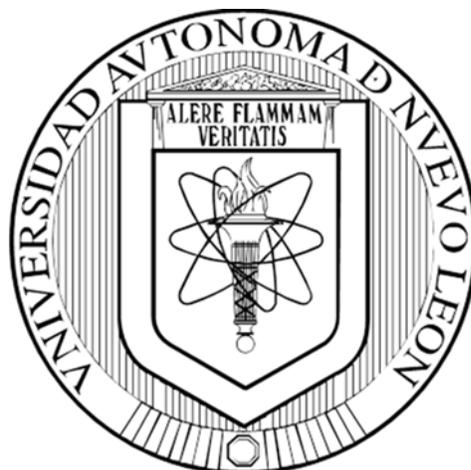


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**PELÍCULAS DELGADAS DE FeS<sub>2</sub> IMPURIFICADO CON COBALTO  
CON PROPIEDADES FERROMAGNÉTICAS CON POTENCIAL  
APLICACIÓN EN DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS**

**POR**

**EDER MOISÉS CEDEÑO MORALES**

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

**AGOSTO, 2019**

PELÍCULAS DELGADAS DE  $\text{FeS}_2$  IMPURIFICADO CON COBALTO  
CON PROPIEDADES FERROMAGNÉTICAS CON POTENCIAL  
APLICACIÓN EN DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

Aprobación de la Tesis:



---

DRA. YOLANDA PEÑA MÉNDEZ  
Presidente



---

DRA. LORENA GARZA TOVAR  
Vocal



---

DRA. THELMA ELIZABETH SERRANO QUEZADA  
Secretaria



---

DRA. ARÁCELI HERNÁNDEZ RAMÍREZ  
Sub-Directora de Posgrado

PELÍCULAS DELGADAS DE  $\text{FeS}_2$  IMPURIFICADO CON COBALTO  
CON PROPIEDADES FERROMAGNÉTICAS CON POTENCIAL  
APLICACIÓN EN DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

Revisión de la Tesis:



---

DRA. YOLANDA PEÑA MÉNDEZ  
Directora

---

DRA. MARÍA IDALIA GÓMEZ DE LA FUENTE  
Co-Directora



---

DRA. THELMA ELIZABETH SERRANO QUEZADA  
Revisor



---

DRA. LORENA GARZA TOVAR  
Revisor



---

DRA. SALOMÉ MARIBEL DE LA PARRA ARCINIEGA  
Revisor



---

DRA. ARACELI HERNÁNDEZ RAMÍREZ  
Sub-Directora de Posgrado

## **DEDICATORIA**

**Dedico este proyecto de tesis a mis padres:**

**Moisés y Victoria**

**Por todo su apoyo y cariño incondicional durante las diferentes etapas y proyectos de mi vida**

**¡Muchas gracias!**

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a mi familia, amigos y compañeros de laboratorio por su apoyo y compañía durante la realización de mi proyecto de maestría.

Agradezco a mi directora de tesis, la Dra. Yolanda Peña Méndez por su apoyo, motivación y conocimientos brindados durante todo el proyecto de tesis y por permitirme trabajar en su grupo de investigación.

Agradezco a mi co-directora de tesis, la Dra. María Idalia Gómez de la Fuente, por su apoyo y orientación durante la realización del proyecto de maestría.

Agradezco a mi comité tutorial, el cual estuvo integrado por la Dra. Thelma Elizabeth Serrano Quezada, la Dra. Lorena Garza Tovar y la Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega, por sus consejos y apoyo con respecto al proyecto.

Agradezco la oportunidad brindada por el Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez de realizar una estancia de investigación con su grupo de trabajo en el IER UNAM. Asimismo, agradezco su apoyo para realizar mediciones de FE-SEM y EDS para mi proyecto de tesis.

Agradezco la colaboración de la M.C. María Luisa Ramón García del IER UNAM, por las mediciones de difracción de rayos X realizados para el proyecto.

Agradezco la colaboración del M.C. Hugo Salas de la Facultad de Ciencias Químicas UANL, por las mediciones de FE-SEM realizados para el proyecto.

Agradezco la colaboración del Dr. David Avellaneda Avellaneda de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica UANL, por las mediciones de espectrofotometría de UV-VIS realizados para el proyecto.

Agradezco la colaboración del Dr. Marco Antonio Garza Navarro de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica UANL, por las mediciones de magnetización realizados para el proyecto.

