieron mediciones de reflectancia difusa y se estudiaron los resultados utilizando un modelo aproximado para encontrar la intensidad de radiación reflejada del material, la fórmula de Kubelka-Munk se usó para encontrar la intensidad de la reflectancia relativa del material $f(R_\infty)$ (Landi et al., 2022):

$$f(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{s} \tag{7}$$

La fórmula 7 muestra la relación entre el coeficiente de absorción molar (k) y el coeficiente de dispersión (s).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Las mediciones se realizaron usando un espectrómetro UV-VIS, primero se debe realizar una línea base usando el sustrato, esta línea base contiene la información del sustrato y capa conductora, posteriormente la muestra es colocada en la esfera integradora, la medición fue realizada usando un rango de longitud de onda de 250 nm a 1000 nanómetros, dado que la región de interés está dentro de este rango.

3.3.3. Microscopia de barrido electrónico y composición elemental (SEM y EDXS)

Se uso un equipo de microscopia electrónica de barrido (SEM en su siglas en inglés) para obtener imágenes con altos niveles de ampliación y resolución, los componentes más importantes de un equipo de SEM se ilustran en la Figura 10, un haz de electrones es acelerado a través de un cañón de electrones, por medio de lentes condensadoras el haz es dirigido hacia la muestra, el barrido de este haz es apoyado con un sistema de bobinas de barrido encargadas de posicionar el barrido de electrones sobre la muestra, todo el proceso se realiza con presiones de vacío de ordenes de 10^{-6} Torr, el vacío es importante para reducir la interacción de los electrones con partículas ajenas a la muestra. Los detectores recolectan la información que se emite desde la muestra, el detector de electrones ayuda a generar imágenes topográficas del material a analizar, mientras que los detectores de rayos X proporcionan información sobre la composición del material (Skoog et al., 2008).

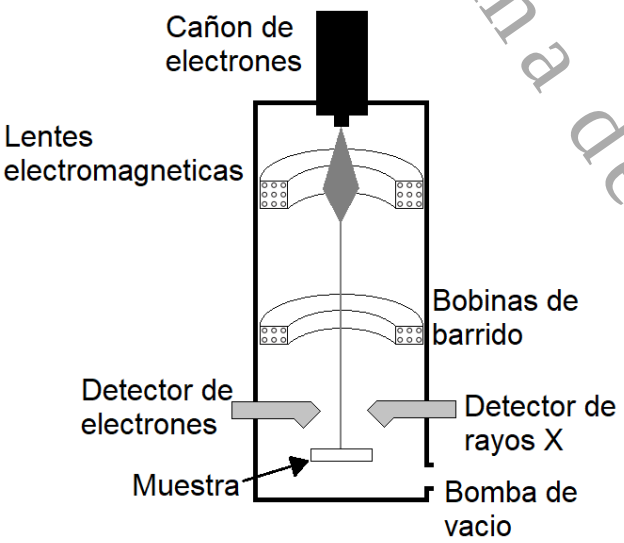

Figura 10. Diagrama de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

La cámara donde se coloca la muestra se debe aislar del ambiente al momento de colocar o retirar la muestra para conservar el vacío, esto permite un cambio rápido entre muestras, el tamaño aproximado de una muestra debe ser de 2 mm^2 (esto depende de la marca y modelo de equipo), para una medición superficial la muestra es colocada con el material hacia arriba, mientras que para una medición transversal la muestra se coloca con la sección transversal de la película orientada hacia la zona de medición.

3.3.4. Fotoluminiscencia

La medición se realizó con un equipo compuesto de varios elementos. La Figura 11 muestra un esquema sencillo de los elementos que conforman el equipo para medir fotoluminiscencia, estos son, una fuente de radiación para estimular la muestra, se usó un láser verde con una longitud de onda de 515 nanómetros, como se observa en la Figura 12, el arreglo de lentes para optimizar y dirigir el haz incidente sobre la muestra, se usó un espectrómetro iHR550 el cual permite capturar la fotoluminiscencia del material y un equipo de cómputo para procesar la información.

Para realizar la medición se colocó la muestra sobre el portamuestras, el láser es dirigido a un área de interés en la muestra, y de ser necesario se enfoca el lente sobre la muestra para obtener mayor intensidad en los muestreos en tiempo real, el almacenamiento de datos se realizó en un rango extendido de 600 nm a 1000 nm.

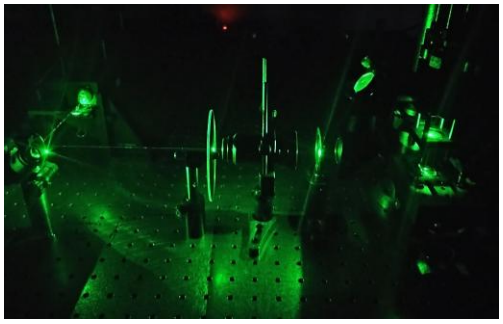

Figura 11. Sistema láser para medición de fotoluminiscencia.

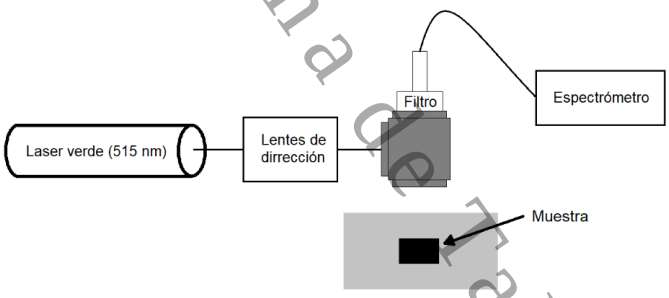

Figura 12. Esquema de sistema para medir fotoluminiscencia.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

3.3.5. Fotosensibilidad

Un método rápido y sencillo con el cual podemos obtener información básica sobre el comportamiento eléctrico del material es el estudio de la fotorrespuesta, la aplicación de una tensión sobre el material y su respuesta al paso de la corriente a lo largo del tiempo, variando su exposición a la radiación electromagnética. Para ampliar el área donde se creará el campo eléctrico sobre la película se debe pintar un área arbitraria con pintura de grafito o un material conductor en la superficie de la película.

El sistema de medición consta principalmente de una fuente programable que genere y mida corriente, así como una tensión, una cámara oscura que cuente con iluminación controlada, así como un dispositivo que ejerza el control sobre la fuente y la lámpara. Para el control del proceso de medición se utiliza un programa capaz de registrar el tiempo de medición, el periodo de muestreo, la tensión a utilizar, el momento de encendido y apagado de la lampara y que de igual manera sea capaz de guardar en un formato ASCII los datos obtenidos de la medición. La cámara oscura cuenta con una lámpara halógena que ilumina la película a través del sustrato el cual es transparente y las puntas de medición deben ser colocadas sobre la película conductora y el contacto. La muestra se coloca en la cámara oscura, el portamuestras cuenta con ventana para permitir el paso de la luz de la lámpara. Las puntas de medición se colocan de tal forma que el cátodo haga contacto sobre el vidrio conductor y el ánodo sobre el contacto de grafito.

La característica de interés que se obtiene de realizar un estudio de fotorrespuesta es la fotosensibilidad de la película, para poder compararla con otras películas es necesario extraer la información cualitativa, para esto usamos la conductividad de la película. Cuando comienza la medición la película es sometida a una tensión, esto genera una corriente eléctrica, estos dos parámetros nos permiten encontrar su resistencia con cada muestreo expresada en la Ecuación (8):

$$R = \frac{V}{I} \tag{8}$$

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

Para encontrar la resistividad de la película debemos conocer, además de su resistencia, sus parámetros geométricos, estos son el largo del material y el área transversal a la sección del material donde circula la corriente, el primer elemento es el espesor de la película, el segundo es el valor del área efectiva de conducción, la cual es el área de la película que esta inmediatamente debajo del contacto, entonces tenemos que la resistividad de nuestro material es como la Ecuación (9):

$$\rho = \frac{RA}{t} \tag{9}$$

Donde R es la resistencia del material, A es el área del contacto o sección transversal al flujo de corriente y t es el espesor de la película o largo del material donde la corriente fluye. En la Figura 13 se esquematiza el proceso de medición de fotorrespuesta.

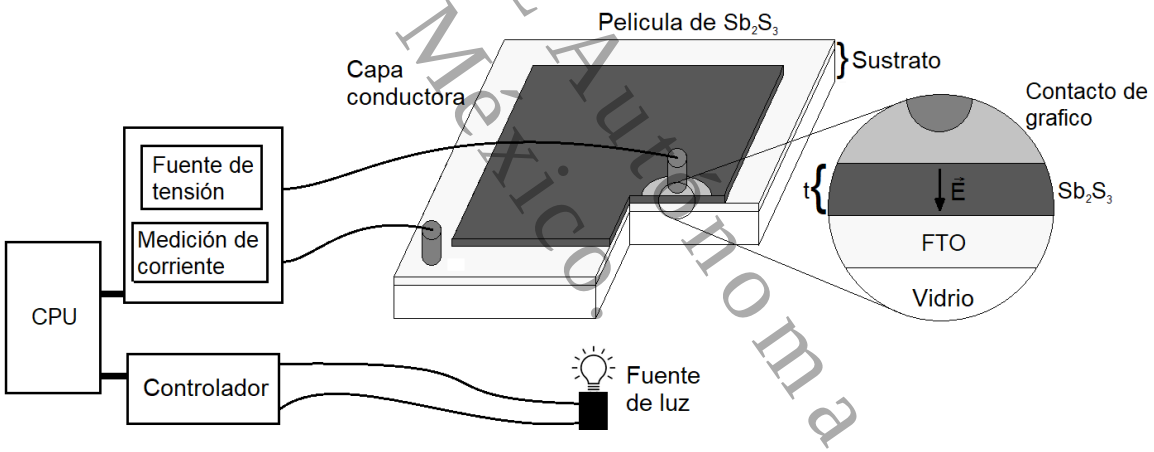

Figura 13. Diagrama de medición de fotorrespuesta.

