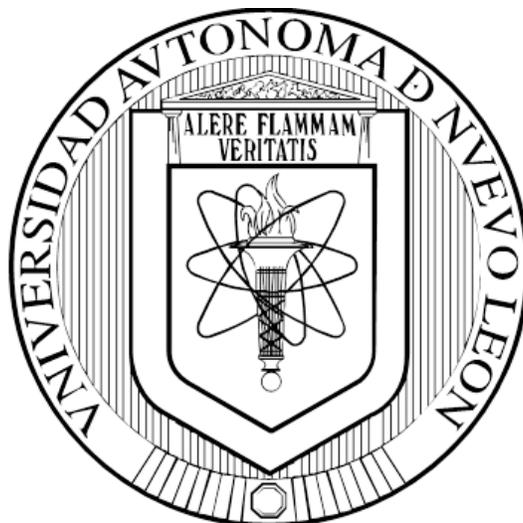


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE COMPUESTOS
TERNARIOS DE Cu-Sb-Se Y Ag-Sb-Se POR DBQ PARA
APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES**

POR

PABLO FRANCISCO MARTÍNEZ ORTIZ

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN
QUÍMICA DE LOS MATERIALES**

DICIEMBRE, 2018

AGRADECIMIENTOS

Primeramente, quiero agradecer a Dios por darme la oportunidad de concluir con esta etapa profesional, que, aunque no fue fácil el camino nunca me dejó solo y me dio la fuerza, el valor, la sabiduría y la perseverancia para poder llegar a este momento.

A mi madre, que es uno de los tesoros más preciados que Dios me ha dado y conservado hasta el día de hoy. Gracias por estar conmigo en los buenos y malos momentos, por tener la paciencia y tolerancia ante mis cambios de humor en esta etapa; pero, sobre todo por ser los oídos que me han escuchado, los brazos me han abrazado y la voz de la experiencia que me ha ayudado para no caer ante los momentos difíciles.

Gracias a mi hermana Alicia Ma. Martínez Ortiz por darme siempre el apoyo incondicional cuando más lo he necesitado, por preocuparte y cuidar de mí. Este éxito no sólo es mío sino también tuyo, por creer en mí en cada paso que doy en mi vida.

A mis sobrinos, Alejandro Ibarra Martínez, Sofía Fernanda Marroquín Martínez y Camila Alexandra Marroquín Martínez, por ser la luz de la inocencia que siempre me hace seguir adelante y ser un ejemplo para sus vidas. Nunca dejen de creer que los sueños y deseos de su corazón pueden

alcanzarse cuando te aferras a ellos. A ustedes con todo mi amor y cariño les dedico esto logro más de mi vida.

A mis abuelos, Ma. Galdina Ortiz Espitia, Alicia Sustaita Torres y Pablo Martínez Pinales, gracias por quererme, contar con su apoyo, creer en mí en cada paso que doy en mi vida personal y profesional y por enseñarme que en la vida no hay limitantes cuando se quiere salir adelante acompañado de la mano de Dios.

Agradezco a mis tías Ma. Del Rosario Ortiz Mata y Norma Angélica Martínez Sustaita por quererme como un hijo más dentro de sus familias, por brindarme su apoyo, comprensión y consejo alguno cuando más lo he necesitado. De corazón les dedico a ustedes también este escalón profesional que concluye y que han sido parte de ello.

A mi prima, mi amiga, mi hermana, Brenda Berenice Leal Martínez, le dedico este éxito profesional que no ha sido fácil, pero que siempre fue ameno al estar conmigo incondicionalmente, para escucharme, darme un abrazo y palabras de aliento cuando sentía caer en el camino. Gracias por creer en mí siempre.

Agradezco a mi directora de tesis, la Dra. Yolanda Peña Méndez por hacerme parte de su equipo de trabajo y su apoyo para llevar a cabo mi proyecto de tesis de Doctorado. Así mismo, a mis sinodales la Dra. Ma.

Idalia Gómez de la Fuente, Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega y Dr. Alejandro Vázquez Dimas, por aportar y compartirme su conocimiento a lo largo de mi estancia por el Doctorado.

A mi codirectora de tesis y gran amiga, la Dra. Shadai Lugo Loredó, a quien le doy las gracias por todo lo que me ha aportado y ayudado a lo largo de mi Maestría y ahora en mi trayecto por el Doctorado; por sus consejos, apoyo moral, conocimientos y demás, que han generado un crecimiento tanto en lo profesional como en lo personal.

Extiendo un alto agradecimiento al Dr. Raúl Martín Palma, por su apoyo, asesoramiento y la calidez al recibirme dentro de su grupo de trabajo en el Departamento de Física Aplicada de la Universidad Autónoma de Madrid, con el fin de enriquecer mi proyecto Doctoral. Del mismo modo, agradecer a los Doctores Ana Raquel Caballero Mesa, José Manuel Merino Álvarez, Máximo León Macarrón y Miguel Manso Silván por aportarme parte de su conocimiento y apoyo dentro de esta estancia realizada.

A CONACyT por la beca adquirida para desarrollar este trabajo de tesis y a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León por el lugar de trabajo para la realización de este proyecto.

Al Proyecto de Problemas Nacionales No. 150 Investigación, Desarrollo y Aplicación de Celdas Solares Plasmónicas Híbridas por el apoyo brindado dentro de este proyecto de Tesis de Doctorado.

Finalmente, agradezco a mis amistades que han estado conmigo y presentes en este camino por el Doctorado. Griselda Salas Hernández y Marcela Reyes Gutiérrez, mis amistades verdaderas que están puestas y dispuestas cuando más las necesito y me han dado siempre ese ánimo para realizar cada objetivo, meta y sueños que me propongo. Paulina Luna Rodríguez por ser siempre mi amiga, que, aunque pasa el tiempo y estemos distanciados, siempre has estado ahí como consejera apoyándome siempre en cualquier aspecto de mi vida. A Jessica Hernández Mota, César Macías Cabrera, Alejandra Acosta Cortés, William Silva Cárdenas, Ángel Benítez Garza, Verónica González Pérez por su amistad, gran apoyo y por compartir tantos momentos agradables en el Laboratorio de Materiales I.

“Cuando sientas que ya no puedes seguir más en el camino, repite estas palabras: Soy hombre un vencedor y no un vencido”

Ma. Galdina Mata Espitia

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABLAS	vi
RESUMEN	I
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Fuentes de Energía	2
1.2. Radiación Solar	4
1.3. Energía Solar Fotovoltaica	7
1.4. Celdas Fotovoltaicas	9
1.4.1. Materiales Semiconductores	10
1.4.2. Energía de Banda Prohibida	12
1.4.3. Semiconductores Intrínsecos	14
1.4.4. Semiconductores Extrínsecos	15
1.4.4.1. Semiconductores Tipo n	16
1.4.4.2. Semiconductores Tipo p	17
1.5. Efecto Fotovoltaico	18
1.6. Componentes de una Celda Fotovoltaica	20
1.7. Películas Delgadas de Materiales Semiconductores	21
1.8. Depósito por Baño Químico (CBD)	22
1.9. Compuestos Calcogenuros del Grupo I-V-VI	25
2. ANTECEDENTES	27

2.1. Películas Delgadas de Semiconductores Binarios	28
2.1.1. Películas Delgadas de CuSe	28
2.1.2. Películas Delgadas de Sb ₂ Se ₃	31
2.1.3. Películas Delgadas de Ag ₂ Se	32
2.2. Películas Delgadas de Semiconductores Ternarios	34
2.2.1. Películas Delgadas de Cu-Sb-Se.....	35
2.2.2. Películas Delgadas de Ag-Sb-Se.....	37
2.2.3 Películas Delgadas de Compuestos Ternarios por Bicapas a partir de CBD.....	39
2.3. Análisis Crítico de la Literatura.....	40
2.4. Hipótesis.....	43
2.5. Objetivos	43
2.5.1. Objetivo General	43
2.5.2. Objetivos Específicos.....	43
2.6. Metas.....	44
2.6.1. Metas Experimentales	44
2.6.2. Metas Académicas-Científicas.....	45
3. MATERIALES DE PARTIDA, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	46
3.1. Materiales.....	47
3.1.1. Sustratos.....	47
3.1.2. Películas Delgadas de Sb ₂ Se ₃	47
3.1.2.1. Reactivos.....	47
3.1.2.2. Preparación de Selenosulfato de Sodio (Na ₂ SeSO ₃)	48
3.1.3. Películas Delgadas de CuSe	48
3.1.3.1. Reactivos.....	48
3.1.4. Películas Delgadas de Ag ₂ Se	49
3.1.4.1. Reactivos.....	49
3.1.5. Disposición de residuos	49
3.2. Métodos.....	50

3.2.1.	Depósito por Baño Químico	50
3.2.1.1.	Depósito de Películas de Seleniuro de Antimonio (Sb_2Se_3)	50
3.2.1.2.	Depósito de Películas de Seleniuro de Cobre ($CuSe$).....	51
3.2.1.3.	Depósito de Películas de Seleniuro de Plata (Ag_2Se)	52
3.2.2.	Tratamiento Térmico	52
3.3.	Técnicas de Caracterización	53
3.3.1.	Difracción de Rayos X (DRX).....	53
3.3.2.	Microscopía Electrónica de Barrido con Espectro de Energía Dispersiva de Rayos X (MEB-EDX).....	59
3.3.3.	Perfilometría de Superficie	62
3.3.4.	Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	63
3.3.5.	Espectroscopía UV-Vis	66
3.3.5.1.	Coeficiente de Absorción y Energía de Banda Prohibida	66
3.3.6.	Conductividad	69
3.3.6.1.	Conductividad mediante Curva I-V.....	71
3.3.6.2.	Técnica de la “Punta Caliente”	73
3.3.7.	Espectroscopía Raman.....	75
3.3.8.	Caracterización de Parámetros Eléctricos para Celdas Solares	77
3.3.8.1.	Curva I-V en Celdas Solares	77
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	81
4.1.	Películas Delgadas de Sb_2Se_3	82
4.2.	Películas Delgadas de Cu_3SbSe_4	83
4.2.1.	Difracción de Rayos X.....	83
4.2.2.	Espectroscopía RAMAN	90
4.2.3.	Espectroscopía UV-Vis	92

4.2.4. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	99
4.2.5. Propiedades Eléctricas	102
4.3. Películas Delgadas de AgSbSe_2	103
4.3.1. Difracción de Rayos X.....	105
4.3.2. Espectroscopía UV-Vis	111
4.3.3. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	115
4.3.4. Propiedades Eléctricas	116
4.4. Celdas Solares	119
4.4.2. Celdas Solares de Cu_3SbSe_4	120
4.4.2. Celdas Solares de AgSbSe_2	123
5. CONCLUSIONES.....	126
REFERENCIAS.....	131

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Porcentaje estimado de energía renovables en el consumo mundial de energía eléctrica, finales del 2016.....	3
2. Representación de la estimación de la Masa de Aire (AM)	6
3. Espectro solar para diferente Masa de Aire (AM = 0, 1, 1.5 y 2)	7
4. Sección de la tabla periódica. Los materiales semiconductores más comunes se muestran en azul	9
5. Representación bidimensional de la estructura atómica del silicio puro.....	11
6. Estructura de bandas en un material semiconductor a temperaturas próximas al cero absoluto.....	12
7. Generación de huecos en una red cristalina, mediante el aporte de una determinada cantidad de energía (energía térmica, fotón, etc.)	13
8. Par electrón-hueco en un semiconductor intrínseco.....	15
9. Impureza donadora en la red de un semiconductor intrínseco	16
10. Impureza aceptora en la red de un semiconductor intrínseco	18
11. Diagrama del Efecto Fotovoltaico	19
12. Componentes básicos de una celda fotovoltaica.....	20
13. Sistema Cu-Se. Propuesto por R. D. Heyding (1996).....	29
14. Sistema Sb-Se. Propuesto por G. Ghosh (1993).....	31
15. Sistema Ag-Se. Propuesto por I. Karakaya (1990).....	33

16. Sistema Ag-Sb-Se. Propuesto por A. Boutserrit (1993)	38
17. Máxima eficiencia espectroscópica limitada (siglas en inglés, SLME) calculada para los materiales del grupo Cu-V-VI.....	42
18. Equipo de baño de temperatura controlada.....	51
19. Horno de alto vacío.....	53
20. Difracción de rayos X por los planos de un cristal	55
21. Diagrama de difracción (Difractograma) de rayos X.....	56
22. Difractómetro de rayos X marca Epyrean PANalytical.....	58
23. Esquema de un microscopio electrónico de barrido con detector de energía dispersiva.....	60
24. Microscopio electrónico de barrido marca Nova NanoSEM 200, FEI Company con Espectro de Energía Dispersiva de Rayos X marca INCA X-Sight EDS detector	62
25. Componentes básicos de un perfilómetro de superficie	63
26. Diagrama característico de un microscopio de fuerza atómica.....	64
27. Microscopio de fuerza atómica marca Angstrom Advanced Inc. Modelo AA3300	66
28. Esquema de la preparación de películas delgadas para la caracterización de fotorrespuesta.....	70
29. Diagrama ilustrativo de la técnica de la Punta Caliente.....	74
30. Modelo de átomos unidos por resortes.....	76
31. Zonas Rayleigh, Stokes y anti-Stokes situadas sobre el eje energético	77
32. Curva característica I-V de una celda solar	78
33. Difractograma de rayos X de las muestras a) Cu1-05, b) Cu1-15 y c) Cu1-30 tratadas térmicamente a 300 °C en atmósfera de vacío a $\sim 6 \times 10^{-3}$ Torr por 1h	85
34. Difractograma de rayos X de las muestras a) Cu2-05 y b) Cu2-15 tratadas térmicamente a 300 °C en	

atmósfera de vacío a $\sim 6 \times 10^{-3}$ Torr por 1h	86
35. Difractograma de rayos X de las muestras a) Cu4-05 y b) Cu4-10 tratadas térmicamente a 300 °C en atmósfera de vacío a $\sim 6 \times 10^{-3}$ Torr por 1h	87
36. Difractograma de rayos X de las muestras de las capas Sb ₂ Se ₃ / CuSe con tiempos de depósito de CuSe por DBQ a: a) 3, b) 5, c) 7, d) 10, e) 15 y f) 30 min, seguido de un tratamiento térmico a 300 °C y 15 mTorr por 1h	89
37. Espectro Raman de las muestras de las capas Sb ₂ Se ₃ / CuSe a diferentes tiempos de depósito de CuSe por DBQ, tratadas térmicamente a 300 °C y 15 mTorr por 1h	91
38. Espectros de Transmitancia (%T) y Reflectancia (%R) para las películas delgadas obtenidas en las muestras (a-b) Cu1 y (c-d) Cu2 tratadas térmicamente a 300 °C en atmósfera de vacío a $\sim 6 \times 10^{-3}$ Torr por 1h	93
39. Espectros de a) Transmitancia (%T) y b) Reflectancia (%R) para las películas delgadas obtenidas en las muestras Cu3 tratadas térmicamente a 300 °C en atmósfera de vacío a $\sim 6 \times 10^{-3}$ Torr por 1h	94
40. Espectros de a) Transmitancia (%T) y b) Reflectancia (%R) para las películas delgadas obtenidas en las muestras Cu4 tratadas térmicamente a 300 °C en atmósfera de vacío a $\sim 6 \times 10^{-3}$ Torr por 1h	95
41. Espectros de Transmitancia (%T) y Reflectancia (%R) para las películas delgadas de Cu ₃ SbSe ₄ obtenidas por las capas Sb ₂ Se ₃ / CuSe a diferentes tiempos de depósito de CuSe por DBQ y tratadas térmicamente a 300 °C y 15 mTorr por 1h	96
42. a) Coeficiente de absorción calculado (α) vs $h\nu$ para las películas delgadas de Cu ₃ SbSe ₄ obtenidas por las capas Sb ₂ Se ₃ / CuSe a diferentes tiempos de depósito de CuSe por DBQ (tratadas térmicamente a 300 °C y 15 mTorr por 1h) y b) $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ de películas delgadas de Cu ₃ SbSe ₄ a 15 min de depósito de CuSe por DBQ	98
43. Imágenes de vista superior y sección transversal por Microscopía Electrónica de Barrido con Emisión de Campo (MEB-EC) de rayos X de películas delgadas Cu ₃ SbSe ₄ a partir de Sb ₂ Sb ₃ -CuSe a a) 7, b) 10 y	

c) 15 min de CBD de CuSe (a 350°C por 1 h a ~15 mTorr)	100
44. Difractograma de rayos X de las muestras a) Ag3-05 y b) Ag3-10 tratadas térmicamente a 300 °C en atmósfera de vacío a $\sim 6 \times 10^{-3}$ Torr por 1h	106
45. Difractograma de rayos X de las muestras a) Ag4-05 y b) Ag4-10 tratadas térmicamente a 350 °C en atmósfera de vacío a $\sim 6 \times 10^{-3}$ Torr por 30 min	107
46. Difractograma de rayos X de las muestras de las capas Sb ₂ Se ₃ / CuSe / Se con tiempos de depósito de Ag ₂ Se por DBQ a: a) 5, b) 10 y c) 20 min, seguido de un tratamiento térmico a 250 °C y 1 mTorr por 30 min	109
47. Difractograma de rayos X de las muestras de las capas Sb ₂ Se ₃ / CuSe / Se con tiempos de depósito de Ag ₂ Se por DBQ a: a) 5, b) 10 y c) 20 min, seguido de un tratamiento térmico a 250 °C y 1 mTorr por 60 min	110
48. Espectros de Transmitancia (%T) y Reflectancia (%R) para las películas delgadas obtenidas en las muestras a) Ag3-05 y b) Ag3-10 tratadas térmicamente a 300 °C en atmósfera de vacío a $\sim 6 \times 10^{-3}$ Torr por 1h	111
49. Espectros de Transmitancia (%T) y Reflectancia (%R) para las muestras de las capas Sb ₂ Se ₃ / CuSe / Se con tiempos de depósito de Ag ₂ Se por DBQ a diferentes tiempos de depósito de Ag ₂ Se, seguido de un tratamiento térmico a 250 °C y 1 mTorr por 60 min	113
50. a) Coeficiente de absorción calculado (α) vs $h\nu$ para las películas delgadas de AgSbSe ₂ obtenidas por las capas Sb ₂ Se ₃ / Ag ₂ Se / Se a diferentes tiempos de depósito de Ag ₂ Se por DBQ (tratadas térmicamente a 250 °C y 1 mTorr por 60 min) y b) $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ de películas delgadas de AgSbSe ₂ a 20 min de depósito de Ag ₂ Se por DBQ	114
51. Imágenes de vista superior y sección transversal por Microscopía Electrónica de Barrido con Emisión de Campo (MEB-EC) de rayos X de películas delgadas AgSbSe ₂ a partir de Sb ₂ Sb ₃ / Ag ₂ Se / Se a a) 5, b) 10 y c) 20 min de CBD de Ag ₂ Se (a 250°C por 60 min a ~ 1 mTorr).....	116
52. Fotorrespuesta para de películas delgadas AgSbSe ₂ a partir de Sb ₂ Sb ₃ / Ag ₂ Se / Se a a) 5 y b) 20 min de	

CBD de Ag ₂ Se (a 250°C por 60 min a ~1 mTorr)	118
53. Curva J-V de la celda con estructura Vidrio/SnO ₂ :F/CdS/Sb ₂ S ₃ /Cu ₃ SbSe ₄ /C:Ag con 50 nm de Sb ₂ S ₃	121
54. Curva J-V de la celda con estructura Vidrio/SnO ₂ :F/CdS/Sb ₂ S ₃ /Cu ₃ SbSe ₄ /C:Ag con 100 nm de Sb ₂ S ₃	122
55. Curva J-V de la celda con estructura Vidrio/SnO ₂ :F/CdS/Sb ₂ S ₃ /AgSbSe ₂ /C:Ag con 100 nm de Sb ₂ S ₃	123

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
I. Ventajas y desventajas de la energía solar fotovoltaica	8
II. Valores representativos de resistividad	10
III. Propiedades ópticas y eléctricas experimentales de compuestos seleccionados del grupo Cu-V-VI	41
IV. Disposición de residuos	49
V. Experimentos realizados para la obtención de Cu_3SbSe_4	83
VI. Espesores y energía de banda prohibida de películas delgadas de Cu_3SbSe_4 obtenidas por capas de Sb_2Se_3 / CuSe a diferentes tiempos de depósito de CuSe por DBQ, después de ser tratadas térmicamente	99
VII. Propiedades eléctricas de películas delgadas de Cu_3SbSe_4 a partir de Sb_2Se_3 / CuSe a diferentes tiempos de DBQ de CuSe , después de tratamiento térmico	102
VIII. Experimentos realizados para la obtención de AgSbSe_2	104
IX. Tabla de experimentación para la obtención de películas delgadas de AgSbSe_2 obtenidas por capas de Sb_2Se_3 / Ag_2Se / Se a diferentes tiempos de depósito de Ag_2Se por DBQ	108
X. Espesores y energía de banda prohibida de películas delgadas de AgSbSe_2 obtenidas por capas de Sb_2Se_3 / Ag_2Se / Se a diferentes tiempos de depósito de Ag_2Se por DBQ, después de ser tratadas térmicamente	114

RESUMEN

M. C. Pablo Francisco Martínez Ortiz

Fecha de Graduación: Diciembre 2018

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: Obtención de películas delgadas de compuestos ternarios de Cu-Sb-Se y Ag-Sb-Se por DBQ para aplicación en celdas solares.

Número de páginas: 143

Candidato para el grado de Doctorado
en Ciencias con Orientación en
Química de los Materiales

Área de Estudio: Química de Materiales y Propiedades Avanzadas de los Materiales.

Propósito y Método de Estudio: Actualmente, la búsqueda constante de nuevos materiales semiconductores ha generado un gran interés para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos que puedan ser utilizados en una celda solar, utilizando métodos factibles, rentables y que sean amigable con el medio ambiente. En el presente trabajo se llevó a cabo la obtención de películas delgadas de compuestos ternarios de Cu-Sb-Se y Ag-Sb-Se por la técnica de depósito por baño químico (DBQ) para su aplicación como materiales absorbedores en celdas solares.

Contribuciones y Conclusiones: Películas delgadas de Cu_3SbSe_4 y AgSbSe_2 se obtuvieron mediante una metodología de bicapas de compuestos binarios por la técnica de depósito por baño químico para la formación de estos compuestos ternarios, en el cual se depositó como primera capa Sb_2Se_3 seguido por una capa de CuSe ó Ag_2Se y sometiendo a un posterior tratamiento térmico cada una de las muestras. Las muestras se caracterizaron estructural y morfológicamente a partir de las técnicas de difracción de Rayos X (DRX) con incidencia rasante, espectroscopía RAMAN y microscopía electrónica de barrido (MEB), las cuales exhibieron la formación de cada una de las fases ternarias de interés. Así mismo, se llevó a cabo un análisis de sus propiedades ópticas y eléctricas presentando valores de $E_g = 0.67 - 1.18$ eV y $\sigma = 0.417 - 55.55 (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ para Cu_3SbSe_4 y de $E_g = 1.37 - 1.41$ eV y $\sigma = 1.8 - 5.0 \times 10^{-6} (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ para AgSbSe_2 . Se realizó un prototipo de celda solar aplicando como capa absorbadora los materiales ternarios sintetizados con las configuraciones vidrio/ SnO_2 :In(ITO)/CdS/ Cu_3SbSe_4 /C-Ag y vidrio/ SnO_2 :In(ITO)/CdS/ AgSbSe_2 /C-Ag. Para Cu_3SbSe_4 se obtuvieron valores de $V_{OC} = 110.19$ mV y $J_{SC} = 0.742$ mA/cm² ($\text{Sb}_2\text{S}_3 = 50$ nm) y de $V_{OC} = 259.69$ mV y $J_{SC} = 1.049$ mA/cm² ($\text{Sb}_2\text{S}_3 = 100$ nm), mientras que para AgSbSe_2 se obtuvieron valores de $V_{OC} = 529.64$ mV y $J_{SC} = 0.0687$ mA/cm² ($\text{Sb}_2\text{S}_3 = 50$ nm). Mediante este proyecto de tesis se comprobó que estos materiales ternarios presentan potencial aplicación para continuar su investigación para su uso en dispositivos con propiedades fotovoltaicas ó propiedades termoeléctricas.

CAPÍTULO 1
INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

1.1. Fuentes de Energía

Las fuentes de energía son tecnologías de mayor o menor complejidad gracias a las cuales el hombre es capaz de generar energía en sus distintas modalidades, para poder realizar un cierto trabajo o lograr algún tipo de utilidad (realmente, la energía no se crea ni se destruye, solo se transforma). En efecto, desde muchos años la humanidad ha buscado exhaustivamente fuentes de energía de las cuales se pueda conseguir algún provecho para sus necesidades cotidianas.

En el escenario actual, los combustibles fósiles como el carbón, petróleo y gas, juegan un papel principal para satisfacer la demanda de energía. El principal inconveniente de estos recursos energéticos convencionales del planeta es que presentan un alto impacto ambiental, debido a la gran cantidad de contaminantes que generan, y que no prometen una cobertura total a largo plazo de la creciente demanda de energía generada por el incremento de la población y de la industria; lo cual ha llevado al mundo a pensar seriamente por fuentes de energías alternas [1].

En el reporte del REN21 (Renewable Energy Police Network for the 21st Century) menciona que el mundo ahora agrega más capacidad de energía

renovable anualmente de lo que agrega la capacidad (neta) de todos los combustibles fósiles combinados. En el 2016, las energías renovables representaron aproximadamente el 62% de las adiciones netas a la capacidad de generación de energía mundial y representaron una mayor participación en la capacidad agregada en varios países del mundo. A fines del año, las energías renovables comprendían aproximadamente el 30% de la capacidad de generación de energía del mundo, suficiente para suministrar un estimado del 24.5% de la electricidad mundial (**Figura 1**) [2].

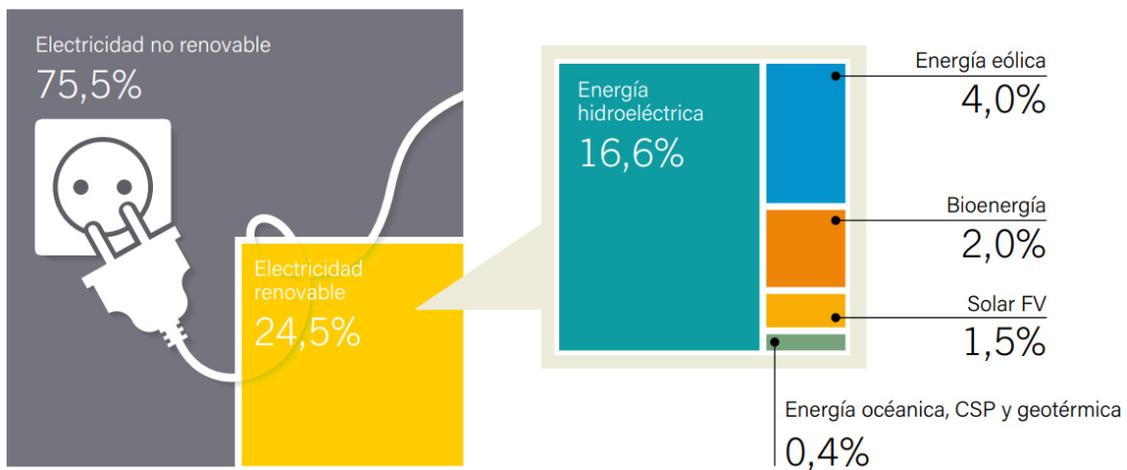


Figura 1. Porcentaje estimado de energía renovables en el consumo mundial de energía eléctrica, finales del 2016. [2]

Entre algunas fuentes de energía renovables se encuentran la eólica, la solar, mareomotriz, geotérmica, hidráulica, térmica, entre otras. Sin embargo, es sabido que entre estas fuentes energéticas, la energía solar es la fuente de energía más prometedora para el futuro y confiable en la mayoría de los

países, debido a que es una fuente de energía limpia, un recurso renovable (el Sol) y se encuentra localmente disponible [3].

1.2. Radiación Solar

El Sol es una estrella que presenta una temperatura media de 5,500 °C. En su interior se llevan a cabo una serie de reacciones, las cuales generan una pérdida de masa que se convierte en energía. Esta energía que se libera del Sol se emite al exterior mediante la denominada radiación solar.

La radiación en el Sol es de 63.45 MW por cada m² de superficie solar. Al suponer que el Sol emite en todas las direcciones y construyendo una esfera que llegue hasta la atmósfera de la Tierra, es decir, que tenga un radio de la distancia de 149.6 millones de Km, se puede determinar la radiación en este punto. Este valor de radiación solar recibida fuera de la atmósfera sobre una superficie perpendicular a los rayos solares se conoce como constante solar (1.353 kW/m²), la cual puede variar durante el año en un ± 3 % debido a la elipticidad de la órbita terrestre [4].

Cuando la radiación solar penetra la atmósfera terrestre es absorbida y reflejada de manera selectiva, modificando su distribución espectral. Esta radiación suele ser atenuada en su intensidad por diversos factores que se encuentran a lo largo de su recorrido, entre ellos, y los más importantes son las condiciones atmosféricas (incluida la absorción y dispersión), variaciones

locales en la atmósfera (vapor de agua, las nubes, ozono, contaminación, tamaño y distribución de partículas), latitud de la ubicación y temporada del año y la hora del día. Estos efectos presentan varios impactos sobre la radiación solar recibida en la superficie de la Tierra: variaciones en la potencia total recibida, el contenido espectral de la luz y el ángulo desde el cual la luz incide en una superficie. Además, un cambio clave es que la variabilidad de la radiación solar en un lugar particular aumenta drásticamente [5].

La masa de aire (AM) es la medición de la longitud del trayecto recorrido que la luz toma a través de la atmósfera hacia la longitud más corta posible (esto significa, cuando el Sol está en el zenit). Cuanto más perpendicular se encuentra el Sol con respecto a la superficie terrestre (es decir, cuanto menor valor del ángulo cenital) menor es el camino que recorre la radiación solar a través de la atmósfera. Por el contrario para ángulos cenitales mayores (menor altura solar) el camino a recorrer por la radiación solar en la atmósfera es mayor, lo que implica que la intensidad de la radiación solar que llega a la superficie terrestre es menor (**Figura 2**).

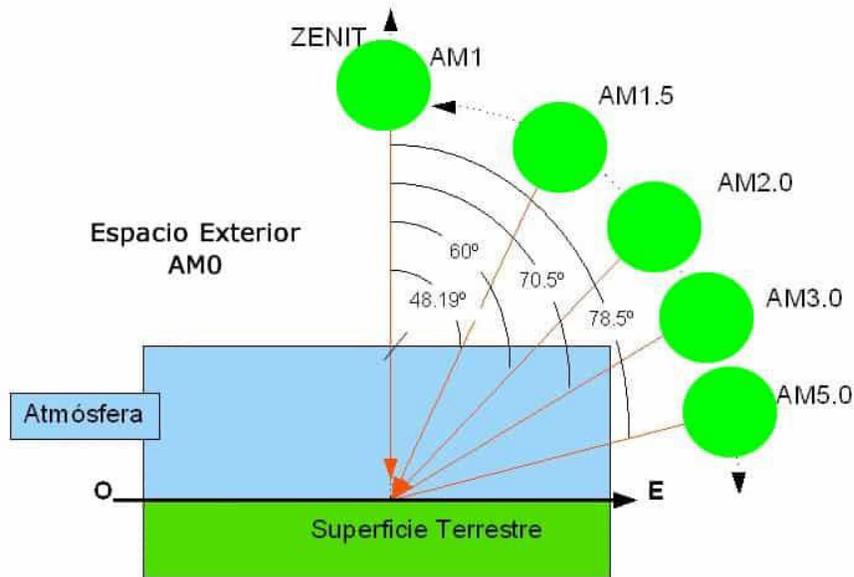


Figura 2. Representación de la estimación de la Masa de Aire (AM). [6]

La masa de aire se define como:

$$AM = \frac{1}{\text{sen}\theta} \quad (\text{Ec. 1})$$

La pérdida energética por masa de aire depende de las longitudes de onda. Sin embargo, la pérdida depende fuertemente del tipo de partículas que se encuentra la radiación en su trayecto por la atmósfera. El estándar que ha sido adoptado para el cálculo de irradiaciones es el espectro AM1.5 normalizado a una densidad de potencia total de 1 kW/m² (**Figura 3**) [6,7].

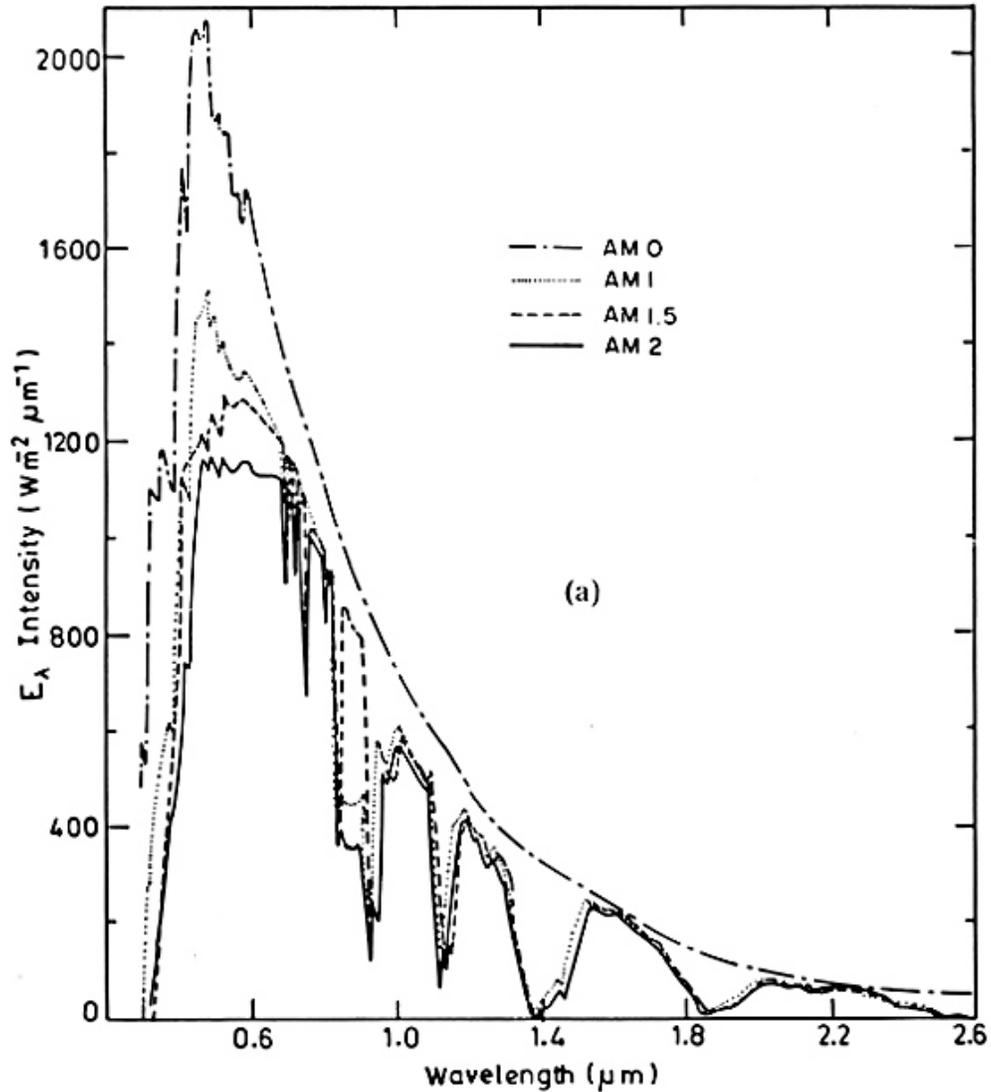


Figura 3. Espectro solar para diferente Masa de Aire (AM = 0, 1, 1.5 y 2). [8]

1.3. Energía Solar Fotovoltaica

A partir del Sol obtenemos dos energías básicas para la vida del planeta, que son el calor y la luz. Ambas energías permiten su aprovechamiento para calentar agua mediante paneles térmicos y paneles fotovoltaicos para generar electricidad; siendo esta última en la cual se centra este trabajo [9].