Agradezco al CONACYT por el apoyo de beca nacional para mis estudios de posgrado.

¡Muchas gracias!

## CONTENIDO

CAPÍTULO	PÁGINA
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN</b> .....	1
1.1 El impacto de la energía en el mundo.....	2
1.2 Uso de fuentes renovables para generación de energía .....	3
1.3 La energía solar .....	6
1.3.1 Clasificación de los dispositivos fotovoltaicos .....	8
1.4 Películas delgadas y técnicas de deposición .....	8
1.5 Baño químico.....	9
1.6 Películas delgadas de FeS <sub>2</sub> impurificadas con Co <sup>+2</sup> y su potencial .....	11
aplicación en celdas solares.....	11
<b>CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES</b> .....	13
2.1 Antecedentes del FeS <sub>2</sub> .....	14
2.2 Hipótesis.....	22
2.3 Objetivos y metas.....	22
2.3.1 Objetivo general .....	22
2.3.2 Objetivos específicos.....	23
2.3.3 Metas .....	23
<b>CAPÍTULO 3. MATERIALES, METODOLOGÍA Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN</b> .....	24
3.1 Sustratos .....	25
3.2 Preparación de películas delgadas de FeS <sub>2</sub> .....	25
3.2.1 Reactivos.....	25
3.2.2 Depósito químico de películas delgadas de FeS <sub>2</sub> .....	25
3.2.2.1 Medio ácido .....	25
3.2.2.2 Medio básico.....	26
3.3 Preparación de películas delgadas de FeS <sub>2</sub> impurificadas con Co <sup>+2</sup> .....	26
3.3.1 Reactivos.....	26
3.3.2 Depósito químico de películas delgadas de FeS <sub>2</sub> impurificadas .....	26
con Co <sup>+2</sup> .....	26
3.3.3 Tratamiento térmico .....	27
3.4 Caracterizaciones.....	28
3.4.1 Caracterización estructural mediante XRD .....	28
3.4.2 Caracterización química y morfológica de la superficie mediante .....	30
SEM y EDS .....	30

3.4.2.1 SEM.....	30
3.4.2.2 EDS .....	31
3.4.3 Caracterización topográfica de la superficie mediante AFM.....	32
3.4.3.1 Modo de contacto .....	33
3.4.3.2 Modo sin contacto .....	33
3.4.4 Caracterización óptica UV-VIS.....	33
3.4.5 Caracterización eléctrica.....	36
3.4.6 Caracterización magnética mediante VSM.....	38
3.4.7 Disposición de residuos .....	39
<b>CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>41</b>
4.1 Películas delgadas de FeS <sub>2</sub> .....	42
4.1.1 Medio ácido.....	42
4.1.2 Medio básico .....	43
4.2 Películas delgadas de FeS <sub>2</sub> impurificadas con Co <sup>+2</sup> .....	44
4.3 Difracción de rayos X (XRD) .....	45
4.4 Microscopía de fuerza atómica (AFM) .....	47
4.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	49
4.5.1 Espectroscopía de energía dispersiva (EDS) .....	51
4.6 Propiedades ópticas.....	52
4.6.1 Cálculo de la brecha de energía (E <sub>g</sub> ).....	54
4.7 Propiedades eléctricas .....	56
4.8 Propiedades magnéticas.....	58
<b>CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES .....</b>	<b>60</b>
<b>CAPITULO 6. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>62</b>