La conductividad de un material es el inverso de la resistividad entonces tenemos la Ecuación (10):

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \tag{10}$$

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

La conductividad tiene la información de la película necesaria para realizar una comparación con otras muestras, que por cambio en su espesor, área de contacto o condiciones de depósito no se podrían comparar correctamente solo usando la corriente, para esto usamos un valor que expresa el cambio de conductividad que hay en luz con respecto a la oscuridad dividido por la conductividad en la obscuridad, esto se expresa como la fotosensibilidad de la película (Ballesteros et al., 2001):

$$Fotosensiblidad = \frac{\sigma_{luz} - \sigma_{obscuridad}}{\sigma_{obscuridad}} \quad (11)$$

El área de los contactos de grafitos usados en las películas se midió usando el software ImageJ, para esto fue necesario tener una referencia de longitud, como se muestra en la Figura 14, se muestra la disposición de los contactos de grafito así como la zona donde solo existe la capa conductora.

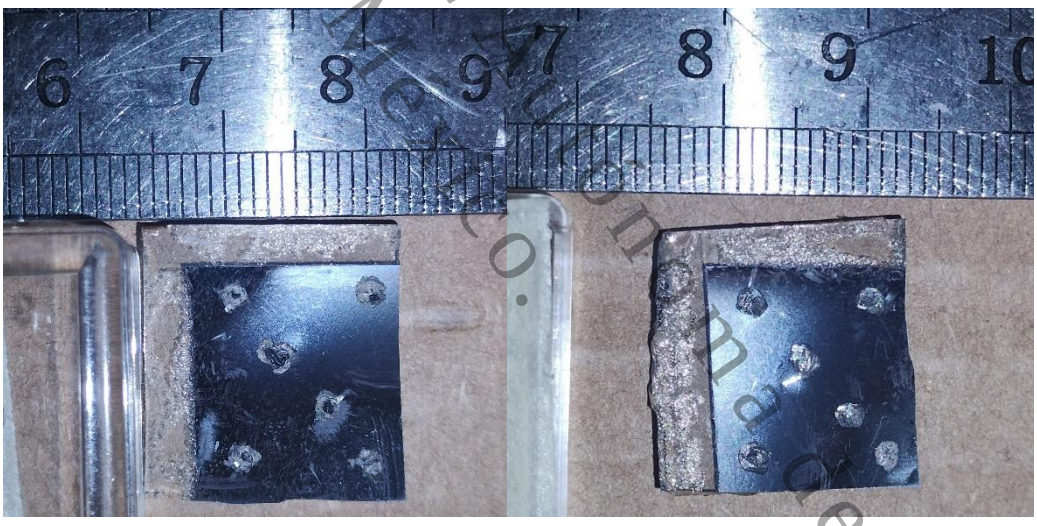

Figura 14. Películas de Sb_2S_3 con contactos de grafito.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

Capítulo 4. Resultados

4.1. Análisis estructural

Los resultados obtenidos de la difracción de rayos X en formato ASCII se analizaron con ayuda de un software de análisis de datos. Los patrones de difracción de las muestras revelan planos principales característicos del Sb_2S_3, en la Figura 15 se comparan las películas depositadas a temperatura de sustrato de 260 °C, 300 °C, 350 °C y 400 °C, los picos más intensos se manifiestan en los planos (211) y (221), también se observan los planos (101), (111), (301), (311), (501), (002) y (132) todos estos planos principales son característicos del Sb_2S_3 en su fase de estibinita se identificaron con el PDF#42-1393 el cual ya se había identificado en estudios previos. De igual forma la parte inferior de la Figura 15 muestra el patrón de difracción del oxido de antimonio (III), para el cual no se encontró ningún patrón en las películas depositadas por CSS, lo cual muestra que la película crecida con este material es pura, sin la presencia de otras fases.

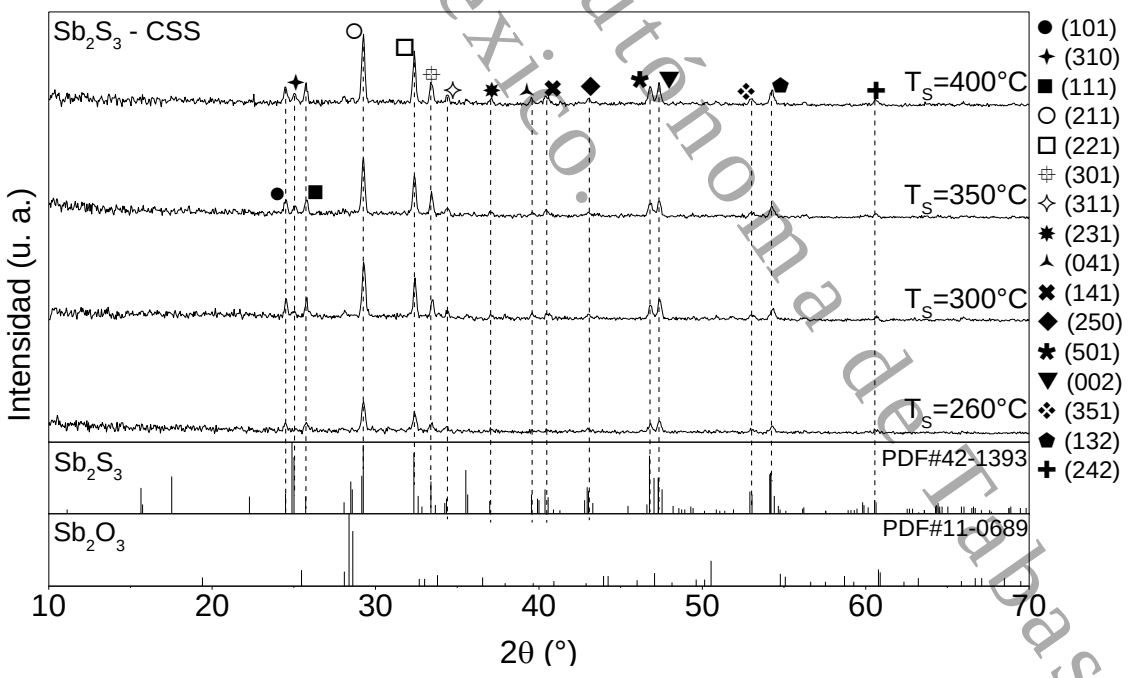

Figura 15. Patrones de difracción de películas de Sb_2S_3 depositadas a diferente temperatura de sustrato.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Las intensidades de los picos en los patrones de difracción fueron usadas para el cálculo del coeficiente de textura, la Figura 16 muestra en el eje x los planos principales obtenidos de las películas sublimadas con diferente temperatura de sustrato, para el eje Y se muestran los valores del coeficiente de textura obtenidos a partir de la Ecuación (5), se observa que, para todas las temperaturas, el plano (111) tiene el mayor coeficiente de textura con un valor promedio de 1.7, se puede establecer que la orientación preferencial del material en general se presenta en los planos (hk1).

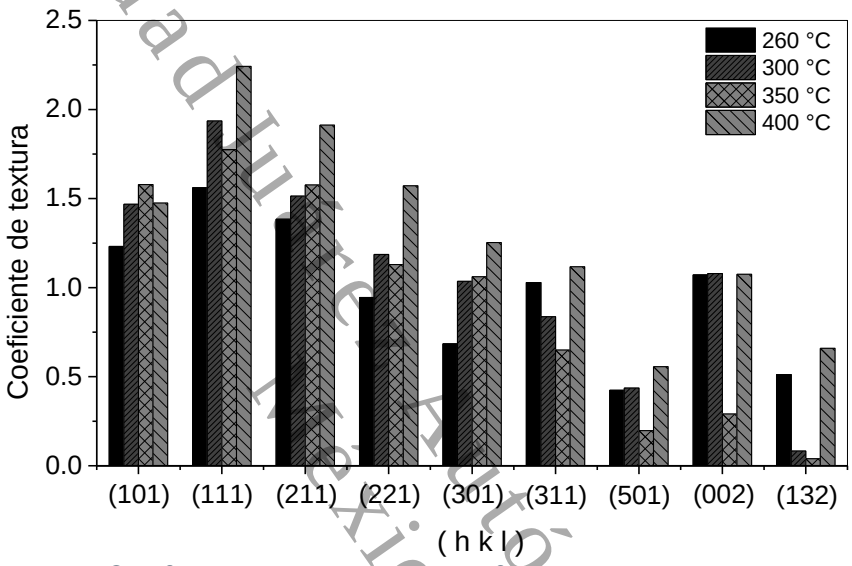

Figura 16. Coeficiente de textura de diferentes planos cristalográficos.

Los parámetros de red calculados a partir de los patrones de difracción de las películas se muestran en la Tabla 2, al igual que con el volumen de celda, no se hay gran cambio en las dimensiones de la celda unitaria.

Tabla 2.

Parámetro de red y volumen de celda unitaria.

T (°C)	Parámetros de red (Å)			Volumen de celda unitaria ($Å^3$)
	a	b	c	
Polvo de Sb_2S_3	11.239	11.313	3.841	488.3836
260	11.371	11.166	3.838	487.2262
300	11.203	11.345	3.836	487.5928
350	11.268	11.251	3.838	486.5920
400	11.260	11.344	3.840	490.4706

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

El tamaño de cristalitos calculado a partir del método de Williamson-Hall se resume en la Tabla 3, donde se observa una tendencia en el aumento de tamaño de cristalitos, donde el tamaño aumenta con relación al aumento de la temperatura de sustrato, también a partir de este modelo se obtuvo la deformación en el material, expresado como una relación de la dimensión que tiene con respecto a la que debería tener. En la Figura 17 se muestra la tendencia de tamaño de cristalitos y tensión en la red cristalina con respecto a la temperatura.