La energía eléctrica generada a partir de la energía solar, producida por dispositivos fotovoltaicos, es una de las opciones más prometedoras para proporcionar de forma sostenible las necesidades energéticas futuras del mundo. Este proceso, denominado *efecto fotovoltaico* (Foto = luz, voltaico = voltaje), consiste en transformar la energía luminosa procedente del Sol en energía eléctrica, mediante la exposición al Sol de ciertos materiales convenientemente tratados (celdas fotovoltaicas) [1,10].

Algunas de las ventajas y desventajas de la energía solar fotovoltaica se enlistan en la **Tabla I**, las principales desventajas no son técnicas sino que están relacionadas con la economía o la infraestructura, pero pueden compensarse parcialmente gracias a la gran aceptación pública y por los indudables beneficios al medio ambiente.

Tabla I. Ventajas y desventajas de la energía solar fotovoltaica.

Ventajas	Desventajas
Alta fiabilidad (buen diseño del sistema).	Alta inversión de capital inicial.
Bajos costos de operación y mantenimiento.	Almacenamiento de energía modular aumenta los costos.
Vida útil larga (más de 20 años).	La falta de infraestructura y el acceso limitado de los servicios técnicos en áreas remotas.
No se requiere de operador en el sitio.	La producción de energía es intermitente, depende de las condiciones meteorológicas.

1.4. Celdas Fotovoltaicas

La tecnología fotovoltaica involucra el uso de dispositivos comúnmente conocidos como celdas fotovoltaicas o celdas solares, los cuales están compuestos de materiales semiconductores que convierte la energía radiante del sol en corriente eléctrica, utilizándola ya sea de forma inmediata o almacenada en una batería, por ejemplo, para su posterior uso [11,12].

Entre algunos de los materiales semiconductores involucrados en este proceso se encuentran los del grupo IV de la tabla periódica (**Figura 4**), o combinaciones de los grupos III y V (llamados semiconductores III-V), o del grupo II y VI (llamados semiconductores II-VI).

							VIIIA
		IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	He
		5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	2 He 4.003
		13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.064	17 Cl 35.453	10 Ne 20.183
IB	IIB	29 Cu 63.54	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.922	34 Se 78.96	18 Ar 39.948
		30 Zn 65.37	49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	36 Kr 83.80
		47 Ag 107.870	81 Tl 204.37	82 Pb 207.19	83 Bi 208.980	84 Po (210)	54 Xe 131.30
		79 Au 196.967	80 Hg 200.59	85 At (210)	86 Rn (222)	53 I 126.904	

Figura 4. Sección de la tabla periódica. Los materiales semiconductores más comunes se muestran en azul.

1.4.1. Materiales Semiconductores

Los materiales semiconductores ocupan una posición intermedia en la escala de resistividades entre los conductores y aislantes. En la **Tabla II** se muestran los valores representativos de la resistividad para tres categorías amplias de materiales [13].

Tabla II. Valores representativos de resistividad. [13]

Conductor	Semiconductor	Aislante
$\rho \approx 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ (cobre)	$\rho \approx 50 \Omega \cdot \text{cm}$ (germanio) $\rho \approx 50 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ (silicio)	$\rho \approx 10^{-12} \Omega \cdot \text{cm}$ (mica)

Un semiconductor se denomina *amorfo* cuando sus átomos no siguen una ordenación espacial más allá de unos pocos átomos. Contrariamente, cuando todos los átomos están perfectamente ordenados, siguiendo una estructura básica que se repite indefinidamente en las tres direcciones del espacio, se dice que es un *monocristal*. Cuando el material está constituido por un aglomerado de granos cristalinos, se dice que se presenta una estructura *policristalina*.

Los materiales semiconductores comúnmente presentan enlaces covalentes, cada átomo aporta un número determinado de electrones para formar el enlace con los átomos vecinos (**Figura 5**). A temperaturas próximas a las del cero absoluto todos los electrones de valencia participan en el enlace

de unos átomos con otros y la banda de valencia se encuentra completamente llena, es decir, sin estados vacantes, mientras que la banda de conducción está completamente vacía, por lo que en estas condiciones no puede haber conducción eléctrica. Sin embargo, la energía de enlace de los electrones es relativamente pequeña, de forma que a temperaturas ordinarias (300 K) una fracción apreciable de electrones pueden romper el enlace y pasar a la banda de conducción donde existe un gran número de estados vacantes. Estas vacantes, junto con las generadas en la banda de valencia, hacen que los electrones puedan participar en los procesos de conducción cuando se aplica un campo eléctrico. No obstante, dentro de este proceso se requiere una energía que permita la liberación del electrón de la banda de valencia, normalmente conocida como *energía de banda prohibida*; la cual presenta valores desde 1 eV hasta 3 eV para la mayoría de los semiconductores [14].

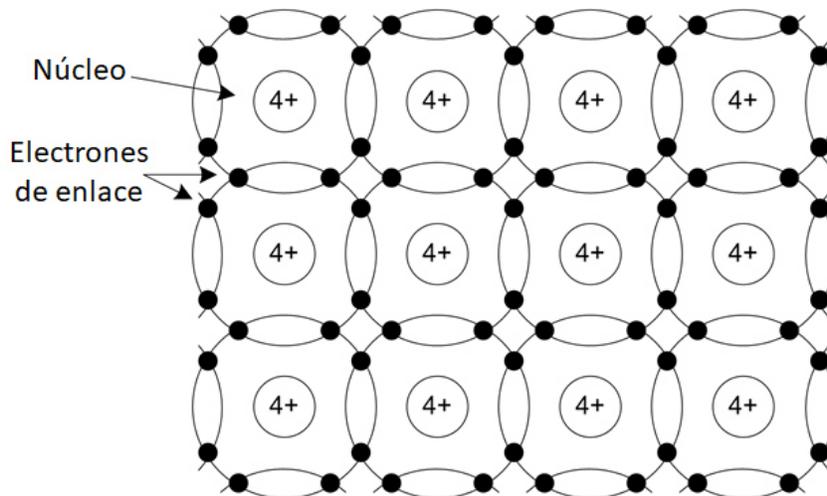


Figura 5. Representación bidimensional de la estructura atómica del silicio puro. [14]

1.4.2. Energía de Banda Prohibida (E_g)

Cuando una energía excede un cierto umbral y se aplica a un electrón de la banda de valencia, los enlaces se rompen y el electrón pasa a banda de conducción. Este salto de energía, conocida como *energía de banda prohibida* (E_g), es considerada como el valor mínimo de energía que se requiere para liberar el electrón de la banda de valencia y se transfiera a la banda de conducción (**Figura 6**), la cual puede ser suministrada por fotones, partículas de luz provenientes del Sol [15].

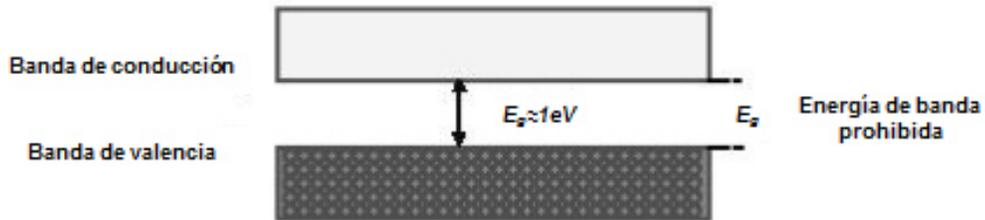


Figura 6. Estructura de bandas en un material semiconductor a temperaturas próximas al cero absoluto.

Una vez que el electrón excitado pasa a la banda de conducción, es libre para moverse en el semiconductor y capaz de dar lugar a la conducción de corriente. Además, se forma una deficiencia de electrón en uno de los enlaces covalentes, la cual puede ser llenada por otro electrón de los enlaces covalentes próximos. Por lo tanto, se supone un desplazamiento de la

deficiencia de un enlace covalente (A) a otro (B) a lo largo de la estructura cristalina del material (**Figura 7**).

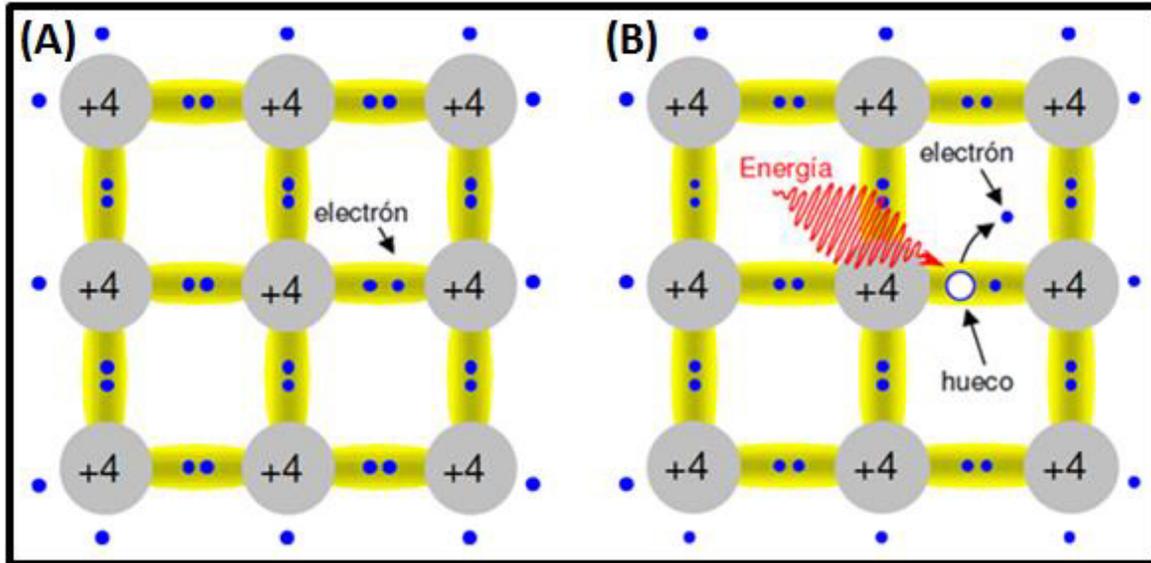


Figura 7. Generación de huecos en una red cristalina, mediante el aporte de una determinada cantidad de energía (energía térmica, fotón, etc.). [15]

El desplazamiento de esta deficiencia puede considerarse como el desplazamiento de una partícula similar al electrón. Esta partícula ficticia se denomina hueco, es portadora de carga positiva (+) y se desplaza en sentido opuesto al de los electrones, cuando se aplica a la red cristalina un campo eléctrico.

1.4.3. Semiconductores Intrínsecos

Los semiconductores intrínsecos son materiales altamente puros (comúnmente Silicio o Germanio) de modo que las impurezas no afecten apreciablemente su comportamiento eléctrico. En un semiconductor intrínseco, los electrones pueden ser excitados de la banda de valencia a la banda de conducción por medio de luz o de manera térmica, creando el mismo número de huecos en la banda de valencia. Este proceso es denominado proceso de generación de par electrón-hueco (**Figura 8**). En otras palabras,

$$n_0 = p_0 = n_i \quad (\text{Ec. 2})$$

donde:

n_0 = concentración de electrones en la banda de conducción en el equilibrio térmico.

p_0 = concentración de huecos en la banda de valencia en el equilibrio térmico

n_i = concentración de portadores intrínsecos.

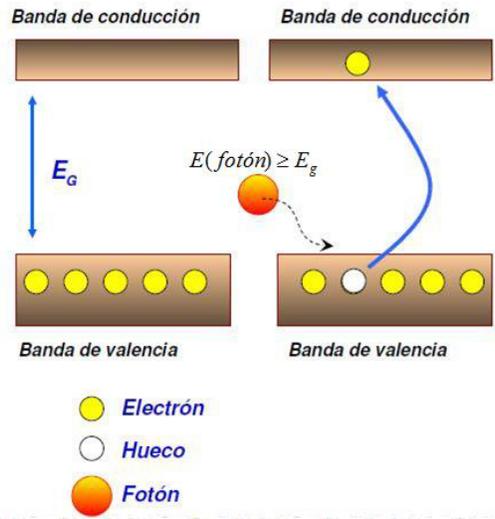


Figura 8. Par electrón-hueco en un semiconductor intrínseco. [16]

Por lo tanto, a cualquier temperatura en el material semiconductor intrínseco, el número de electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia son iguales. Estos portadores se llaman concentración de portadores intrínsecos y está representado por n_i y dependen fuertemente de la temperatura [16].

1.4.4. Semiconductores Extrínsecos

Las características de un material semiconductor se pueden alterar de manera significativa mediante la adición de ciertos átomos como impurezas (dopaje) al material semiconductor prácticamente puro. La presencia de estas impurezas, a pesar de constituir un porcentaje muy bajo del número total de átomos, afecta drásticamente a la conductividad del material y a la dependencia de ésta con la temperatura.

Existen dos tipos de materiales extrínsecos de mucha importancia para la fabricación de dispositivos semiconductores, según sea el tipo de impureza que se añada, ya sea: tipo n y el tipo p [17].

1.4.4.1. Semiconductores Tipo n

Los semiconductores tipo n se crean al introducir un elemento del grupo V (P, As, Sb) como impureza. Cada átomo de este tipo de elementos emplea cuatro de sus cinco electrones de valencia en los enlaces covalentes con sus vecinos, pero el quinto no interviene en esos enlaces (**Figura 9**).

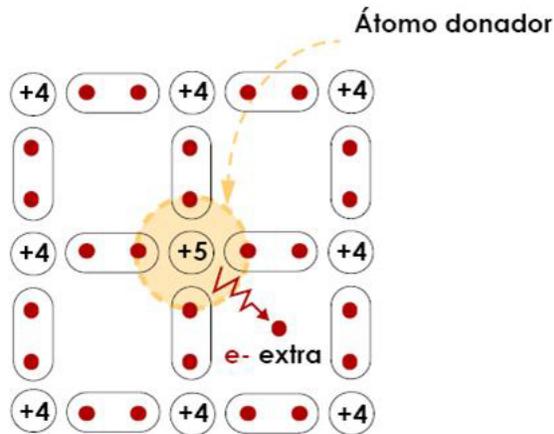


Figura 9. Impureza donadora en la red de un semiconductor intrínseco. [18]

Por otro lado, el nivel de energía del estado fundamental de este electrón se ubica por debajo de la banda de conducción y muy próximo a esta, de manera que a cero Kelvin el electrón se encontrará unido a su átomo, pero al

incrementar la temperatura pasará fácilmente a la banda de conducción, dando paso a la conducción eléctrica, sin que se hayan formado pares electrón-hueco, debido a que no se rompe ningún enlace. Estas impurezas que ceden electrones se les conoce como impurezas donadoras, y a los niveles de energía que introducen, niveles donadores.

Si se incrementa lo suficiente la temperatura comenzarán a romperse los enlaces y a producirse pares electrón-hueco. Ahora la conducción se verificará mediante ambos tipos de portadores de carga, pero la concentración de electrones será mayor que la de huecos; así, los electrones serán los portadores mayoritarios mientras que los huecos serán los portadores minoritarios.

1.4.4.2. Semiconductores Tipo *p*

Para el caso de los semiconductores tipo *p* se introduce un elemento del grupo III (B, Al, Ga, In) como impureza. Estas impurezas son átomos con tres electrones de valencia que al incorporarse a la red cristalina dejan un enlace por átomo sin completar (**Figura 10**), dando como resultado la aparición de niveles energéticos próximos a la banda de valencia denominados niveles aceptores.

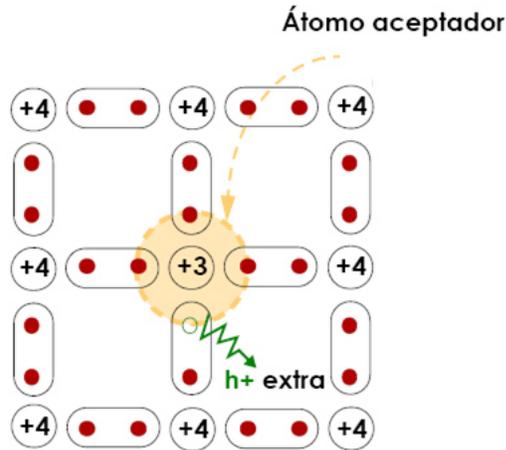


Figura 10. Impureza aceptora en la red de un semiconductor intrínseco. [18]

Cuando estos materiales se encuentran a una temperatura de cero grados Kelvin estos niveles se encuentran vacíos, pero al incrementar la temperatura se generará la promoción de los electrones en la banda de valencia hacia ellos. Los electrones que se promocionen pasarán a formar parte de un enlace por lo que no contribuyen a la conducción, no obstante, han dejado tras de sí huecos que sí lo hacen. Aunque la temperatura sea suficiente para la creación de pares electrón-hueco, un semiconductor tipo p, con impurezas aceptoras, conduce principalmente por huecos, siendo estos los portadores mayoritarios [13, 17-19].

1.5. Efecto Fotovoltaico

Por consiguiente, al unir un semiconductor tipo n con un tipo p, se presenta el efecto fotovoltaico (**Figura 11**), es decir, habrá un flujo de huecos (falta de electrones) hacia el lado del semiconductor *n* y uno de electrones hacia el lado

del semiconductor p . De este modo, cuando los fotones chocan sobre la superficie de una celda fotovoltaica pasan hacia la capa semiconductor tipo n , generando la liberación de electrones y un exceso de estos en la misma capa. Los electrones liberados son atraídos hacia la capa semiconductor tipo p (con deficiencia de electrones), obteniendo una diferencia de potencial (voltaje) entre ambas capas semiconductoras, dando como resultado la producción de corriente eléctrica [20].

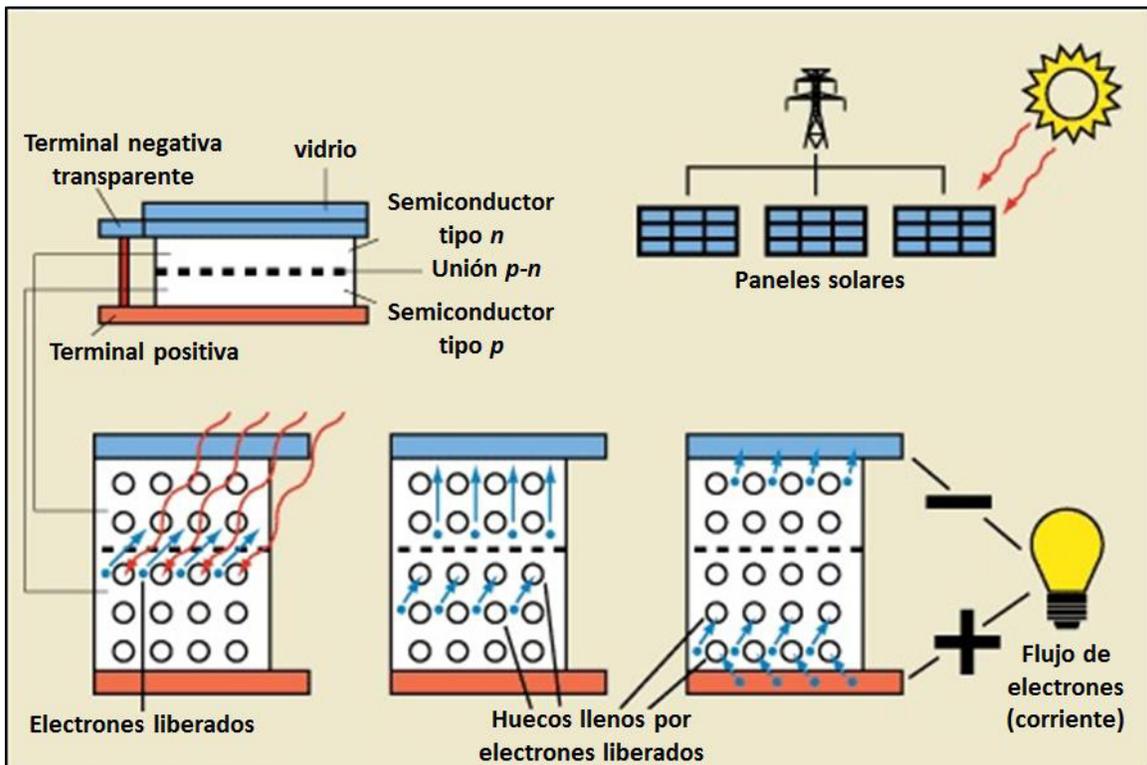


Figura 11. Diagrama del Efecto Fotovoltaico. [20]

1.6. Componentes de una Celda Fotovoltaica

Una celda fotovoltaica se conforma principalmente de los siguientes componentes (**Figura 12**):

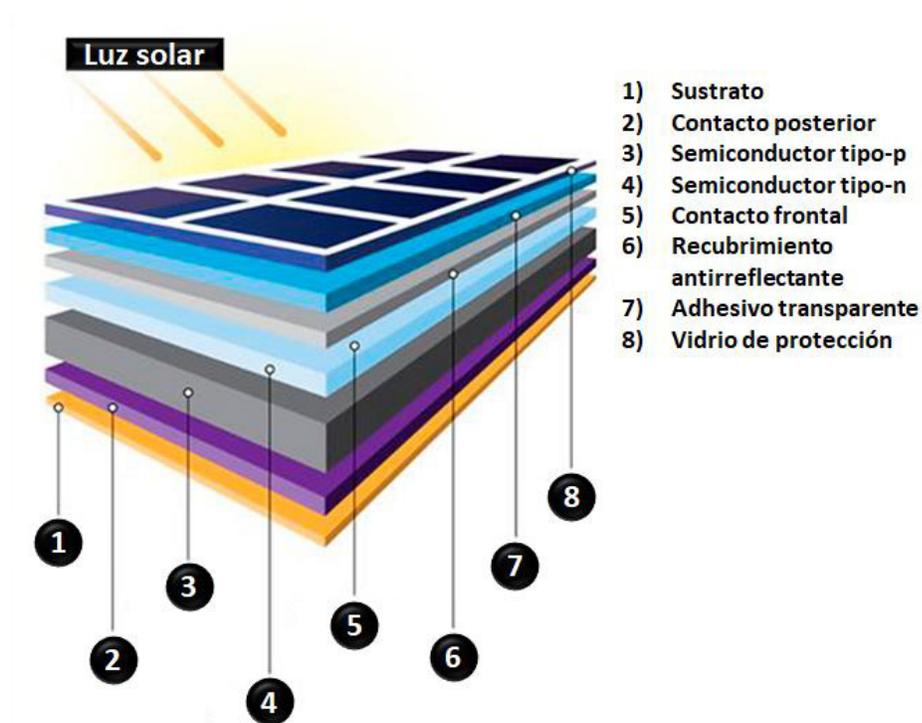


Figura 12. Componentes básicos de una celda fotovoltaica. [12]

- *Placa de vidrio*, que permite ingresar la luz, pero protege a los semiconductores en la celda de los elementos.
- *Recubrimiento de semiconductores tipo n y tipo p*. El tipo *n* tiene una concentración de electrones mucho más alta que la del tipo *p*.

- *Capas que rodean al recubrimiento de los semiconductores*, que actúan como un conductor de electrones entre las dos capas de semiconductores.
- *Capa antirrefleitora* entre la placa de vidrio y el semiconductor, para minimizar la pérdida de luz por reflejo.

Diversas investigaciones se han centrado en la obtención de nuevos materiales y métodos para la obtención de celdas fotovoltaicas con el objetivo de mejorar y/o suplir a las comercialmente utilizadas.

1.7. Películas Delgadas de Materiales Semiconductores

En la actualidad, las celdas fotovoltaicas a base de silicio cristalino son las más utilizadas hasta el momento, sin embargo, el costo de purificación y la gran cantidad que se requiere para su obtención ha llevado a la búsqueda de nuevos materiales. Por lo tanto, para que una celda fotovoltaica sea competitiva, se debe trabajar de manera simultánea en el incremento de la máxima eficiencia de las celdas y su bajo costo. Una alternativa que cumple con estas condiciones y que es muy utilizada para el desarrollo de este tipo de fuentes energéticas es la tecnología de las películas delgadas.

Chopra *et al.* [8], definen a una película delgada como un material creado *ab initio* por la nucleación aleatoria y procesos de crecimiento de especies

atómicas / iónicas / moleculares individualmente condensadas / reaccionadas en un sustrato.

En comparación con las celdas solares a base de silicio cristalino, la tecnología de película delgada es menos costosa, ya que utiliza pocos materiales y menos procesos de fabricación. Dado que se usan menos materiales, las celdas solares que se hacen a partir de esta tecnología son muy delgadas, abarcando un rango de espesor que varía desde unos pocos nanómetros hasta decenas de micrómetros [21].

Por lo tanto, el depósito de materiales en forma de película delgada ha sido objeto de una intensa investigación en las últimas décadas debido a las aplicaciones en diversos campos, tales como recubrimientos antirreflectantes y filtros de luz, dispositivos de onda, componentes electrónicos, celdas solares, fotoconductores, sensores, entre otros [22].

1.8. Depósito por Baño Químico (CBD)

Diversas técnicas para el depósito de películas delgadas, tanto físicas como químicas, son utilizadas para la formación de celdas solares. Entre ellas se encuentran la técnica de electrodeposición [23], *sputtering* [24], evaporación por haz de electrones [25], depósito químico en fase vapor (CVD) [26], *spin coating* [27], rocío pirolítico [28], depósito por baño químico (CBD) [29], entre otras. Las técnicas de depósito químico son procesos de bajo costo y las películas que se

obtienen presentan una calidad comparable con las obtenidas por las técnicas de depósito físico más sofisticados y costosos [22].

La técnica de depósito por baño químico (en inglés, *Chemical Bath Deposition, CBD*) es un método que presenta como ventajas el uso de temperaturas de crecimiento mucho más bajas que las requeridas en otros métodos, tales como la evaporación al vacío o el CVD, no superando los 100 °C lo que evita oxidación y corrosión cuando se utilizan sustratos metálicos, la estequiometría del producto es alcanzada por el producto de solubilidad, lo cual conduce a obtener películas homogéneas, el proceso es simple, reproducible a gran escala y de bajo costo.

En principio, el proceso utiliza una reacción química controlada por efecto de depósito por precipitación. Los sustratos se sumergen en una solución que contiene la fuente calcogenuro, el ion metálico, se agrega ácido o base (para modificar el pH de la solución) y un agente quelante. Este último se utiliza para controlar la especiación (especialmente el grado de hidrólisis) del ion metálico. La tasa de depósito puede ser controlada mediante el ajuste de la temperatura del baño, el pH, la velocidad de agitación y la relativa concentración de los reactivos dentro de la solución (fuente calcogenuro, agente quelante y/o iones metálicos). El depósito de la película se produce de la solución, el producto de solubilidad del compuesto en cuestión mantiene la estequiometría del material depositado. En general, los factores físico-químicos de control para el éxito del CBD son la sobresaturación de la solución y la cinética del proceso de

crecimiento, este último especialmente en relación con la actividad catalítica de la superficie de la deposición. Por lo general, el equilibrio es establecido dentro de las soluciones agitadas (la mayoría de los iones metálicos son lábiles) y por lo tanto, los modelos termodinámicos son útiles en la evaluación de las etapas iniciales de depósito de tales baños químicamente reactivos.

Así mismo, la técnica de depósito por baño químico puede utilizarse para depositar cualquier compuesto que cumpla cuatro requisitos básicos:

- El compuesto se puede generar por precipitación simple. Esto generalmente, aunque no exclusivamente, se refiere a la formación de un compuesto estequiométrico formado por una reacción iónica.
- El compuesto debe ser relativamente (y preferiblemente alto) insoluble en la solución que se use (excepto en muy pocos casos, esto ha sido agua).
- El compuesto debe ser químicamente estable en la solución.
- Si la reacción procede vía del anión libre, este anión debe ser generado relativamente de forma lenta (para prevenir una rápida precipitación). Si la reacción es del tipo complejo-descomposición, entonces la descomposición del complejo metálico debería similarmente ocurrir con una relativa lentitud.

Por supuesto, hay otros factores específicos que deben tenerse en cuenta, en particular si el compuesto forma una película adherente sobre el sustrato o no. Sin embargo, los cuatro factores anteriores son requisitos generales [30].

Por otro lado, en el CBD, la reacción química se lleva a cabo ya sea en la superficie del sustrato sumergido o en la propia solución, en donde una mezcla de los componentes es depositada sobre la superficie de dicho sustrato. En algunos casos el depósito es formado en dos etapas, tal es el caso de las películas delgadas de calcogenuros metálicos ternarios [31].

1.9. Compuestos Calcogenuros del Grupo I-V-VI

Una aplicación de la técnica de depósito por baño químico es la preparación de semiconductores ternarios, por ejemplo, el disulfuro de cobre e indio (CuInS_2) y el diseleniuro de cobre e indio (CuInSe_2), que tienen aplicación tecnológica significativa en los dispositivos electrónicos y optoelectrónicos.

La preparación de compuestos ternarios por CBD se ha llevado a cabo de diferentes maneras. El método más simple es el depósito de bi-capas de dos diferentes materiales calcogenuros, tales como $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Cu}_x\text{S}$ [32], PbS-CdS [33, 34] and $\text{PbS-Cu}_x\text{S}$ [35, 36]. La formación del calcogenuro ternario entonces se produce por la interacción de las dos capas durante un tratamiento térmico.

Actualmente, los materiales calcogenuros del grupo I-V-VI han impulsado un gran interés en su investigación debido a sus prometedoras propiedades ópticas (coeficiente de absorción, $\alpha = 10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$; $E_g = 1.0 - 1.8 \text{ eV}$) y eléctricas (conductividad eléctrica, $\sigma = 10^{-2} - 10^2 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; concentración de portadores de carga, $n = 10^{17} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ y movilidad de portadores, $\mu = 10 - 80 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$). Dentro de los miembros de este grupo se encuentran los compuestos ternarios de los sistemas Cu-Sb-Se y Ag-Sb-Se (ver **Capítulo 2**), siendo poco investigados. Sin embargo, se ha observado que estos materiales poseen propiedades optoelectrónicas que cumplen los requisitos para su aplicación en sistemas fotovoltaicos y/o termoeléctricos [29]. Por lo anterior, esta investigación tiene como propósito la obtención de dichos compuestos a partir del crecimiento de películas por la técnica de depósito por baño químico de sus bi-capas (seleniuro de antimonio (Sb_2Se_3) / seleniuro de cobre (CuSe) para Cu-Sb-Se y seleniuro de antimonio (Sb_2Se_3) / seleniuro de plata (Ag_2Se) para Ag-Sb-Se) sobre un sustrato de vidrio; así como, su caracterización y evaluación de propiedades ópticas-eléctricas que presentan e incorporarlos dentro de estructuras de celdas solares.

CAPÍTULO 2
ANTECEDENTES

ANTECEDENTES

2.1. Películas Delgadas de Semiconductores Binarios

En el presente estudio, la obtención de los compuestos ternarios, Cu-Sb-Se y Ag-Sb-Se, se llevará a cabo a partir del método de depósito por baño químico de bicapas de $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-CuSe}$ y $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-Ag}_2\text{Se}$, respectivamente. Por lo tanto, se muestra una revisión bibliográfica de los compuestos binarios preparados por dicho método, y las investigaciones realizadas para la obtención de los compuestos ternarios de interés.

2.1.1. Películas Delgadas de CuSe

Ha sido muy estudiado el seleniuro de cobre con diferentes composiciones estequiométricas (Cu_3Se_2 , CuSe , CuSe_2 , $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$), y no estequiométricas (Cu_{2-x}Se), y formas estructurales. El diagrama de fases del sistema cobre-selenio (**Figura 13**), muestra que la estabilidad térmica de estos compuestos varía dependiendo de la composición estequiométrica [37]. El CuSe se reporta como una estructura hexagonal a temperatura ambiente, experimentando una transición a ortorrómbica a $48\text{ }^\circ\text{C}$ y regresando a hexagonal a $120\text{ }^\circ\text{C}$ [38]. Sin embargo, a temperaturas más elevadas, el CuSe se descompone en Cu_{2-x}Se y selenio, obteniéndose valores de $0.15 \leq x \leq 0.2$ a temperatura ambiente. Estos materiales son semiconductores con una conductividad tipo p [39].

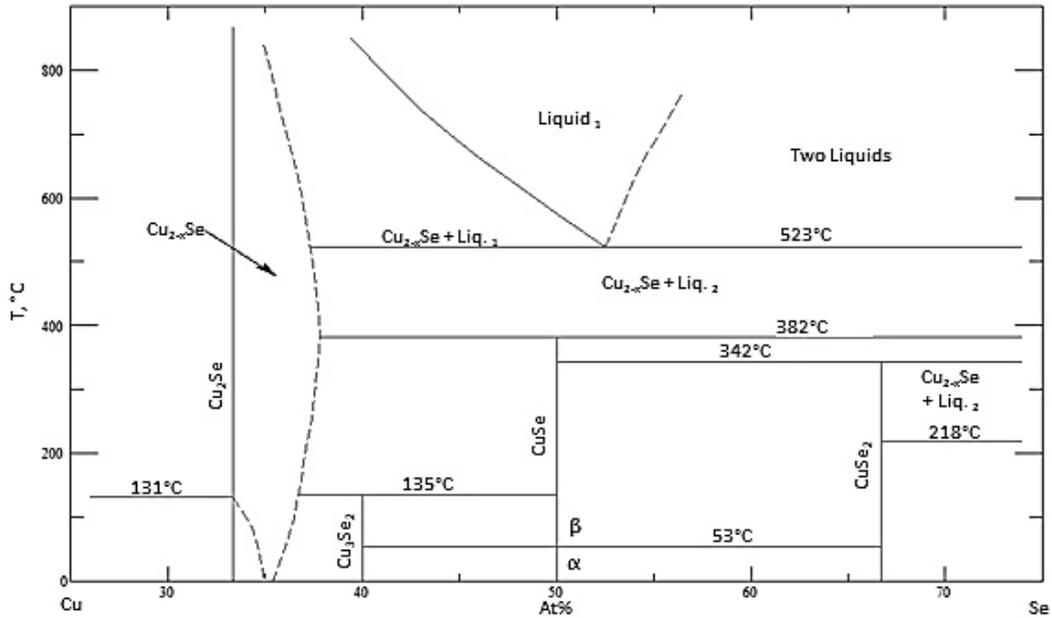


Figura 13. Sistema Cu-Se. Propuesto por R. D. Heyding (1996). [37]

Entre los primeros trabajos, para su obtención en película delgada, se encuentra el de García V. M. *et al.* [40] en 1999, donde reportaron las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de películas delgadas de seleniuro de cobre preparadas por la técnica de depósito por baño químico. Utilizaron dos fuentes de iones de seleniuro: selenosulfato de sodio y N,N-dimetilselenourea, presentando películas con espesores de entre 0.05 a 0.25 μm . Los resultados de difracción de rayos X (DRX) para las películas obtenidas a partir de selenosulfato de sodio indicaron la presencia de una fase denominada *Berzelianita*, $Cu_{2-x}Se$ con $x = 0.15$. Sin embargo, al tratar térmicamente las películas a 400 °C en atmósfera de N_2 , se presentó una conversión parcial de las películas a Cu_2Se . Para el caso de las películas preparadas con N,N-dimetilselenourea, los patrones de difracción coincidieron con la *Klockmanita*, $CuSe$. No obstante, al someter estas películas a un tratamiento térmico de 400 °C en atmósfera de N_2 , se

presentó una pérdida de selenio, y consecuentemente, se obtuvo una composición rica en cobre, similar a la del Cu_{2-x}Se . Las películas presentaron un coeficiente de absorción de $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$, con energías de banda prohibida de 2.1 – 2.3 eV para transiciones directas y de 1.2 – 1.4 eV para transiciones indirectas. Así mismo, mostraron una conductividad tipo p , con valores de conductividad de $(1-5) \times 10^3 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$.