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA	PÁGINAS
Figura 1.- Tipos de tecnologías para el aprovechamiento de la energía solar .....	7
Figura 2.- Clasificación de tecnologías para la aplicación de películas delgadas y sus principales métodos de obtención .....	9
Figura 3.- Celda unitaria de pirita. FeS <sub>2</sub> donde los parámetros de red son a= b= c= 5.418 Å, los ángulos de la celda son α= β = γ = 90° y las distancias interatómicas son Fe-Fe= 3.83 Å, Fe-S = 2.26 Å y S- S= 2.16 Å .....	12
Figura 4.- Diagrama de fases binario Fe-S .....	27
Figura 5.- Fenómeno de difracción de Rayos X dentro de una estructura cristalina ..	28
Figura 6.- Interacciones de los BSE y los SE con los átomos de la muestra .....	30
Figura 7.- Señales utilizadas por SEM y área de la muestra donde se originan .....	31
Figura 8.- Principio EDS.....	32
Figura 9.- Microscopía de fuerza atómica AFM y sus modos de operación .....	32
Figura 10.- Interacción de la luz con un sólido .....	34
Figura 11.- Mecanismo del VSM .....	38
Figura 12.- Ciclo de histéresis magnética .....	39
Figura 13.- Disposición de residuos peligrosos.....	40
Figura 14.- Depósitos parciales de película de FeS <sub>2</sub> .....	42
Figura 15.- Difractograma de polvos de FeS <sub>2</sub> , con fases secundarias.....	43
Figura 16.- Difractograma del polvo de color negro sintetizado en medio alcalino .....	44
Figura 17.- a) Película delgada sin tratamiento térmico y b) Película delgada de FeS <sub>2</sub> impurificada con Co <sup>+2</sup> con tratamiento térmico.....	45
Figura 18.- a) Patrón de difracción de rayos X para la muestra tratada térmicamente a 450 °C y depositada a 95°C. b) Patrón de difracción de rayos X para la muestra sin tratamiento térmico y depositada a 95°C, c) Patrón de referencia de la fase pirita de FeS <sub>2</sub> .....	46
Figura 19.- Microscopía de fuerza atómica de FeS <sub>2</sub> impurificado con Co <sup>+2</sup> , (a-b) imágenes bi y tridimensional, respectivamente, de película delgada sin tratamiento a 90°C, (c-d) imágenes bi y tridimensional respectivamente, de película delgada sin tratamiento térmico depositada a 95°C.....	48
Figura 20.- Microscopía de fuerza atómica de FeS <sub>2</sub> , impurificada con Co <sup>+2</sup> , (e-f) imágenes bi y tridimensional, respectivamente de película delgada depositada a 90°C con tratamiento térmico a 450 °C, (g-h) imágenes bi y tridimensional respectivamente, de película delgada depositada a 95°C con tratamiento térmico a 450°C. ....	49
Figura 21.- Microscopía electrónica de barrido de las películas de FeS <sub>2</sub> impurificado con Co <sup>+2</sup> , a) Micrografías de película delgada sin tratamiento térmico (90 y 95°C), b) Micrografía de película delgada con tratamiento térmico (90 y 95°C).....	50
Figura 22.- EDS de las películas delgadas de FeS <sub>2</sub> impurificadas con Co <sup>+2</sup> .....	51
Figura 23.- % Peso y % atómico de las películas delgadas de FeS <sub>2</sub> , impurificadas con Co <sup>+2</sup> .....	51
Figura 24.- Espectro de transmitancia y reflectancia para las películas sin tratamiento térmico y depositadas a 90°C y 95° .....	52
Figura 25.- Espectro de transmitancia y reflectancia para las películas tratadas térmicamente a 450°C y depositadas a 90° y 95°C.....	53
Figura 26.- a) Gráfico de (αhv) <sup>2</sup> vs hv de película delgada de FeS <sub>2</sub> impurificadas con Co <sup>+2</sup> depositada a 95 °C y sin tratamiento térmico. b) Gráfico de (αhv) <sup>2</sup> vs hv de película	

delgada de FeS <sub>2</sub> , impurificadas con Co <sup>+2</sup> depositada a 95°C y con tratamiento térmico a 450°C.....	54
Figura 27.-a) Gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ de película delgada de FeS <sub>2</sub> impurificadas con Co <sup>+2</sup> depositada a 90 °C y sin tratamiento térmico. a) Gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ de película delgada de FeS <sub>2</sub> impurificadas con Co <sup>+2</sup> depositada a 90 °C y con tratamiento térmico a 450 °C. ....	55
Figura 28.- Gráfico de fotorrespuesta para películas delgadas depositadas a 90 y 95 °C; con y sin tratamiento térmico a 450 °C. ....	57
Figura 29.- Resumen de valores de conductividad, espesor y tipo de conductividad de las películas delgadas de FeS <sub>2</sub> , impurificadas con Co <sup>+2</sup> .....	58
Figura 30.- Histéresis magnética de las películas delgadas de FeS <sub>2</sub> impurificadas con Co <sup>+2</sup> .....	59

## NOMENCLATURA

$\text{FeS}_2$ : disulfuro de hierro

$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : sulfato ferroso amónico hexahidratado