Tabla 3.

Tamaño de cristalitos y tensión en la red cristalina del material.

Temperatura de sustrato (°C)	T. Cristalitos (Å)	ϵ ($\times \mathbf{10^{-3}}$)
260	758.2622	0.1789
300	816.2470	0.0861
350	956.9793	0.3583
400	1005.5217	0.4580

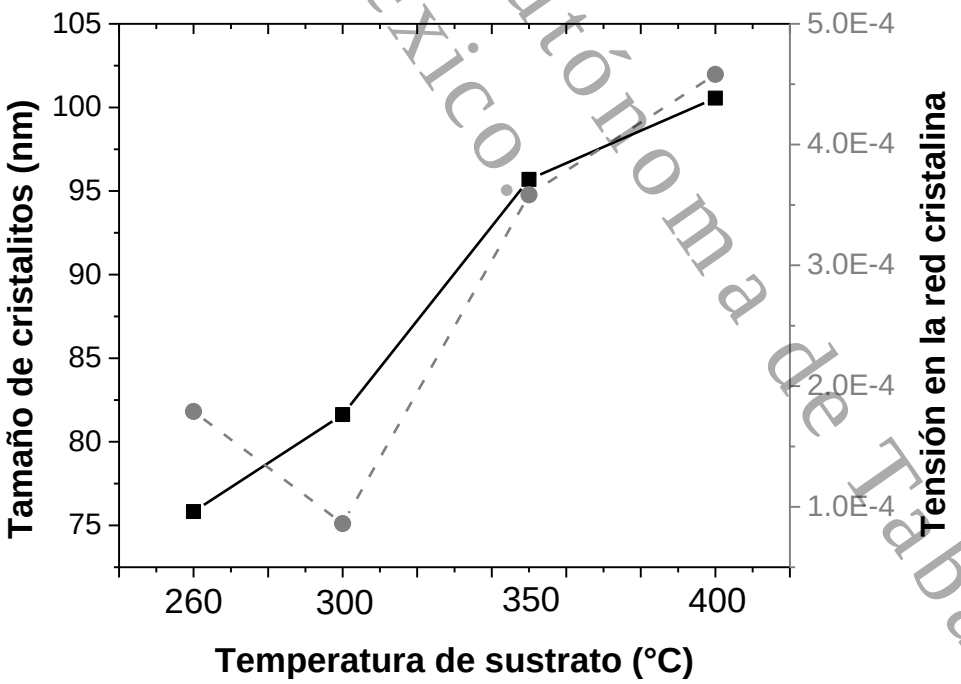

Figura 17. Tamaño de cristalitos (línea continua) y tensión (línea discontinua) en la red cristalina de películas depositadas con diferente temperatura de sustrato.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

4.2. Análisis Morfológico y composición elemental

SEM y EDXS

La tensión necesaria para acelerar los electrones y obtener determinada resolución se mide en kV, para la medición de las muestras se usaron de 1 kV a 5 kV con amplificaciones de x20,000 y x50,000 respectivamente, la información relevante para la cuantificación del tamaño de los granos (El tamaño del grano y el tamaño de los cristales son dos parámetros muy diferentes, el tamaño de los cristales se obtiene mediante XRD) en realidad viene dada por la escala. La estimación del tamaño de grano, que en este caso se identifican como cintas, se realizó midiendo la longitud de cada cinta, así como el ancho de estos, estas mediciones fueron realizadas usando el software de ImageJ.

Las imágenes capturadas a partir de SEM se muestran en la Figura 18, en la fila superior se observa las imágenes superficiales de la muestra mientras que la fila de abajo muestra la sección transversal. Las columnas corresponden a películas depositadas a (a) y (e) 260 °C, (b) y (f) 300 °C, (c) y (g) 350 °C y (d) y (h) 400 °C.

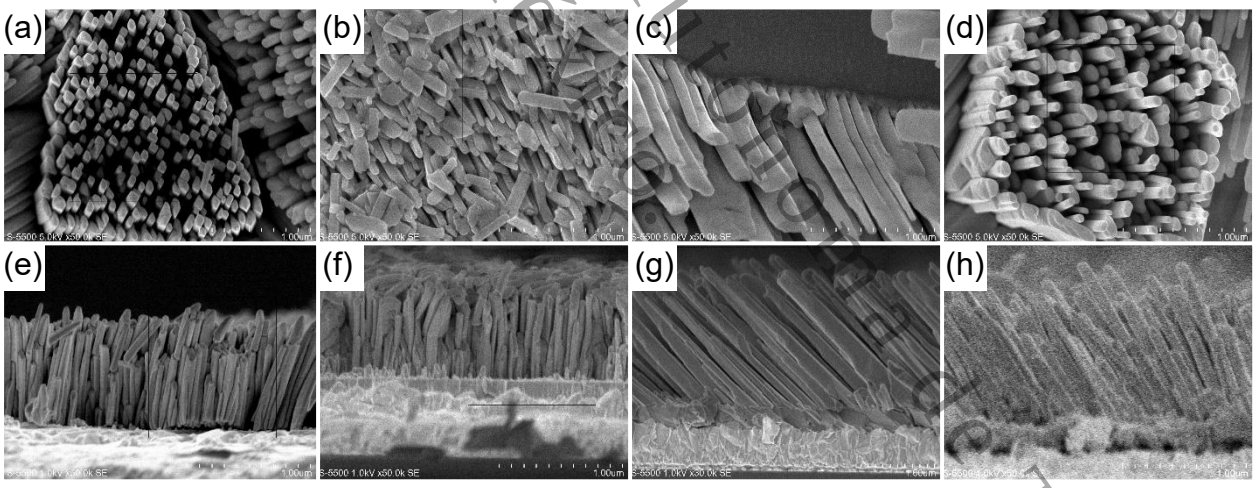

Figura 18. Imágenes de SEM de las películas depositadas en diferentes temperaturas de sustrato. Las imágenes corresponden a películas depositadas a: (a) y (e) 260 °C, (b) y (f) 300 °C, (c) y (g) 350 °C y (d) y (h) 400 °C.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

El conteo de ancho de las cintas se muestra en la Figura 19, los datos se muestran con histogramas y una curva de distribución gaussiana, la película depositada con temperatura de sustrato de 260 °C muestra un ancho de cinta medio de 75-80 nm, la película de 300 °C cuenta con una media de 175-200 nm, para el caso de 350 °C el ancho medio de cinta es el máximo con 200-225 nm, y la película de 400 °C se tiene un ancho medio de 90-100 nm.

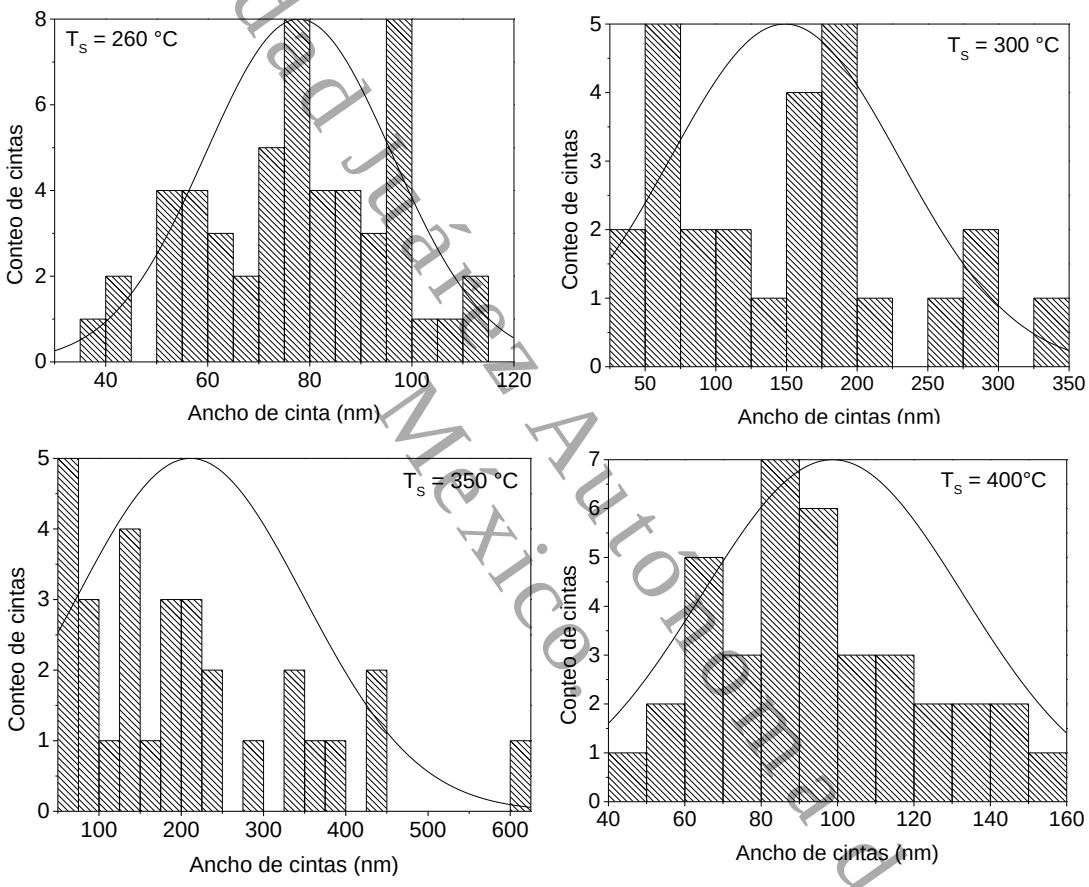

Figura 19. Conteo de ancho de cintas de las películas crecidas en diferentes temperaturas.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

El conteo de largo de cintas se muestra en la Figura 20, los valores medios de las cintas en películas crecidas con 260 °C, 300 °C, 350 °C, y 400 °C son 525-550 nm, 555-600 nm, 1300-1400 nm, y 1100-1200 nm respectivamente. Se observa una tendencia en el aumento de largo de cinta, aunque el cambio no fue tan grande, la película de 400 °C muestra un largo de cinta medio de 1150 nm, disminuyendo un poco para esta temperatura.