A lo largo del tiempo, nuevas investigaciones se han llevado a cabo para la obtención de películas delgadas de seleniuro de cobre a partir de la técnica de depósito por baño químico [41-45]. Entre los más recientes y tomado como base para esta investigación, se encuentra el trabajo realizado por Gozavi S. R. *et al.* [46] en el 2008. Reportaron la obtención de películas delgadas de CuSe (*Klockmanita*), a partir de una composición de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.1M, NH_3 (30%) y Na_2SeSO_3 0.1M; con un pH de 10 a temperatura ambiente. Obtuvieron películas con un máximo de espesor de 0.37 μm en un tiempo de depósito de 6 h y tamaños de grano de $144.53 \pm 10 \text{ nm}$. Así mismo, calcularon su energía de banda prohibida obteniendo un valor de 2.03 eV para una transición directa y una resistividad de $1.4 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})$.

Por otro lado, Hankare P. P. *et al.* [47] en el 2009, prepararon películas delgadas de CuSe, modificando la composición de los precursores y llevando a cabo el depósito por baño químico a una temperatura de 5 y 25 °C a un pH de 8.5 ± 0.05 . Las películas obtenidas a 25 °C presentaron un espesor máximo de 0.87 μm con un tiempo de depósito de 120 min. Los

resultados por DRX revelaron la presencia de la fase hexagonal del CuSe, la cual exhibió una energía de banda prohibida de 2.15 eV para una transición directa y una conductividad del orden de $10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$.

2.1.2. Películas Delgadas de Sb_2Se_3

El seleniuro de antimonio tiene una estructura polimérica en forma de cinta en el que cada átomo de antimonio (Sb) y cada átomo de selenio (Se) está unido a tres átomos del átomo contrario que entonces se mantienen unidos en el cristal (estructura ortorrómbica) por enlaces secundarios débiles [48]. El diagrama de fases Sb-Se (**Figura 14**) indica que Sb_2Se_3 existe únicamente en la composición estequiométrica [49].

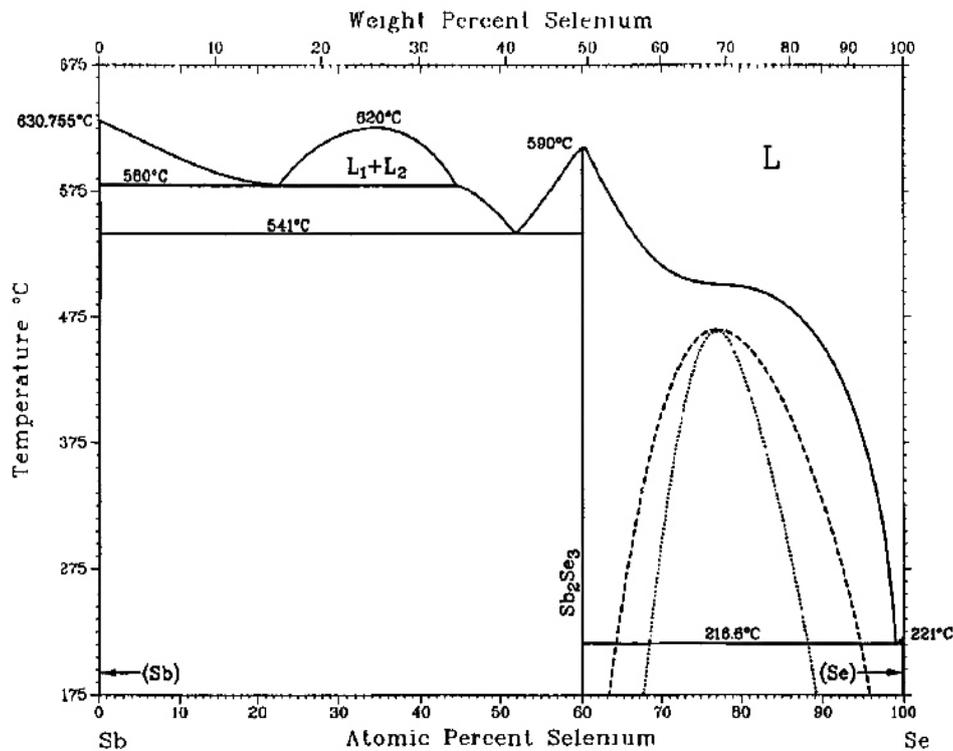


Figura 14. Sistema Sb-Se. Propuesto por G. Ghosh (1993). [49]

Este compuesto semiconductor presenta bandas prohibidas para transiciones directas como indirectas en el rango de 1 a 1.13 eV [48, 50]. Siendo estos valores considerados como adecuados para su aplicación como un material absorbedor en las celdas solares de película delgada policristalina [51].

Las películas delgadas de Sb_2Se_3 se han preparado a partir de diferentes técnicas, tales como, evaporación térmica a vacío [52-53], rocío pirolítico [54], y electrodeposición [55]. Sin embargo, Rodríguez-Lazcano Y. *et al.* [56] en el 2005, reportan la obtención de películas delgadas de seleniuro de antimonio policristalino por medio de la técnica de depósito por baño químico. Las películas fueron preparadas a partir de diferentes agentes complejantes (trietanolamina y citrato de sodio) y selenosulfato de sodio como fuente de seleniuro. Los resultados por DRX mostraron la obtención de Sb_2Se_3 al tratar las películas térmicamente a 300 °C en presencia de selenio bajo una atmósfera de N_2 , mientras que las películas tratadas sin selenio presentaron Sb_2O_3 . Las películas de Sb_2Se_3 exhibieron una energía de banda prohibida indirecta con valores de entre 1.0 – 1.2 eV. Así mismo, presentaron fotosensibilidad, con una conductividad en la oscuridad $\sim 2 \times 10^{-8} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ y una fotoconductividad alrededor de $10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ bajo una lámpara de halógeno de tungsteno con una intensidad de 700 W/m².

2.1.3. Películas Delgadas de Ag_2Se

El seleniuro de plata se conoce por dos tipos de polimorfos cristalinos estables, la fase ortorrómbica ($\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$) y la fase cúbica ($\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$). Siendo

β -Ag₂Se estable a bajas temperaturas, mientras que al incrementar la temperatura alrededor de 133 – 140 °C se transforma a α -Ag₂Se, como se muestra en la **Figura 15** [57]. Sin embargo, se ha encontrado que también puede encontrarse como una estructura polimórfica estable a baja temperatura, llamada la fase tetragonal (t-Ag₂Se), la cual se encuentra normalmente dentro de nanocristales o películas delgadas compuestas de pequeños policristales [58].

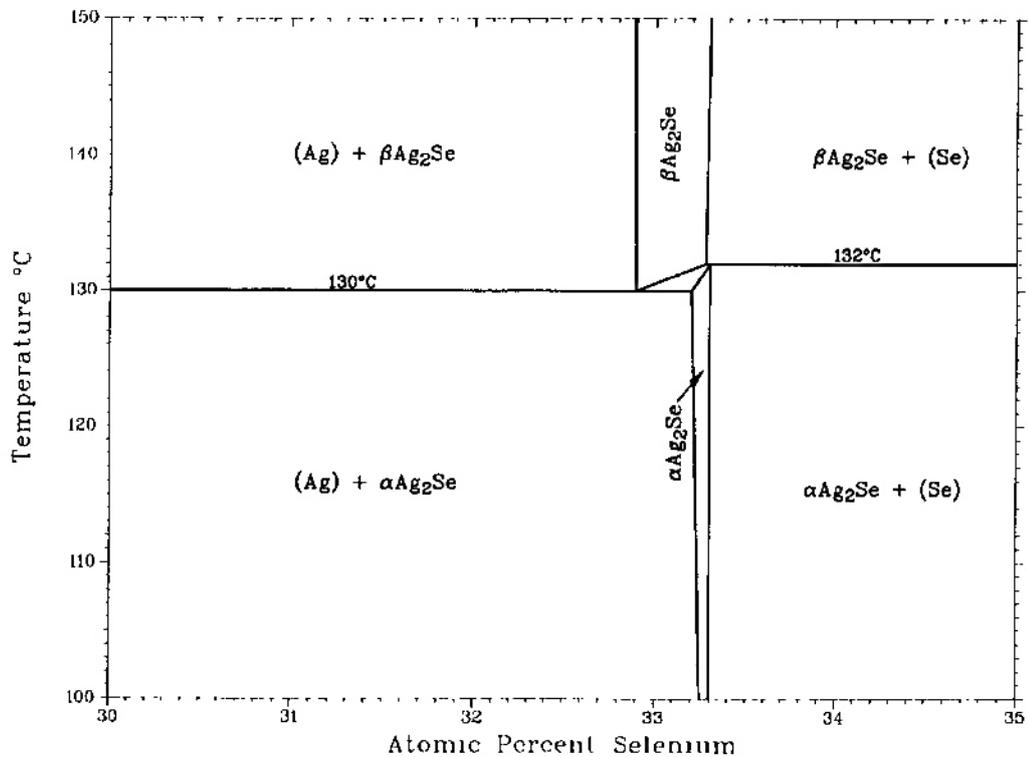


Figura 15. Sistema Ag-Se. Propuesto por I. Karakaya (1990). [57]

El Ag₂Se es un semiconductor tipo n, con alta concentración de portadores de carga (cercano a 10^{19} cm⁻³), movilidad de portadores irregularmente elevada y con un grado de conducción iónica [59]. Presenta una amplia energía de banda prohibida (E_g) entre 0.15 – 2.17 eV, dependiendo del método de síntesis aplicado para su obtención [60-64].

Este compuesto binario se ha obtenido en forma de película delgada mediante algunas técnicas de depósito tales como, evaporación flash [65], evaporación térmica [66-67], depósito químico en fase vapor [68-69] y electrodeposición [70-71]. Sin embargo, Pejova B. *et al.* [72] en el 2000, prepararon películas de Ag₂Se mediante la técnica de depósito por baño químico sobre hojas de poliéster transparente a una temperatura de 0 °C, obteniendo películas con un espesor de 149 nm con un tamaño promedio de cristal de 9.2 nm y exhibiendo un valor de energía de banda prohibida de 1.8 eV, siendo esta investigación la única reportada actualmente para esta técnica de depósito y tomada como referencia para esta investigación.

2.2. Películas Delgadas de Semiconductores Ternarios

En los últimos años, se han incrementado los estudios relacionados con la obtención de películas delgadas de materiales de calcogenuros metálicos ternarios, así como la evaluación de sus propiedades ópticas y eléctricas para su aplicación dentro de sistemas fotovoltaicos. Esta sección muestra una revisión bibliográfica de las diferentes investigaciones para la obtención de películas delgadas de los sistemas ternarios Cu-Sb-Se y Ag-Sb-Se. Así mismo, se presentan los resultados obtenidos para algunos compuestos ternarios semiconductores en película delgada depositados mediante la técnica de depósito por baño químico mediante bicapas de sus precursores binarios.

2.2.1. Películas Delgadas de Cu-Sb-Se

Dentro del sistema ternario Cu-Sb-Se (seleniuro de cobre antimonio), se reporta la existencia de tres diferentes fases, tales como, CuSbSe_2 [73], Cu_3SbSe_3 [74] y Cu_3SbSe_4 [75], las cuales han sido muy poco estudiadas en forma de películas delgadas.

Recientemente, se han obtenido algunos reportes acerca de los avances para la obtención de películas delgadas de estos tres tipos de compuestos. En el caso de la fase Cu_3SbSe_3 , únicamente se encuentra el trabajo realizado por Fernández A. M. *et al.* [76], en donde obtuvieron películas delgadas de Cu_3SbSe_3 (como fase mayoritaria) al electrodepositar Sb-Se, seguido con un depósito de Cu-Se por el método de depósito por baño químico sobre la película previamente depositada de Sb-Se, seguido de un tratamiento térmico a una temperatura de 300 y 400 °C por 1 h, exhibiendo valores de energía de banda prohibida (E_g) de entre 1.58 y 1.70 eV.

Mientras que para la fase CuSbSe_2 , se han obtenido películas delgadas a partir de técnicas como electrodeposición [77], evaporación térmica [78], *sputtering* [79] y *spin coating* [80]. Esta última fue reportada por Xue D. - J. *et al.* en el 2015, obteniendo como resultado un espesor de ~700 nm, una energía de banda prohibida de 1.04 eV con un coeficiente de absorción en el rango de $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$, una resistividad de $0.317 \Omega \cdot \text{cm}$ y una movilidad y concentración de huecos de $20.17 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ y $9.76 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Por otro lado, la fase con mayor concentración de cobre, Cu_3SbSe_4 , ha sido recientemente estudiada para su obtención como película delgada. Ghanwat V. B. *et al.* [81] en el 2014, reportaron la síntesis de películas delgadas de este compuesto por la técnica de depósito por baño químico asistido por microondas. Prepararon las películas a partir de una solución precursora de sulfato de cobre, tricloruro de antimonio, ácido tartárico (agente complejante), acetato de amonio y selenosulfato de sodio (fuente de selenio), ajustando a un pH de 9 con NH_3 e irradiando con un horno de microondas a una potencia de 180 W. Observaron que el espesor de las películas presentaba un incremento no lineal al aumentar el tiempo de depósito (hasta 60 min). Los resultados de DRX revelaron que las películas recién preparadas presentaban un predominio de la fase CuSbSe_2 , así como la presencia de una mezcla de fases: Sb_2Se_3 , Cu_2Se_3 y CuSe , debido a la incompleta reducción del cobre y la presencia de antimonio; mientras que, al someter las películas a un tratamiento térmico a 177°C , presentaban únicamente la presencia de la fase Cu_3SbSe_4 . Posteriormente, se evaluó la energía de banda prohibida y conductividad de estas películas, exhibiendo valores de 1.94 eV y $313.6 (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ (sin tratamiento térmico), y valores de 1.87 eV y $345 (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ (con tratamiento térmico).

No obstante, en el 2015, este mismo grupo de investigación, logró la obtención de este material, únicamente por la técnica de depósito por baño químico [82]. Realizaron el depósito dentro de una solución precursora a temperatura ambiente, obteniendo un espesor de 700 nm (sin tratamiento térmico). Estas películas se caracterizaron por DRX, las cuales estaban

conformadas por la fase CuSbSe_2 junto con una mezcla de fases como Sb_2Se_3 , Cu_3Se_2 y CuSe . Por lo tanto, sometieron las muestras a un tratamiento térmico a una temperatura de $200\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h, obteniendo un difractograma en donde únicamente se presentaba la fase Cu_3SbSe_4 . Presentaron un tamaño promedio de cristal de 32.6 nm y un tamaño de grano de ~ 35 nm sin tratamiento térmico y ~ 40 nm con tratamiento térmico en las películas. Finalmente, calcularon la energía de banda prohibida y conductividad del material, dando valores de 1.96 eV y $723.84\text{ }(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$, respectivamente.

2.2.2. Películas Delgadas de Ag-Sb-Se

El sistema seleniuro de plata antimonio, presenta únicamente el compuesto ternario AgSbSe_2 , a lo reportado en su diagrama de fases (**Figura 16**) [83]. Los aportes científicos basados en el desarrollo de películas delgadas de este material han incrementado en los últimos años, debido al interés en sus propiedades ópticas y eléctricas para su potencial aplicación como material absorbedor en una celda solar.

Uno de los primeros reportes en base a la obtención de películas delgadas para este material fue el realizado por Soliman H. S. *et al.* [84] en 1998, en el cual sintetizaron películas delgadas de AgSbSe_2 mediante evaporación térmica a una presión de 10^{-4} Pa y un posterior tratamiento térmico a $150\text{ }^\circ\text{C}$ en una atmósfera de Argón. Estas muestras presentaron un incremento en el espesor (entre 185 – 270 nm) al aumentar su tiempo de

depósito, estimando un valor de energía de banda prohibida de 1.2 eV para las películas amorfas y de 1.03 eV para las películas policristalinas.

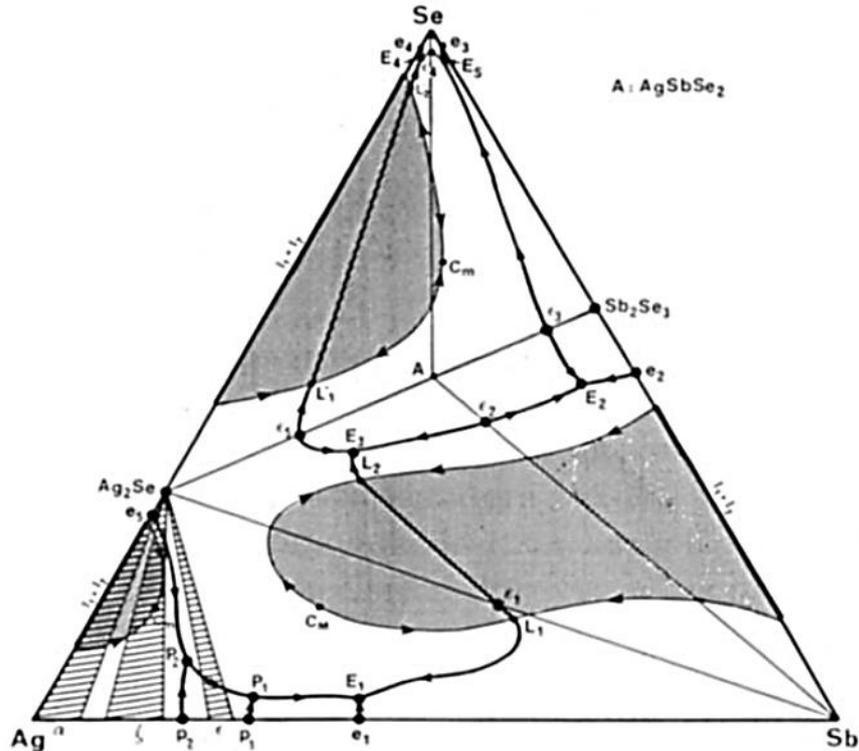


Figura 16. Sistema Ag-Sb-Se. Propuesto por A. Boutserit (1993). [83]

Otras investigaciones se han acumulado con el tiempo respecto a la producción de películas delgadas de este compuesto ternario para su evaluación de propiedades ópticas y eléctricas, así como para su aplicación como material absorbedor en celdas solares. Entre estas investigaciones se encuentra la producción de películas delgadas mediante “stacks o apilamientos” [85-86], el cual consiste en la formación de un material ternario a partir de capas de compuestos precursores y un tratamiento térmico para la difusión entre ellos. Tal es el caso de K. Bindu *et al.* [87], en donde sintetizaron películas de AgSbSe_2 depositando secuencialmente películas de Sb_2S_3 y Ag_2Se a partir de depósito por baño químico y

sometiendo las películas a un tratamiento térmico de 300 °C en atmósfera de N₂ a 300 mTorr con vapor de selenio. Obteniendo películas que presentaron una $E_g = 1.02$ eV y $\sigma = 10^{-3}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹. Además, prepararon una celda fotovoltaica con estructura vidrio/SnO₂:F-(n)-CdS–Sb₂S₃-(p)-AgSbSe₂, presentando un $V_{oc} = 550$ mV y $J_{sc} = 2.3$ mA/cm².

No obstante, otras técnicas de depósito han sido utilizadas actualmente para la obtención de esta fase ternaria. Como, Liu F. *et al.* [88] en el 2013, en el cual prepararon películas de AgSbSe₂ por electrodeposición con un potencial de – 0.5 V vs. SCE. Las películas se trataron a 300 °C por 3 min en una atmósfera de argón para promover la cristalinidad, observando a partir de difracción de rayos X (DRX) la existencia de la fase ternaria con estructura cúbica y sin presencia de fases secundarias. Las películas exhibieron un espesor de 600 nm, un coeficiente de absorción del orden de 10⁵ cm⁻¹ y una energía de banda prohibida de 1.18 eV.

2.2.3. Películas Delgadas de Compuestos Ternarios por Bicapas a partir de CBD

Los reportes basados en la obtención de películas delgadas de compuestos ternarios a partir de bicapas por depósito por baño químico son muy escasos en la actualidad. Sin embargo, se han realizado investigaciones para la obtención de algunos de estos, tales como CuSbS₂ [89], Cu₄SnS₄ [90], Cu₂SnS₃ [91] y CuInS₂ [92].

En el 2010, D. Avellaneda *et al.* [91], sintetizaron películas delgadas de Cu_2SnS_3 y Cu_4SnS_4 a partir de películas de CuS sobre películas de SnS químicamente depositadas y tratándolas térmicamente en N_2 (300 mTorr) por 1 h a 350 °C (formando Cu_2SnS_3) y 400 °C (Cu_4SnS_4). Las películas delgadas presentaron energía de banda prohibida y conductividad eléctrica de 0.95 eV y $10 (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ (Cu_2SnS_3) y, 1.2 eV y $0.5 (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ (Cu_4SnS_4); respectivamente.

En el 2014, S. Lugo *et al.* [92], reportaron la obtención películas de CuInS_2 , depositando películas In_2S_3 y CuS por depósito por baño químico. Se trataron térmicamente a 350 °C en vacío (400 mTorr) por 1 h. Observaron que las películas de CuS con 15 y 24 h de depósito presentaron la fase de interés. Las películas delgadas exhibieron una energía de banda prohibida y conductividad eléctrica de 1.46 eV y $64.91 (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ (CuS , 15 h) y, 1.40 eV y $4.11\times 10^{-3} (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ (CuS , 24 h), respectivamente.

2.3. Análisis Crítico de la Literatura

La revisión bibliográfica consultada para el presente trabajo muestra que el sistema Cu-Sb-Se puede presentar 3 fases ternarias (CuSbSe_2 , Cu_3SbSe_3 y Cu_3SbSe_4), mientras que para el sistema Ag-Sb-Se sólo se obtiene una fase (AgSbSe_2); esto se debe a que el cobre presenta dos estados de oxidación (Cu^+ y Cu^{2+}), mientras que la plata sólo presenta un estado de oxidación (Ag^+).

Los compuestos tipo ABX_2 , tales como $CuSbSe_2$ y $AgSbSe_2$, han ganado importancia recientemente debido a su potencial aplicación en celdas solares, ya que presentan energías de banda prohibida entre 1.0 - 1.5 eV, así como coeficientes de absorción (α) en el rango de 10^4 a 10^5 cm^{-1} , siendo estos valores óptimos para ser considerados como buenos materiales absorbedores en una celda solar. No obstante, los materiales con composición Cu_3-V-VI_4 ($V = P, As, Sb$) presentan altos valores experimentales en porcentaje de eficiencia comparados con películas delgadas de $CuInSe_2$ (**Figura 17**). Esta familia también ofrece numerosas oportunidades por los diferentes valores de bandas prohibidas en el rango del Cu_3SbSe_4 (0.6 eV) hasta Cu_3PS_4 (2.4 eV). Así mismo, presentan una alta movilidad de huecos ($1 - 15$ $cm^2/V\cdot s$) y alta concentración de portadores ($\sim 10^{16}$ cm^{-3}) presentados en pastillas prensadas y películas delgadas (**Tabla III**). Estas propiedades eléctricas hacen que estos materiales sean especialmente prometedores para celdas fotovoltaicas en película delgada [93].

Tabla III. Propiedades ópticas y eléctricas experimentales de compuestos seleccionados del grupo Cu-V-VI. [93]

Composition	Band Gap E_g (eV)	Resistivity ρ (Ω cm)	Carrier Conc. p ($\times 10^{16}$ cm^3)	Mobility μ (cm^2/Vs)
$CuSbS_2$ (film)	1.44	416	10 (est.)	0.1 (est.)
Cu_3SbS_4 (film)	0.88	0.33	120	15
$Cu_3Sb_{0.5}As_{0.5}S_4$	1.0	100	2.5	5
$Cu_3AsS_{2.5}Se_{1.5}$	1.0	17	6	6
Cu_3AsS_4	1.4	55	1	10
Cu_3PSe_4	1.4	120	60	13
$Cu_3PS_2Se_2$	1.7	494	1	1
$Cu_3P_{0.8}As_{0.2}S_4$	1.7	120	0.9	4

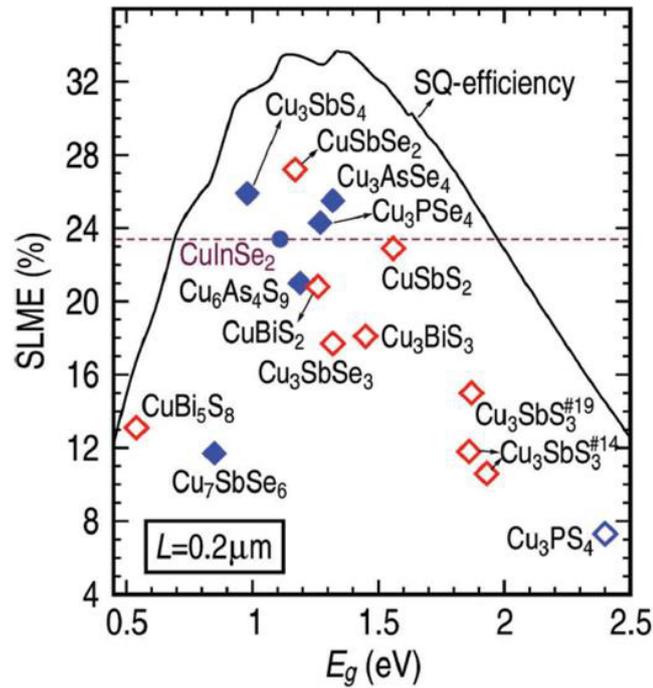


Figura 17. Máxima eficiencia espectroscópica limitada (siglas en inglés, SLME) calculada para los materiales del grupo Cu-V-VI. [93]

Con respecto a lo anterior, se puede mencionar que las fases ternarias Cu_3SbSe_4 y AgSbSe_2 pueden ser utilizadas como materiales absorbedores dentro de una celda solar en película delgada debido a las propiedades ópticas y eléctricas que estas poseen. Sin embargo, los reportes basados en la síntesis de dichos compuestos en película delgada revelan ser escasos. Así mismo, se observa que la obtención de películas delgadas de estos compuestos requiere, al menos, de dos métodos de síntesis, lo cual genera un mayor costo energético y de materiales.

Por lo tanto, en esta investigación se propone la obtención de películas delgadas de los compuestos ternarios Cu_3SbSe_4 y AgSbSe_2 a partir del depósito por baño químico de bi-capas de películas delgadas de Sb_2Se_3 - CuSe y Sb_2Se_3 - Ag_2Se . Posteriormente, someter a tratamiento térmico estas

capas donde una difusión por vacancias se llevará a cabo debido a una pérdida de selenio, formando compuestos binarios no estequiométricos (especies con mayor sitios activos), logrando la obtención del compuesto ternario [90]. Finalmente, evaluar las propiedades ópticas y eléctricas para cada uno de los compuestos e implementarlos como capa absorbidora dentro de estructuras de celdas solares en película delgada.

2.4. Hipótesis

Se obtienen películas delgadas de las fases ternarias Cu_3SbSe_4 y AgSbSe_2 a partir del método de depósito por baño químico de bicapas de $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-CuSe}$ y $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-Ag}_2\text{Se}$, respectivamente; para aplicación como materiales absorbedores en celdas solares.

2.5. Objetivos

2.5.1. Objetivo General

Obtener películas delgadas de las fases ternarias Cu_3SbSe_4 y AgSbSe_2 a partir del método de depósito por baño químico mediante bicapas de $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-CuSe}$ y $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-Ag}_2\text{Se}$, respectivamente; y su post-tratamiento para aplicación como materiales absorbedores en celdas solares.

2.5.2. Objetivos Específicos

- Depositar películas delgadas de Sb_2Se_3 sobre sustratos de vidrio por el método de depósito por baño químico.

- Depositar películas delgadas de CuSe o Ag₂Se sobre las películas de Sb₂Se₃ por el método de depósito por baño químico variando la temperatura y tiempo de depósito.
- Tratar térmicamente a vacío las películas depositadas de Sb₂Se₃-CuSe y Sb₂Se₃-Ag₂Se.
- Caracterizar estructural, morfológica, óptica y eléctricamente las películas obtenidas mediante Difracción de Rayos-X de polvos (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopía UV-vis, evaluar la Energía de banda prohibida (E_g) y Conductividad eléctrica.
- Medir el espesor de las películas delgadas por medio de un perfilómetro de superficie.
- Desarrollar celdas solares usando las películas obtenidas como capa absorbidora bajo las condiciones de depósito y tratamiento térmico anteriormente mencionados.
- Caracterizar los parámetros eléctricos de las celdas solares a partir de un simulador solar mediante la medición de la curva I-V, obteniendo parámetros como: Voltaje de circuito abierto (V_{oc}), Densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}), Factor de forma (FF) y Eficiencia (η).

2.6. Metas

2.6.1. Metas Experimentales

Desarrollar películas delgadas de Cu₃SbSe₄ y AgSbSe₂ mediante tratamiento térmico de Sb₂Se₃-CuSe y Sb₂Se₃-Ag₂Se químicamente depositadas por CBD, respectivamente.

Incorporar los compuestos ternarios como capa absorbadora dentro de estructuras de celdas solares en película delgada.

2.6.2. Metas Académicas-Científicas

- Obtener el grado de Doctor en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales.
- Comunicar los resultados de esta investigación en al menos dos artículos de revista indexada.
- Presentar los resultados de esta investigación en al menos un congreso especializado internacional.

CAPÍTULO 3
MATERIALES DE PARTIDA, MÉTODOS Y
TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

MATERIALES DE PARTIDA, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.1. Materiales

3.1.1. Sustratos

El depósito de las películas delgadas de Sb_2Se_3 , CuSe y Ag_2Se se realizó sobre sustratos de vidrio marca Fisher Finest, con dimensiones de 76.2 x 25.4 x 1 cm. Los sustratos se sometieron a un proceso de limpieza, el cual consistió en un lavado con una solución con detergente líquido neutro libre de fosfatos y gasa esterilizada. Se enjuagaron con abundante agua del grifo, y en seguida, con agua destilada. Por último, los sustratos se secaron con aire para su posterior uso.

3.1.2. Películas Delgadas de Sb_2Se_3

3.1.2.1. Reactivos

Los reactivos químicos empleados para la preparación de películas delgadas de Sb_2Se_3 fueron: SbCl_3 (Tricloruro de antimonio III, $\geq 99.0\%$, Sigma-Aldrich), $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (Etilenglicol, $> 99.9\%$, Fisher Scientific), $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Citrato de sodio, 99.0% , Fisher Scientific), NH_4OH

(Hidróxido de amonio, 29.5%, Fermont), Se (Selenio, 99.5%, ACROS) y Na_2SO_3 (Sulfito de sodio anhidro, 99.1%, CTR Scientific).

3.1.2.2. Preparación de Selenosulfato de sodio (Na_2SeSO_3)

Inicialmente, se disolvieron 12.5 g de Na_2SO_3 en 100 mL de H_2O . A esta solución se le añadió 4 g de Se (polvo) y se colocó en un matraz bola. Se montó un sistema de reflujo, manteniendo la solución en agitación y calentando a una temperatura de 90 °C por un tiempo aproximado de 4 h. La solución se filtró, obteniendo una concentración de 0.4 M de Na_2SeSO_3 . Posteriormente, se prepararon concentraciones de 0.2 M, a partir de la solución obtenida, para llevar a cabo los depósitos de las películas de Ag_2Se y CuSe , respectivamente.

3.1.3. Películas Delgadas de CuSe

3.1.3.1. Reactivos

Los reactivos químicos empleados para la preparación de películas delgadas de CuSe fueron: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Cloruro de cobre II, > 99.0%, Fisher Scientific), NH_4OH (Hidróxido de amonio, 29.5%, Fermont) y Na_2SeSO_3 (Selenosulfato de sodio, 0.2 M, preparado en el laboratorio, sección 3.1.2.2.).

3.1.4. Películas Delgadas de Ag₂Se

3.1.4.1. Reactivos

Los reactivos químicos empleados para la preparación de películas delgadas de Ag₂Se fueron: AgNO₃ (Nitrato de plata, 99.74%, J. T. Baker), NH₄OH (Hidróxido de amonio, 29.5%, Fermont) y Na₂SeSO₃ (Selenosulfato de sodio, 0.2 M, preparado en el laboratorio, sección 3.1.2.2.).

3.1.5. Disposición de Residuos

Al término del depósito de las películas, las soluciones de Sb₂Se₃, CuSe y Ag₂Se se filtraron. Los residuos sólidos y líquidos y de cada solución se depositaron en diferentes colectores de la siguiente manera (según la disposición de residuos de la Facultad de Ciencias Químicas, UANL):

Tabla IV. Disposición de residuos.

Residuo	Colector
Líquido de Sb ₂ Se ₃	E inorgánico (soluciones de sales inorgánicas)
Líquido de CuSe	
Líquido de Ag ₂ Se	
Sólido de Sb ₂ Se ₃	B (sólidos de sales inorgánicas)
Sólido de CuSe	
Sólido de Ag ₂ Se	

3.2. Métodos

3.2.1. Depósito por Baño Químico

3.2.1.1. Depósito de Películas de Seleniuro de antimonio (Sb_2Se_3)

Se preparó una solución conteniendo 1 g de SbCl_3 en 5 mL de etilenglicol. Esta solución se mezcló con 37 mL de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 1 M en un vaso de precipitados, agitando constantemente hasta disolver el precipitado blanco formado. Después, se incorporó a la solución 20 mL de NH_4OH al 29.5 %, 24 mL de Na_2SeSO_3 0.4 M y el resto con agua desionizada hasta completar un volumen de 100 mL.

Los sustratos, previamente lavados y secados, se posicionaron de manera horizontal en una caja Petri. Se colocó un soporte en cada extremo de los sustratos, lo cual evitó el contacto con la pared inferior de la caja Petri. En seguida, la solución recién preparada se vertió dentro de la caja Petri hasta cubrir los sustratos. Las condiciones de temperatura y tiempo para el proceso de depósito para estas películas fue de 15 °C por 5 h dentro de un baño de temperatura controlada (marca VMR modelo 11505) (**Figura 18**). Posteriormente, las películas depositadas sobre los sustratos se enjuagaron con agua desionizada y se secaron con aire.



Figura 18. Equipo de baño de temperatura controlada.