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ : tiosulfato de sodio

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : citrato de sodio dihidratado

$\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ : tiourea

$\text{NH}_4\text{OH}$ : hidróxido de amonio

$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : sulfato de cobalto (II) heptahidratado,

$\text{Na}_2\text{SO}_4$ : sulfato de sodio

Fe: hierro

S: azufre

Co: cobalto

D= tamaño promedio del cristalito

% T: porcentaje de transmitancia

% R: porcentaje de reflectancia

$\lambda$ : longitud de onda

$\alpha$ : coeficiente de absorción

$E_g$ : energía de banda prohibida o brecha de energía

$\sigma$ = conductividad

## RESUMEN

**IQ Eder Moisés Cedeño Morales**

**Fecha de graduación: Agosto 2019**

**Universidad Autónoma de Nuevo León  
Facultad de Ciencias Químicas**

**Título del estudio: PELÍCULAS DELGADAS DE FeS<sub>2</sub> IMPURIFICADO CON COBALTO CON PROPIEDADES FERROMAGNÉTICAS CON POTENCIAL APLICACIÓN EN DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS**

**Número de páginas: 66**

**Candidato para el grado de Maestría en ciencias con Orientación en Química de materiales**

**Área del estudio: Química de Materiales y propiedades avanzadas de los materiales.**

**Propósito y Método de estudio:** Depositar películas delgadas de FeS<sub>2</sub> impurificado con cobalto a través de la técnica de depósito por baño químico con propiedades ferromagnéticas, ópticas y eléctricas que permitirán su potencial aplicación en dispositivos fotovoltaicos.

**Contribuciones y conclusiones:** Se obtuvieron películas delgadas de FeS<sub>2</sub> impurificadas con Co<sup>+2</sup> mediante la técnica de baño químico, en medio ácido, con espesores desde 90 hasta 150 nm (90 y 95 °C) durante 3 a 3.5 h. Las películas obtenidas fueron tratadas térmicamente a 450 °C durante 1 h a una presión aproximadamente de  $9 \times 10^{-3}$  Torr. Estas muestras fueron analizadas a través de difracción de rayos X confirmando la fase cúbica del FeS<sub>2</sub> utilizando el patrón de difracción ICSD 01-071-0053, sin fases secundarias. Mediante el análisis por AFM se observaron superficies homogéneas y compactas (con tratamiento térmico), exhibieron una superficie con pocos aglomerados en la superficie. El análisis por SEM confirmó la homogeneidad en la superficie del material y una morfología esférica distribuida uniformemente, con tamaños de partículas menores a 100 nm y sin presencia de grietas. Por otro lado, se obtuvieron valores de E<sub>g</sub> directa prohibida de 0.96 y 1.01 eV para las muestras depositadas a 90 y 95 °C con tratamiento térmico. Asimismo, la conductividad obtenida de las muestras fue tipo p, con valores desde 4.44 a 4.78 (Ω-cm)<sup>-1</sup>. Por último, se midieron las propiedades magnéticas de las películas y mediante un gráfico de histéresis se determinó que el material es magnéticamente blando y posee la propiedad del ferromagnetismo.

Firma del asesor: \_\_\_\_\_

## **CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN**

En este capítulo se aborda la participación de la energía en la civilización de hoy en día, las principales fuentes de energía renovables disponibles en el mundo, el uso de la energía solar como una alternativa para la generación de energía que ayude a satisfacer las necesidades energéticas de la sociedad, las principales tecnologías fotovoltaicas disponibles en el mercado , las tecnologías de películas delgadas y sus métodos de deposición, el método de baño químico para la deposición de películas delgadas y las propiedades y características del compuesto  $\text{FeS}_2$  en su fase cristalina pirita que lo acreditan como un potencial material para su uso en tecnologías de celdas solares.

---

---

## **1.1 El impacto de la energía en el mundo**

La energía es un recurso crítico, el cual juega un rol vital en el desarrollo socioeconómico y en el bienestar social de una nación. Con el incremento de la población, el desarrollo tecnológico y económico los seres humanos necesitamos más energía para crear un mejor ambiente para la vida [1]. Sin embargo, satisfacer las necesidades de la sociedad y preservar un medio ambiente sano es probablemente el reto más grande para la civilización de hoy en día.