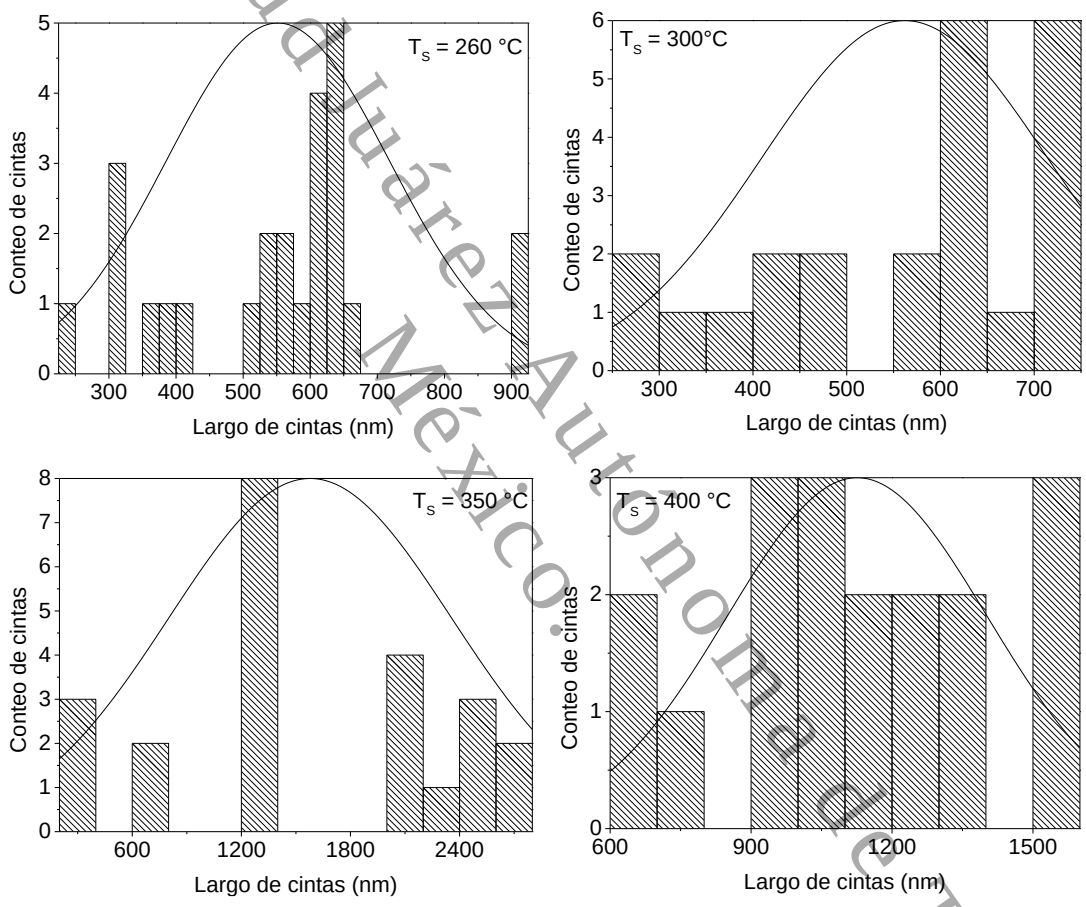

Figura 20. Conteo de largo de cintas de las películas crecidas en diferentes temperaturas.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

El estudio de la composición de las películas se muestra en las Figuras 21 y 22, con temperatura de sustrato de (a) 260 °C, (b) 300 °C, (c) 350 °C, y (d) 400 °C, se observa que todas las temperaturas mantienen la relación estequiométrica del Sb_2S_3, la Figura 22 resume los datos obtenidos a partir de la medición de EDXS.

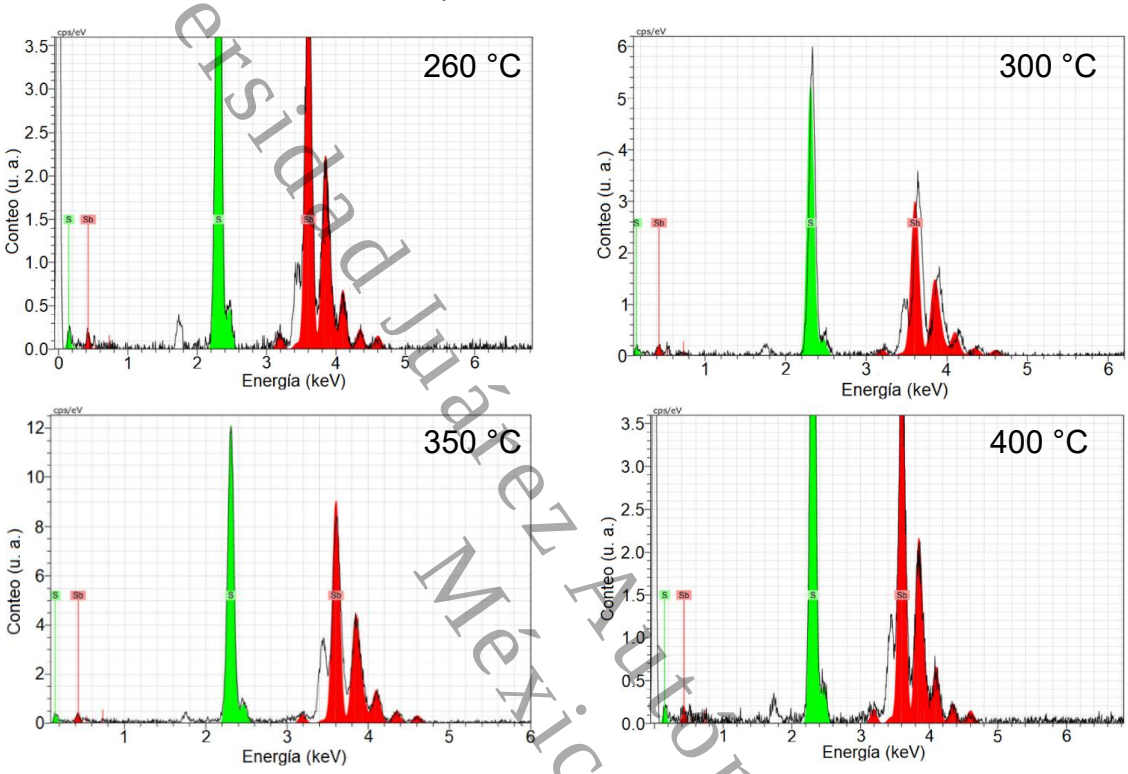

Figura 21. Espectro de EDXS muestra cualitativamente los elementos azufre y antimonio en las películas sublimadas con diferentes temperaturas de sustrato.

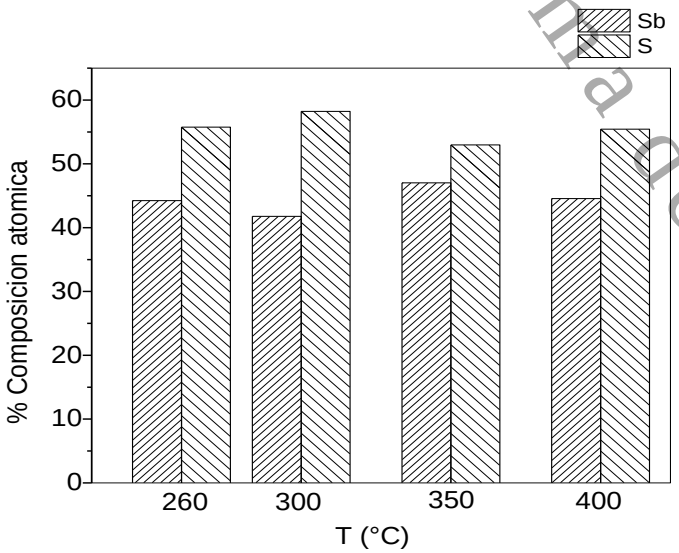

Figura 22. Composición atómica de Sb y S en las películas de Sb_2S_3 crecidas en diferentes temperaturas.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

4.3 Análisis óptico

Para las mediciones de la reflectancia difusa del material se utilizó un equipo Shimadzu UV-3600, en un rango de longitud de onda de 250 nm a 1000 nm. La medición de la intensidad de reflectancia del material se observa en la Figura 23a, la caída en la reflectancia del material para 750 nm revela la región donde el material empieza a absorber la radicación por su brecha de energía. La Figura 23b muestra la relación del coeficiente de absorción molar (K) considerando la dispersión del material (S), expresado en la Ecuación (7). Con la variación de la temperatura de sustrato no existe un cambio notable en la brecha de energía del material, con valores que van de 1.64 eV a 1.66 eV, como se observa en la Figura 24.