3.2.1.2. Depósito de Películas de Seleniuro de cobre (CuSe)

Se preparó una solución, conteniendo 2.5 mL de CuCl_2 0.25 M, 3 mL de NH_4OH al 29.5 % y 89.5 mL de agua desionizada fría (10 °C). Esta solución se mantuvo dentro de un baño de temperatura a la misma temperatura del agua desionizada. Una vez que la temperatura de la solución se mantuvo constante se agregaron 5 mL de Na_2SeSO_3 0.2 M. Después, las películas delgadas de Sb_2Se_3 (anteriormente preparadas) se colocaron dentro de esta solución y se dejaron con un tiempo de 3, 5, 7, 10, 15 y 30 min. Posteriormente, las películas delgadas depositadas de $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-CuSe}$ se enjuagaron con agua desionizada y se secaron con aire.

3.2.1.3. Depósito de Películas de Seleniuro de plata (Ag_2Se)

Primeramente, se preparó una solución con 2.5 mL de AgNO_3 0.1 M, 3 mL de NH_4OH al 30% y 89.5 mL de agua desionizada fría (10 °C). La solución se colocó dentro de un baño de temperatura para mantener la solución a la misma temperatura del agua desionizada. En seguida se agregaron 5 mL de Na_2SeSO_3 0.2 M y se procedió a la inmersión de las películas delgadas de Sb_2Se_3 (anteriormente preparadas) dentro de esta solución, a tiempos de 5, 10 y 20 min. Posteriormente, las películas delgadas depositadas de $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-Ag}_2\text{Se}$ se enjuagaron con agua desionizada y se secaron con aire.

3.2.2. Tratamiento Térmico

Las películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-CuSe}$ y $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-Ag}_2\text{Se}$ se sometieron a diferentes tratamientos térmicos en un horno de alto vacío (*MTI modelo VBF 1200X*). Se sometieron a tratamientos térmicos entre 300 y 350 °C, a lapsos de tiempo entre 30 y 60 min, con una presión de aproximadamente de 15 mTorr (**Figura 19**).



Figura 19. Horno de alto vacío.

3.3. Técnicas de Caracterización

3.3.1. Difracción de Rayos X (DRX)

La técnica difracción de rayos X (DRX) es de importancia debido a que se utiliza para abordar todas las cuestiones relacionadas con la estructura cristalina de los sólidos, incluyendo parámetros de red y geometría, identificación de materiales desconocidos, orientación de monocristales, orientación preferencial de policristales, defectos, tensiones, etc.

Esta técnica de caracterización se basa en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Así, si se encuentra una igualdad exacta entre el diagrama de una sustancia desconocida y el de una

sustancia fiable, se puede determinar su identidad química [94]. No obstante, si dos sustancias presentan el mismo sistema cristalino, con parámetros parecidos, puede obtenerse un patrón de difracción similar.

La teoría de la difracción de rayos X se sustenta en dos condiciones experimentales básicas: el empleo de una radiación monocromática y una muestra constituida por un polvo o película delgada de un material policristalino. Esta muestra debe estar constituida por un número muy elevado de pequeñísimos fragmentos cristalinos idealmente desorientados al azar unos respecto a otros, de forma tal que no exista ningún tipo de correlación en la orientación. Cuando un haz de rayos X incide sobre la muestra, entre las ondas dispersadas por cada uno de ellos se producen fenómenos de interferencia que, normalmente, en la mayor parte de las direcciones, serán de tipo destructivo, cancelándose la resultante en mayor o menor proporción. Sin embargo, en determinadas direcciones, y debido precisamente a la ordenación periódica de los átomos, puede ocurrir que las ondas dispersadas estén en fase y se refuercen mutuamente. Este fenómeno de refuerzo recibe el nombre de difracción.

Las condiciones necesarias para que se produzca difracción vienen determinadas por la *ley de Bragg*. Al estudiar las sustancias cristalinas, en estas se pueden considerar distintas familias con índices de Miller (hkl) y espaciado d_{hkl} . Si sobre estos planos (**Figura 20**) incide un haz de rayos X monocromático, con longitud de onda λ , en una dirección que forma un ángulo

θ con la superficie de los planos, sólo se producirá refuerzo cuando el ángulo de incidencia, la longitud de onda de la radiación, y el espaciado de la familia de planos cumplan la relación (Ec. 3):

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde n es un número entero (denominado orden de reflexión), λ es la longitud de onda incidente, d la distancia interplanar y θ es el ángulo formado entre el rayo incidente y la muestra.

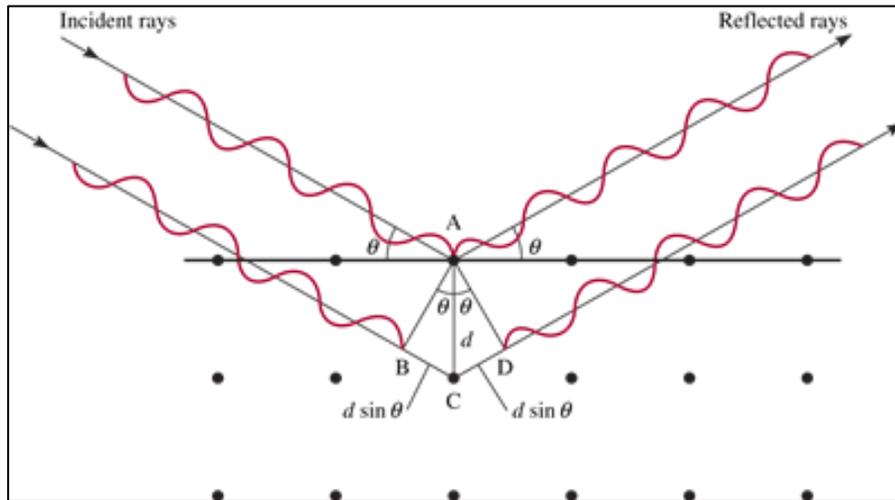


Figura 20. Difracción de rayos X por los planos de un cristal.

La dirección en la que sale el haz difractado forma también un ángulo θ con la superficie de la familia de planos que difractan, es decir, un ángulo 2θ con la dirección de incidencia del haz de rayos X. Además, la dirección del haz

incidente y la dirección del haz difractado están contenidas en un plano que es perpendicular a la familia de planos que difractan.

Como en un cristal hay distintas familias de planos, con distintos espaciados, existirán también distintas direcciones de difracción. Al ser el conjunto de espaciados de un cristal característico para cada especie cristalina, se puede decir, que no existen dos materiales cristalinos que tengan un diagrama de difracción idéntico (o difractograma). Por lo tanto, se dice que el diagrama de difracción (**Figura 21**) es la huella dactilar de un material cristalino [95].

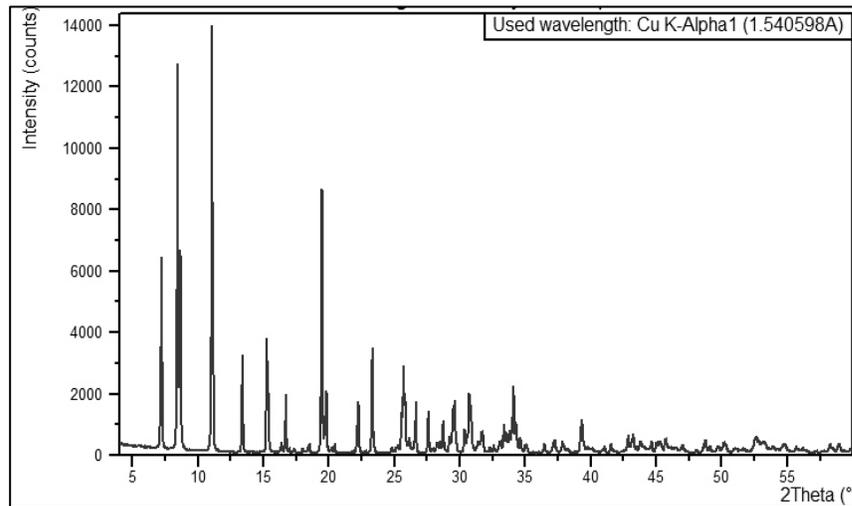


Figura 21. Diagrama de difracción (Difractograma) de rayos X. [94]

Por otro lado, las posiciones de los picos de difracción se miden con exactitud con DRX, lo que lo convierte en el mejor método para caracterizar deformaciones homogéneas y no homogéneas. La deformación elástica homogénea o uniforme desplaza las posiciones de los picos de difracción. A

partir del cambio en las posiciones de los picos, se puede calcular el cambio en la separación d , que es el resultado del cambio de las constantes de la red bajo una deformación. Las deformaciones no homogéneas varían de cristal a cristal o dentro de un monocristal y esto provoca un ensanchamiento de los picos de difracción que incrementan con $\sin \theta$. Cuando el tamaño de cristal y la deformación no homogénea contribuyen a la anchura del pico, éstos pueden determinarse por separado mediante un análisis cuidadoso de la forma de los picos.

Si no hay una deformación no homogénea, el tamaño de cristal, D , se puede estimar mediante el ancho de pico con la fórmula de Scherrer (**Ec. 4**):

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (\text{Ec. 4})$$

donde λ es la longitud de rayos-X, B es el ancho total de la altura máxima (en inglés, *Full Width of Height Maximum*, FWHM) de un pico de difracción, θ_B es el ángulo de difracción y K es la constante de Scherrer del orden de unidad para un cristal. Sin embargo, se debe cuidar el hecho de que las nanopartículas forman a menudo estructuras gemelas; por lo tanto, la fórmula de Scherrer puede producir resultados diferentes de los verdaderos tamaños de partícula.

La caracterización por DRX para las películas delgadas obtenidas en este trabajo se realizó en un Difractómetro de Rayos X marca Empréan PANalytical (**Figura 22**), con radiación $\text{CuK}\alpha$ (1.5406 Å) para obtener los patrones de difracción en modo estándar y ángulo de incidencia rasante. Esta última la incidencia de rayos X se realiza a un ángulo fijo pequeño, para una total reflexión. Por lo tanto, se disminuye la profundidad de penetración de los rayos X, lo cual permite un estudio de las películas delgadas con menor influencia del sustrato. Para este análisis, cada muestra se midió de 10° a 70° (2θ), con un ángulo de paso de 0.02° , 0.5 segundos por paso, un ángulo de incidencia de 1.0° y utilizando una radiación $\text{CuK}\alpha$ de longitud de onda de 1.5406Å operando a 45 kV y 40 mA.



Figura 22. Difractómetro de rayos X marca Empréan PANalytical.

3.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido con Espectro de Energía Dispersiva de Rayos X (MEB-EDX)

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de este se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Así mismo, se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales utilidades de este equipo son la alta resolución, la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.

Esta técnica se basa en el uso de un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente sencilla pues la mayoría de los microscopios electrónicos de barrido sólo requieren que estas sean conductoras.

Las muestras generalmente son recubiertas con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. Posteriormente es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un *detector* mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectadas en una imagen digital (**Figura 23**).

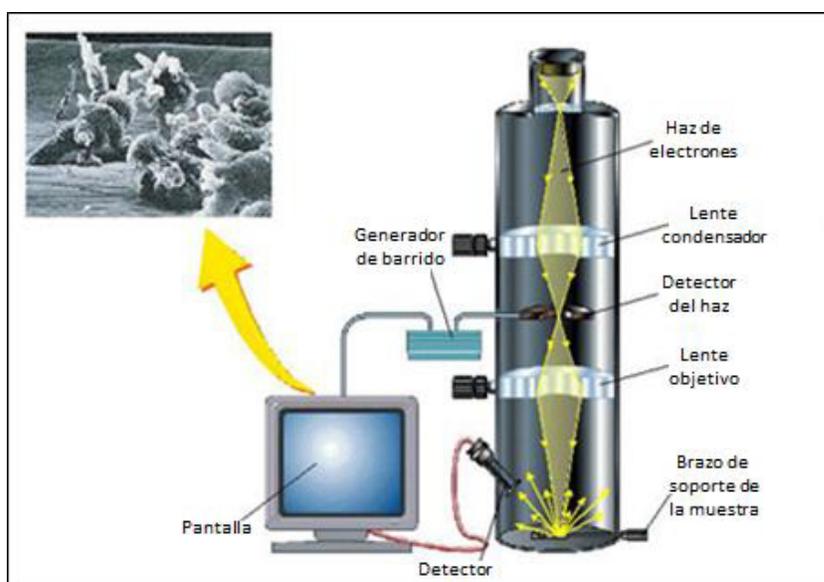


Figura 23. Esquema de un microscopio electrónico de barrido con detector de energía dispersiva. [96]

Existen diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (*Secondary Electron Image*), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (*Backscattered Electron Image*), y un espectro de energía dispersa EDX (*Energy Dispersive Spectrometer*) permite coleccionar los Rayos X

generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas; siendo este último el utilizado para la presente investigación.

El detector de energía dispersa (EDX) es una técnica analítica utilizada en conjunto con el MEB. La EDX se usa para la caracterización química de un espécimen utilizado en conjunto con el MEB para microanálisis de composición. Es útil para la caracterización de materiales ya que puede realizar microanálisis cualitativos y semicuantitativos de un espécimen con un aumento relativamente bajo (~25X) hasta llegar a un aumento importante (~20.000X) [96].

Entre las aplicaciones más importantes de la microscopía electrónica de barrido con detector de energía dispersiva al estudio de los materiales se pueden citar: Caracterización microestructural de materiales. Identificación, análisis de fases cristalinas y transiciones de fases en diversos materiales tales como metales, cerámicos, materiales compuestos, semiconductores, polímeros y minerales; composición de superficies y tamaño de grano; valoración del deterioro de materiales, determinación del grado de cristalinidad y presencia de defectos. Identificación del tipo de degradación: fatiga, corrosión, fragilización, etc. Dentro de esta investigación se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca Nova NanoSEM 200, FEI Company con Espectro de Energía Dispersiva de Rayos X marca INCA X-Sight EDS detector (**Figura 24**). Las

muestras fueron colocadas en trozo de aluminio utilizando una cinta de carbón conductor y se examinaron a 15 kV.



Figura 24. Microscopio electrónico de barrido marca Nova NanoSEM 200, FEI Company con Espectro de Energía Dispersiva de Rayos X marca INCA X-Sight EDS detector.

3.3.3. Perfilometría de Superficie

Esta técnica se basa en la medición de espesores de películas delgadas planas y detalles topográficos de interés en la superficie. Se fundamenta en conseguir el perfil de un trazo sobre una superficie mediante un sensor electromagnético, cuando una punta fina se hace recorrer sobre una sección lineal de la superficie a analizar. Posteriormente, se registran las variaciones de alturas y el conjunto de datos da lugar a un perfil lineal. La extensión del trazo, la fuerza aplicada sobre la superficie por la punta y otros parámetros son controlados a partir de una computadora, en la cual se comandan las

mediciones. Particularmente, en esta investigación se utilizó un perfilómetro marca KLA Tencor modelo D-100 (**Figura 25**) para determinar el espesor de las películas delgadas preparadas.

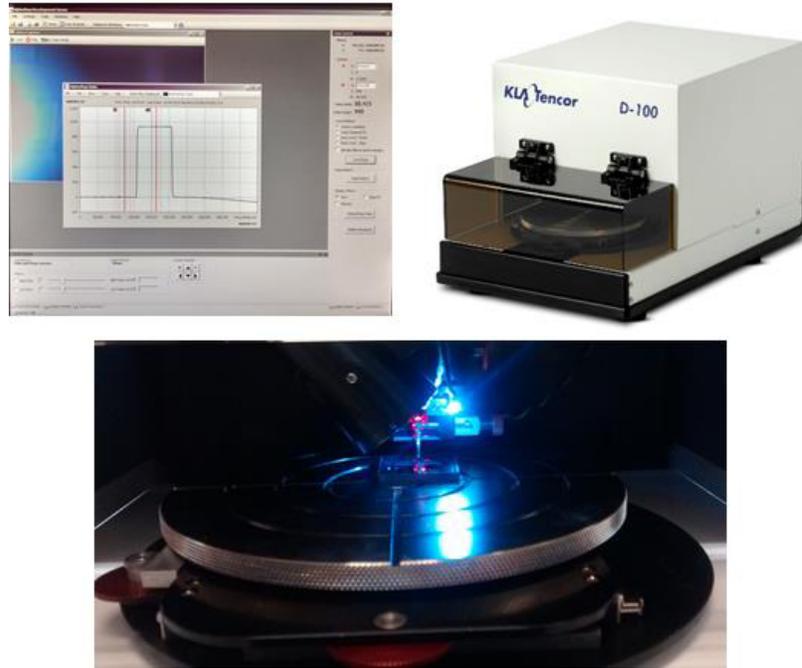


Figura 25. Componentes básicos de un perfilómetro de superficie.

3.3.4. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica (AFM, siglas en inglés *Atomic Force Microscopy*), permite la resolución de átomos individuales tanto de superficies conductoras como aislantes. En este tipo de microscopio, un sensor de fuerza sensible, conjunto fleje punta (*cantilever stylus*), es barrido en un rastreo programado sobre la superficie de la muestra. El campo de fuerzas actúa entre la superficie de la muestra y el fleje (*cantilever*) provocando ligeras desviaciones del fleje que se detectan mediante un sistema óptico. El

movimiento de la punta, o a veces de la muestra, se logra mediante un tubo piezoeléctrico. Durante un barrido, se mantiene constante el campo de fuerzas sobre la punta en el movimiento hacia arriba y hacia abajo de la punta, que entonces proporciona la información topográfica. La ventaja del microscopio de fuerza atómica es que es aplicable a muestras no conductoras.

La **Figura 26** muestra esquemáticamente el método más común de detectar la desviación del fleje que sujeta la punta. Un haz procedente de una fuente de radiación láser es reflejado por el fleje a un fotodiodo segmentado que detecta el movimiento de la sonda. La lectura de salida del fotodiodo controla entonces, el campo de fuerzas aplicado en la punta de tal manera que se permanezca constante.

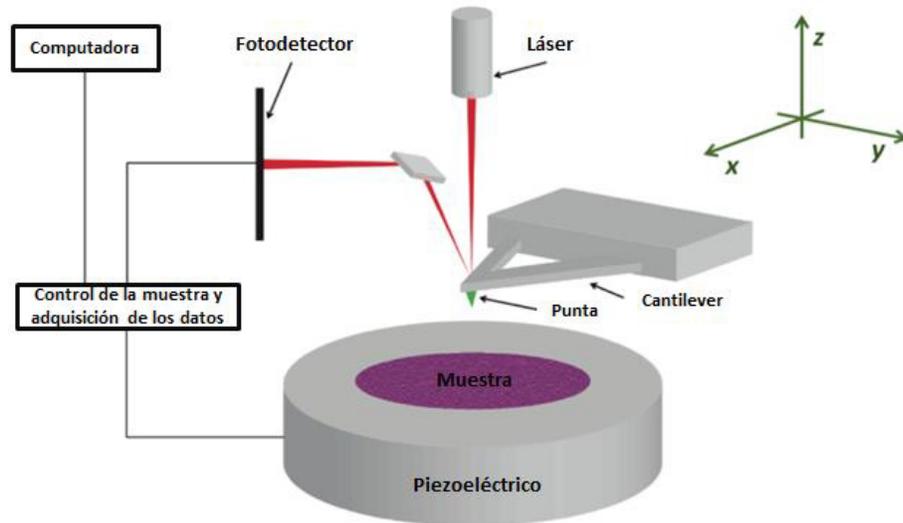


Figura 26. Diagrama característico de un microscopio de fuerza atómica.

En el diseño de este microscopio, el sistema de movimiento es un dispositivo tubular piezoeléctrico que desplaza la muestra en las direcciones x , y y z bajo la punta. La señal del detector del láser es entonces realimentada en el transductor piezoeléctrico que está en contacto con la muestra, lo que provoca el movimiento de la muestra hacia arriba y hacia abajo para mantener constante el campo de fuerzas entre la punta y la muestra [97].

En un AFM, se distinguen tres modos de operación básicos que son el modo de contacto, contacto intermitente o *tapping* y no contacto. En el modo contacto la fuerza entre la punta y la muestra se mantiene constante, conservando una constante de deflexión. La deflexión de la punta estática se usa como una señal de retroalimentación. Para el caso del modo dinámico se genera una vibración en la micropalanca a su frecuencia de resonancia valiéndose para ello del actuador piezoeléctrico. La interacción entre la punta y la superficie provoca una modificación en la amplitud, frecuencia y fase de la resonancia, mientras que el lazo de realimentación conserva de manera constante alguna de estas tres propiedades. Por otro lado, cuando se trabaja con el modo no contacto, también se aplica una onda sinusoidal, pero sin llegar a tocar la superficie de la muestra. Es más complejo, ya que debido a la capa de contaminación de agua que recubre a todas las muestras, podría en cualquier momento pasar a tocar la muestra. Sus aplicaciones se limitan al caso de muestras muy planas. El equipo de AFM que se utilizó para este proyecto es de la marca Angstrom Advanced Inc. Modelo AA3000 (**Figura 27**) con una operación en modo contacto.

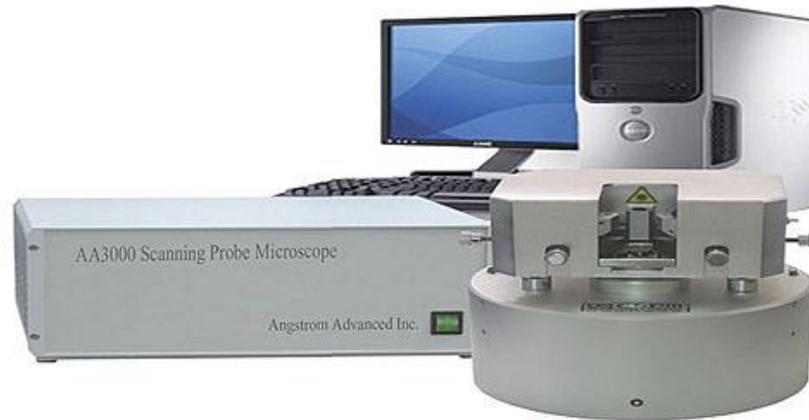


Figura 27. Microscopio de fuerza atómica marca Angstrom Advanced Inc. Modelo AA3000.

3.3.5. Espectroscopía UV-Vis

3.3.5.1. Coeficiente de Absorción y Energía de Banda Prohibida

El cálculo de la energía de banda prohibida se llevó a cabo partiendo de los valores de transmitancia obtenidos para las películas delgadas, utilizando un espectrofotómetro marca UV-3101PC con un rango de longitud de onda entre 2500 – 200 nm. Se realizó una aproximación de las múltiples reflexiones que se presentan en la película una vez que el haz incidente llega a la superficie.

La fracción de luz absorbida está relacionada con el espesor de la película. La intensidad del haz de luz, después de pasar a través del material viene dada por la **Ec. 5**:

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \quad (\text{Ec. 5})$$

Donde I_0 es la intensidad del rayo incidente, α es el coeficiente de absorción lineal del material y t es el espesor de la película. Esta ecuación es conocida como la ley de Bougert-Lambert-Beer [98].

De esta ecuación se puede despejar α obteniendo la siguiente expresión (Ec. 6):

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (\text{Ec. 6})$$

Como I/I_0 es la fracción de la luz transmitida por el material, se puede multiplicar por 100, dando como resultado la transmitancia total del material (Ec. 7):

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 7})$$

Por lo tanto, el coeficiente de absorción queda expresado en función de la transmitancia (Ec. 8):

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{100}{\%T} \right) \quad (\text{Ec. 8})$$

Sin embargo, los datos experimentales obtenidos pueden ser corregidos por las pérdidas de reflexión considerando las reflexiones múltiples dentro de la película delgada, generando la siguiente ecuación (**Ec. 9**):

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + (2RT)^2}}{2T} \right) \quad (\text{Ec. 9})$$

Conociendo el espesor y la transmitancia de las películas delgadas, se puede realizar un estimado del coeficiente de absorción del material para cada una de las longitudes de onda.

El cálculo se puede aproximar a una transición directa, de manera que si la gráfica no muestra linealidad nos indicará que se presenta el caso contrario (transición indirecta). Para el caso de los semiconductores con absorción de fotones por transición directa entre la banda de valencia y banda de conducción, el coeficiente de absorción se relaciona con la energía del fotón a partir de la siguiente expresión (**Ec. 10**):

$$\alpha \propto (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{Ec. 10})$$

Donde h es la constante de Plank, ν ($=c/\lambda$) es la frecuencia del fotón y E_g es la energía de banda prohibida.

Por consiguiente, se puede graficar α^2 contra E , donde $E = (h\nu - E_g)$. Al extrapolar, para encontrar el punto en el que $\alpha^2 \cong 0$, se obtiene que $h\nu = E_g$. Por lo tanto, la gráfica proporciona el valor de energía de banda prohibida en la intersección de la parte lineal de la curva con el eje x .

3.3.6. Conductividad

La conductividad de los materiales semiconductores depende del número de electrones de la banda de conducción y también del número de huecos en la banda de valencia. La energía térmica asociada con las vibraciones de red puede excitar a los electrones y generar huecos y/o electrones libres. Como consecuencia de transiciones electrónicas inducidas por fotones en las cuales se absorbe luz, se pueden generar transportadores de carga adicionales; este incremento de conductividad se denomina *fotoconductividad*. De este modo, cuando se ilumina una muestra de material fotoconductor, la conductividad aumenta [99].

La fotoconductividad de las películas obtenidas se realizó en un picoamperímetro con fuente de voltaje marca Keithley modelo 6487, aplicando diferentes voltajes. Se pintaron dos electrodos de plata sobre las películas con distancias similares y una separación de entre 0.3 – 0.4 cm (**Figura 28**). Las muestras se colocaron dentro la caja de prueba con los electrodos conectados al equipo de medición hasta que se estabilizara la corriente en la oscuridad. Posteriormente, se realizó una medición de la corriente para un tiempo total de

60 segundos: primero 20 s en la oscuridad, luego 20 s bajo iluminación y nuevamente 20 s en oscuridad para observar la caída de la fotocorriente. Para la iluminación de las muestras se utilizó una lámpara incandescente (35 W, 120 V).

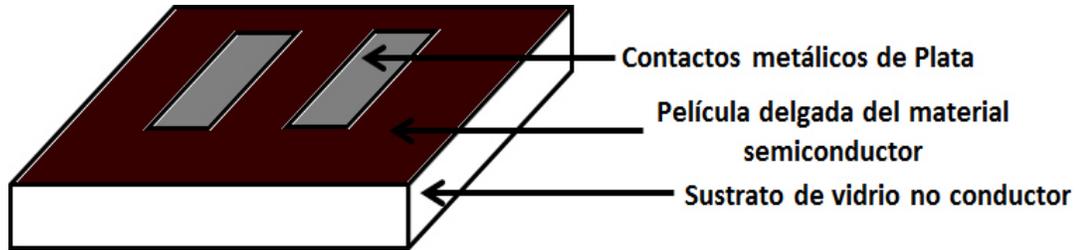


Figura 28. Esquema de la preparación de las películas delgadas para la caracterización de fotorrespuesta.

La determinación de la conductividad de las películas delgadas se genera a partir de la ley de Ohm (**Ec.11**), en donde:

$$R = \frac{V}{I} = \rho \frac{l}{bd} \quad (\text{Ec. 11})$$

Siendo, V (volts) el voltaje aplicado, I (amperes) la corriente que circula a través del material, R (ohms) la resistencia del material, b (cm) la longitud de los contactos eléctricos, l (cm) la distancia de separación entre ellos, d (cm) el espesor de muestra y ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$) es la resistividad del material.

Por lo anterior, en función de los parámetros medidos experimentalmente, la conductividad resulta a partir de la siguiente expresión (**Ec. 12**):

$$\sigma = \frac{I}{V} \cdot \frac{l}{bd} = (\Omega \cdot cm)^{-1} \quad (\text{Ec. 12})$$

3.3.6.1. Conductividad mediante Curva I-V

La resistencia depende de la longitud del conductor, lo que hace necesario introducir el término de resistividad (ρ) que es el grado de dificultad que encuentran los electrones en su paso, es decir que la resistividad depende del material, y además de la temperatura; si un material tiene alta resistividad se dice que es mal conductor y si es baja, es muy bueno. La relación entre la conductividad (inverso de la resistividad) de un semiconductor intrínseco y la temperatura absoluta está dada por (**Ec. 13**):

$$\ln \sigma \cong C - \frac{E_g}{2kT} \quad (\text{Ec. 13})$$

Donde C es la constante independiente de la temperatura, E_g energía de banda prohibida del semiconductor, k constante de Boltzmann y T la temperatura.

La fórmula que relaciona la resistencia con la resistividad está dada por
(Ec. 14):

$$R = (\rho) \left(\frac{l}{A} \right) \quad (\text{Ec. 14})$$

Además,

$$A = (b)(t) \quad (\text{Ec. 15})$$

Sustituyendo el área de la sección transversal en la ecuación de la resistencia y despejando para la resistividad (Ec. 16) obtenemos [100]:

$$\rho = \frac{(R)(b)(t)}{l} \quad (\text{Ec. 16})$$

Donde:

R = Resistencia del material (Ω)

ρ = Resistividad ($\Omega \cdot \text{cm}$)

l = Longitud del conductor (cm)

b = Ancho del conductor (cm)

t = Espesor (cm)

Para la medición de la resistividad de una película delgada se maneja el mismo procedimiento realizado en la **Figura 28**. Una vez pintados los contactos se procede a la medición de la corriente y voltaje utilizando un picoamperímetro con fuente de voltaje marca Keithley modelo 6487. Después de esto, se grafica la corriente contra el voltaje y se obtiene la pendiente la cual es el inverso de la resistencia. Con el valor de la resistencia y las dimensiones de la muestra se obtiene el valor de la resistividad. Posteriormente, se calcula la conductividad [σ , $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$], siendo el grado de conducción de un material, y está determinado por inverso de la resistividad (**Ec. 17**).

$$\sigma = \rho^{-1} \quad (\text{Ec. 17})$$

3.3.6.2. Técnica de la “Punta Caliente”

Este método proporciona una forma simple pero eficiente para distinguir entre un semiconductor tipo p y un semiconductor tipo n utilizando una sonda caliente y un multímetro estándar. El experimento se realiza mediante la fijación de una sonda fría y una sonda caliente sobre la superficie del semiconductor. Ambas sondas conectadas al multímetro. La sonda caliente se conecta a la terminal positiva, mientras que la sonda fría se conecta a la terminal negativa. Si el multímetro proporciona una lectura con voltaje positivo

indica la obtención de un semiconductor tipo n, mientras que para un semiconductor tipo p la respuesta es negativa (**Figura 29**).

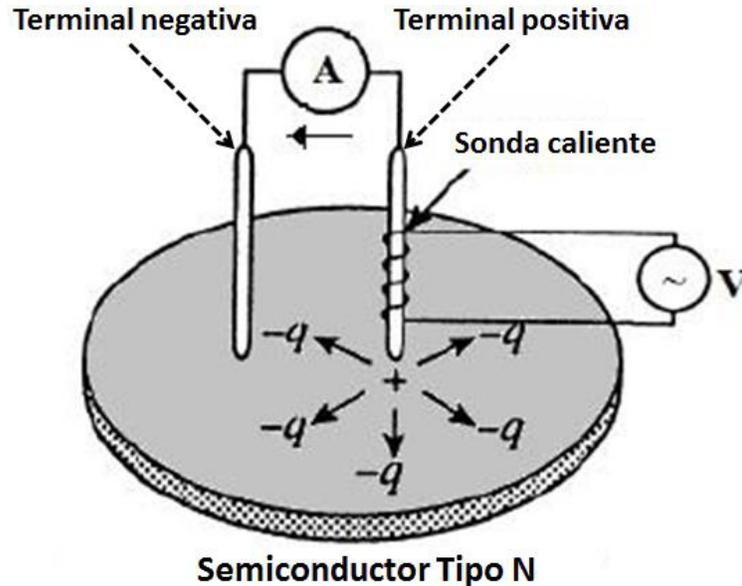


Figura 29. Diagrama ilustrativo de la técnica de la Punta Caliente.

Una explicación sencilla para este experimento es que los portadores de carga libres mayoritarios excitados térmicamente son trasladados dentro del semiconductor desde la sonda caliente hacia la sonda fría. El mecanismo para este movimiento dentro del semiconductor es de difusión ya que el material se dopa de manera uniforme debido al calentamiento constante en el contacto de la sonda caliente. Estos portadores mayoritarios trasladados definen el signo del potencial eléctrico de la corriente medida en el multímetro. Por lo tanto, la zona que rodea la sonda caliente se carga de portadores minoritarios y la sonda fría se mantiene neutral [101].

3.3.7. Espectroscopía Raman

La espectroscopia Raman es una técnica de caracterización que permite obtener información molecular en tan pocos segundos, logrando la identificación del material por comparación con otros espectros existentes.

Su fundamento se basa en la gestión de información contenida en un haz de luz dispersada por el material cuando a éste se le hace incidir una luz monocromática (un láser). Un porcentaje muy elevado se dispersa de manera elástica, mientras que uno muy pequeño lo hace inelásticamente, presentándose cambios en la frecuencia. Estos cambios en la frecuencia son característicos de la naturaleza química y del estado físico de la muestra (totalmente independiente de la frecuencia de la luz incidente), y por tanto son los datos que permiten identificar distintos compuestos y características moleculares [102].

Al incidir un haz de luz monocromática (láser) sobre un material en estudio, la mayor parte de este haz de luz se dispersa, presentando una frecuencia igual a la onda incidente, lo que se conoce como radiación elástica (o dispersión Rayleigh). Este tipo de radiación no aporta ningún tipo de información molecular. Sin embargo, otra pequeña parte del haz de luz es dispersada de forma inelástica, devolviendo frecuencias propias de cada molécula que compone al material, lo cual se conoce como efecto Raman.

Las variaciones en la frecuencia observadas en este fenómeno corresponden a ciertas variaciones de energía entre los enlaces moleculares. Cada uno de estos enlaces se puede razonar, de manera análoga, como un resorte que une a dos átomos (**Figura 30**) y que al excitarlo con una luz monocromática se genera un movimiento (vibracional y/o rotacional) a una frecuencia característica de cada enlace [**103-104**]. A cada uno de estos movimientos les pertenece un determinado valor de la energía molecular.



Figura 30. Modelo de átomos unidos por resortes.

En este tipo de dispersión no elástica se derivan dos situaciones. La dispersión de Stokes, la cual se produce cuando el fotón dispersado tiene una energía menor que el incidente, mientras que en la dispersión Anti-Stokes se genera una mayor energía (**Figura 31**) [**105**].

Según la ley de distribución de energías de Maxwell-Boltzmann, como la mayoría de moléculas se encuentran en el estado de menor energía, es mucho más probable que se produzca la dispersión Stokes. Por ello, la intensidad de la dispersión Stokes es del orden de 100 veces superior a la de la dispersión Anti-Stokes. Debido a esta diferencia, habitualmente se trabaja midiendo sólo el efecto Stokes situándolo en la parte positiva del eje de ordenadas cuando

trabajamos en un eje de longitudes de ondas de números de onda normalizados.