El impacto de las actividades antropológicas es evidente alrededor del mundo, observable sobre los ecosistemas continentales y marinos. El uso de la energía para cumplir con la demanda de necesidades básicas como agua, comida y vivienda para los seres humanos, es uno de los factores con mayor impacto en el ecosistema global. Es importante señalar que con el crecimiento acelerado de la población, considerando menos de 1000 millones de habitantes hace 200 años hasta más de 7600 millones en la actualidad y con una predicción de 9000 millones de personas para el año 2050, dicho factor será aún de mayor importancia [2].

Los países en desarrollo, donde se presenta principalmente el crecimiento acelerado de la población, presentan grandes déficits en el acceso a la energía. Dicho acceso a servicios de energía que sean seguros y confiables es esencial para los países en vías de desarrollo, dado que les permite luchar contra la pobreza y alcanzar el desarrollo económico. La pobreza energética es el estado de ser privado de ciertos servicios de energía o de no ser capaz de utilizarlos de una manera sana, eficiente y conveniente dando como resultado un nivel de consumo de energía que no es suficiente para soportar un desarrollo económico y social en individuos o entidades. Actualmente existen 1100 millones de personas en el mundo sin acceso a electricidad y 2670 millones de personas utilizando combustibles fósiles para la generación de energía [3].

El progreso tecnológico de las naciones puede ayudar a incrementar la eficiencia energética, lo cual es considerado una forma muy efectiva para reducir

---

---

la demanda energética y la contaminación ambiental. Sin embargo, dichas mejoras en eficiencia energética pueden reducir indirectamente el costo de la energía y promover el consumo de más recurso energético [4].

En el pasado, los procesos de cambio tecnológico no siempre han cumplido el criterio de no incrementar la demanda de energía proveniente de fuentes contaminantes, por ejemplo, la primera ola de industrialización trajo consigo una deforestación masiva y grandes cantidades de contaminación. En años recientes, nuevas tecnologías de extracción a partir de petróleo de esquisto han incrementado el suministro de gas natural y petróleo. Como una respuesta en parte a este incremento de suministro, el precio del petróleo cayó entre mediados del año 2014 y finales del año 2016, subiendo lentamente hasta el año 2017 con graves consecuencias en la demanda de energía y emisiones de gas invernadero.

Frente a este historial, la pregunta más importante es bajo qué condiciones el progreso tecnológico seguirá una trayectoria más eficiente y limpia [5].

## **1.2 Uso de fuentes renovables para generación de energía**

La humanidad ha logrado con éxito un gran desarrollo tecnológico en el último siglo. Sin embargo, este desarrollo no ha sido uniforme en el mundo y aún existen cerca de 1100 millones de personas sin acceso a la energía eléctrica en el mundo. Aun así, el consumo de energía per cápita ha crecido de una forma constante y con el crecimiento incesante de la población las fuentes de combustibles fósiles podrían no ser suficientes para proveer las necesidades energéticas de la población [6]. Además, la quema tradicional de combustibles fósiles para la obtención de energía ocasiona una serie de problemas ambientales como lo son el cambio climático, calentamiento global, la contaminación del aire y la lluvia ácida. Debido a esto, existe una necesidad urgente para el desarrollo de tecnologías de fuentes de energía renovables, con el fin de afrontar los desafíos políticos, económicos y ambientales que están involucrados en la generación de energía eléctrica [7].

---

---

Dentro de las principales fuentes de energía renovables se encuentran [8]:

❖ Solar

La energía solar se refiere a la conversión de la luz del sol en otras formas de energía que los seres humanos pueden utilizar para satisfacer sus necesidades. La luz del sol puede ser aprovechada por medio de tres tipos de tecnologías: fotovoltaica (PV, por sus siglas en inglés), concentrador térmico solar (CST, por sus siglas en inglés) y calentamiento y enfriamiento solar (SCH, por sus siglas en inglés).

❖ Eólica

La energía eólica proviene de la energía cinética del viento usada para generar electricidad mediante turbinas de viento. Las turbinas de viento producen electricidad mediante un rotor aerodinámico el cual está conectado a un generador eléctrico. Usualmente, una caja de velocidades es usada para cambiar el movimiento lento del rotor de la turbina a un movimiento más rápido, aunque algunas turbinas modernas no presentan esta caja de velocidades. Las turbinas estándar actuales tienen 3 hojas aunque existen también presentaciones de 2 hojas disponibles. Este tipo de energía puede ser generada por turbinas instaladas en tierra o en el mar.