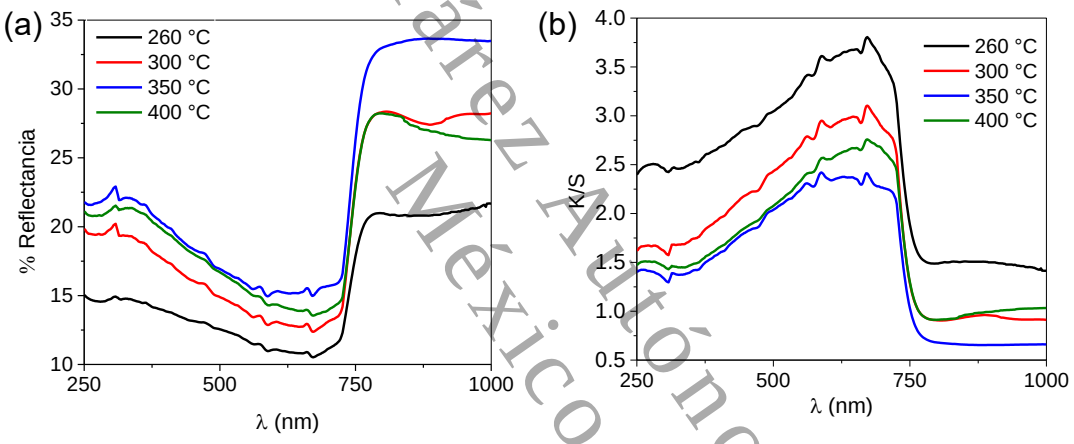

Figura 23. (a) Reflectancia difusa y (b) función Kubelka-Munk de las películas depositadas con diferentes temperaturas de sustrato.

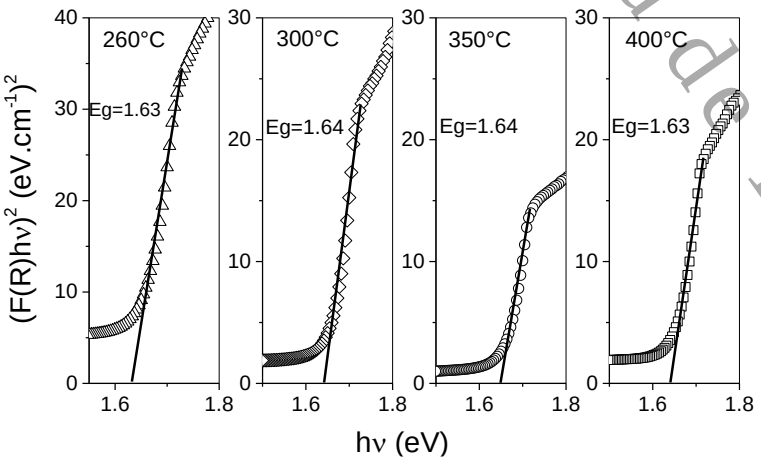

Figura 24. Estimación de la brecha de energía de películas de Sb_2S_3. depositadas a diferentes temperaturas de sustrato.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

4.5 Fotoluminiscencia

La película depositada a 400 °C muestra la magnitud mayor en su pico de intensidad, cómo se puede ver en la Figura 25. En la Figura 26 se observa una tendencia en el aumento de la intensidad conforme se incrementa la temperatura de sustrato. Para descartar el efecto de posible interferencia de emisión del sustrato, también se incluye grafica de emisión de sustrato (FTO). Es evidente, que la luminiscencia del sustrato es en una región distinta y además, no hay ninguna evidencia de interferencia en el espectro de la muestra. Esto es de esperarse ya que la película tiene aproximadamente 1 micrómetro de espesor y es casi imposible que cualquier luminiscencia del sustrato llegue a la superficie de la película para ser registrada por el detector de luminiscencia.

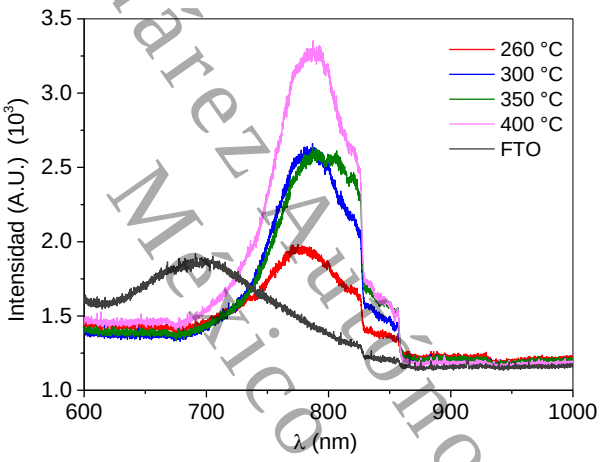

Figura 25. Fotoluminiscencia de películas con diferente temperatura de sustrato. de películas con diferente temperatura de sustrato.

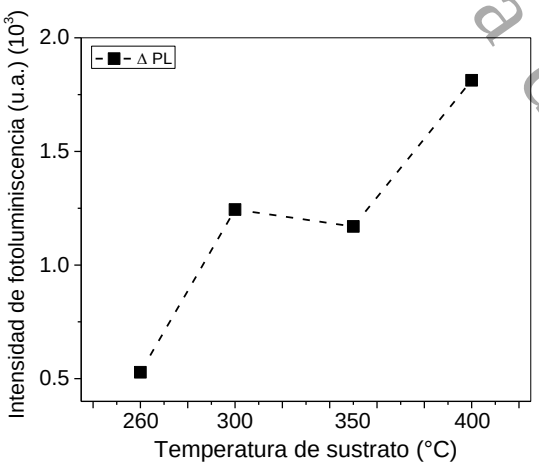

Figura 26. Intensidad de fotoluminiscencia de películas depositadas a diferentes temperaturas de sustrato.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

4.4 Análisis Eléctrico

La conductividad eléctrica de las películas sublimadas se muestra en la Figura 27, las mediciones realizadas con los primeros 10 segundos en obscuridad, muestran una conductividad en un rango de $10^{-7}\ (\Omega \cdot cm)^{-1}$ para todas las películas, mientras que para los siguientes 20 segundos transcurridos en luz, la conductividad de las películas cambia hasta $3 \cdot 10^{-5}, 9.2 \cdot 10^{-6}$, $6 \cdot 10^{-6}\ y\ 2 \cdot 10^{-6}\ (\Omega \cdot \mathrm{cm})^{-1}$ para las películas crecidas con temperatura de sustrato de 260 °C, 300 °C, 350 °C y 400 °C respectivamente.

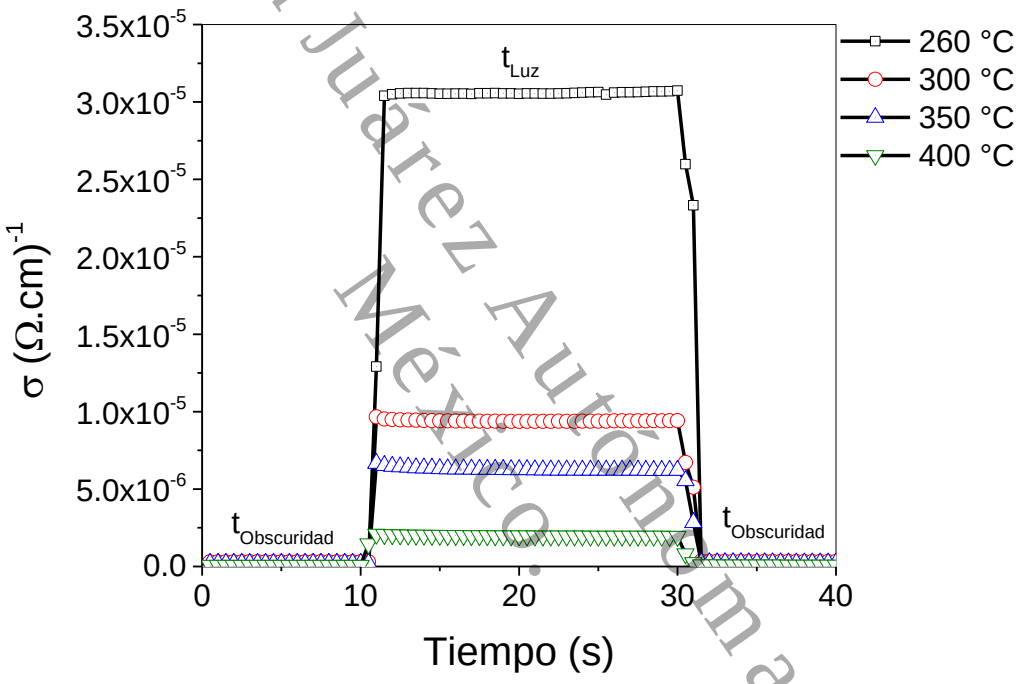

Figura 27. Conductividad eléctrica de películas depositadas a diferentes temperaturas de sustrato.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

La fotosensibilidad calculada en base a la conductividad de las películas se presenta en la Figura 28, la película depositada a 260 °C de temperatura de sustrato registro una media de fotosensibilidad de aproximadamente 200, seguida por las películas de 300 °C y 350 °C, se observa una ligera tendencia de aumento a favor de la menor temperatura de sustrato.