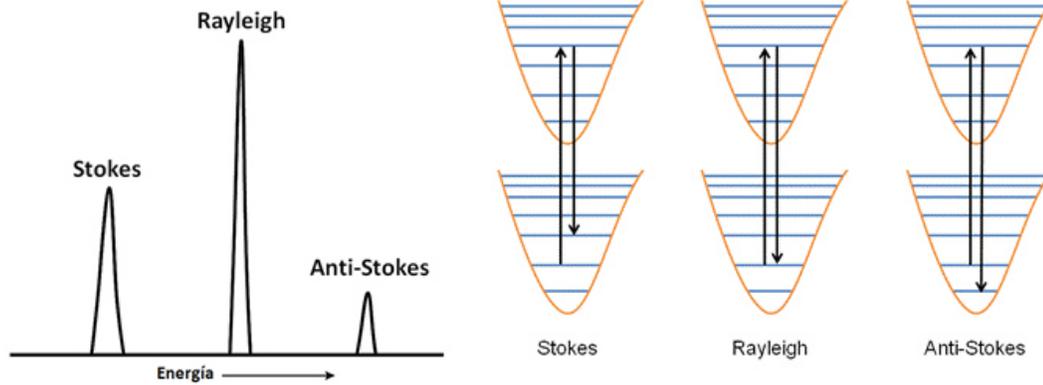


Figura 31. Zonas Rayleigh, Stokes y anti-Stokes situadas sobre el eje energético. [105]

Los espectros Raman para las películas obtenidas en esta investigación se registraron en un espectrómetro Raman, LabRAM HR Evolution con un láser Nd:YAG de 532 nm como fuente de irradiación.

3.3.8. Caracterización de Parámetros Eléctricos para Celdas Solares

3.3.8.1. Curva I-V en Celdas Solares

Los principales parámetros eléctricos de una celda solar se resumen en la relación entre la corriente y el voltaje producido en una típica curva característica I-V para este tipo de dispositivos. La intensidad de la radiación solar (insolación) que llega a la celda controla la corriente (I), mientras que el aumento en la temperatura de la celda solar reduce su voltaje (V).

Las celdas solares producen electricidad de corriente continua y el voltaje actual equivale a la potencia, por lo que podemos crear curvas I-V de celdas solares que representan la corriente frente al voltaje para un dispositivo fotovoltaico.

La **Figura 32** muestra la curva característica I-V de una celda solar para una irradiación determinada (G_t) a una temperatura de la celda fija (T_c). La corriente de una celda fotovoltaica es dependiente de la cantidad de luz solar que incide sobre la celda. Cuando la celda está en cortocircuito, la corriente es máxima (corriente de cortocircuito, I_{sc}), y el voltaje a través de la celda es 0. Cuando la celda PV está en circuito abierto, lo que conduce a no hacer un circuito, el voltaje es máximo (voltaje de circuito abierto, V_{oc}) y la corriente es 0.

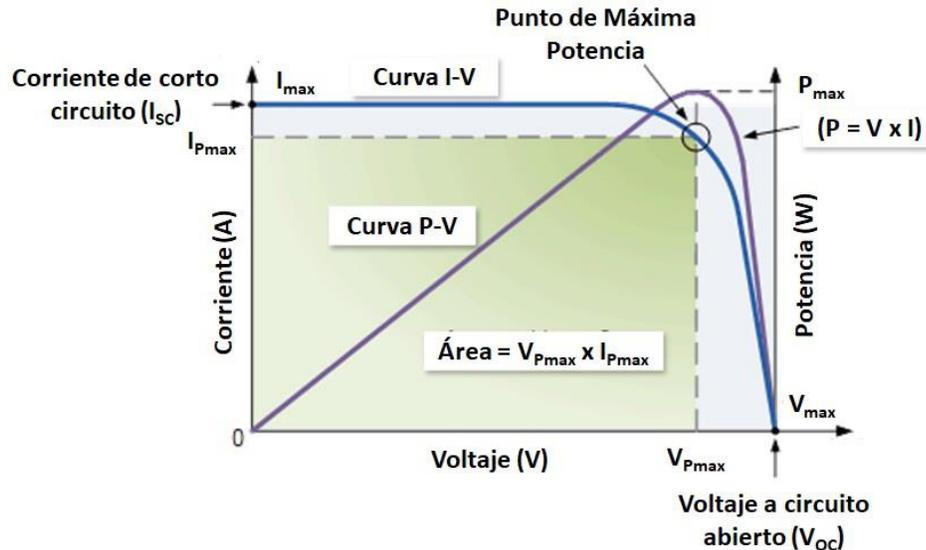


Figura 32. Curva característica I-V de una celda solar.

La potencia puede ser calculada por el producto de la corriente y el voltaje. La potencia máxima pasa de un punto de máxima potencia, punto en el cual la resistencia de carga es óptima (R_{opt}), y la potencia disipada en la carga resistiva es máxima y está dada por (**Ec. 18**):

$$P_{max} = I_{max} \cdot V_{max} \quad (\text{Ec. 18})$$

Este mismo punto es también llamado el punto de máxima potencia, que es el punto de funcionamiento P_{max} , I_{max} , V_{max} en el que se maximiza la potencia de salida. Dado P_{max} , un parámetro adicional, llamado el factor de forma (FF), se puede calcular de manera que (**Ec. 19-20**):

$$P_{max} = I_{sc} V_{oc} FF \quad (\text{Ec. 19})$$

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{sc} V_{oc}} = \frac{I_{max} V_{max}}{I_{sc} V_{oc}} \quad (\text{Ec. 20})$$

El factor de forma es una medida de la verdadera característica I-V. Los valores comunes de este parámetro están entre 0.7 y 0.8, pero estos valores pueden ser afectados por la temperatura de la celda, ya que a mayor temperatura disminuye el valor de factor de forma.

A partir de algunos de los parámetros antes mencionados se puede calcular la eficiencia de una celda fotovoltaica. Esta se define como la máxima salida de potencia eléctrica (P_{max}) dividida entre la potencia de la radiación incidente (P_{in}). La eficiencia para una celda fotovoltaica se reporta a una temperatura de 25 °C y la luz incidente con una intensidad de 1000 W/m² con un espectro AM1.5. Se calcula mediante la siguiente ecuación (**Ec. 21**):

$$\eta_{max} = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{max}V_{max}}{AG_t} \quad (\text{Ec. 21})$$

Donde A es el área de la celda medida en m² [106].

CAPÍTULO 4
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se muestran los resultados obtenidos para la síntesis y caracterización estructural, óptica, eléctrica y morfológica, de películas delgadas de las fases ternarias Cu_3SbSe_4 y AgSbSe_2 , las cuales se sintetizaron mediante el depósito por baño químico secuencial de Sb_2Se_3 - CuSe y Sb_2Se_3 - Ag_2Se ; respectivamente.

4.1. Películas Delgadas de Sb_2Se_3

Para la obtención de películas delgadas de Sb_2Se_3 se llevó a cabo a partir de la metodología experimental antes mencionada. El sistema de reacción se realizó a una temperatura de $15\text{ }^\circ\text{C}$ por un lapso de 6 h obteniendo por medio de un perfilómetro de superficie un espesor de $730 \pm 25\text{ nm}$. El depósito por baño químico para este material se llevó a baja temperatura debido a que, al incrementar la temperatura las películas obtenidas presentaban una baja adherencia sobre el sustrato dando como resultado un bajo espesor y con mayor cantidad de aglomerados. Esto es debido a que el seleniuro de antimonio precipita rápidamente desde una temperatura ambiente; los núcleos del compuesto son generados de manera acelerada, incrementando su tamaño y por lo tanto, reduciéndose la difusión de estos desde el seno de la solución hasta la superficie del sustrato hasta alcanzar la precipitación por efecto de la gravedad.

4.2. Películas Delgadas de Cu_3SbSe_4

Las películas de Sb_2Se_3 obtenidas anteriormente se sumergieron en diferentes baños químicos para la formación de películas de seleniuro de cobre (CuSe) con la finalidad de obtener la fase ternaria de interés. La **Tabla V** muestra los experimentos llevados a cabo para la obtención de la fase Cu_3SbSe_4 .

Tabla V. Experimentos realizados para la obtención de Cu_3SbSe_4 .

Muestra	Volumen NH_3 al 30% (mL)	Concentración CuCl_2 [M]	Volumen CuCl_2 (mL)	Temperatura DBQ CuSe ($^\circ\text{C}$)	Tiempo DBQ CuSe (min)	Temperatura Tratamiento térmico ($^\circ\text{C}$)	Tiempo Tratamiento térmico (min)	Espesor (nm)
Cu1-05	1.5	0.50	10	25	5	300	60	378
Cu1-15					15			542
Cu1-30					30			575
Cu2-05	1.5	0.25	10	25	5	300	60	630
Cu2-15					15			731
Cu2-30					30			765
Cu2-60					60			822
Cu3-01	1.5	0.25	5	10	1	300	60	510
Cu3-05					5			563
Cu3-10					10			591
Cu3-15					15			622
Cu4-05	3.0	0.25	2.5	10	5	300	60	555
Cu4-10					10			590

4.2.1. Difracción de Rayos X

En la **Figura 33** se muestra el difractograma obtenido para las películas con nomenclatura Cu1. Se puede observar la presencia de una fase mayoritaria respectiva a la fase Cu_2Se con estructura cúbica (JCPDS 19-1413) ubicada en

2θ ($^{\circ}$) = 27.12, 31.42, 45.03 y 53.36, correspondientes a los planos (111), (200), (220) y (311), respectivamente. Sin embargo, las reflexiones de la fase tetragonal Cu_3SbSe_4 (JCPDS 85-0003), ubicadas en 2θ ($^{\circ}$) = 27.30, 45.27, 45.36, 53.67 y 53.83, correspondientes a los planos (112), (220), (204), (312) y (116), respectivamente, son muy cercanas a las reflexiones de seleniuro de cobre debido a la anchura de los picos mostrados en el difractograma dando un indicio de una mezcla de fases. Una explicación de la obtención de la fase Cu_2Se como fase mayoritaria, es debido a que la temperatura y concentración inicial de cobre utilizada dentro del baño químico generó un rápido crecimiento de película de seleniuro de cobre sobre la superficie del sustrato previamente depositado con Sb_2Se_3 (esto se debe a que la técnica de depósito por baño químico es dependiente de diferentes parámetros tales como la temperatura, concentración del ion metálico, agente complejante, pH, etc); y por lo tanto, al someterse las películas a un tratamiento térmico, sólo una proporción de seleniuro de cobre difundió hacia la película de seleniuro de antimonio, reaccionando entre ellos para formar la fase ternaria; restando una alta concentración sin reaccionar de esta fase binaria por el exceso que presentaba dentro del material [44, 107].

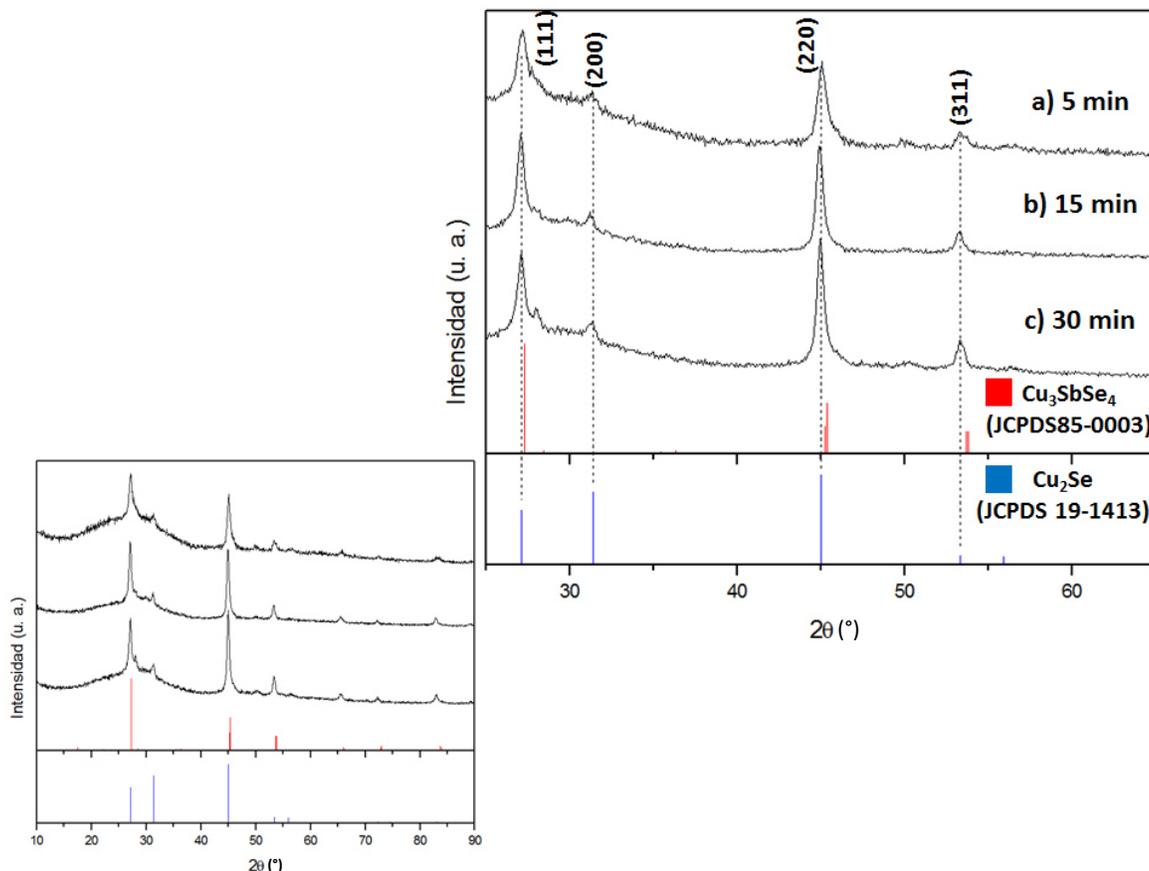


Figura 33. Difractograma de rayos X de las muestras a) Cu1-05, b) Cu1-15 y c) Cu1-30 tratadas térmicamente a 300 °C en atmósfera de vacío a $\sim 6 \times 10^{-3}$ Torr por 1h.

Por lo tanto, se realizó una siguiente experimentación en el cual se llevó a cabo una disminución en la concentración de cobre en el baño químico. Los difractogramas de la **Figura 34** muestran los resultados obtenidos para las películas delgadas con nomenclatura Cu2. Estos resultados revelaron la existencia de la fase ternaria de interés (Cu_3SbSe_4); sin embargo, a tiempos cortos de depósito de seleniuro de cobre se presentó la fase binaria Cu_{2-x}Se , como fase secundaria, (JCPDS 85-0003) ubicada en 2θ (°) = 26.96, 44.74 y 53.01, correspondientes a los planos (111), (220) y (311), respectivamente.

Esto indicó que no sólo una disminución en la concentración de cobre tenía que llevarse a cabo sino otros parámetros involucrados en el proceso del baño químico.

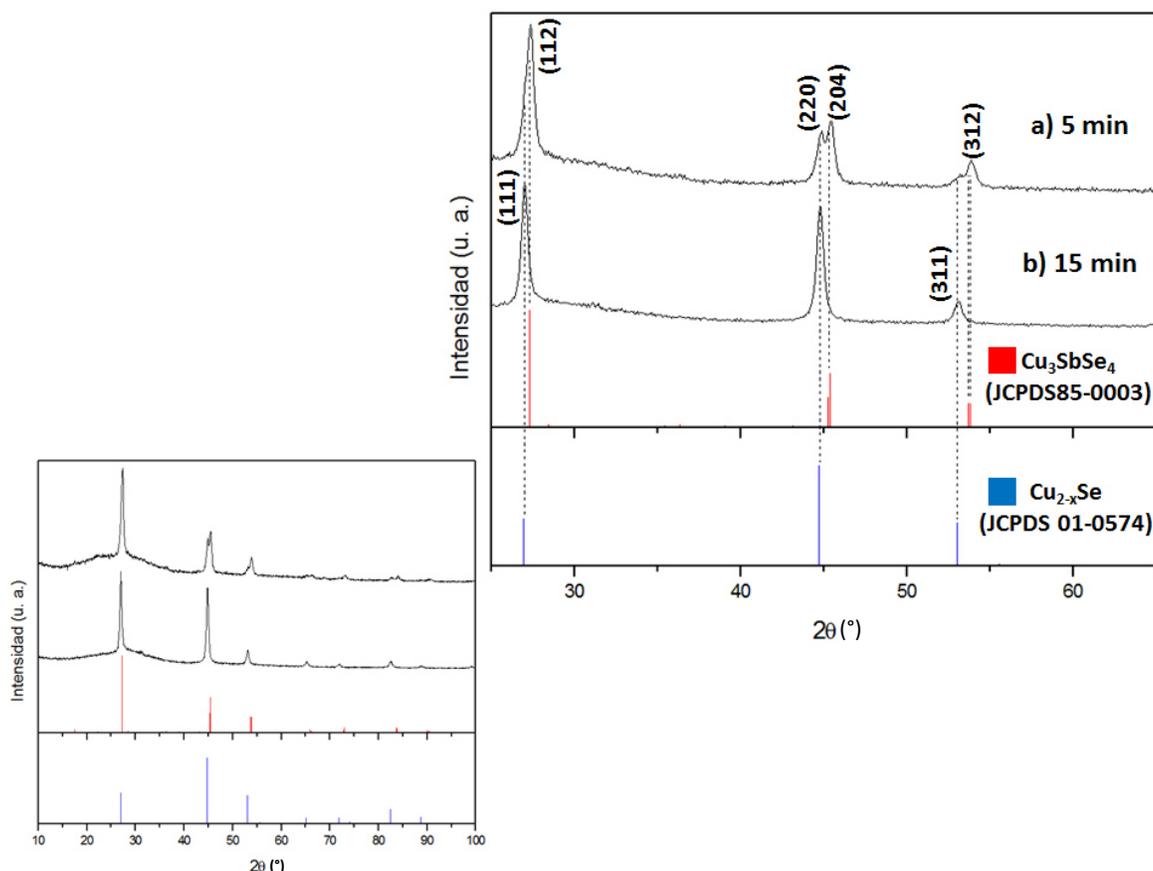


Figura 34. Difractograma de rayos X de las muestras a) Cu2-05 y b) Cu2-15 tratadas térmicamente a 300 °C en atmósfera de vacío a $\sim 6 \times 10^{-3}$ Torr por 1h.

No obstante, el análisis por DRX mostrado en la **Figura 35** reveló un resultado diferente; ya que, al disminuir la temperatura del baño químico, concentración y volumen de la solución del ion metálico (cobre) y al aumentar el volumen del agente complejante, se logró observar la presencia de la fase Cu_3SbSe_4 como fase mayoritaria. Esto se debió a que, al reducir la cantidad de

iones metálicos y la temperatura de reacción, los iones metálicos se liberaron lentamente, generando un lento crecimiento de partículas de seleniuro de cobre sobre el sustrato depositado con Sb_2Se_3 y un menor espesor para lograr la obtención de la fase de interés. Aunque en la muestra Cu4-10 se observó la presencia de un pico de difracción correspondiente al Cu_2Se , esto puede deberse a que al incrementar el tiempo de depósito de seleniuro de cobre una mínima cantidad no haya reaccionado por completo para generar solamente la fase de interés.

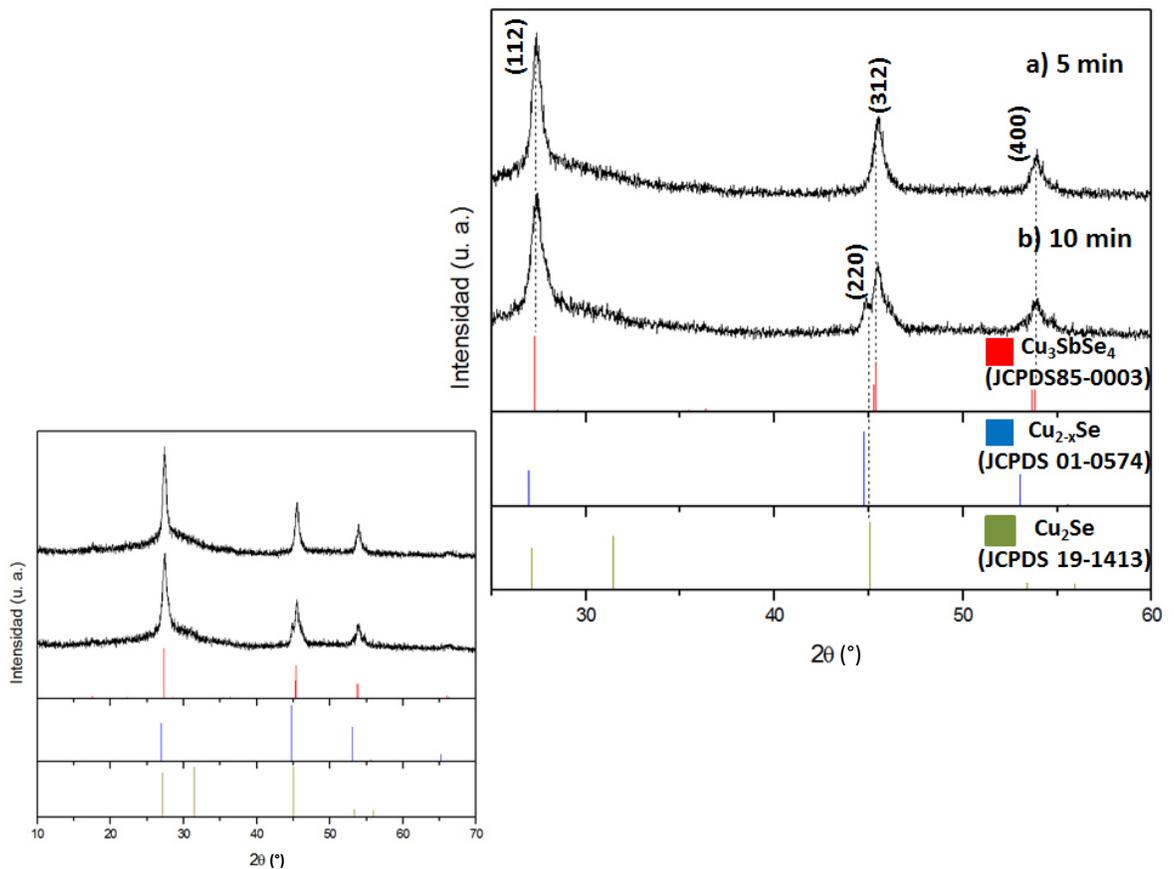


Figura 35. Difractograma de rayos X de las muestras a) Cu4-05 y b) Cu4-10 tratadas térmicamente a 300 °C en atmósfera de vacío a $\sim 6 \times 10^{-3}$ Torr por 1h.

Se llevó a cabo una reproducción de estos últimos resultados, pero realizando diferentes tiempos de depósito de CuSe (3, 5, 7, 10, 15 y 30 min) sobre las películas previamente depositadas de Sb₂Se₃ sobre el sustrato, con el objetivo de determinar los tiempos de depósito de CuSe óptimos para la formación de la fase ternaria Cu₃SbSe₄ y realizar un análisis más profundo de sus propiedades y cómo influye la presencia de alguno de los precursores.

La **Figura 36** muestra los difractogramas registrados para los diferentes tiempos de depósito de películas delgadas de CuSe sobre las películas delgadas previamente depositadas de Sb₂Se₃ después de un tratamiento térmico a 300 °C por 1 h en una atmósfera de vacío de 15 mTorr. Se puede observar que todas las muestras presentan una sola fase, la cual corresponde a la fase Cu₃SbSe₄ (Permingeatita). Los picos de difracción se observaron en $2\theta = 17.51, 27.3, 31.58, 45.36, 53.67, 53.83, 65.95$ and 66.23° con reflexiones en los planos (101), (112), (200), (204), (312), (116), (400) y (008), respectivamente. La variación en las intensidades de los picos observados se atribuyó a la cristalinidad en las películas delgadas. Por lo tanto, al incrementar el espesor de la capa de CuSe incrementa la cristalinidad del material.

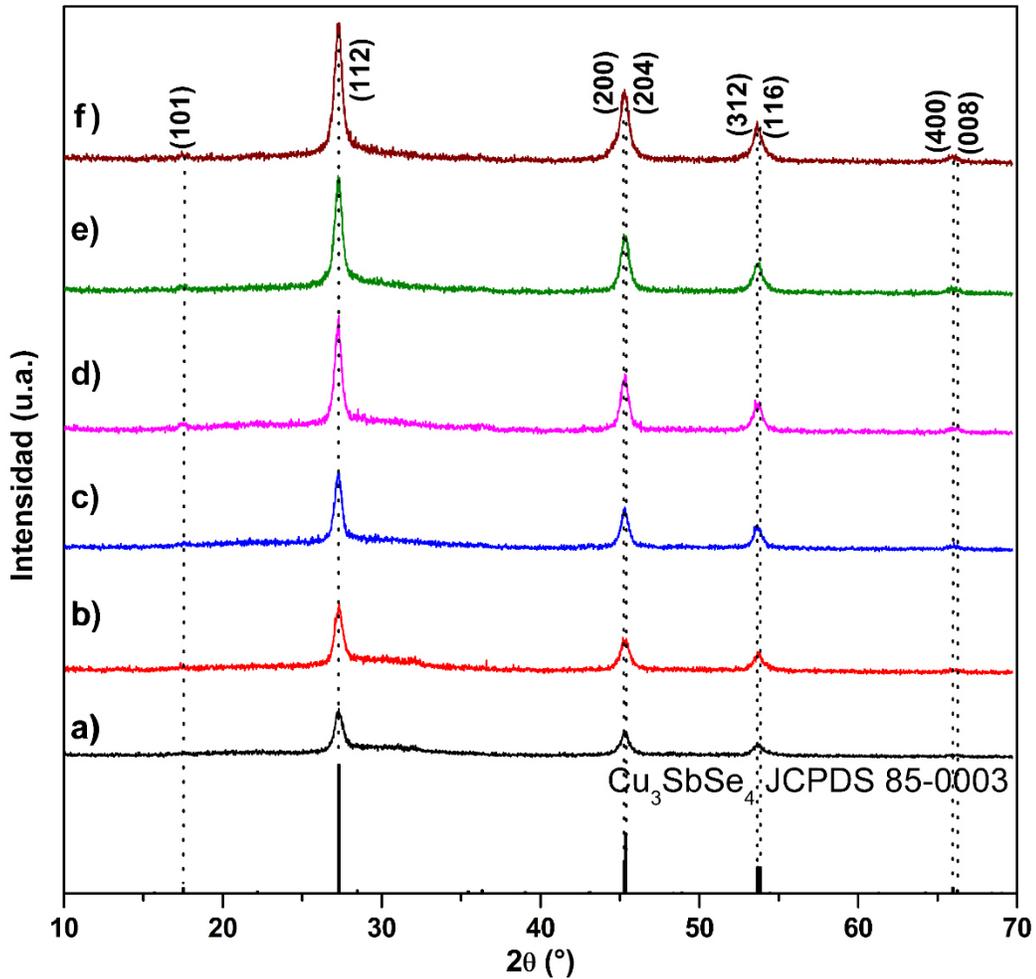


Figura 36. Difractograma de rayos X de las muestras de las capas $\text{Sb}_2\text{Se}_3 / \text{CuSe}$ con tiempos de depósito de CuSe por DBQ a: a) 3, b) 5, c) 7, d) 10, e) 15 y f) 30 min, seguido de un tratamiento térmico a $300\text{ }^\circ\text{C}$ y 15 mTorr por 1h.

A partir de estos resultados por DRX se puede deducir la formación de Cu_3SbSe_4 representada por una reacción en estado sólido en la que se produce una difusión interfacial entre los iones de antimonio y cobre con pérdida parcial de selenio (Ec. 22):



Así mismo, se estimó el tamaño promedio de cristal para cada una de las muestras utilizando como referencia el pico más intenso en cada uno de los difractogramas y aplicando la ecuación de Scherrer (**Ec. 4**), donde el factor de forma del cristal (K) fue de 0.9, la longitud de onda (λ) de los rayos-X de 1.540598 Å. Los valores fueron de 13.4, 14.3, 15.5, 16.7, 17.3 and 18.2 nm para los tiempos de depósito de CuSe de 3, 5, 7, 10, 15 y 30 min, respectivamente.

Con respecto a los resultados obtenidos por DRX para estas muestras se podría asegurar la inexistencia de impurezas. Sin embargo, esta técnica de caracterización tiene un 5% de límite de detección, por lo cual se realizó un análisis por Espectroscopía Raman para determinar la presencia de posibles fases secundarias en estas películas delgadas.

4.2.2. Espectroscopía Raman

Muy pocos trabajos discuten acerca del comportamiento de la fase ternaria Cu_3SbSe_4 mediante Espectroscopía Raman. La **Figura 37** muestra el espectro Raman de las películas delgadas de Cu_3SbSe_4 obtenidas mediante las capas Sb_2Se_3 /CuSe, utilizando una longitud de onda de 532 nm. El comportamiento característico del material de interés se puede observar en la región de 300 - 150 cm^{-1} [**108**]. Según la literatura, la banda principal (100% de intensidad) se presenta a 184 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de estiramiento CuSe_4 / SbSe_4 [**109**]. Las bandas presentes a 229 y 165 cm^{-1} también corresponden a

la permingeatita y generalmente aparecen en composiciones que contienen antimonio.

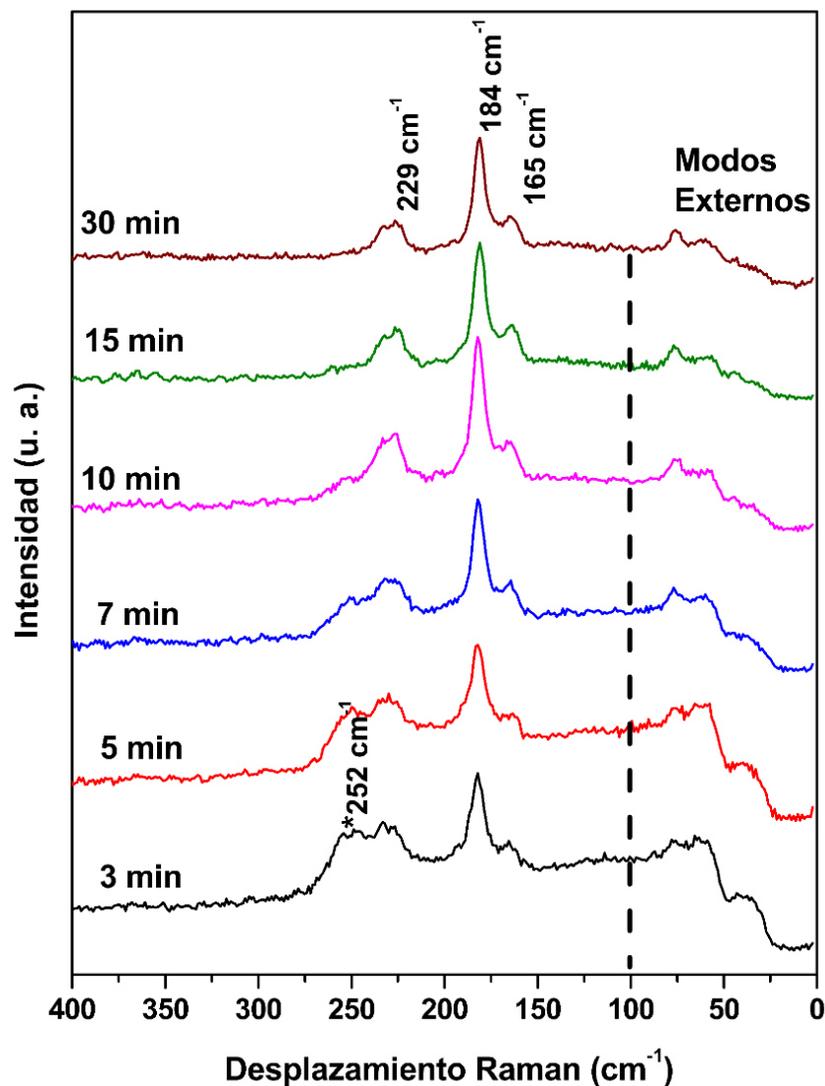


Figura 37. Espectro Raman de las muestras de las capas $\text{Sb}_2\text{Se}_3 / \text{CuSe}$ a diferentes tiempos de depósito de CuSe por DBQ, tratadas térmicamente a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ y 15 mTorr por 1h .

Las bandas con valores inferiores a 100 cm^{-1} pueden corresponder a modos externos, traducciones de átomos de Cu y Sb y las bandas de frecuencia

promedio que pueden asignarse a las vibraciones de estiramiento del tetraedro Se_4 (Cu / Sb). La banda situada a $252\text{-}253\text{ cm}^{-1}$ [110] está presente en las películas de menor depósito de CuSe (3-10 min), desapareciendo por completo para muestras de 15 y 30 min. Este pico corresponde a la fase Sb_2Se_3 que es la película precursora y, debido a la baja cantidad de CuSe, se presenta como fase secundaria. Las películas de CuSe de mayor tiempo no presentaron bandas asignadas a esta fase por lo que se demuestra que el material ternario Cu_3SbSe_4 es el único presente.

4.2.3. Espectroscopía UV-Vis

A continuación, se presentan los espectros de transmitancia (%T) y reflectancia (%R) para las diferentes muestras en película delgada para la obtención de la fase Cu_3SbSe_4 . Los resultados obtenidos para las muestras con nomenclatura Cu1 (**Figura 38a-b**) exhibieron, en la región del visible, valores máximos de transmitancia entre 32 y 47%, así como valores de reflectancia por debajo del 19%; mientras que, para las muestras con nomenclatura Cu2 (**Figura 38c-d**) valores máximos de transmitancia entre 15 y 26% y de reflectancia por debajo del 17%.

El comportamiento que presentaron tanto los espectros de las muestras Cu1 como de Cu2, y realizando una comparación con los gráficos de transmitancia y reflectancia de seleniuro de cobre reportados en bibliografía

[40-41,44], se pudo confirmar los resultados obtenidos por difracción de Rayos X, en donde existe una mezcla de fases entre Cu_3SbSe_4 y Cu_2Se .