❖ Biomasa

El término biomasa hace referencia al material orgánico, no-fosilizado y biodegradable, derivado de organismos vivos o que ha vivido como plantas animales y otros. La biomasa puede ser utilizada de tres maneras diferentes: calor y energía, biocombustibles y biogás. El calor y la energía se refieren a las maneras tradicionales de usar la biomasa para obtener bioenergía, como la quema de madera o pastura para obtener calor. El término biocombustible hace referencia a los combustibles líquidos producidos por procesos termoquímicos y bioquímicos a partir de plantas, animales y otros organismos. Los principales biocombustibles globalmente considerados son el biodiesel y el bioetanol. El biogás es una mezcla de

---

---

ciertos compuestos e hidrocarburos, incluyendo metano, CO<sub>2</sub>, pequeñas cantidades de sulfuro de hidrógeno y amoníaco, producido por una digestión anaeróbica de material biológico. El biogás es principalmente utilizado para producir calor y electricidad.

❖ Geotérmica

La energía geotérmica es el calor remanente proveniente de la formación de la tierra contenido en el interior del planeta. A pesar de ser una forma de energía abundante no se encuentra distribuida uniformemente y se encuentra a grandes profundidades, lo que hace difícil su explotación a nivel industrial. Existen tres tipos de fuentes geotérmicas: (i) altas temperaturas hidrotérmicas o recursos volcánicos, (ii) temperaturas bajas y medias hidrotérmicas y (iii) roca caliente “seca”. Sin embargo solo las siguientes tecnologías son usadas para generar electricidad: (i) *flash steam plants*, las cuales son usadas en lugares donde la temperatura del agua excede 180 °C, el vapor generado es separado y llevado mediante tubería a una turbina, (ii) *dry steam plants*, las cuales son utilizadas en lugares donde solo se produce vapor, el cual es enviado a una turbina mediante tubería, (iii) *binary plants*, tecnología utilizada en lugares de temperaturas bajas a medias, donde el calor del fluido geotérmico es recuperado con intercambiadores de calor para vaporizar un fluido orgánico con bajo punto de ebullición que el agua, luego el vapor es conducido a una turbina (iv) *engineered geothermal systems*, dicha tecnología utiliza la roca caliente creando zonas de intercambio de calor en grandes rocas.

❖ Hidráulica

Hidro-energía se refiere a la energía asociada con el movimiento del agua de un nivel elevado y su descenso a un nivel más bajo, lo cual manipula una turbina conectada a un generador eléctrico. La cantidad de electricidad generada depende del volumen de flujo de agua o de la altura de la cascada. Algunas plantas hidroeléctricas producen electricidad

---

---

directamente utilizando el caudal de un río, en algunos casos se construyen presas para controlar e incrementar su flujo, para mejorar la altura de caída de agua y también para tener disponibilidad del recurso en el futuro.

### **1.3 La energía solar**

La energía solar puede ser aprovechada por los seres humanos mediante tres tipos de tecnologías como se muestra en la Figura 1, en la cual se muestra la tecnología fotovoltaica, concentradores térmicos solares y calentamiento y enfriamiento solar. La tecnología fotovoltaica utiliza directamente la luz del sol para generar electricidad mediante una celda fotovoltaica, la cual está hecha de un semiconductor que convierte la energía del sol en electricidad de corriente directa mediante el efecto fotovoltaico [9]. La tecnología de concentradores térmicos solares genera electricidad indirectamente mediante la captura de calor proveniente de los rayos del sol a través de colectores para calentar un fluido a ebullición, el vapor producido es usado para la operación de una turbina que genera electricidad. La tecnología de calentamiento y enfriamiento solar, utiliza la energía térmica del sol para el suministro de agua caliente, calefactores o calentadores de agua de piscina. Adicionalmente, estas tecnologías pueden cubrir necesidades de aire acondicionado utilizando dos técnicas llamadas *thermally driven chillers* y *dessicant cooling systems*.

La captura de la energía solar a través de paneles fotovoltaicos, con el fin de producir electricidad se considera uno de los mercados más prometedores en el campo de las energías renovables. Debido a su rápido crecimiento y altos niveles de inversión, el mercado fotovoltaico está siendo cada vez más disputado alrededor del mundo, especialmente en Europa, China y los Estados Unidos.