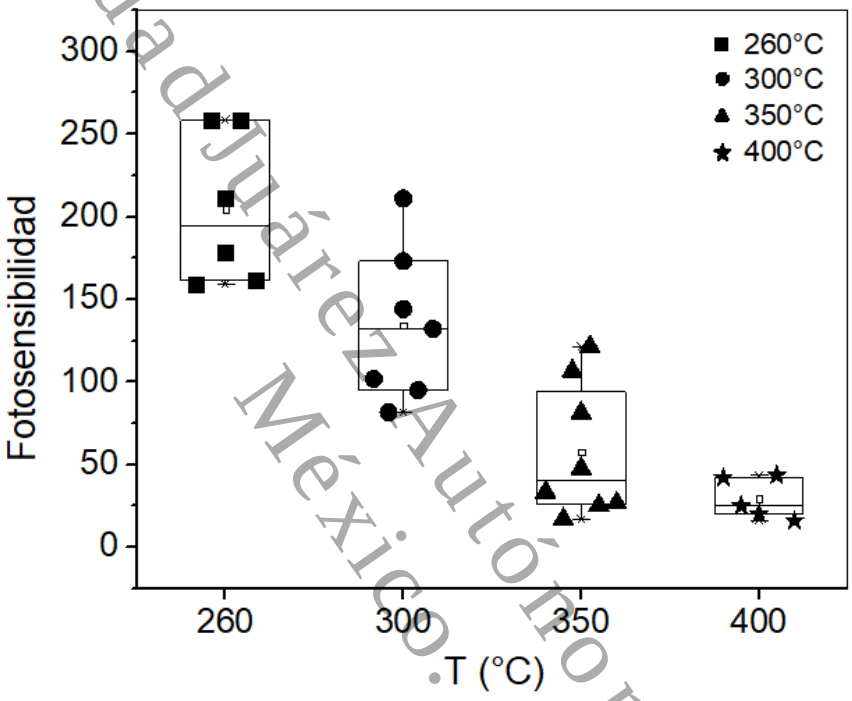

Figura 28. Distribución normal de la fotosensibilidad de películas depositada a diferentes temperaturas.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

4.5. Discusión

El análisis estructural de las muestras revela que las películas depositadas por sublimación en espacio cercano tienen un crecimiento con una orientación preferencial en su red cristalina, siendo los planos (101), (111), (211) y (221) los que mantienen un coeficiente de textura mayor a 1 en promedio, como se explicaba en el apartado 3.3.1. Se observa que el crecimiento de la película es preferencial en la dirección [hk1], la influencia que tiene el crecimiento de las cintas con esta dirección se ve reflejada en las mediciones por SEM realizadas a las muestras, se observan cintas creciendo verticalmente y con cierta inclinación con respecto al sustrato. Esto significa que el crecimiento de los planos en la dirección [hk1] están en un ángulo menor de 90 grados con respecto del eje cristalográfico “c” (uno de los parámetros red), indicando un crecimiento orientado de cierta manera en una dirección geométrica.

El crecimiento de los granos en el material tiene varias direcciones, estas direcciones vienen definidas por los primeros cristalitos adheridos al sustrato, como se especificó en la sección 4.1, la dirección en la que el material tiene una preferencia de crecimiento es con las cintas casi-verticales, que en última instancia definen el crecimiento del grano. El punto notable es el crecimiento de material en forma de cinta desde el sustrato. Como se puede ver en las imágenes de sección transversal, en todos los casos las cintas están orientadas en un ángulo menor de 45 grados con respecto a un eje vertical al sustrato. Esta observación muestra un gran contraste con películas crecidas por métodos químicos (Pawar et al., 2022; Pokhrel et al., 2024; Zhang et al., 2018), por evaporación térmica o pulverización en vacío (Medina-Montes et al., 2017). Cabe mencionar que existen reportes en literatura sobre el crecimiento tipo columnar de Sb_2S_3 por método químico, usando la técnica de semillas (Zhou et al., 2022). Es importante mencionar que, las imágenes en Figura 18 son representativas, sin embargo, es necesario repetir estas mediciones, en más muestras para confirmar el grado de inclinación y así entender las condiciones que deciden el crecimiento de estas películas. Un estudio más profundo que involucre imágenes de microscopia electrónica de barrido, difracción de rayos X y técnicas espectroscópicas puede dar más información sobre las propiedades del material involucrado en este trabajo.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

El análisis óptico del material hecho a partir de su medición de reflectancia difusa, revela que no existe un cambio notable en la banda prohibida de las películas depositada a diferente temperatura de sustrato, las variables que involucran tanto la absorción el material como su banda prohibida son su composición química y la estructura de su superficie, debido a que el método de CSS solo provoca un cambio físico en el material y las películas fueron depositadas con aproximadamente el mismo espesor, no se obtuvo un cambio notable en su comportamiento óptico, se espera que con tratamiento térmico o incorporación de otros componentes el material presente cambios en su comportamiento óptico.

Se observa un incremento en la fotoluminiscencia ligado al aumento en la temperatura de depósito de la película, lo que revela una menor recombinación tipo no radiativa y, por lo tanto, un material de mejor calidad de película. Sin embargo, esto no coincide con la fotosensibilidad de las películas. La disminución de la fotosensibilidad para películas depositadas a temperaturas altas es algo inesperado. Posibles razones de que la fotosensibilidad sea menor para la película depositada a mayor temperatura es una ligera cambio de estequiometria en superficie (perdida de azufre) o la formación de una capa muy fina (por debajo del límite de detección de XRD) de óxidos en la superficie de la película el cual perjudica el contacto eléctrico que se aplica posteriormente, afectando así el transporte de cargas. Debe recordarse que la fotoluminiscencia es un proceso de emisión mientras que la fotosensibilidad depende de la transferencia de carga en los electrodos. Es necesario un estudio más profundo para resolver este problema, pero esto es ajeno al alcance de este trabajo de tesis.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Capítulo 5. Conclusiones

En este trabajo, se implementó en el laboratorio una técnica de deposición de películas conocida como proceso de sublimación en espacio cercano y se identificaron parámetros de deposición, tales como la temperatura optima, la presión y el tiempo de depósito. Las películas depositadas mediante este proceso de temperatura relativamente alta dieron como resultado una orientación cristalográfica predominantemente (hk1). Las películas crecieron como cintas perpendiculares o inclinadas al sustrato, lo que es muy interesante desde el punto de vista del transporte de carga.

La tendencia en los resultados de las caracterizaciones realizadas sugiere que la película depositada en alta temperatura tiene las mejores características, morfológicas, estructurales, y espectroscópicas; sin embargo, la película crecida a baja temperatura muestra mejor fotosensibilidad. Aunque el progreso del proyecto y los resultados obtenidos superan las expectativas y los objetivos planificados, se necesitan más estudios para dilucidar los mecanismos o las condiciones experimentales que dan como resultado un crecimiento predominantemente vertical de las cintas. Otro punto es la fotosensibilidad inesperadamente baja de los dispositivos FTO/Sb_2S_3/C en los que la película Sb_2S_3 se depositó a temperaturas más altas. Se necesitan más experimentos para comprender el papel del contacto eléctrico y el transporte de carga en la interfaz que causan esta baja fotorrespuesta.

El desarrollo de este proyecto no sólo permitió la implementación del proceso y la generación de datos a través de diferentes técnicas de caracterización, sino que también brindó la oportunidad de adquirir nuevos conocimientos en técnicas avanzadas de caracterización de materiales y, en algunos casos, experiencia práctica en la gestión de dichas facilidades. En este contexto, el desarrollo de la tesis contribuyó al desarrollo de la capacidad para el trabajo experimental a nivel de investigación.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Referencias citadas

Abraham, D., & Ortiz, M. (2015). *Celdas solares orgánicas a base de poli(ariltiofenos) conjugados*. Instituto tecnológico de saltillo.

Ballesteros, J. H., Giratá, D., Lopera, W., Bolaños, G., & Osorio, J. (2001). *Fotorrespuesta de películas delgadas de YBa2Cu3O7-x dopadas con plata* (Vol. 33, Número 2).

Delgadillo, C., Mario, J., Patricia, I., Galván, M., Rivera, A., & Simental Vásquez, H. (2020). *Desarrollo de Celdas Solares Sensibilizadas con Tinte Utilizando Titanato de Bismuto Dopado con Niobio Depositado en el Electrodo*.

Escorcia-García, J., Becerra, D., Nair, M. T. S., & Nair, P. K. (2014). Heterojunction CdS/Sb2S3 solar cells using antimony sulfide thin films prepared by thermal evaporation. *Thin Solid Films*, *569*(C), 28–34. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.08.024

Jamarkattel, M. K., Mathew, X., Phillips, A. B., Bastola, E., Subedi, K. K., Alfadhili, F. K., Abudulimu, A., Friedl, J. D., Awni, R. A., Li, D. B., Razooqi, M. A., Koirala, P., Collins, R. W., Yan, Y., Ellingson, R. J., & Heben, M. J. (2022). Reduced Recombination and Improved Performance of CdSe/CdTe Solar Cells due to Cu Migration Induced by Light Soaking. *ACS Applied Materials and Interfaces*, *14*(17), 19644–19651. https://doi.org/10.1021/acsami.1c23937

Jamarkattel, M. K., Phillips, A. B., Subedi, I., Abudulimu, A., Bastola, E., Li, D. B., Mathew, X., Yan, Y., Ellingson, R. J., Podraza, N. J., & Heben, M. J. (2022). Indium Gallium Oxide Emitters for High-Efficiency CdTe-Based Solar Cells. *ACS Applied Energy Materials*, *5*(5), 5484–5489. https://doi.org/10.1021/acsaem.2c00153

Jin, X., Fang, Y., Salim, T., Feng, M., Hadke, S., Leow, S. W., Sum, T. C., & Wong, L. H. (2020). In Situ Growth of [hk1]-Oriented Sb2S3 for Solution-Processed Planar Heterojunction Solar Cell with 6.4% Efficiency. *Advanced Functional Materials*, *30*(35). https://doi.org/10.1002/adfm.202002887

Khorsand Zak, A., Abd. Majid, W. H., Abrishami, M. E., & Yousefi, R. (2011). X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods. *Solid State Sciences*, *13*(1), 251–256. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.11.024

Krautmann, R., Spalatu, N., Josepson, R., Nedzinskas, R., Kondrotas, R., Gržibovskis, R., Vembris, A., Krunks, M., & Oja Acik, I. (2023). Low processing temperatures explored in Sb2S3 solar cells by close-spaced sublimation and analysis of bulk and

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

interface related defects. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *251*. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.112139

Kumar, Y., Regalado-Pérez, E., Ayala, A. M., Mathews, N. R., & Mathew, X. (2016). Effect of heat treatment on the electrical properties of perovskite solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *157*, 10–17. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.04.055

Landi, S., Segundo, I. R., Freitas, E., Vasilevskiy, M., Carneiro, J., & Tavares, C. J. (2022). Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements. *Solid State Communications*, *341*. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114573