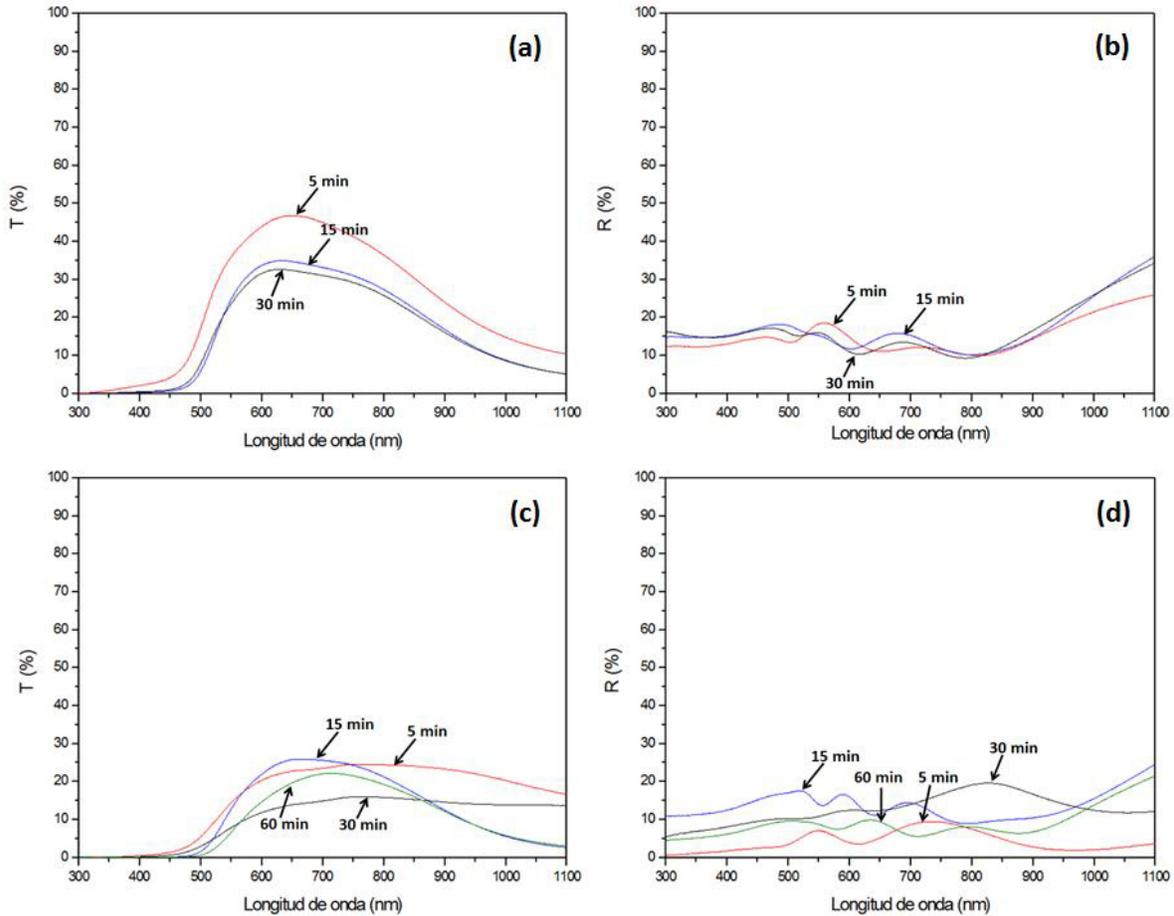


Figura 38. Espectros de Transmitancia (%T) y Reflectancia (%R) para las películas delgadas obtenidas en las muestras (a-b) Cu1 y (c-d) Cu2 tratadas térmicamente a 300 °C en atmósfera de vacío a $\sim 6 \times 10^{-3}$ Torr por 1h.

Para el caso de las películas obtenidas para las muestras Cu3, se puede visualizar una disminución tanto en la transmitancia como en la reflectancia (**Figura 39**) para cada una de las muestras. No obstante, la muestra Cu3-01 presentó un comportamiento diferente a las otras, ya que se observó un alto

valor de transmitancia antes de la región del visible, esto puede deberse al escaso depósito de seleniuro de cobre y, por tanto, dar una señal de la presencia de Sb_2Se_3 como fase mayoritaria en la película delgada [56,111-112].

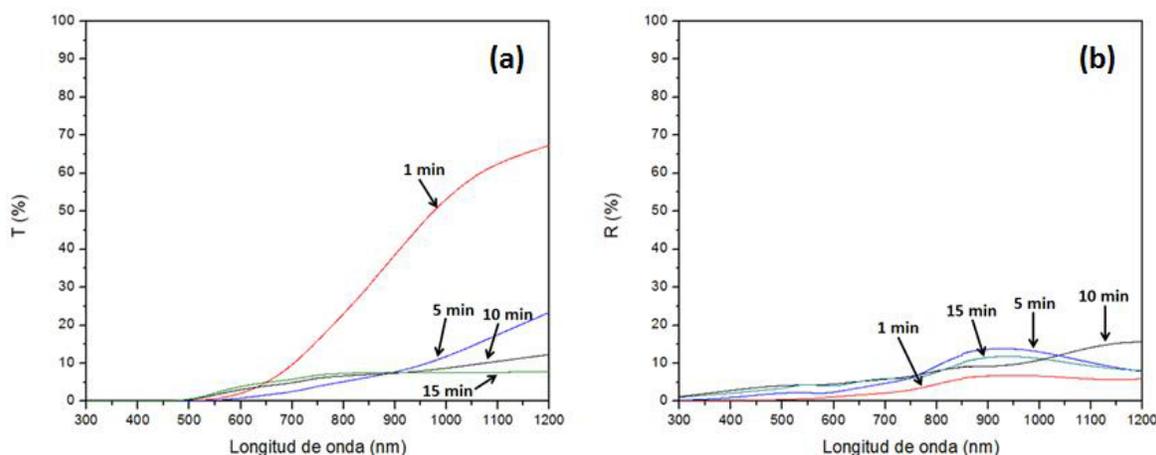


Figura 39. Espectros de a) Transmitancia (%T) y b) Reflectancia (%R) para las películas delgadas obtenidas en las muestras Cu3 tratadas térmicamente a 300 °C en atmósfera de vacío a $\sim 6 \times 10^{-3}$ Torr por 1h.

Por otro lado, los resultados obtenidos para las muestras con nomenclatura Cu4 (**Figura 40**) presentaron valores máximos de transmitancia entre 21 y 18%, así como valores de reflectancia por debajo del 7% en la región del visible, lo cual indicó que estas muestras presentaron altos valores de absorbancia. Esto confirma los resultados obtenidos anteriormente por difracción de rayos X en donde se observaba la formación de la fase ternaria Cu_3SbSe_4 .

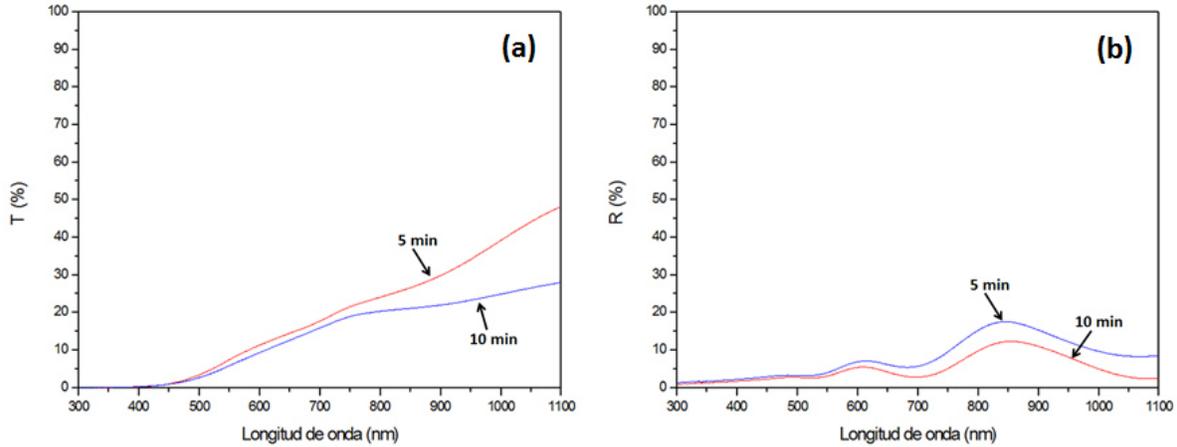


Figura 40. Espectros de a) Transmitancia (%T) y b) Reflectancia (%R) para las películas delgadas obtenidas en las muestras Cu4 tratadas térmicamente a 300 °C en atmósfera de vacío a $\sim 6 \times 10^{-3}$ Torr por 1h.

Así mismo, se realizaron las mediciones de transmitancia y reflectancia de las muestras que presentaron únicamente la fase ternaria de interés (Cu_3SbSe_4) con los tiempos de depósito de CuSe a 3, 5, 7, 10, 15 y 30 min, tratadas térmicamente a 300 °C por 1h en una atmósfera de vacío (~ 15 mTorr). Estas mediciones se registraron en un rango de longitud de onda más amplio (2500 – 200 nm) comparado con los resultados de las muestras Cu4, con el objetivo de mejorar la visión de los comportamientos de transmitancia y reflectancia en cada una de las muestras.

Como se puede observar en la **Figura 41**, la transmitancia de las películas delgadas disminuye gradualmente al aumentar el grosor de la película delgada de CuSe; mientras que los resultados de la reflectancia muestran un comportamiento oscilatorio con valores por debajo del 15% a una longitud de onda inferior a 1000 nm, esto se puede atribuir a la rugosidad que presenta

cada muestra en la superficie generando mayor cantidad de reflexiones. Sin embargo, los valores de reflectancia fueron muy bajos comparado con los resultados de transmitancia revelando que las películas de Cu_3SbSe_4 exhiben una mayor absorbancia al aumentar el grosor de las muestras.

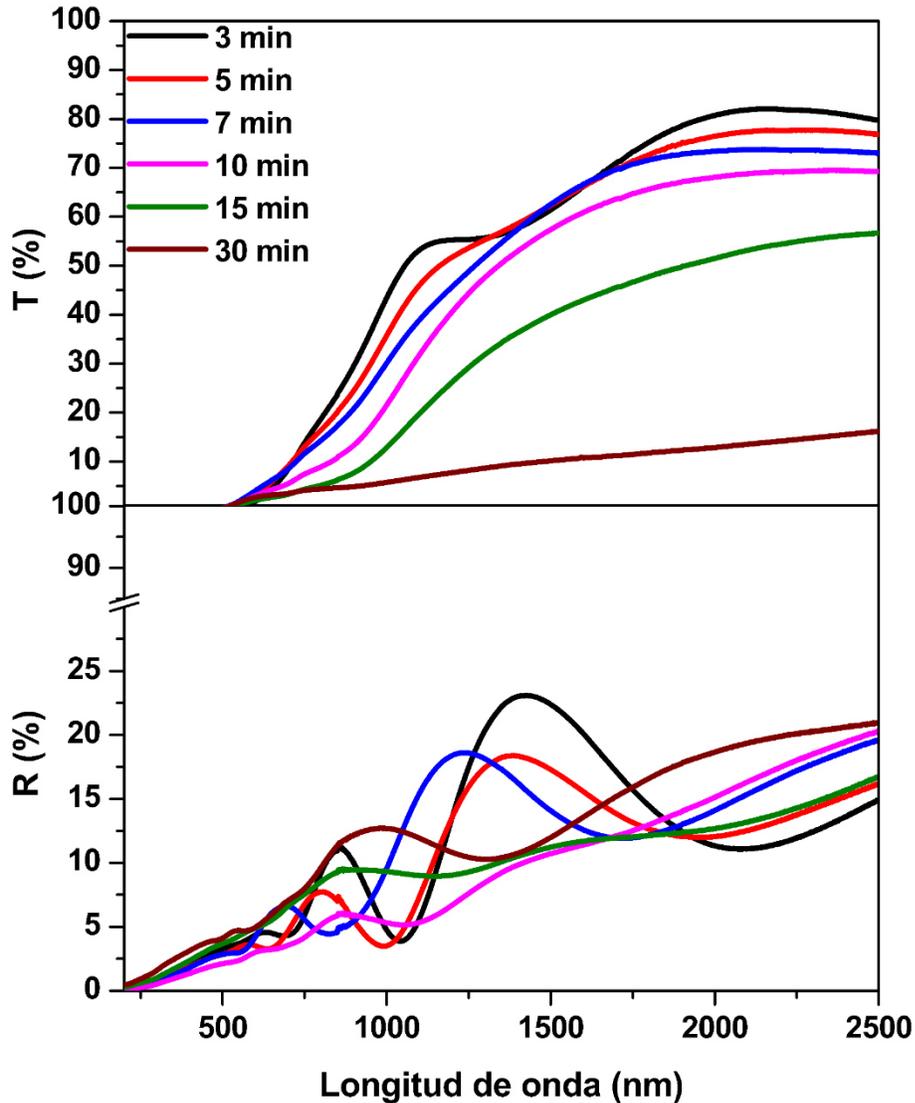


Figura 41. Espectros de Transmitancia (%T) y Reflectancia (%R) para las películas delgadas de Cu_3SbSe_4 obtenidas por las capas $\text{Sb}_2\text{Se}_3 / \text{CuSe}$ a diferentes tiempos de depósito de CuSe por DBQ y tratadas térmicamente a $300\text{ }^\circ\text{C}$ y 15 mTorr por 1h.

Del mismo modo, se puede observar que al aumentar el tiempo de depósito de CuSe desaparece una transición alrededor de 1100 nm que está relacionada con Sb₂Se₃. Esto se debe a que Sb₂Se₃ reacciona con una mayor concentración de CuSe para obtener la fase Cu₃SbSe₄.

A partir de los valores obtenidos del espectro de transmitancia y reflectancia se calcularon los coeficientes de absorción (α), mediante la **Ec. 9**, donde d es el espesor de cada una de las películas obtenidas (**Figura 42a**). Estos valores se usaron para la evaluación de la banda prohibida de cada una de las muestras a través de la relación (**Ec. 23**):

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (\text{Ec. 23})$$

Los valores de energía de banda prohibida se estimaron al graficar $(\alpha h\nu)^2$ vs. $(h\nu)$ extrapolando la línea más recta a la intersección del eje de ordenadas, como se muestra en la **Figura 42b**. En este caso, se sugirió la transición directa ($n = 1/2$) permitida para cada muestra porque proporciona un buen lineal.

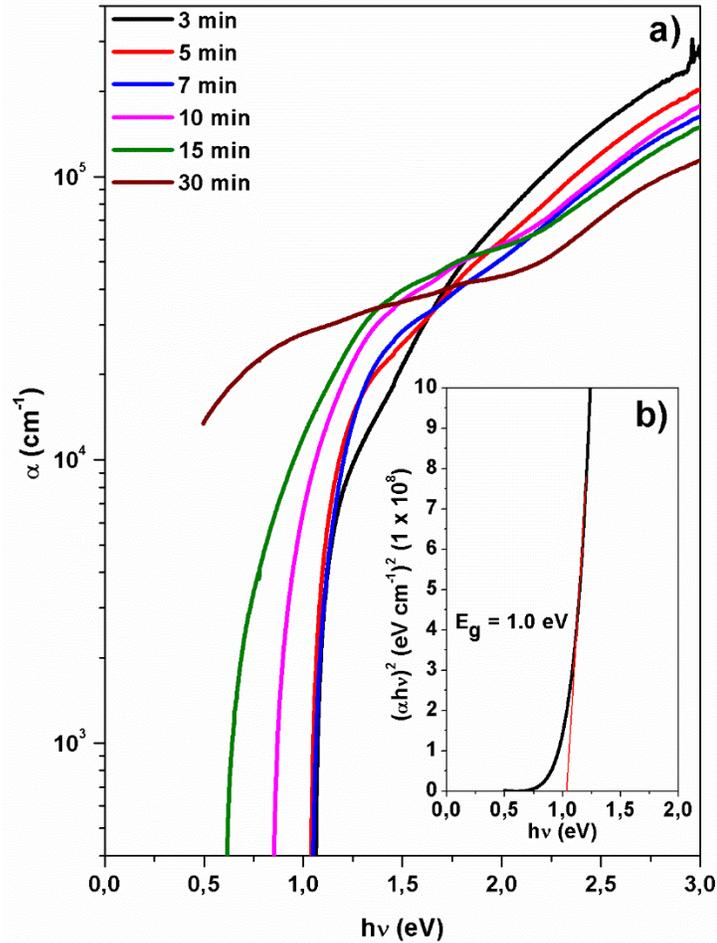


Figura 42. a) Coeficiente de absorción calculado (α) vs $h\nu$ para las películas delgadas de Cu_3SbSe_4 obtenidas por las capas $\text{Sb}_2\text{Se}_3 / \text{CuSe}$ a diferentes tiempos de depósito de CuSe por DBQ (tratadas térmicamente a 300°C y 15 mTorr por 1h) y b) $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ de películas delgadas de Cu_3SbSe_4 a 15 min de depósito de CuSe por DBQ.

Se estimaron los valores de banda prohibida de estas películas delgadas, observando que el aumento del espesor de la película delgada de Cu_3SbSe_4 disminuye el valor de banda prohibida (**Tabla VI**). Esta variación puede deberse al cambio en la cristalinidad y la eliminación de fases secundarias dentro del material al depositar un espesor de película de CuSe más alto, lo cual está de acuerdo con lo revelado anteriormente por los estudios de

difracción de rayos X y espectroscopía Raman. Estos resultados de energía de banda prohibida son menores que los reportados por Ghanwat *et al.* [82], obteniendo un valor de 1.96 eV, siendo valores adecuados para un material semiconductor con aplicación en dispositivos optoelectrónicos tales como un absorbente o material termoeléctrico.

Tabla VI. Espesores y energía de banda prohibida de películas delgadas de Cu_3SbSe_4 obtenidas por capas de Sb_2Se_3 / CuSe a diferentes tiempos de depósito de CuSe por DBQ, después de ser tratadas térmicamente.

Muestra	Tiempo CuSe DBQ (min)	Espesor (nm)	E_g (eV)
1	3	449	1.18
2	5	468	1.16
3	7	505	1.15
4	10	515	1.09
5	15	588	1.00
6	30	694	0.67

4.2.4. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Se llevó a cabo la caracterización morfológica de estas películas mediante microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (MEB-EC). Debido a que el análisis por espectroscopía Raman reveló que las muestras de más de 10 minutos de depósito de CuSe presentaban únicamente la fase Cu_3SbSe_4 , el análisis se realizó sobre una muestra antes y después de este tiempo. En la **Figura 43** se muestran las micrografías de las películas delgadas preparadas a partir de las capas Sb_2Se_3 / CuSe a los 7, 10 y 15 minutos de CuSe DBQ y

tratadas térmicamente a 300 °C durante 1 h en una atmósfera de vacío (15 mTorr).

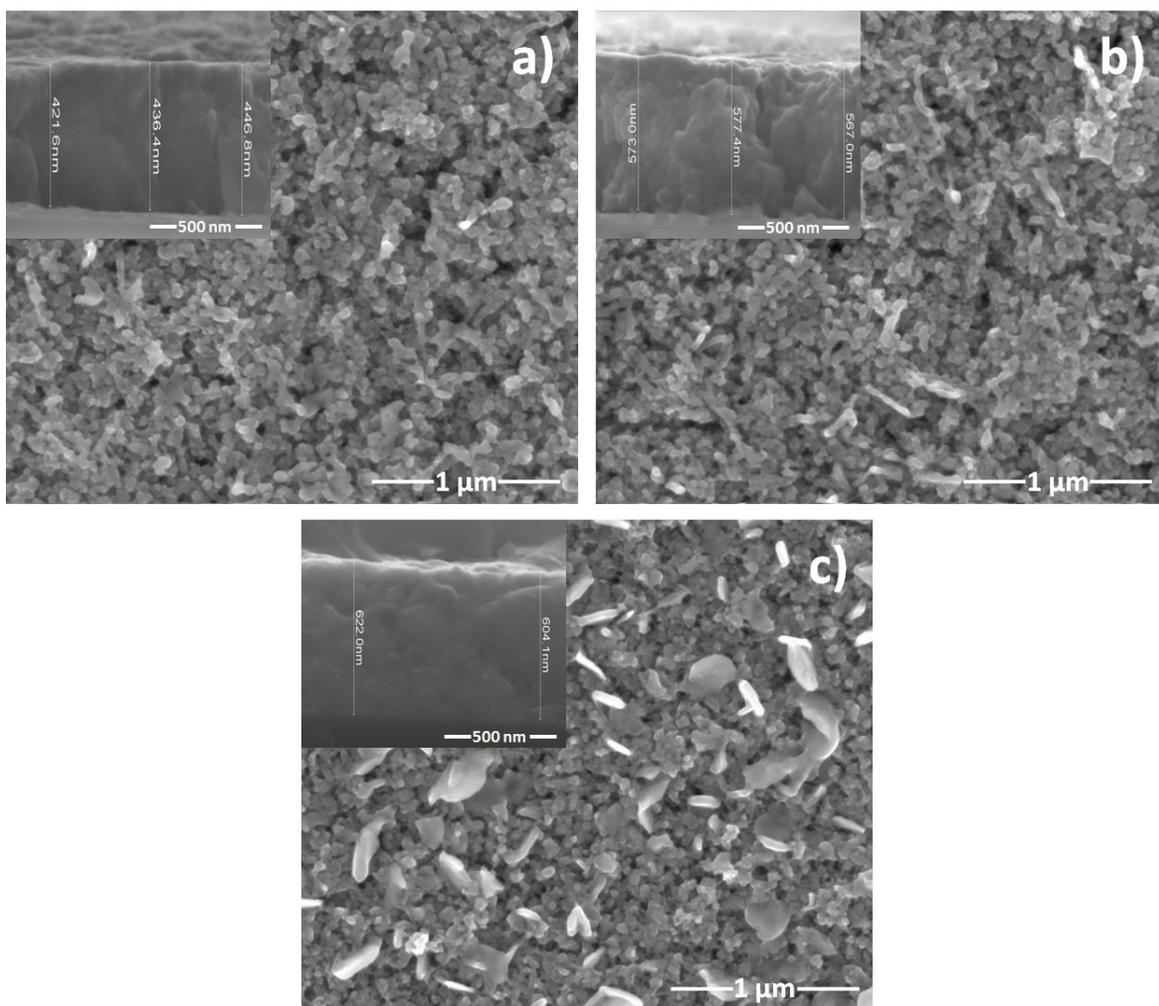


Figura 43. Imágenes de vista superior y sección transversal por Microscopía Electrónica de Barrido con Emisión de Campo (MEB-EC) de rayos X de películas delgadas Cu_3SbSe_4 a partir de $\text{Sb}_2\text{Sb}_3\text{-CuSe}$ a a) 7, b) 10 y c) 15 min de CBD de CuSe (a 350°C por 1 h a ~15 mTorr).

En esta se puede observar que hay un cambio evidente en la morfología de cada una de las películas delgadas al aumentar el tiempo de DBQ de CuSe y después del tratamiento térmico. Para el caso de las películas delgadas con 7

minutos de depósito de baño de CuSe (**Figura 43a**) se presentó una morfología uniforme con granos finos y aglomerados aislados. Para las películas con 10 min (**Figura 43b**) se observó un aumento en los aglomerados de estos granos y una cierta reducción de la porosidad en la muestra. Mientras que la **Figura 43c** nos reveló que, al aumentar el tiempo de depósito del baño de CuSe aumentó la formación de aglomerados y disminuyó la porosidad debido a la sinterización de la muestra. Mientras que los resultados reportados por Ghanwat, *et al.* [82], exhibieron películas delgadas de Cu_3SbSe_4 con una morfología no uniforme debido a los gránulos difusos empaquetados y alta porosidad en la superficie generando un alto valor de energía de banda prohibida provocado por las múltiples reflexiones y alta transmitancia que presentaron las muestras.

Del mismo modo, se muestran imágenes transversales de las capas Sb_2Se_3 / CuSe después del tratamiento térmico (**Figura 43a-c**). A partir de estas imágenes transversales se observó que las capas Sb_2Se_3 y CuSe difundieron uniformemente hasta obtener una sola capa. Así mismo, se determinó que el grosor de las películas exhibió un aumento gradual al incrementar el tiempo de DBQ de CuSe.

4.2.5. Propiedades Eléctricas

Posteriormente, se evaluaron las propiedades eléctricas de las películas obtenidas mediante capas de Sb_2Se_3 / CuSe a diferentes tiempos de CBD de CuSe por la técnica de la punta caliente, mediciones termoeléctricas y Efecto Hall.

Los resultados obtenidos de las mediciones termoeléctricas y por Efecto Hall se muestran en la **Tabla VII**. Se observó que al aumentar el tiempo de depósito del baño CuSe se incrementó la conductividad de estas películas delgadas, debido a la estequiometría rica en Cu del compuesto ternario (Cu_3SbSe_4). Sin embargo, este incremento en la conductividad también se puede relacionar con lo citado por Ghanwat *et al.* [81], donde mencionan que este comportamiento moderado en la conductividad se atribuye a los gránulos difusos en la película, lo cual facilita la transferencia de carga.

Tabla VII. Propiedades eléctricas de películas delgadas de Cu_3SbSe_4 a partir de Sb_2Se_3 / CuSe a diferentes tiempos de DBQ de CuSe , después de tratamiento térmico.

Tiempo DBQ CuSe (min)	Conductividad ($\Omega \text{ cm}^{-1}$)	Coefficiente Seebeck ($\mu\text{V K}^{-1}$)	Movilidad Hall ($\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Movilidad Termoeléctrica ($\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Densidad de portadores Hall (cm^{-3})	Densidad de portadores termoeléctrica (cm^{-3})
7	0.417	175	0.44	0.79	9.9×10^{18}	3.2×10^{18}
10	4.425	166	4.45	7.58	6.2×10^{18}	3.6×10^{18}
15	3.788	127	2.04	4.13	1.2×10^{19}	5.7×10^{18}
30	55.55	27.5	5.3	18.7	6.6×10^{19}	1.8×10^{19}

Por otro lado, todas las muestras presentaron valores positivos del coeficiente de Seebeck, lo que significa que los principales portadores de carga en las películas delgadas son huecos y exhiben una naturaleza semiconductor de tipo p [113]. Los resultados de la movilidad y la densidad de portadores se realizaron mediante medidas Efecto Hall y termoeléctricas. En ambos casos se exhibieron ligeros cambios en sus valores al aumentar el tiempo de depósito de CuSe. Este comportamiento se puede atribuir a una formación completa de Cu_3SbSe_4 y a una mayor cristalinidad en las películas delgadas que está de acuerdo con los resultados revelados por difracción de rayos X y espectroscopía Raman.

En base a las diversas caracterizaciones y evaluación de propiedades ópticas y eléctricas realizadas para las películas delgadas obtenidas de Cu_3SbSe_4 , se determinó que las muestras con tiempos de depósito de 15 y 30 min de CuSe presentan buenos resultados para su aplicación como materiales absorbedores dentro de una estructura de celda solar de película delgada.

4.3. Películas AgSbSe_2

Para la obtención de películas de AgSbSe_2 se llevó a cabo un depósito secuencial de Sb_2Se_3 y Ag_2Se a partir de la técnica de depósito por baño químico. Las películas de Sb_2Se_3 previamente depositadas sobre los sustratos se sumergieron en diferentes baños químicos para la formación de películas de

seleniuro de plata (Ag_2Se) para lograr la obtención de la fase ternaria de interés. A continuación, la **Tabla VIII** muestra los experimentos llevados a cabo para la obtención de la fase AgSbSe_2 .

Tabla VIII. Experimentos realizados para la obtención de AgSbSe_2 .

Muestra	Volumen NH_3 al 30% (mL)	Concentración AgNO_3 [M]	Volumen AgNO_3 (mL)	Temperatura DBQ Ag_2Se ($^\circ\text{C}$)	Tiempo DBQ Ag_2Se (min)	Temperatura Tratamiento térmico ($^\circ\text{C}$)	Tiempo Tratamiento térmico (min)	Espesor (nm)
Ag1-05					5			---
Ag1-10	4	10	10	25	10	---	--	---
Ag1-20					20			---
Ag2-05					5			---
Ag2-10	4	10	10	10	10	---	--	---
Ag2-15					15			---
Ag3-05	3	0.10	2.5	10	1	300	60	564
Ag3-10					15			595
Ag4-05					5			414
Ag4-10	3	0.10	2.5	10	10	350	30	524
Ag4-15					15			576

Las muestras con nomenclatura Ag1 y Ag2 se llevaron a cabo depositando películas de seleniuro de plata con respecto a lo reportado por Messina *et al.* [114]. Los resultados obtenidos para estas condiciones no fueron favorables, ya que al retirar los sustratos previamente depositados con Sb_2Se_3 se presentó un desprendimiento casi total de las películas. Este acontecimiento se pudo deber a la alta concentración utilizada del ion metálico (Ag^+), lo cual generó un rápido crecimiento de partículas de Ag_2Se en el medio de reacción y sobre las películas de Sb_2Se_3 , sobrepasando el límite de depósito hasta llegar a un punto en donde las películas se desprendieron del sustrato.

Por lo anterior, se realizó una modificación en la composición para la obtención de películas delgadas de Ag_2Se (muestras Ag3 y Ag4); en donde se redujo la concentración y volumen del ión metálico, observando una buena adherencia de este material sobre el Sb_2Se_3 previamente depositado en el sustrato.

4.3.1. Difracción de Rayos X

Los resultados obtenidos por difracción de rayos X para las muestras Ag3-05 y Ag3-10 (**Figura 44**) revelaron la existencia de la fase ternaria AgSbSe_2 de estructura tipo cloruro de sodio (JCPDS 0009222) ubicados en 2θ ($^\circ$) = 30.91, 44.28, 54.97 y 64.41, correspondientes a los planos (200), (220), (222), y (400), respectivamente. Sin embargo, el difractograma mostró que el material aún presenta una falta de cristalinidad, por lo cual no se puede visualizar si todavía existe la presencia de alguna de las fases binarias iniciales, Sb_2Se_3 y Ag_2Se .

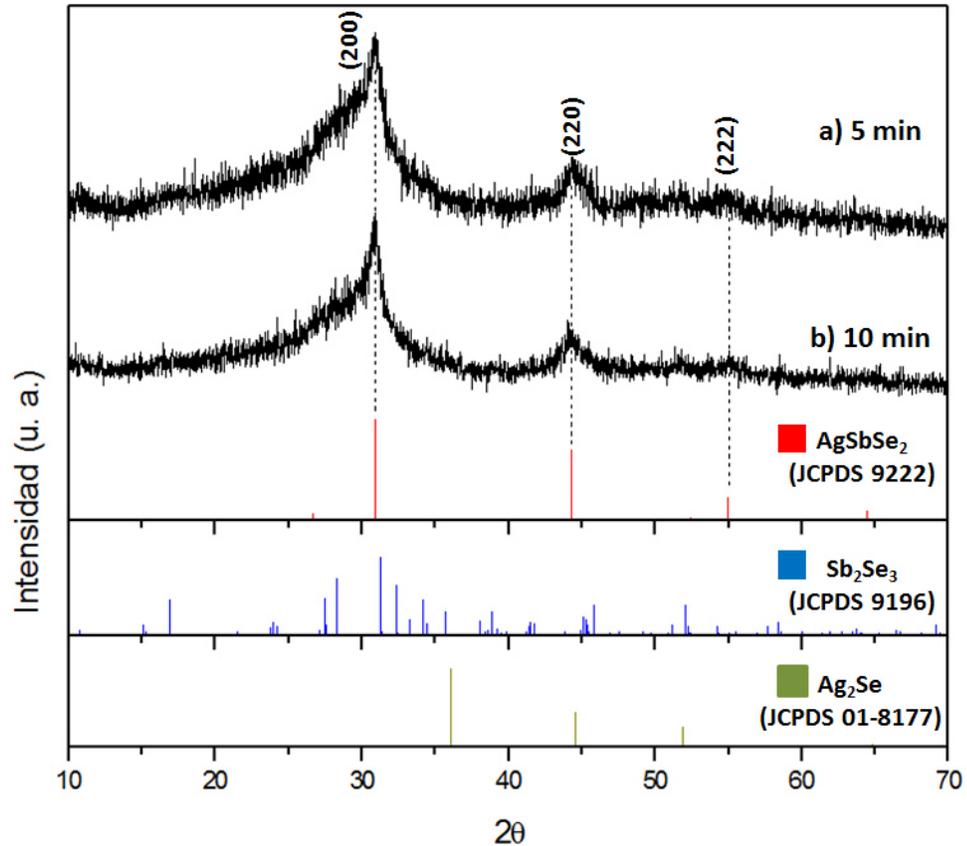


Figura 44. Difractograma de rayos X de las muestras a) Ag3-05 y b) Ag3-10 tratadas térmicamente a 300 °C en atmósfera de vacío a $\sim 6 \times 10^{-3}$ Torr por 1h.

No obstante, los difractogramas para las muestras con nomenclatura Ag4-05 y Ag4-10 (**Figura 45**) revelaron un resultado diferente. Al incrementar la temperatura del tratamiento térmico, la fase ternaria de interés disminuyó en gran porcentaje, resultando en la presencia de la fase Sb_2O_3 con estructura cúbica (JCPDS 0009536) ubicados en 2θ (°) = 13.75, 27.71, 32.10, 35.07, 46.04, 57.23 y 59.17, correspondientes a los planos (111), (222), (400), (331), (440), (444) y (551), respectivamente.

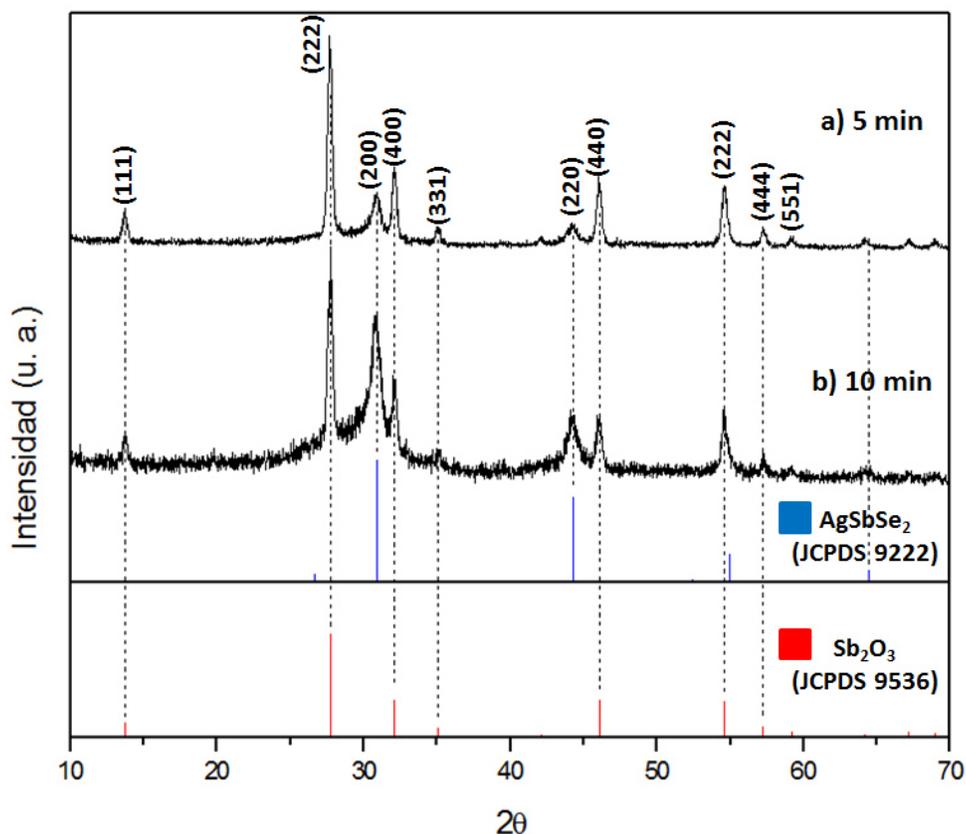


Figura 45. Difractograma de rayos X de las muestras a) Ag4-05 y b) Ag4-10 tratadas térmicamente a 350 °C en atmósfera de vacío a $\sim 6 \times 10^{-3}$ Torr por 30 min.

Se observó, que la fase Sb_2O_3 se encontraba en ambos difractogramas como fase mayoritaria; esto se puede atribuir a la tendencia del antimonio a formar oxo-sales básicas e hidróxido en soluciones acuosas [56]; así como por la pérdida de selenio en la muestra al someterlo a una temperatura por encima de su temperatura de evaporación ($T_{\text{evaporación}} \geq 220 \text{ }^\circ\text{C}$). Sin embargo, se observó que la muestra Ag4-10 presentaba una menor cristalinidad y una mayor concentración de la fase ternaria (AgSbSe_2) comparado con la muestra Ag4-05; esto corresponde a que se depositó un mayor espesor de Ag_2Se y por

tanto, se tiene mayor concentración de selenio en la muestra, logrando un ligero incremento en la obtención de la fase de interés.