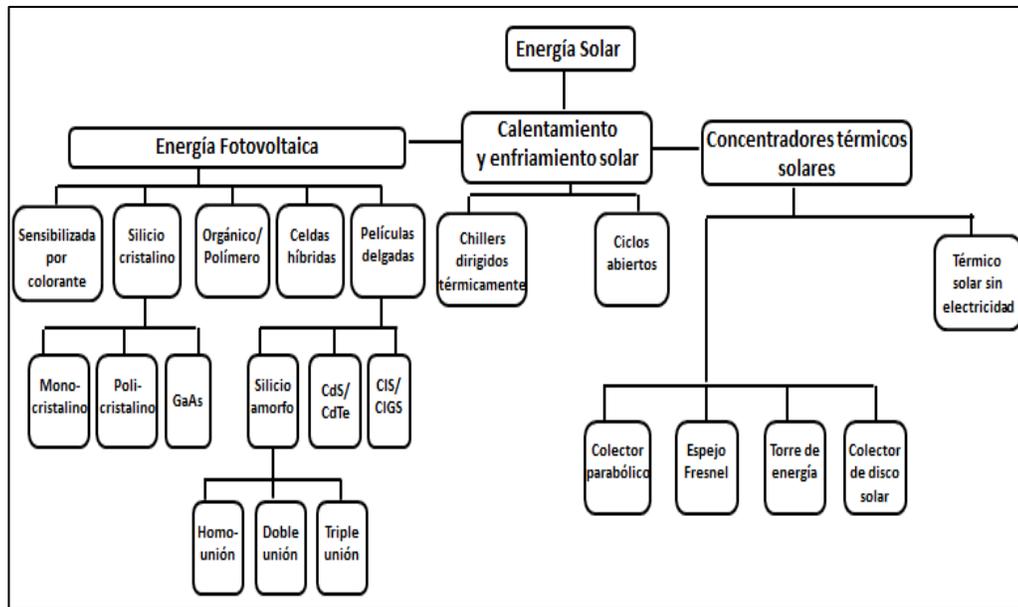


Figura 1.- Tipos de tecnologías para el aprovechamiento de la energía solar [9]

Comparada con las fuentes de generación de energía convencionales como los combustibles fósiles, la tecnología fotovoltaica no ocasiona serios problemas ambientales. Algunas de las ventajas y desventajas para el uso de celdas solares son [7]:

### ***Ventajas***

- ❖ Son sistemas confiables
- ❖ Presentan un bajo costo de operación y mantenimiento.
- ❖ Fuente de energía gratuita y menos contaminante.
- ❖ La generación se puede hacer cerca del consumidor.
- ❖ No causa impactos ambientales.
- ❖ No genera contaminación acústica.
- ❖ Mitiga las emisiones de gases invernadero

### ***Desventajas***

- ❖ Disponibilidad de sistemas en el mercado.
- ❖ Alto costo de inversión.
- ❖ Necesita un área amplia para su instalación.
- ❖ Alta dependencia en el desarrollo tecnológico.
- ❖ Es dependiente de la posición geográfica (Irradiación solar).

---

---

### 1.3.1 Clasificación de los dispositivos fotovoltaicos

Las tecnologías de celdas fotovoltaicas se clasifican generalmente en tres generaciones dependiendo de la materia prima utilizada y el nivel de madurez comercial:

❖ **Sistemas fotovoltaicos de primera generación (comerciales)**

En este tipo de tecnología se utiliza silicio cristalino (c-Si) tanto en su forma monocristalina (sc-Si) como en su forma policristalina (mc-Si).

❖ **Sistemas fotovoltaicos de segunda generación**

Basados en tecnologías de película delgada y generalmente incluye tres principales familias: (1) silicio amorfo y silicio micro amorfo (a-Si /  $\mu$ c-Si), (2) telurio de cadmio (CdTe) y (3) seleniuro de cobre-indio (CIS) y diseleniuro de cobre-indio-galio (CIGS).

❖ **Sistemas fotovoltaicos de tercera generación**

Este tipo de tecnologías incluye tecnologías fotovoltaicas orgánicas, que se encuentran actualmente en desarrollo y no se encuentran disponibles en el mercado.