Li, K., Chen, C., Lu, S., Wang, C., Wang, S., Lu, Y., & Tang, J. (2019). Orientation Engineering in Low-Dimensional Crystal-Structural Materials via Seed Screening. *Advanced Materials*, *31*(44). https://doi.org/10.1002/adma.201903914

Li, Z., Liang, X., Li, G., Liu, H., Zhang, H., Guo, J., Chen, J., Shen, K., San, X., Yu, W., Schropp, R. E. I., & Mai, Y. (2019). 9.2%-efficient core-shell structured antimony selenide nanorod array solar cells. *Nature Communications*, *10*(1). https://doi.org/10.1038/s41467-018-07903-6

Mangonon, P. L. , & E. y G. H. J. (2001). *Ciencia de materiales selección y diseño.*

Medina-Montes, M. I., Montiel-González, Z., Mathews, N. R., & Mathew, X. (2017). The influence of film deposition temperature on the subsequent post-annealing and crystallization of sputtered Sb2S3 thin films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, *111*, 182–189. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.07.035

Nair, P. K., González-Lua, R., Calixto Rodríguez, M., Capistrán Martínez, J., GomezDaza, O., & Nair, M. T. S. (2011). Antimony Sulfide Absorbers in Solar Cells. *ECS Transactions*, *41*(4), 149–156. https://doi.org/10.1149/1.3628620

Nakamura, M., Yamaguchi, K., Kimoto, Y., Yasaki, Y., Kato, T., & Sugimoto, H. (2019). Cd-Free Cu(In,Ga)(Se,S)2 thin-film solar cell with record efficiency of 23.35%. *IEEE Journal of Photovoltaics*, *9*(6), 1863–1867. https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2019.2937218

Newell, J. (2010). *Ciencia de Materiales Aplicaciones en Ingeniería* (1a ed.). Alfaomega Grupo Editor.

Pawar, P. S., Nandi, R., Neerugatti, K. E., Cho, J. Y., & Heo, J. (2022). Hydrothermal growth of Sb2S3 thin films on molybdenum for solar cell applications: Effect of post-deposition annealing. *Journal of Alloys and Compounds*, *898*, 162891. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162891

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Pokhrel, D., Mathews, N. R., Mathew, X., Rijal, S., Karade, V. C., Kummar, S. S., Friedl, J., Mariam, T., Adhikari, A., Song, Z., Bastola, E., Abasi, A., Phillips, A., Heben, M. J., Yan, Y., & Ellingson, R. J. (2024). Hydrothermally deposited Sb2S3 absorber, and a Sb2S3/CdS solar cell with VOC approaching 800 mV. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *274*, 112995. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2024.112995

Ramírez, Y. N. G. (2022). Reuso y reciclaje de paneles solares: una tarea pendiente en México. *Energías Renovables*, *8*(47). https://doi.org/https://doi.org/10.59730/rer.v8n47a5

Ramos Olivares, I. (2019). Transición Energética y Conflictos Socioambientales en México: Situación, problemas y perspectivas jurídicas para una Transición Justa. En *TDX (Tesis Doctorals en Xarxa)*. https://www.tdx.cat/handle/10803/668963

Regalado-Pérez, E., Reyes-Banda, M. G., & Mathew, X. (2015). Influence of oxygen concentration in the CdCl2treatment process on the photovoltaic properties of CdTe/CdS solar cells. *Thin Solid Films*, *582*, 134–138. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.11.005

Reyes-Banda, M. G., Fernandez-Izquierdo, L., Nandagopala Krishnan, S. S., Caraveo-Frescas, J. A., Mathew, X., & Quevedo-López, M. (2021). Material Properties Modulation in Inorganic Perovskite Films via Solution-Free Solid-State Reactions. *ACS Applied Electronic Materials*, *3*(3), 1468–1476. https://doi.org/10.1021/acsaelm.1c00072

Rotaru, V., Vidal-Fuentes, P., Alcobe, X., Jawhari, T., López-García, A., Pérez-Rodríguez, A., Becerril-Romero, I., Izquierdo-Roca, V., & Guc, M. (2024). Structural and vibrational properties of Sb2S3: Practical methodologies for accelerated research and application of this low dimensional material. *iScience*, *27*(4). https://doi.org/10.1016/j.isci.2024.109619

Rúa-Ortiz, A. F., Merritt, H., & Valencia-Arias, A. (2020). Innovación tecnológica inducida: un análisis bibliométrico de la investigación en energía solar, 1960-2018. *Análisis económico*, *35*(89), 239–269.

Sanchez, T. G., Regalado-Pérez, E., Mathew, X., Sanchez, M. F., Sanchez, Y., Saucedo, E., & Mathews, N. R. (2019). Ge doped Cu2ZnSnS4: An investigation on absorber recrystallization and opto-electronic properties of solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *198*, 44–52. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.04.011

Sharma, I., Pawar, P. S., Yadav, R. K., Kim, Y. T., Bisht, N., Patil, P. R., & Heo, J. (2024). Vapor-transport-deposited Sb2S3 thin-film solar cells: Tailoring photovoltaic properties through deposition temperature. *Journal of Power Sources Advances*, *26*. https://doi.org/10.1016/j.powera.2024.100143

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Skoog, D. A., Holler, Fj., & Crouch, S. R. (2008). *Principios de análisis instrumental* (6a ed.). McGraw-Hill.

Tang, R., Wang, X., Lian, W., Huang, J., Wei, Q., Huang, M., Yin, Y., Jiang, C., Yang, S., Xing, G., Chen, S., Zhu, C., Hao, X., Green, M. A., & Chen, T. (2020). Hydrothermal deposition of antimony selenosulfide thin films enables solar cells with 10% efficiency. *Nature Energy*, *5*(8), 587–595. https://doi.org/10.1038/s41560-020-0652-3

Tovar Herazo, J. E. (2022). *Estudio de los cambios en la estructura cristalina de la Perovskita compleja YBaCaCuO mediante la técnica de difracción de rayos X* [Tesis de licenciatura]. Universidad de Sucre.

Xie, Y., Li, K., Li, X., Gao, F., Xiong, X., Zeng, G., & Li, B. (2022). Fabrication of Sb2S3 solar cells by close space sublimation and enhancing the efficiency via co-selenization. *Materials Science in Semiconductor Processing*, *142*. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.106451

Zeng, Y., Liu, F., Green, M., & Hao, X. (2018). Fabrication of Sb 2 S 3 planar thin film solar cells with closed-space sublimation method. *In 2018 IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC)(A Joint Conference of 45th IEEE PVSC, 28th PVSEC & 34th EU PVSEC)*, 0870–0872.

Zhang, W., Tan, M., Zhang, P., Zhang, L., Dong, W., Wang, Q., Ma, J., Dong, E., Xu, S., & Wang, G. (2018). One pot synthesis of Sb2S3 nanocrystalline films through a PVP-assisted hydrothermal process. *Applied Surface Science*, *455*, 1063–1069. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.084

Zhou, B., Hayashi, T., Hachiya, K., & Sagawa, T. (2022). Preparation of Sb2S3 nanorod arrays by hydrothermal method as light absorbing layer for Sb2S3-based solar cells. *Thin Solid Films*, *757*, 139389. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2022.139389

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Anexo 1

Alojamiento de la Tesis en el Repositorio Institucional	
Título de la Tesis:	Depósito de películas delgadas de Sb_2S_3 por sublimación en espacio cercano para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos.
Autor de la Tesis:	Adán Hernández Hidalgo
ORCID:	0009-0004-7942-6086
Resumen de la Tesis:	Esta tesis detalla los esfuerzos involucrados en la implementación del proceso de sublimación en espacio cercano (CSS) en el desarrollo de películas delgadas de Sb_2S_3. Entre las diversas técnicas de depósito de películas, la CSS tiene ventajas como deposición rápida, granos grandes, menor densidad de defectos, entre otros. La motivación de esta tesis fue identificar la temperatura de deposición de películas, que puede dar como resultado películas estequiométricas con granos grandes y mejor transporte de carga. Se depositaron una serie de películas con temperaturas de 260 °C a 400 °C y se analizaron las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas, espectroscópicas y optoelectrónicas. Las películas mostraron una fuerte preferencia por los planos cristalográficos con índice de Miller (hk1), lo que implica que el crecimiento del grano es perpendicular o inclinado al sustrato. Esto fue respaldado por las imágenes de sección transversal de SEM que mostraban largas cintas verticales o inclinadas. En el rango de temperatura estudiado, las películas eran puras sin ninguna fase de óxido. La estequiometría estuvo cerca del valor ideal para la película depositada a 350 °C. La fotoluminiscencia mostró una dependencia de la temperatura de deposición. Sin embargo, contrariamente a lo esperado, se observó que la fotosensibilidad tiene una dependencia inversa de la temperatura de deposición, se cree que esto se debe posiblemente a los defectos o barreras en la interfaz entre la película y los electrodos colectores de corriente. Estos primeros resultados destacan el potencial de estas películas para ser usadas en dispositivos optoelectrónicos.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Palabras claves de la Tesis:	Sb_2S_3, CSS, Sublimación, crecimiento vertical de cintas.
Referencias citadas:	Abraham, D., & Ortiz, M. (2015). Celdas solares orgánicas a base de poli(ariltiofenos) conjugados. Instituto tecnológico de saltillo. Ballesteros, J. H., Giratá, D., Lopera, W., Bolaños, G., & Osorio, J. (2001). Fotorrespuesta de películas delgadas de YBa2Cu3O7-x dopadas con plata (Vol. 33, Número 2). Delgadillo, C., Mario, J., Patricia, I., Galván, M., Rivera, A., & Simental Vásquez, H. (2020). Desarrollo de Celdas Solares Sensibilizadas con Tinte Utilizando Titanato de Bismuto Dopado con Niobio Depositado en el Electrodo. Escorcía-García, J., Becerra, D., Nair, M. T. S., & Nair, P. K. (2014). Heterojunction CdS/Sb2S3 solar cells using antimony sulfide thin films prepared by thermal evaporation. Thin Solid Films, 569(C), 28–34. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.08.024 Jamarkattel, M. K., Mathew, X., Phillips, A. B., Bastola, E., Subedi, K. K., Alfadhili, F. K., Abudulimu, A., Friedl, J. D., Awni, R. A., Li, D. B., Razooqi, M. A., Koirala, P., Collins, R. W., Yan, Y., Ellingson, R. J., & Heben, M. J. (2022). Reduced Recombination and Improved Performance of CdSe/CdTe Solar Cells due to Cu Migration Induced by Light Soaking. ACS Applied Materials and Interfaces, 14(17), 19644–19651. https://doi.org/10.1021/acsami.1c23937 Jamarkattel, M. K., Phillips, A. B., Subedi, I., Abudulimu, A., Bastola, E., Li, D. B., Mathew, X., Yan, Y., Ellingson, R. J., Podraza, N. J., & Heben, M. J. (2022). Indium Gallium Oxide Emitters for High-Efficiency CdTe-Based Solar Cells. ACS Applied Energy Materials, 5(5), 5484–5489. https://doi.org/10.1021/acsaem.2c00153 Jin, X., Fang, Y., Salim, T., Feng, M., Hadke, S., Leow, S. W., Sum, T. C., & Wong, L. H. (2020). In Situ Growth of [hk1]-Oriented Sb2S3 for Solution-Processed Planar Heterojunction Solar Cell with 6.4% Efficiency. Advanced Functional Materials, 30(35). https://doi.org/10.1002/adfm.202002887 Khorsand Zak, A., Abd. Majid, W. H., Abrishami, M. E., & Yousefi, R. (2011). X-ray analysis of ZnO nanoparticles by