Para dar solución a la baja cristalinidad de la fase ternaria AgSbSe_2 y a la formación de óxido de antimonio (Sb_2O_3), se llevó a cabo una serie de experimentos manteniendo la composición del baño químico, pero involucrando la presencia de una película de selenio (Se) elemental y una disminución en la temperatura del tratamiento térmico. La **Tabla IX** muestra las variaciones en la experimentación para la obtención de la fase ternaria de interés.

Tabla IX. Tabla de experimentación para la obtención de películas delgadas de AgSbSe_2 obtenidas por capas de Sb_2Se_3 / Ag_2Se / Se a diferentes tiempos de depósito de Ag_2Se por DBQ.

Muestra	Tiempo Ag_2Se DBQ (min)	Tiempo Se DBQ (h)	Temperatura TT (°C)	Tiempo TT (min)
1	5			
2	10			30
3	20			
4	5	4	250	
5	10			60
6	20			

Se realizó un análisis por difracción de rayos X (DRX) para cada una de las muestras, después de ser sometidas a los diferentes tratamientos térmicos (**Figura 46-47**). Estos resultados revelaron un cambio diferente a las anteriores experimentaciones, ya que todas las muestras presentaron un incremento en la cristalinidad de la fase de interés y la ausencia de Sb_2O_3 .

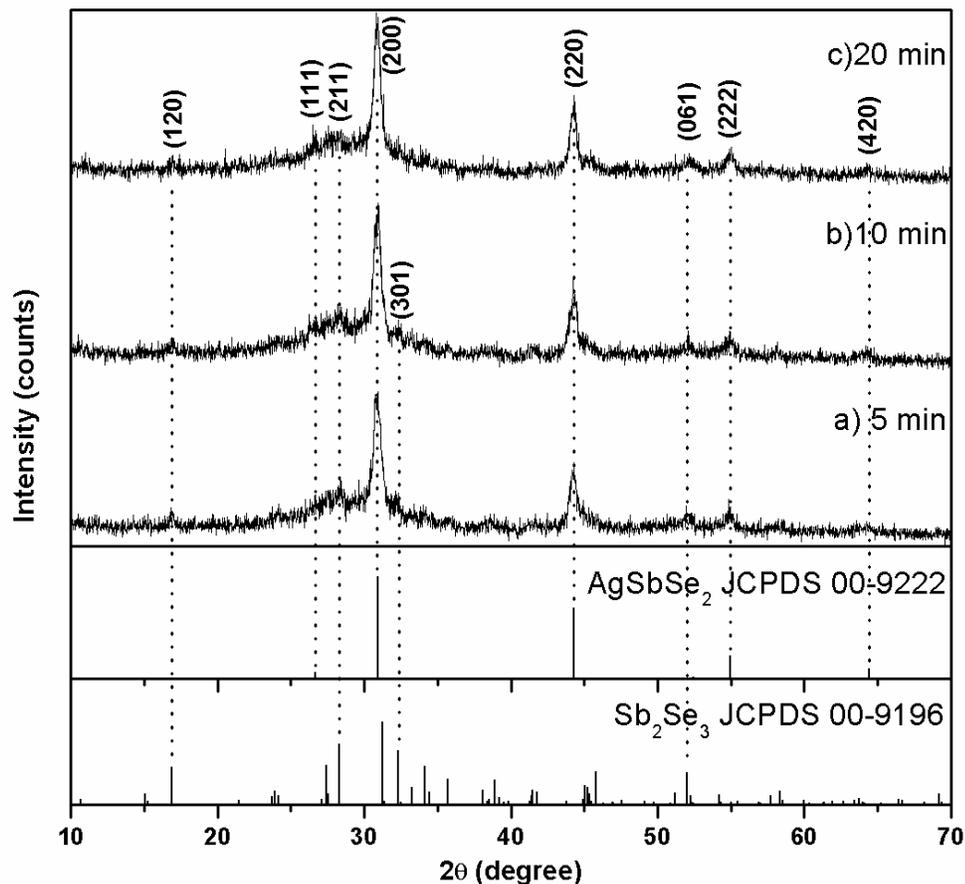


Figura 46. Difractograma de rayos X de las muestras de las capas Sb₂Se₃ / Ag₂Se / Se con tiempos de depósito de Ag₂Se por DBQ a: a) 5, b) 10 y c) 20 min, seguido de un tratamiento térmico a 250 °C y 1 mTorr por 30 min.

La combinación de la presencia de selenio en exceso y la baja temperatura en el tratamiento térmico de las muestras, permitió una mejor difusión entre los iones antimonio, plata y selenio, logrando que la fase AgSbSe₂ presentara una mayor cristalinidad y evitando la oxidación del antimonio.

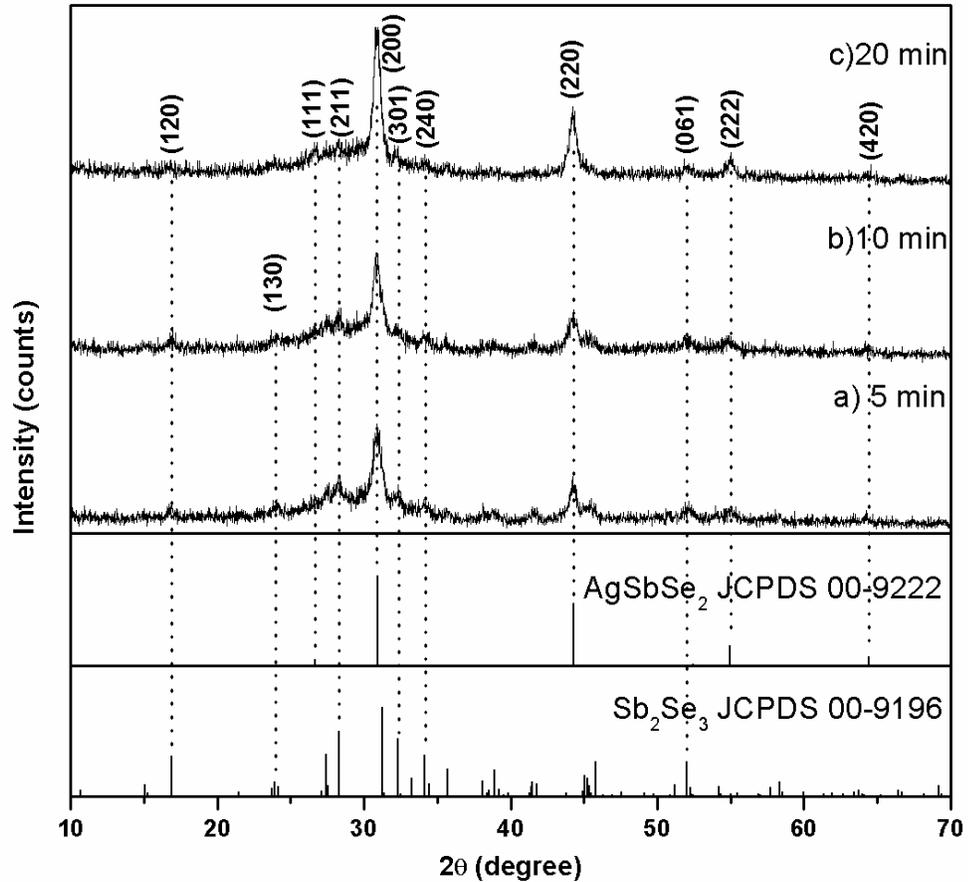
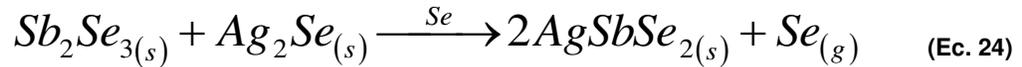


Figura 47. Difractograma de rayos X de las muestras de las capas Sb₂Se₃ / Ag₂Se / Se con tiempos de depósito de Ag₂Se por DBQ a: a) 5, b) 10 y c) 20 min, seguido de un tratamiento térmico a 250 °C y 1 mTorr por 60 min.

No obstante, se puede observar la presencia de seleniuro de antimonio (Sb₂Se₃) como fase secundaria en cada una de las muestras. Aunque es muy baja la concentración de Sb₂Se₃ a tiempos cortos de depósito de Ag₂Se, su presencia disminuye al incrementar el espesor de la película de Ag₂Se en el baño químico y al incrementar el tiempo en el tratamiento térmico como se observa en la **Figura 47c**; ya que se van generando más interacciones por la difusión interfacial de los iones entre las diferentes capas hasta lograr únicamente la obtención de la fase de interés.

A partir de este análisis, se puede deducir la formación de la fase $AgSbSe_2$, la cual puede representarse por una reacción en estado sólido entre los iones de antimonio y plata con la presencia de una atmósfera de selenio para evitar la oxidación del antimonio (**Ec. 24**):



4.3.2. Espectroscopía UV-Vis

Consecutivamente, se caracterizaron las propiedades ópticas, transmitancia (%T) y reflectancia (%R), para las muestras Ag3 (**Figura 48**); ya que estas no presentaron fases secundarias por difracción de rayos X.

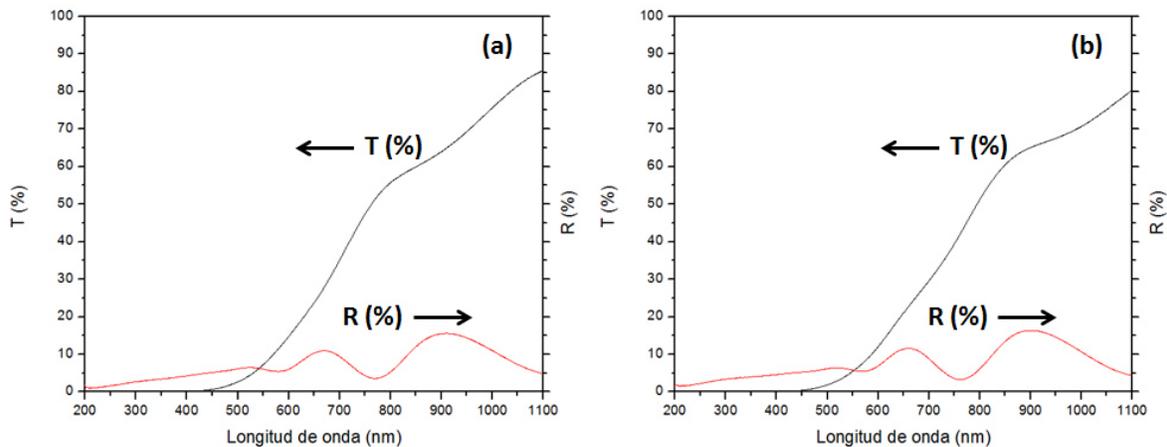


Figura 48. Espectros de Transmitancia (%T) y Reflectancia (%R) para las películas delgadas obtenidas en las muestras a) Ag3-05 y b) Ag3-10 tratadas térmicamente a 300 °C en atmósfera de vacío a $\sim 6 \times 10^{-3}$ Torr por 1h.

Estas muestras presentaron valores máximos de transmitancia entre 39 y 47%, así como valores de reflectancia por debajo del 12% en la región del visible con mayor longitud de onda, lo cual indica que estas muestras presentan valores arriba del 50% de absorbancia al disminuir la longitud de onda.

Del mismo modo, se llevaron a cabo las mediciones de transmitancia y reflectancia para las películas que presentaron la fase AgSbSe_2 , puestas en contacto con una película de Selenio y a tiempos de depósito de CuSe a 5, 10, 20 min, tratadas térmicamente a $250\text{ }^\circ\text{C}$ por 1h en una atmósfera de vacío (1mTorr). Estas mediciones se realizaron bajo un rango de longitud de onda 2500 – 200 nm, lo cual permitió observar los comportamientos de transmitancia y reflectancia en cada una de las muestras.

Como se puede observar en la **Figura 49**, la transmitancia de las películas delgadas presentó una ligera disminución al aumentar el espesor de la película delgada de Ag_2Se con valores por debajo del 60% en la región del visible, mientras que los resultados de reflectancia muestran valores por debajo del 15% en la misma región. A pesar de que las películas de AgSbSe_2 incrementaron su espesor al aumentar el tiempo de depósito de Ag_2Se , la absorbancia no presentó un cambio significativo en cada una de estas.

Posteriormente, se calcularon los coeficientes de absorción y se evaluó la energía de banda prohibida (E_g) para estas muestras (**Tabla X**), en las cuales

se observó que la energía de banda prohibida fue de entre 1.37 – 1.41 eV (**Figura 50**). Estos valores se acercan al valor reportado en la bibliografía (~1.2 eV) para la fase ternaria; sin embargo, este aumento en la E_g se puede atribuir a la baja cristalinidad que aún pudiera presentar el material como se observó anteriormente por difracción de rayos X.

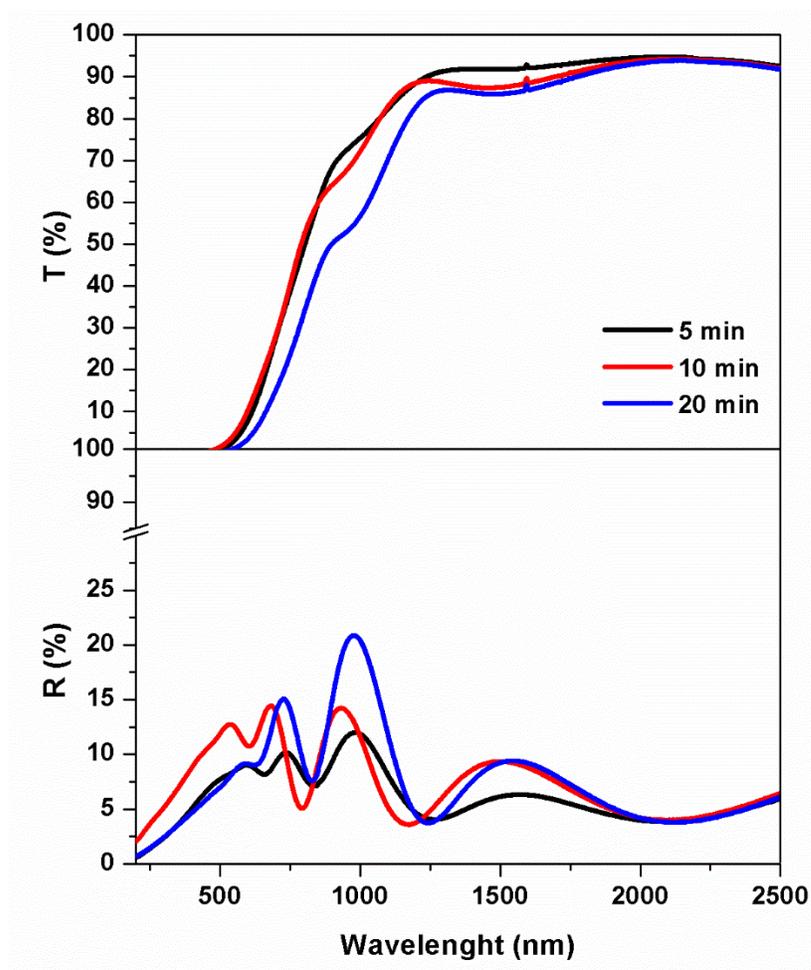


Figura 49. Espectros de Transmitancia (%T) y Reflectancia (%R) para las muestras de las capas $Sb_2Se_3 / Ag_2Se / Se$ con tiempos de depósito de Ag_2Se por DBQ a diferentes tiempos de depósito de Ag_2Se , seguido de un tratamiento térmico a 250 °C y 1 mTorr por 60 min.

Tabla X. Espesores y energía de banda prohibida de películas delgadas de AgSbSe_2 obtenidas por capas de Sb_2Se_3 / Ag_2Se / Se a diferentes tiempos de depósito de Ag_2Se por DBQ, después de ser tratadas térmicamente.

Muestra	Tiempo Ag_2Se DBQ (min)	Espesor (nm)	E_g (eV)
1	5	673	1.37
2	10	710	1.41
3	20	728	1.38

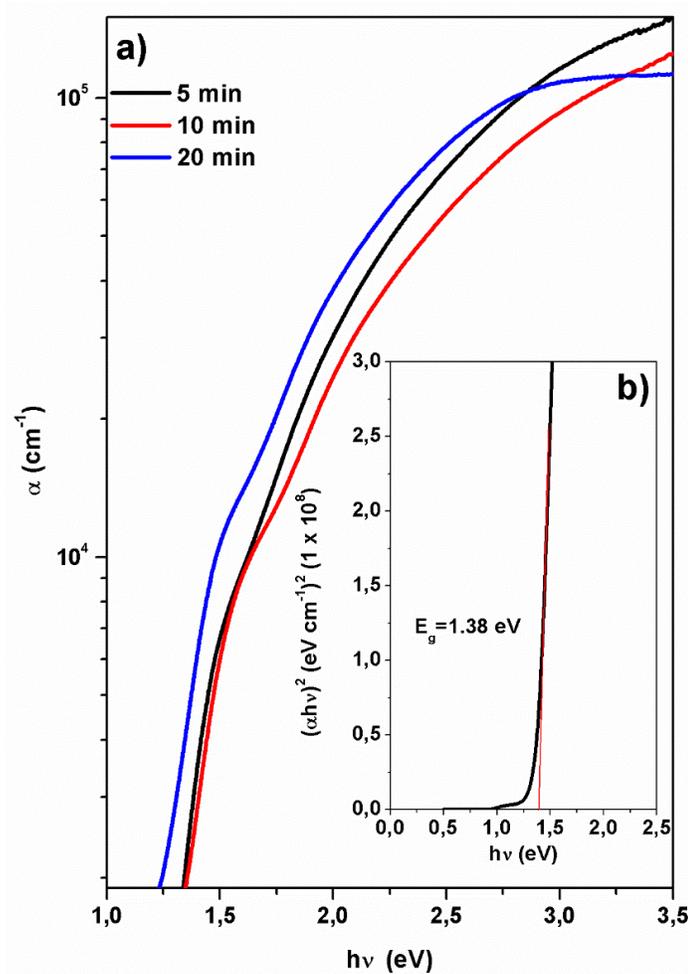


Figura 50. a) Coeficiente de absorción calculado (α) vs $h\nu$ para las películas delgadas de AgSbSe_2 obtenidas por las capas Sb_2Se_3 / Ag_2Se / Se a diferentes tiempos de depósito de Ag_2Se por DBQ (tratadas térmicamente a 250°C y 1 mTorr por 60 min) y b) $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ de películas delgadas de AgSbSe_2 a 20 min de depósito de Ag_2Se por DBQ.

4.3.3. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La caracterización morfológica de estas películas se realizó mediante microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (MEB-EC). La **Figura 51** muestra las micrografías obtenidas de las películas delgadas preparadas a partir de las capas Sb_2Se_3 / Ag_2Se / Se a 5, 10 y 20 min de Ag_2Se DBQ y tratadas térmicamente a 250 °C durante 60 min en una atmósfera de vacío (1 mTorr).

Se puede observar un ligero cambio en la morfología de cada una de las películas delgadas al aumentar el tiempo de DBQ de Ag_2Se y después de someterlas a tratamiento térmico. Para el caso de las películas delgadas con 5 minutos de depósito de baño de Ag_2Se (**Figura 51a**) se presentó una morfología con pequeños granos finos y una cierta sinterización del material. Las películas con 10 min (**Figura 51b**) mostraron un incremento en la cantidad de pequeños granos, así como una mayor sinterización. Mientras que la **Figura 51c** no presentó un mayor cambio al aumentar el tiempo de depósito del baño de Ag_2Se comparado con las películas con 10 min. Del mismo modo, se muestran imágenes transversales de las capas Sb_2Se_3 / Ag_2Se después del tratamiento térmico (**Figura 51a-c**). Estas imágenes transversales revelaron que las capas Sb_2Se_3 y Ag_2Se difundieron uniformemente hasta obtener una sola capa. Así mismo, se determinó que el espesor de las películas mostraba un aumento gradual al incrementar el tiempo de DBQ de Ag_2Se .

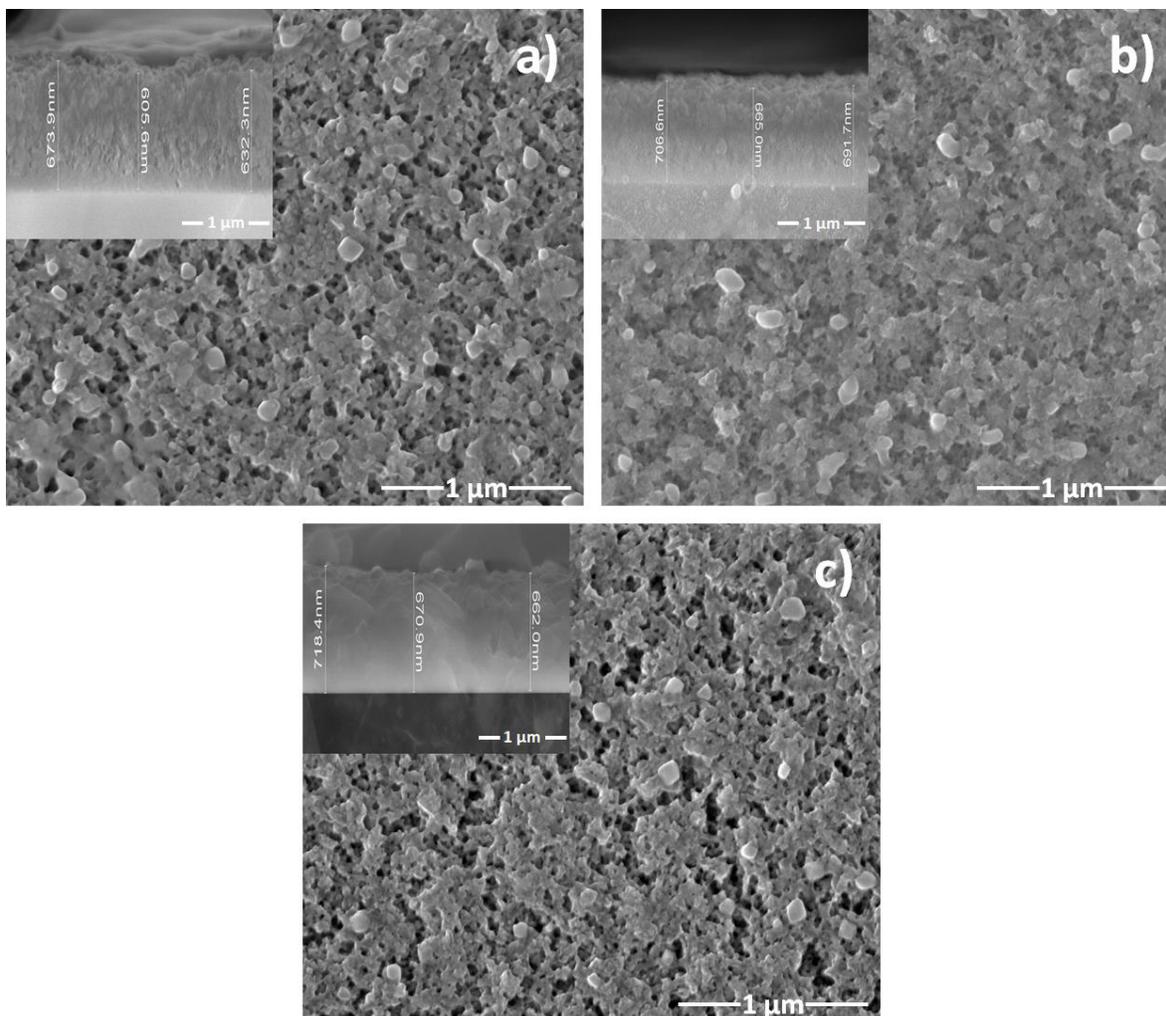


Figura 51. Imágenes de vista superior y sección transversal por Microscopía Electrónica de Barrido con Emisión de Campo (MEB-EC) de rayos X de películas delgadas AgSbSe_2 a partir de Sb_2Sb_3 / Ag_2Se / Se a a) 5, b) 10 y c) 20 min de CBD de Ag_2Se (a 250°C por 60 min a ~ 1 mTorr).

4.3.4. Propiedades Eléctricas

Se realizó una prueba mediante la técnica de la punta caliente para determinar el tipo de conductividad de estas películas delgadas. Todas las muestras presentaron valores negativos de voltaje al poner en contacto los dos

electrodos sobre la superficie de la película delgada; esto reveló que las muestras presentaban una conductividad de un semiconductor tipo p.

A estas mismas muestras se les evaluó su conductividad y fotorrespuesta. Se realizó en un picoamperímetro, aplicando diferentes voltajes. Se pintaron dos electrodos similares de plata sobre las películas a una cierta distancia entre uno y otro. Las muestras se colocaron dentro de una caja de prueba con los electrodos conectados al equipo de medición hasta que se estabilizara la corriente en la oscuridad. Posteriormente, se realizó una medición de la corriente para un tiempo total de 60 segundos: primero 20 s en la oscuridad, luego 20 s bajo iluminación y nuevamente 20 s en oscuridad para observar la caída de la fotocorriente. Para la iluminación de las muestras se utilizó una lámpara incandescente (35 W, 120 V).

Los resultados obtenidos por fotorrespuesta (**Figura 52**) para las muestras con tiempo de depósito de Ag_2Se a 5 y 20 min revelaron que estas dos muestras presentan sensibilidad a la luz. Se observó que al incrementar el tiempo de depósito de Ag_2Se se incrementaba la fotorrespuesta. Esto se debió a una mayor formación del material de interés en la película delgada, así mismo, por la mayor cristalinidad presente en el material después del tratamiento térmico.

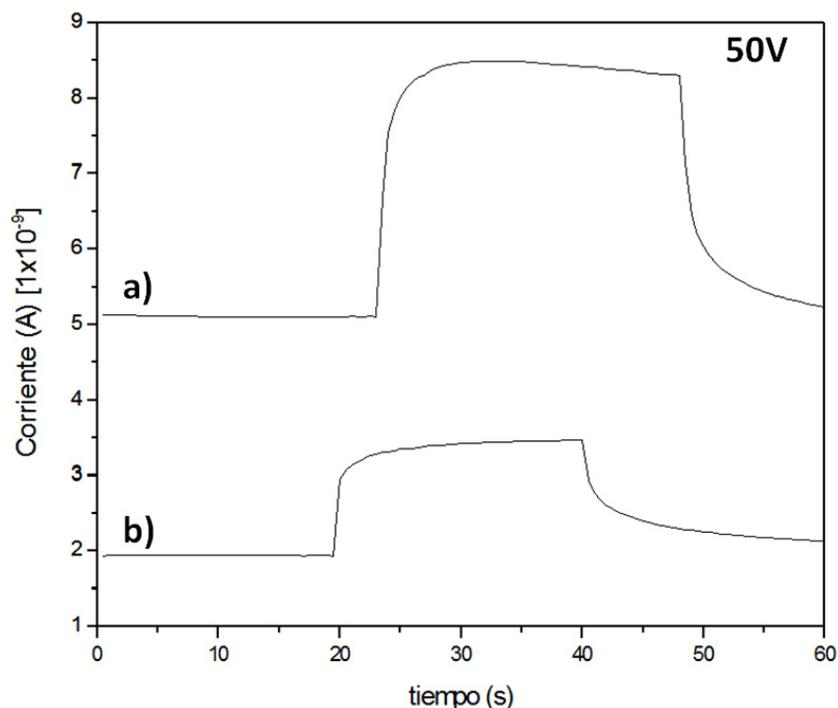


Figura 52. Fotorrespuesta de películas delgadas AgSbSe_2 a partir de $\text{Sb}_2\text{Sb}_3 / \text{Ag}_2\text{Se} / \text{Se}$ a a) 20 y b) 5 min de CBD de Ag_2Se (a 250°C por 60 min a ~ 1 mTorr).

Por otro lado, se determinó la conductividad de estas muestras tanto en oscuridad como en luz. Se tomó el valor de la corriente registrado en la oscuridad y en la luz en la gráfica de fotorrespuesta, así como el voltaje aplicado. El cálculo se basó en la **Ec. 12**, dando valores en oscuridad de 1.0×10^{-6} y $3.0 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, y en luz de 1.8×10^{-6} y $5.0 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ para los tiempos de CBD a 5 y 20 min de Ag_2Se ; respectivamente.

4.4. Celdas Solares

Se realizaron celdas solares en configuración superestrato. Los sustratos que se utilizaron para el depósito de las celdas fueron de vidrio de 3 mm recubiertos con una capa de SnO₂:F (TEC-15 marca Pilkington). Éstos se lavaron en un baño de ultrasonido en una solución de CH₃COCH₃ por 15 min., posteriormente 15 min en CH₃CH(OH)CH₃ y 15 min. en H₂O destilada; para finalizar fueron secados para su posterior uso.

Para las celdas se utilizó CdS como capa ventana, Sb₂S₃ como capa buffer (reduce los efectos de fugas de corriente a través de la capa ventana) y el Cu₃SbSe₄ o AgSbSe₂ como capa absorbadora. Se pintó sobre la capa del material ternario primeramente una capa de grafito y sobre ésta una capa de plata para cerrar el circuito del dispositivo.

El depósito de las películas delgadas de CdS fue de acuerdo en lo reportado por G. González, *et al.* [115] el cual consiste en un depósito por la técnica de baño químico a una temperatura de 70 °C por 15 min, mezclando 10 mL CdCl₂ 0.1 M, 5 mL de Trietanolamina (50 % v/v), 5 mL de NH₄OH 15 M, 10 mL de CS(NH₂)₂ y H₂O destilada para completar un volumen de 100 mL.

En el caso del Sb₂S₃, se utilizó la composición propuesta por Nair, *et al.* [116], la cual consiste en disolver 650 mg de SbCl₃ en 2.5 mL de acetona, adicionando posteriormente 25 mL de Na₂S₂O₃ 1 M y H₂O destilada para

completar a 100 mL. Este baño químico fue mantenido a una temperatura de 10 °C en un baño de recirculación por 1 y 2 h. Las películas obtenidas se sometieron a un tratamiento térmico en vacío (~1 mTorr) a 300 °C por 1 h para obtener el material cristalino y favorecer sus propiedades ópticas y eléctricas.

Para las mediciones de las curvas I-V se utilizó un simulador solar Oriel, modelo 96000 bajo condiciones de oscuridad e iluminación (100 mW/cm²) utilizando un picoamperímetro/Fuente de voltaje Keithley modelo 6487 conectado a un ordenador a través de la interfaz RS-232, variando el voltaje aplicado desde -0,3 hasta 0,8 V y pasos de 20 mV, obteniendo la respuesta de corriente de las estructuras en cada paso.

4.4.1. Celdas Solares de Cu₃SbSe₄

Se realizó una prueba mediante la técnica de la punta caliente para determinar el tipo de conductividad de estas películas delgadas. Todas las muestras presentaron valores negativos de voltaje al poner en contacto los dos electrodos sobre la superficie de Se realizaron celdas con estructura vidrio/SnO₂:F/CdS/Cu₃SbSe₄/C:Ag, sin embargo, no presentaron ningún efecto fotovoltaico, por lo que se añadió la capa buffer de Sb₂S₃ para determinar si se mejoraba la unión y poder obtener un resultado.

En la **Figura 53** se presenta la curva J-V en oscuridad e iluminación de la estructura vidrio/SnO₂:F/CdS/Sb₂S₃/Cu₃SbSe₄/C:Ag utilizando espesores de 80

nm de CdS, 50 nm de Sb₂S₃ y 694 nm del Cu₃SbSe₄; a partir de los datos de densidad de corriente y voltaje se calcula la potencia ($P=J \cdot V$) para determinar el punto máximo de potencia de la celda, que corresponde al punto mínimo de función.

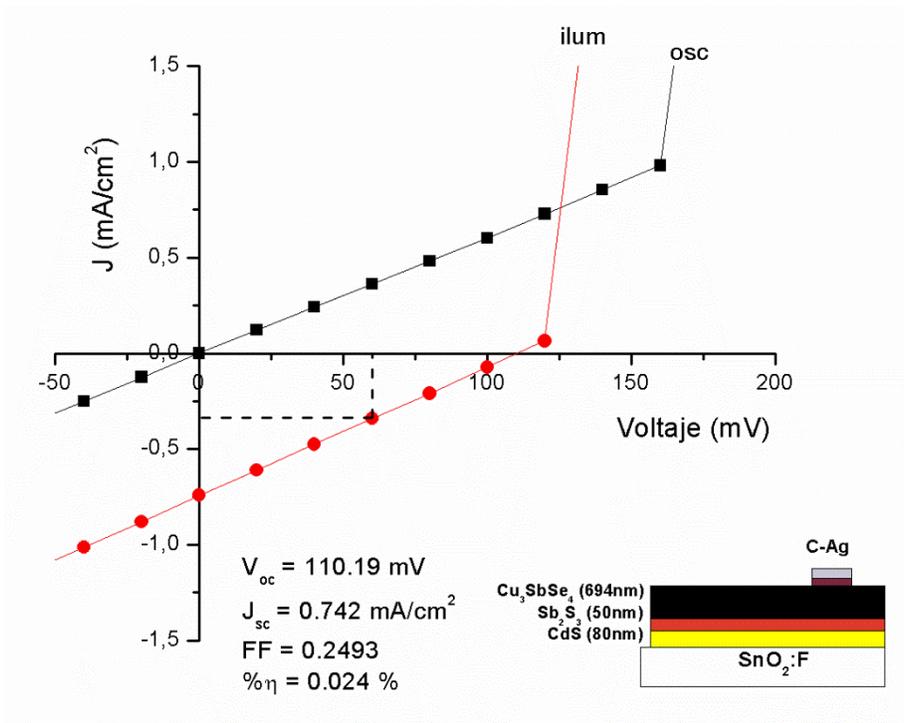


Figura 53. Curva J-V de la celda con estructura vidrio/SnO₂:F/CdS/Sb₂S₃/Cu₃SbSe₄/C:Ag con 50 nm de Sb₂S₃.

Se puede observar que no presenta un comportamiento ideal de un diodo en oscuridad y lo mismo pasa en iluminación, esto se debe principalmente a las resistencias que se presentan tanto en serie como en paralelo, que el principal efecto que hacen es reducir el factor de llenado de la celda y por consiguiente su potencia; por lo que se presenta en forma lineal generando como consecuencia la disminución de la eficiencia. A partir de esto se obtuvo

los parámetros básicos de desempeño de la celda exhibiendo valores de $V_{oc}=110.19$ mV, $J_{sc}=0.742$ mA/cm², el FF de 0.24 y $\eta=0.024$ %.

En la **Figura 54** se presenta la curva J-V de la celda con estructura vidrio/SnO₂:F/CdS/Sb₂S₃/Cu₃SbSe₄/C:Ag pero en este caso se modificó el espesor de la capa de Sb₂S₃ a 100 nm para observar si hay algún cambio. En oscuridad se presenta mejor la forma del diodo y en iluminación se presenta en forma lineal, sin embargo, presenta un mayor valor de V_{oc} de 259 mV, una $J_{sc}=1.049$ mA/cm², el FF de 0.25 y $\eta=0.068$ %.