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Williamson-Hall and size-strain plot methods. Solid State Sciences, 13(1), 251–256. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.11.024
Krautmann, R., Spalatu, N., Josepson, R., Nedzinskas, R., Kondrotas, R., Gržibovskis, R., Vembris, A., Krunks, M., & Oja Acik, I. (2023). Low processing temperatures explored in Sb2S3 solar cells by close-spaced sublimation and analysis of bulk and interface related defects. Solar Energy Materials and Solar Cells, 251. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.112139
Kumar, Y., Regalado-Pérez, E., Ayala, A. M., Mathews, N. R., & Mathew, X. (2016). Effect of heat treatment on the electrical properties of perovskite solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells, 157, 10–17. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.04.055
Landi, S., Segundo, I. R., Freitas, E., Vasilevskiy, M., Carneiro, J., & Tavares, C. J. (2022). Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements. Solid State Communications, 341. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114573
Li, K., Chen, C., Lu, S., Wang, C., Wang, S., Lu, Y., & Tang, J. (2019). Orientation Engineering in Low-Dimensional Crystal-Structural Materials via Seed Screening. Advanced Materials, 31(44). https://doi.org/10.1002/adma.201903914
Li, Z., Liang, X., Li, G., Liu, H., Zhang, H., Guo, J., Chen, J., Shen, K., San, X., Yu, W., Schropp, R. E. I., & Mai, Y. (2019). 9.2%-efficient core-shell structured antimony selenide nanorod array solar cells. Nature Communications, 10(1). https://doi.org/10.1038/s41467-018-07903-6
Mangonon, P. L. , & E. y G. H. J. (2001). Ciencia de materiales selección y diseño.
Medina-Montes, M. I., Montiel-González, Z., Mathews, N. R., & Mathew, X. (2017). The influence of film deposition temperature on the subsequent post-annealing and crystallization of sputtered Sb2S3 thin films. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 111, 182–189. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.07.035

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Nair, P. K., González-Lua, R., Calixto Rodríguez, M., Capistrán Martínez, J., GomezDaza, O., & Nair, M. T. S. (2011). Antimony Sulfide Absorbers in Solar Cells. ECS Transactions, 41(4), 149–156. https://doi.org/10.1149/1.3628620

Nakamura, M., Yamaguchi, K., Kimoto, Y., Yasaki, Y., Kato, T., & Sugimoto, H. (2019). Cd-Free Cu(In,Ga)(Se,S)2 thin-film solar cell with record efficiency of 23.35%. IEEE Journal of Photovoltaics, 9(6), 1863–1867. https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2019.2937218

Newell, J. (2010). Ciencia de Materiales Aplicaciones en Ingeniería (1a ed.). Alfaomega Grupo Editor.

Pawar, P. S., Nandi, R., Neerugatti, K. E., Cho, J. Y., & Heo, J. (2022). Hydrothermal growth of Sb2S3 thin films on molybdenum for solar cell applications: Effect of post-deposition annealing. Journal of Alloys and Compounds, 898, 162891. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162891

Pokhrel, D., Mathews, N. R., Mathew, X., Rijal, S., Karade, V. C., Kummar, S. S., Friedl, J., Mariam, T., Adhikari, A., Song, Z., Bastola, E., Abasi, A., Phillips, A., Heben, M. J., Yan, Y., & Ellingson, R. J. (2024). Hydrothermally deposited Sb2S3 absorber, and a Sb2S3/CdS solar cell with VOC approaching 800 mV. Solar Energy Materials and Solar Cells, 274, 112995. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2024.112995

Ramírez, Y. N. G. (2022). Reuso y reciclaje de paneles solares: una tarea pendiente en México. Energías Renovables, 8(47). https://doi.org/https://doi.org/10.59730/rer.v8n47a5

Ramos Olivares, I. (2019). Transición Energética y Conflictos Socioambientales en México: Situación, problemas y perspectivas jurídicas para una Transición Justa. En TDX (Tesis Doctorals en Xarxa). https://www.tdx.cat/handle/10803/668963

Regalado-Pérez, E., Reyes-Banda, M. G., & Mathew, X. (2015). Influence of oxygen concentration in the CdCl2treatment process on the photovoltaic properties of CdTe/CdS solar cells. Thin Solid Films, 582, 134–138. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.11.005

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

Reyes-Banda, M. G., Fernandez-Izquierdo, L., Nandagopala Krishnan, S. S., Caraveo-Frescas, J. A., Mathew, X., & Quevedo-López, M. (2021). Material Properties Modulation in Inorganic Perovskite Films via Solution-Free Solid-State Reactions. ACS Applied Electronic Materials, 3(3), 1468–1476. https://doi.org/10.1021/acsaelm.1c00072

Rotaru, V., Vidal-Fuentes, P., Alcobe, X., Jawhari, T., López-García, A., Pérez-Rodríguez, A., Becerril-Romero, I., Izquierdo-Roca, V., & Guc, M. (2024). Structural and vibrational properties of Sb2S3: Practical methodologies for accelerated research and application of this low dimensional material. iScience, 27(4). https://doi.org/10.1016/j.isci.2024.109619

Rúa-Ortiz, A. F., Merritt, H., & Valencia-Arias, A. (2020). Innovación tecnológica inducida: un análisis bibliométrico de la investigación en energía solar, 1960-2018. Análisis económico, 35(89), 239–269.

Sanchez, T. G., Regalado-Pérez, E., Mathew, X., Sanchez, M. F., Sanchez, Y., Saucedo, E., & Mathews, N. R. (2019). Ge doped Cu2ZnSnS4: An investigation on absorber recrystallization and opto-electronic properties of solar cell. Solar Energy Materials and Solar Cells, 198, 44–52. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.04.011

Sharma, I., Pawar, P. S., Yadav, R. K., Kim, Y. T., Bisht, N., Patil, P. R., & Heo, J. (2024). Vapor-transport-deposited Sb2S3 thin-film solar cells: Tailoring photovoltaic properties through deposition temperature. Journal of Power Sources Advances, 26. https://doi.org/10.1016/j.powera.2024.100143

Skoog, D. A., Holler, Fj., & Crouch, S. R. (2008). Principios de análisis instrumental (6a ed.). McGraw-Hill.

Tang, R., Wang, X., Lian, W., Huang, J., Wei, Q., Huang, M., Yin, Y., Jiang, C., Yang, S., Xing, G., Chen, S., Zhu, C., Hao, X., Green, M. A., & Chen, T. (2020). Hydrothermal deposition of antimony selenosulfide thin films enables solar cells with 10% efficiency. Nature Energy, 5(8), 587–595. https://doi.org/10.1038/s41560-020-0652-3

Tovar Herazo, J. E. (2022). Estudio de los cambios en la estructura cristalina de la Perovskita compleja YBaCaCuO

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

mediante la técnica de difracción de rayos X [Tesis de licenciatura]. Universidad de Sucre.
Xie, Y., Li, K., Li, X., Gao, F., Xiong, X., Zeng, G., & Li, B. (2022). Fabrication of Sb2S3 solar cells by close space sublimation and enhancing the efficiency via co-selenization. Materials Science in Semiconductor Processing, 142. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.106451
Zeng, Y., Liu, F., Green, M., & Hao, X. (2018). Fabrication of Sb 2 S 3 planar thin film solar cells with closed-space sublimation method. In 2018 IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC)(A Joint Conference of 45th IEEE PVSC, 28th PVSEC & 34th EU PVSEC), 0870–0872.
Zhang, W., Tan, M., Zhang, P., Zhang, L., Dong, W., Wang, Q., Ma, J., Dong, E., Xu, S., & Wang, G. (2018). One pot synthesis of Sb2S3 nanocrystalline films through a PVP-assisted hydrothermal process. Applied Surface Science, 455, 1063–1069. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.084
Zhou, B., Hayashi, T., Hachiya, K., & Sagawa, T. (2022). Preparation of Sb2S3 nanorod arrays by hydrothermal method as light absorbing layer for Sb2S3-based solar cells. Thin Solid Films, 757, 139389. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2022.139389

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.