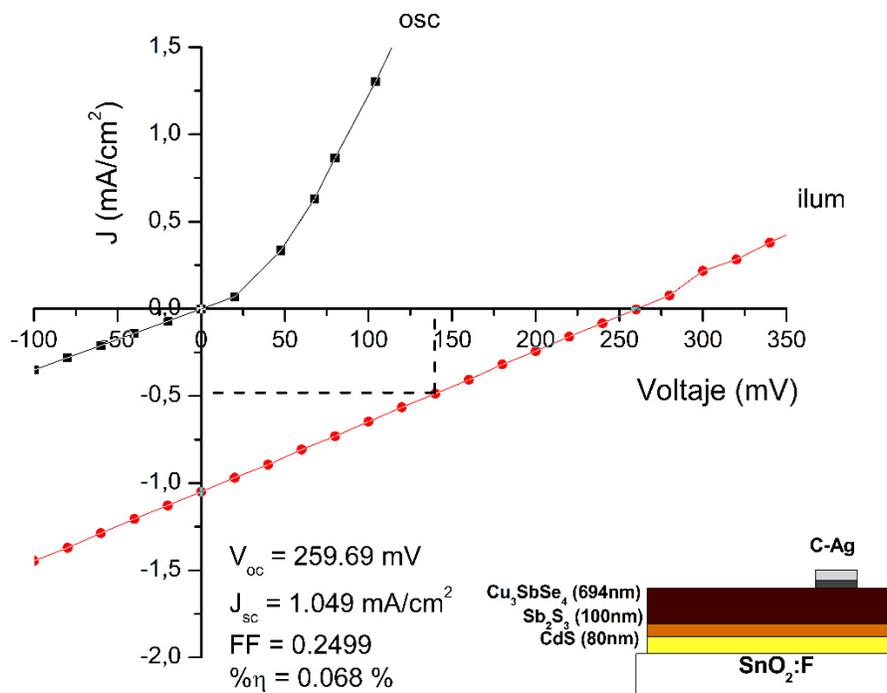


Figura 54. Curva J-V de la celda con estructura vidrio/SnO₂:F/CdS/Sb₂S₃/Cu₃SbSe₄/C:Ag con 100 nm de Sb₂S₃.

4.4.2. Celdas Solares de AgSbSe₂

Para las celdas de AgSbSe₂ se llevó a cabo con la misma metodología de celdas solares con las películas delgadas de Cu₃SbSe₄. Igualmente, no se observó una respuesta con la estructura vidrio/SnO₂:F/CdS/AgSbSe₂/C:Ag por lo que se añadió la capa buffer de Sb₂S₃, en la **Figura 55** se presenta la curva J-V de la celda utilizando un espesor de 80 nm de CdS, 50 nm de Sb₂S₃ y 728 nm del absorbedor de AgSbSe₂. Se observa una linealidad en las curvas en oscuridad e iluminación esto igualmente por las resistencias que se presentan. Los parámetros obtenidos para esta celda son de V_{oc} de 529 mV, una J_{sc}=0.0687 mA/cm², el FF de 0.23 y η=0.0084 %.

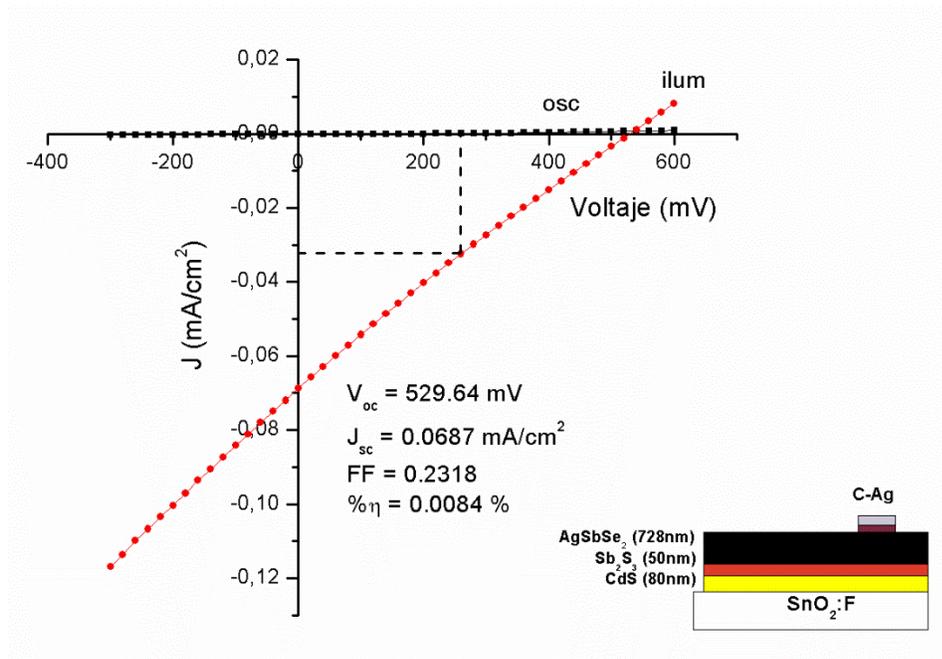


Figura 55. Curva J-V de la celda con estructura vidrio/SnO₂:F/CdS/Sb₂S₃/ AgSbSe₂/C:Ag con 100 nm de Sb₂S₃.

El propósito de este proyecto está enfocado en la obtención de los materiales ternarios. Sin embargo, en cuanto a la obtención de las celdas aún queda mucho por modificar, ya que es un estudio más amplio el que se tiene que hacer para determinar las capas, los espesores adecuados, que tengan las propiedades que requiere cada material para funcionar en una celda solar, entre otros. Las principales cuestiones que hay que estudiar es sobre los efectos que suceden en la celda que hacen que no presenten un buen comportamiento, como se mencionó anteriormente puede deberse a las resistencias en serie, que estas resistencias se deben principalmente a la resistencia de los contactos de metal frontales y traseros, generando que el FF disminuya, así como en la I_{sc} . En cuanto a la resistencia en paralelo es debida a defectos en la fabricación de la celda, provocando la pérdida de energía en la celda, proporcionando una ruta alternativa a la corriente generada por la luz. Esto hace que se reduzca la cantidad de corriente que fluye a través de la unión de la celda, reduciendo así el V_{oc} .

Cabe destacar que no hay reportes de celdas solares de la fase Cu_3SbSe_4 , por lo que este trabajo da la pauta para investigar más sobre el potencial de este material incorporado en una estructura fotovoltaica. Para la fase de $AgSbSe_2$ existen reportes utilizando la misma estructura como en el caso de K Bindu, *et al.* [85] en el 2005 para la estructura vidrio/ SnO_2 / CdS / Sb_2S_3 / $AgSbSe_2$, obteniendo una $J_{sc} > 1 \text{ mA/cm}^2$ y un $V_{oc} > 500 \text{ mV}$, sin embargo, estos resultados fueron obtenidos con una intensidad de iluminación de 2 kW/m^2 , que es mayor a la utilizada por lo que da una mejor respuesta. También el

mismo grupo en el 2006 [87] optimizaron la estructura vidrio/SnO₂:F/CdS/Sb₂S₃/AgSbSe₂/Ag obteniendo valores de V_{oc} de 550 mV y una J_{sc} de 2.3 mA/cm² esto ahora bajo condiciones estándar de 1 KW/m². En el 2011 el mismo grupo de trabajo [86] continuó modificando la estructura de la celda a vidrio/ITO/CdS/AgSbSe₂/Al, obteniendo los parámetros de V_{oc} de 435 mV y J_{sc} de 0.08 mA/cm². Finalmente, en el 2013 [117] en el mismo grupo de trabajo desarrollaron la estructura vidrio/SnO₂:F/CdS/AgSb(S_xSe_{1-x})₂/C obteniendo un V_{oc} de 410 mV, J_{sc} de 5.7 mA/cm², FF de 0.35 y una eficiencia de 0.81 %, sin embargo, esta estructura es una combinación de S-Se lo que demuestra que el material aún tiene gran potencial para seguir investigando y haciendo modificaciones en la estructura de la celda para mejorar los parámetros y obtener una mejor eficiencia. Los valores de voltaje en esta investigación son comparables con lo anteriormente reportado, pero en cuestión de los valores de corriente son muy bajos, lo cual da una pauta para seguir estudiando la estructura de la celda.

CAPÍTULO 5
CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

- ❖ En este trabajo se logró la obtención de películas delgadas de Cu_3SbSe_4 a partir del depósito secuencial de películas delgadas de Sb_2Se_3 y CuSe mediante la técnica de depósito por baño químico (CBD) y un posterior tratamiento térmico a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h en vacío ($\sim 15\text{ mTorr}$). Se confirmó la obtención del material por difracción de rayos X (DRX) obteniendo la fase tetragonal Permingeatita (JCPDS 85-0003); calculando el tamaño de cristal dando valores de 13.4, 14.3, 15.5, 16.7, 17.3 and 18.2 nm para los tiempos de depósito de CuSe de 3, 5, 7, 10, 15 y 30 min, respectivamente (manteniendo un tiempo de depósito de Sb_2Se_3 por 6 h).
- ❖ Se llevó a cabo un análisis por Espectroscopía Raman para determinar la completa formación de la fase ternaria, mostrando que al incrementar el tiempo de depósito de CuSe por arriba de 10 min únicamente se obtiene la fase Cu_3SbSe_4 . Mientras que por debajo de este tiempo de depósito se presenta como fase minoritaria Sb_2Se_3 .
- ❖ Se evaluó la energía de banda prohibida (E_g) para cada una de las muestras a partir de los resultados de transmitancia (%T) y reflectancia (%R) medidos por espectroscopía UV-vis. La E_g disminuyó al aumentar el tiempo de depósito de CuSe dando valores desde 0.67 a 1.18 eV.

- ❖ Se realizó un análisis por microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (MED-EC) para las películas obtenidas. A menor tiempo de depósito de CuSe se observó una morfología uniforme con granos finos y aglomerados aislados. Mientras que a tiempos más elevados se presentó una morfología con aumento en la formación de aglomerados pero con una disminución en la porosidad del material. Así mismo, se realizó un análisis transversal en las películas delgadas para determinar su espesor, logrando un espesor máximo de 694 nm para un tiempo de depósito de 30 min de CuSe. Siendo estos espesores de las películas adecuados para ser incorporados dentro de una celda solar.

- ❖ A partir de la técnica de la "Punta caliente" y los resultados en el coeficiente de Seebeck se determinó que la conductividad de las películas delgadas obtenidas es de un semiconductor *tipo p*. Lo cual es característico de un material absorbedor y aplicarlo dentro de una estructura de celda solar.

- ❖ Las propiedades eléctricas de las películas delgadas de Cu_3SbSe_4 obtenidas a diferentes tiempos de depósito de CuSe se realizaron mediante mediciones termoeléctricas y Efecto Hall. Estas mediciones revelaron que al incrementar el tiempo de depósito de CuSe aumentaban los valores de movilidad /densidad de portadores de carga y conductividad, siendo estos últimos entre 0.417- 55.55 ($\Omega \text{ cm}^{-1}$).

- ❖ Películas delgadas de AgSbSe_2 fueron preparadas mediante el depósito secuencial de películas delgadas de Sb_2Se_3 / Ag_2Se / Se a partir de la técnica de depósito por baño químico (CBD), variando el tiempo de depósito de Ag_2Se (5, 10 y 20 min) y un posterior tratamiento térmico a 250 °C por 60 min en vacío (~ 1 mTorr). Se corroboró la obtención de este material mediante difracción de rayos X (DRX) obteniendo la fase cúbica tipo NaCl (JCPDS 00-9222).
- ❖ Se evaluó la energía de banda prohibida (E_g) para cada una de las muestras a partir de los resultados de transmitancia (%T) y reflectancia (%R) medidos por espectroscopía UV-vis, exhibiendo valores entre 1.37 a 1.41 eV.
- ❖ Se llevó a cabo un análisis microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (MED-EC) para las películas obtenidas. Se observó un ligero cambio en la morfología de las muestras al incrementar el tiempo de depósito de Ag_2Se , ya que mostró la formación de pequeños granos y un aumento en la sinterización del material. Así mismo, se realizó un análisis transversal en las películas delgadas para determinar su espesor, logrando un espesor máximo de 728 nm para un tiempo de depósito de 20 min de Ag_2Se .

- ❖ Mediante la técnica de la "Punta caliente" se determinó que la conductividad de las películas delgadas de AgSbSe_2 obtenidas es de un semiconductor *tipo p*.

- ❖ Las películas delgadas de AgSbSe_2 presentaron sensibilidad a la luz (fotorrespuesta) y se calculó su conductividad, obteniendo valores entre $1.8 - 5.0 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. Siendo estos valores característicos para un material semiconductor.

- ❖ Se realizaron celdas solares en configuración superestrato para cada uno de los materiales ternarios sintetizados, aplicándolos como materiales absorbedores con estructura vidrio/ SnO_2 :F/ CdS / Cu_3SbSe_4 /C:Ag y vidrio/ SnO_2 :F/ CdS / AgSbSe_2 /C:Ag. La fase Cu_3SbSe_4 no muestra actualmente reportes para su aplicación como material absorbedor en celdas solares dando la oportunidad para realizar una mayor investigación debido a los resultados obtenidos en este trabajo; mientras que para la fase AgSbSe_2 se presentaron valores de V_{oc} similares a lo reportado, lo cual puede ser este proyecto tomado en cuenta para una futura investigación en diseño de celdas solares e incrementar la eficiencia de estas.

REFERENCIAS

REFERENCIAS

1. Díaz Velilla J. P. Sistemas de Energías Renovables, Ed. Paraninfo, 1º ed., España, 2015.
2. Renewable Energy Policy Network for the 21th Century, Renewables 2017 Global Status Report.
3. Tyagi V. V., Rahim N. A. A., Rahim N. A., Selvaraj J. A./L. Progress in solar PV technology: Research and achievement. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, **20**, 443–461.
4. Méndez Muñoz J. V., Cuervo García R. Energía Solar Fotovoltaica, Ed. Fundación Confemental, 2º ed., España, 2007.
5. Gurevich Y. G., Meléndez Lira M. Fenómenos de Contacto y sus Aplicaciones en Celdas Solares, Ed. Fondo de Cultura Económica, 1º ed., México, 2013.
6. Jeffery L. Gray, The Physics of the Solar Cell, Purdue University, West Lafayette, Indiana, USA.
7. Valentín Labarta J. L. Instalaciones Solares Fotovoltaicas, Ed. Donostiarra, 1º ed., España, 2012.
8. Chopra K. L., Das S. R., Thin Films Solar Cells. Ed. Plenum Press, New York, 1983, pag. 7.
9. Roldán Vitoria J. Energías Renovables: Lo que hay que saber, Ed. Paraninfo, 1º ed., España, 2012.
10. Arribas L. Energía Solar Fotovoltaica y Cooperación al Desarrollo, Ed. IEPALA, 1º ed., España, 1999.
11. Enríquez G. Tecnologías de Generación de Energía Eléctrica, Ed. Limusa, 1º ed., España, 2009.

12. Zetina A., *Electrónica Básica*, Ed. Limusa, 1º ed., México, 2000.
13. Boylestad R. L., Nashelsky L., *Electrónica, teoría de circuitos y dispositivos electrónicos*, Ed. Pearson Educación, 8º ed., México, 2003.
14. Yu P. Y., Cardona M. *Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties*. Ed. Springer, 4º ed., USA, 2010.
15. Luque A., Hegedus S., *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. Ed. Wiley, 1º ed., USA, 2003.
16. Singh A. K., *Electronic Devices and Integrated Circuits*. Ed. PHI Learning Pvt. Ltd., USA, 2008.
17. Prat Viñas LI. Calderer Cardona J. *Dispositivos Electrónicos y Fotónicos: Fundamentos*, Ed. UPC, 1º ed., España, 2010.
18. Bakshi U. A., Godse A. P., *Electronics Engineering*. Ed. Technical Publications Pune, 1º ed., 2008, India
19. Burbano de Ercilla S., Gracia Muñoz C., *Física General*, Ed. Tébar, 32º ed., 2003, España.
20. Hernández García L. M., *Energía Fotovoltaica y Celdas Solares de Alta Eficiencia*. *Revista Digital Universitaria UNAM*, 2007, **8**, 1-13.
21. Vrielink J. A. M, Tiggelaar R. M., Gardeniers J. G. E. Lefferts L. Applicability of X-ray fluorescence spectroscopy as method to determine thickness and composition of stacks of metal thin films: a comparison with imaging and profilometry. *Thin Solid Films*, 2012, **520**, 1740–1744.
22. Pawar S. M., Pawar B. S., Kim J. H., Joo O.-S., Lokhande C. D. Recent status of chemical bath deposited metal chalcogenide and metal oxide thin films. *Current Applied Physics*, 2011, **11**, 117-161.
23. Meglali O., Attaf N., Bouraiou A., Bougdira J., Aida M. S., Medjahdi G. Chemical bath composition effect on the properties of electrodeposited CuInSe₂ thin films, *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, **587**, 303–307.

24. Jeong C., Hyeok Kim J. Fabrication of CuInSe₂ thin film solar cell with selenization of double layered precursors from Cu₂Se and In₂Se₃ binary, *Thin Solid Films*, 2014, **550**, 660–664.
25. Abdullah H., Habibi S. Effect of Annealing Temperature on CuInSe₂/ZnS Thin-Film Solar Cells Fabricated by Using Electron Beam Evaporation, Hindawi Publishing Corporation International Journal of Photoenergy Volume 2013, Article ID 568904, 5 pages.
26. Harris J. D., Banger K. K., Scheiman D. A., Smith M. A., M. Jin H.-C., Hepp A. F. Characterization of CuInS₂ films prepared by atmospheric pressure spray chemical vapor deposition, *Materials Science and Engineering*, 2003, **B98**, 150-155.
27. Lee S.-Y., Park B.-O. CuInS₂ thin films by sol-gel spin-coating method, *Thin Solid Films*, 2008, **516**, 3862–3864.
28. Katerski A., Mere A., Kazlauskiene V., Miskinis J., Saar A., Matisen L., Kikas A., Krunks M. Surface analysis of spray deposited copper indium disulfide films, *Thin Solid Films*, 2008, **516**, 7110-7115.
29. Cui F., Wang L., Xi Z., Sun Y., Yang D. Fabrication and characterization of CuInS₂ films by chemical bath deposition in acid conditions, *J. Mater. Sci. Mater. Electron*, 2009, **20**, 609–613.
30. Hodes G. Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films, Ed. Marcel Dekker, Inc., New York, 2003, pag. 32-33.
31. Sharma R. P., Patil S. V., Bhavsar S. V., Patil A. R., Dori L. Compositional effect on optical characteristics of solution grown Cd_{1-x}Mn_xSe thin films, *Indian J. Pure. Appl. Phys.*, 1999, **37**, 876-880.
32. Nair, M. T. S., Alvarez-Garcia G., Estrada-Gasca C. A., Nair P. K. Chemically deposited Bi₂S₃-Cu_xS solar control coatings, *Journal of the Electrochemical Society*, 1993, **140**, 212-215.
33. Orozco-Teran, R. A., Sotelo-Lerma M., Ramirez-Bon R. Quevedo-Lopez M. A., Mendoza-Gonzalez O., Zelava-Angel O. PbS-CdS bilayers prepared by the chemical bath deposition technique at different reaction temperatures, *Thin Solid Films*, 1999. **343-344**, 587-590.

34. Reddy G. B., Dutta V., Pandya D. K., Chopra K. L. Solution grown PbS/CdS multilayer stacks as selective absorbers, *Solar Energy Materials*, 1981, **5**, 187-197.
35. Nair P. K., Nair M. T. S. Versatile solar control characteristics of chemically deposited PbS-Cu_xS thin film combinations, *Semiconductor Science and Technology*, 1989, **4**, 807-814.
36. Suarez R., Nair P. K. Co-deposition of PbS-CuS thin films by chemical bath technique, *Journal of Solid State Chemistry*, 1996, **123**, 296-300.
37. Heyding R. D. The copper/selenium system, *Canadian Journal of Chemistry*, 1966, **44**, 1233-1236.
38. Stevels A. L. N., Jellinek F. Phase transitions in copper chalcogenides: I. The copper-selenium system, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 1971, **90**, 273-283.
39. Hermann A. M. Fabick L. Research on polycrystalline thin-film photovoltaic devices, *Journal of Crystal Growth*, 1983, **61**, 658-664.
40. García V. M., Nair P. K., Nair M. T. S. Copper selenide thin films by chemical bath deposition, *Journal of Crystal Growth*, 1999, **203**, 113-124.
41. Lakshmi M., Bindu K., Bini S., Vijayakumar K. P. Chemical bath deposition of different phases of copper selenide thin films by controlling bath parameters, *Thin Solid Films*, 2000, **370**, 89-95.
42. Pejova B., Grozdanov I. Chemical Deposition and Characterization of Cu₃Se₂ and CuSe Thin Films, *Journal of Solid State Chemistry*, 2001, **158**, 49-54.
43. Pathan H. M., Lokhande C. D., Amalnerkar D. P., Seth T. Modified chemical deposition and physico-chemical properties of copper(I) selenide thin films, *Applied Surface Science*, 2003, **211**, 48–56.
44. Mamun Al, Islam A. B. M. O., Bhuiyan A. H. Structural, electrical and optical properties of copper selenide thin films deposited by chemical bath

- deposition technique, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2005, **16**, 263-268.
45. Ambade S. B., Mane R. S., Kale S. S., Sonawane S. H. Chemical synthesis of p-type nanocrystalline copper selenide thin films for heterojunction solar cells, *Applied Surface Science*, 2006, **253**, 2123-2126.
46. Gosavi S. R., Deshpande N. G., Gudage Y. G., Sharma R. Physical, optical and electrical properties of copper selenide (CuSe) thin films deposited by solution growth technique at room temperature, *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **448**, 344-348.
47. Hankare P. P., Khomane A. S., Chate P. A., Rathod K. C., Garadkar K. M. Preparation of copper selenide thin films by simple chemical route at low temperature and their characterization, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **469**, 478-482.
48. Madelung O. Semiconductors other than Group IV elements and III-V compounds, *Data in Science and Technology*, Springer, Berlin, 1992, p. 50.
49. Ghosh G. The Sb-Se (Antimony-Selenium) System, *Journal of Phase Diagrams*, 1993, **14**, 753-756.
50. Mane R. S., Lokhande C. D. Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films, *Materials Chemistry and Physics*, 2000, **65**, 1-31.
51. Nair P. K., Nair M. T. S., García V. M., Arenas O. L., Peña Y. Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1998, **52**, 313-344.
52. El-Shair H. T., Ibrahim A. M., Abd El-Wahabb E., Afity M. A., Abd El-Salam F. Optical properties of Sb₂Se₃ thin films, *Vacuum*, 1991, **42**, 911-914.
53. Malligavathy M., Ananth Kumar R. T., Das C., Asokan S., Pathinettam Padiyan D. Growth and characteristics of amorphous Sb₂Se₃ thin films of various thicknesses for memory switching applications, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **429**, 2015, 93-97.

54. Rajpure K. Y., Bhosale C. H. Effect of Se source on properties of spray deposited Sb_2Se_3 thin films, *Materials Chemistry and Physics*, 2000, **62**, 169-174.
55. Torane A. P., Rajpure K. Y., Bhosale C. H. Preparation and characterization of electrodeposited Sb_2Se_3 thin films, *Materials Chemistry and Physics*, 1999, **61**, 219-222.
56. Rodríguez-Lazcano Y., Peña Y., Nair M. T. S., Nair P. K. Polycrystalline thin films of antimony selenide via chemical bath deposition and post deposition treatments, *Thin Solid Films*, 2005, **493**, 77-82.
57. Karakaya I., Thompson W. T. The Ag-Se (Silver-Selenium) System, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1990, **11**, 266-271.
58. Wang J., Fan W., Yang J., Da Z., Yang X., Chen K, Yu H., Cheng X. Tetragonal–Orthorhombic–Cubic Phase Transitions in Ag_2Se Nanocrystals, *Chemistry of Materials*, 2014, **26**, 5647-5653.
59. Madelung O. Semiconductors: Data Handbook, 3rd ed., Springer, 2004, New York.
60. Epstein A. S., Kulifay S. M., Stearns R. I. Energy Gap of β Silver Selenide, *Nature*, 1964, **203**, 856.
61. Khanna P. K., Das B. K. Novel synthesis of silver selenide nano-powder from silver nitrate and organo-selenium compound, *Materials Letters*, 2004, **58**, 1030-1034.
62. Ferhat M., Nagao J. Thermoelectric and transport properties of β - Ag_2Se compounds, *Journal of Applied Physics*, 2000, **88**, 813-816.
63. Harpeness R., Palchik O., Gedanken A., Palchik V., Amiel S., Slifkin M. A., Weiss A. M. Preparation and Characterization of Ag_2E (E = Se, Te) Using the Sonochemically Assisted Polyol Method, *Chemistry of Materials*, 2002, **14**, 2094-2102.
64. Pawar S. J., Chikode P. P., Fulari V. J., Dongare M. B. Studies on electrodeposited silver selenide thin film by double exposure holographic interferometry, *Materials Science and Engineering B*, 2007, **13**, 232-236.

65. Okabe T., Ura K. High-Resolution Electron-Microscopic Studies of the Polymorphs in $\text{Ag}_{2\pm\delta}\text{Se}$ Films, *Journal of Applied Crystallography*, 1994, **27**, 140-145.
66. Somogyi K., Sáfrán G. Mobility variations in semiconducting Ag_2Se layers, *Vacuum*, 1995, **46**, 1055-1058.
67. Pandiaraman M., Kumar C., Soundararajan N., Ganesan R. Ellipsometric Studies on Silver Selenide Thin Films, *AIP Conference Proceedings*, 2011, **1349**, 755-756.
68. Kumar M. C. S., Pradeep B. Structural, electrical and optical properties of silver selenide thin films, *Semicond. Sci. Technol.*, 2002, **17**, 261-265.
69. Kumar M. C. S., Pradeep B. Transport properties of silver selenide thin films from 100 to 300 K, *Materials Letters*, 2002, **56**, 491-495.
70. Chen R., Xu D., Guo G., Tang Y. Electrodeposition of silver selenide thin films from aqueous solutions, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 1437-1441.
71. Pawar S. J., Chikode P. P., Fulari V. J., Dongare M. B. Studies on electrodeposited silver selenide thin film by double exposure holographic interferometry, *Materials Science and Engineering B*, 2007, **137**, 232-236.
72. Pejova B., Najdoski M., Grozdanov I., Dey S. K. Chemical bath deposition of nanocrystalline (111) textured Ag_2Se thin films, *Materials Letters*, 2000, **43**, 269-273.
73. Imamov, R. M., Pinsker, Z. G., Ivchenko, A. I. *Kristallografija*, 1964, **9**, 853.
74. Pfitzner A. Cu_3SbSe_3 : Synthese und Kristallstruktur, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1995, **621**, 4, 685-688.
75. Pfitzner A. Crystal structure of tricopper tetraselenoantimonate (V), Cu_3SbSe_4 , *Zeitschrift für Kristallographie*, 1994 **209**, 8, 685-685.
76. Fernández A. M., Turner J. A. Preparation and photocharacterization of Cu-Sb-Se films by electrodeposition technique, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2003, **79**, 391-399.

77. Tanga D., Yanga J., Liua F., Lai Y., Jia M., Li J., Liu Y. One-step electrodeposition and annealing of CuSbSe₂ thin films, *Electrochimical and Solid-State Letters*, 2012, **15**, D11-D13.
78. Colombara D., Peter L. M., Rogers K. D., Painter J. D., Roncallo S. Formation of CuSbS₂ and CuSbSe₂ thin films via chalcogenisation of Cu-Sb metal precursors, *Thin Solid Films*, 2011, **519**, 7438-7443.
79. Welch A. W., Baranowski Lauryn L., Zawadzki P., Lany S., Wolden C. A., Zakutayev A. CuSbSe₂ photovoltaic devices with 3% efficiency, *Applied Physics Express*, 2015, **8**, 82301.
80. Xue D.-J., Yang B., Yuan Z.-K., Wang G., Liu X., Zhou Y. CuSbSe₂ as a Potential Photovoltaic Absorber Material: Studies from Theory to Experiment, *Advanced Energy Materials*, 2015, **5**, 1501203.
81. Ghanwat V. B., Mali S. S., Kharade S. D., Pawar N. B. Patil S. V. Microwave assisted synthesis, characterization and thermoelectric properties of nanocrystalline copper antimony selenide thin films, *Royal Society of Chemistry Advances*, 2014, **4**, 51632-51639.
82. Ghanwat V. B., Mali S. S., Mane R. M., Patil P. S., Hong C. K., Bhosale P. N. Thermoelectric properties of nanocrystalline Cu₃SbSe₄ thin films deposited by a self-organized arrested precipitation technique, *New J. Chem.*, **39**, 2015, 5661-5668.
83. Boutserrit A., Ollitrault-Fichet R., Rivet J., Dugué J. Description du système ternaire Ag-Sb-Se, *Journal of Alloys and Compounds*, **191**, 1993, 223-232.
84. Soliman H. S., Abdel-Hady D., Ibrahim E. Optical properties of thermally vacuum evaporated AgSbSe₂ thin films, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **10**, 1998, 847-856.
85. Bindu K., Campos J., Nair M. T. S., Sánchez A., Nair P. K. Semiconducting AgSbSe₂ thin film and its application in a photovoltaic structure, *Semicond. Sci. Technol.* 2005, **20**, 496-504.

86. Garza J. G., Shajia S., Rodriguez A. C., Das Roy T. K., Krishnan B. AgSbSe₂ and AgSb(S,Se)₂ thin films for photovoltaic applications, *Applied Surface Science*, 2011, **257**, 10834– 10838.
87. Bindu K., Nair M. T. S., Das Roy T. K., Naira P. K. Chemically Deposited Photovoltaic Structure Using Antimony Sulfide and Silver Antimony Selenide Absorber Films, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006, **9**, 6, G195-G199.
88. Liu F., Li J., Yang J., Han Z., Jiang L., Lai Y., Li J. Preparation and Characterization of AgSbSe₂ Thin Films by Electrodeposition, *Journal of The Electrochemical Society*, 2013, **160**, D578-D582.
89. Rodríguez-Lazcano Y., Nair M. T. S., Nair P. K. CuSbS₂ thin film formed through annealing chemically deposited Sb₂S₃-CuS thin films, *Journal of Crystal Growth*, 2001, **223**, 399-406.
90. Nair M. T. S., López-Mata C., GomezDanza O., Nair P. K. Copper tin sulfide semiconductor thin films produced by heating SnS–CuS layers deposited from chemical bath, *Semicond. Sci. Technol.*, 2003, **18**, 755– 759.
91. Avellaneda D., Nair M. T. S., Nair P. K. Cu₂SnS₃ and Cu₄SnS₄ Thin Films via Chemical Deposition for Photovoltaic Application, *Journal of The Electrochemical Society*, 2010, **157**, D346– D352.
92. Lugo S., López I., Peña Y. Calixto M. Hernández T., Messina S., Avellaneda D. Characterization of CuInS₂ thin films prepared by chemical bath deposition and their implementation in a solar cell, *Thin Solid Films*, 2014, **569**, 76– 80.
93. Yu L., Kokenyesi R. S., Keszler D. A., Zunger A. Inverse Design of High Absorption Thin-Film Photovoltaic Materials, *Adv. Energy Mater.*, 2013, **3**, 43–48.
94. Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A. Principios de Análisis Instrumental, Ed. Mc Graw Hill, Madrid, 2003, 864, 866-869.
95. García-Heras, M. Caracterización Arqueométrica de la Producción de Cerámica Numantina, Ed. British Archaeological Reports, Madrid, 1998, 34-35.

96. Skoog D. A., Holler F. J., Crouch S. R. Principios de Análisis Instrumental, Ed. Mc Graw Hill, Madrid, 2007, 608.
97. Skoog D. A., Holler F. J., Crouch S. R. Principios de Análisis Instrumental, Ed. Mc Graw Hill, Madrid, 2007, 617.
98. Sandoval-Paz M. G., Sotelo-Lerma M., Valenzuela-Jáuregui J.J. Structural and optical studies on thermal-annealed In₂S₃ films prepared by chemical bath deposition technique, *Thin Solid Films*, 2005, **472**, 5-10.
99. Callister W. D. Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Ed. Reverté, España, 2002, 735.
100. Callister W. D. Fundamentals of Materials Science and Engineering, 5^o ed, Ed. John Wiley & Sons, 2001, pág. S-6, 366-376.
101. Golan G., Axelevitch A., Gorenstein B., Manevych V. Hot-Probe method for evaluation of impurities concentration in semiconductors. *Microelectronics Journal*, 2006, **37**, 910-915.
102. Pelletier M. J. Analytical applications of Raman spectroscopy, Blackwell Science, 1999.
103. Diem M., Introduction to Modern Vibrational Spectroscopy, Wiley Interscience, 1994.
104. Saleh B. E. A., Teich M. C. Fundamental of photonics editor Goodman J. W., 1991.
105. Ruiz-Moreno S., Yúfera J. M., Manzaneda M. J., Soneira M. J., Morillo P., Jawhari T. La Ciencia al Servicio del Arte. La Espectroscopia Raman Aplicada a la Identificación de Pigmentos, Mundo electrónico, 165, 1996.
106. Kalogirou S. A. Solar Energy Engineering Processes and Systems, Elsevier, 2009, 483.
107. Nair M. T. S., Nair P. K. Chemical bath deposition of Cu_xS thin films and their prospective large area applications. *Semiconductor Science and Technology*, 1989, **4**, 191-199.

108. Balow R. B., Tomlinson E. P., Abu-Omar M. M., Boudouris B. W., Agrawal R. Solution-based synthesis and characterization of earth abundant $\text{Cu}_3(\text{As,Sb})\text{Se}_4$ nanocrystal alloys: towards scalable room-temperature thermoelectric devices. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4**, 2198-2204.
109. Škácha P. Permingeatite, Cu_3SbSe_4 , from Příbram (Czech Republic): Description and Raman spectroscopy investigations of the Luzonite-Subgroup of minerals. *The Canadian Mineralogist*, 2014, **52**, 501-511.
110. Zhou Y., Leng M., Xia Z., Zhong J., Song H., Liu X., Yang B., Zhang J., Chen J., Zhou K., Han J., Cheng Y., Tang J. Solution-Processed Antimony Selenide Heterojunction Solar Cells, *Advanced Energy Materials*, 2014, **4**, 1301846.
111. Maghraoui-Meherzi H., Ben Nasr T., Dachraoui M. Synthesis, structure and optical properties of Sb_2Se_3 . *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2013, **16**, 179–184.(109)
112. Malligavathy M., Ananth Kumar R. T., Das C., Asokan S., Pathinettam Padiyan D. Growth and characteristics of amorphous Sb_2Se_3 thin films of various thicknesses for memory switching applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2015, **429**, 93–97.
113. Tyagi K., Gahtori B., Bathula S., Toutam V., Sharma S., Singh N. K., Dhar A. Thermoelectric and mechanical properties of spark plasma sintered Cu_3SbSe_3 and Cu_3SbSe_4 : Promising thermoelectric materials, *Applied Physics Letters*, 2014, **105**, 261902.
114. Messina S., Nair M. T. S., Nair P. K. Antimony sulfide thin films in chemically deposited thin film photovoltaic cells. *Thin Solid Films*, 2007, **515**, 5777–5782.
115. Gonzalez G., Krishnan B., Avellaneda D., Alan Castillo G., Das Roy T. K., Shaji S. Modification of optical and electrical properties of chemical bath deposited CdS using plasma treatments. *Thin Solid Films*, 2011, **519**, 7587-7591.

116. Messina S., Nair M. T. S., Nair P. K. Antimony sulphide thin film as an absorber in chemically deposited solar cells, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008, **41**, 095112 (9pp).
117. González J. O., Shaji S., Avellaneda D., Castillo A. G., Das Roy T. K., Krishnan B. AgSb(S_xSe_{1-x})₂ thin films for solar cell applications. *Materials Research Bulletin*, 2013, **48**, 1939–1945.