### 1.4 Películas delgadas y técnicas de deposición

Existen múltiples tecnologías de deposición para la formación de un material. Sin embargo, para el presente trabajo es de gran importancia considerar los métodos de deposición de películas delgadas que formen capas con un espesor en el rango de unos pocos nanómetros hasta cerca de 10 micrómetros.

Básicamente, las tecnologías de deposición de películas delgadas son totalmente físicas, como los métodos evaporativos, o totalmente químicos, como los procesos químicos en fase gas-líquido. Un número considerable de procesos que están basados en descarga eléctrica y pulverización catódica combinan reacciones físicas y químicas; estos procesos pueden ser

considerados como métodos físico-químicos. La Figura 2 muestra una clasificación de tecnologías para aplicación de películas delgada y sus principales métodos de obtención [10].

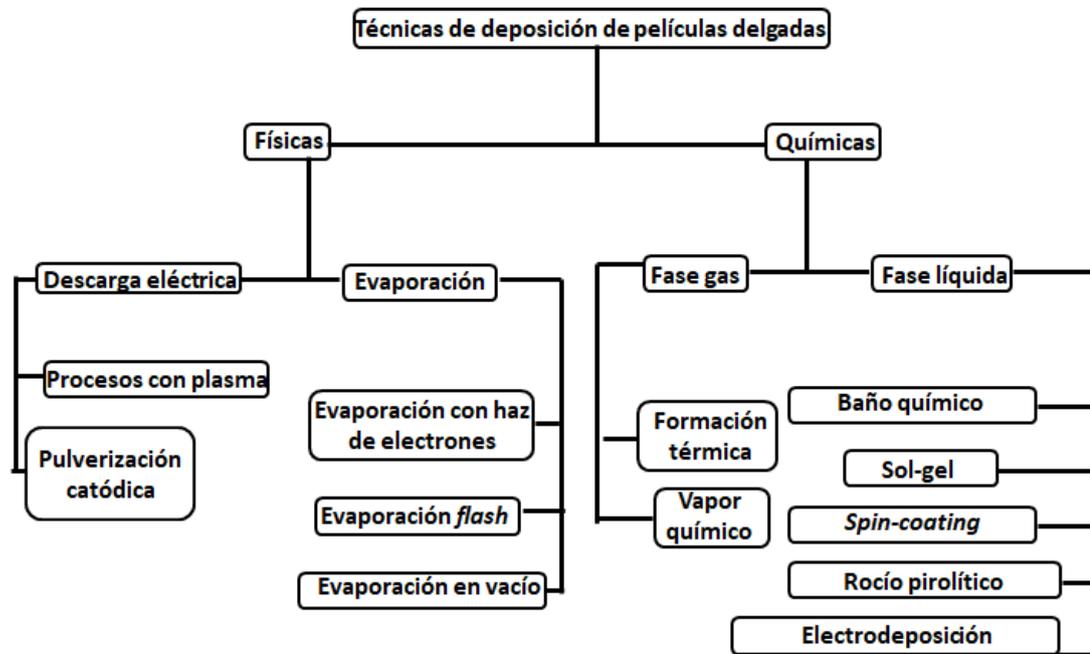


Figura 2.- Clasificación de tecnologías para la aplicación de películas delgadas y sus principales métodos de obtención [10]

### 1.5 Baño químico

De los métodos previamente mencionados, el método de depósito por baño químico (CBD, por sus siglas en inglés) es el de interés para este trabajo. El término de deposición por baño químico se refiere al depósito de películas delgadas semiconductoras sobre un sustrato sólido. La técnica CBD está fundamentada en la precipitación controlada de una reacción que sucede generalmente en una solución acuosa a presión atmosférica y temperaturas por debajo de los 100 °C. La mezcla de reacción contiene una fuente de iones metálicos (generalmente una sal), un agente complejante y una fuente de iones calcogenuro. La velocidad de la reacción puede ser controlada a partir de una serie de parámetros como: la concentración del precursor, la temperatura de la solución y el pH.

---

---

Para lograr la precipitación controlada y orientada en el seno del sustrato se requiere que el producto de las concentraciones de los iones (PI) que forman el compuesto exceda ligeramente al valor de la constante del producto de solubilidad (Kps). Asimismo, es necesaria la selección de un compuesto complejante que atrape a los iones en exceso y que al mismo tiempo garantice su liberación lenta, de modo que se obtengan concentraciones muy pequeñas en la disolución.

La siguiente reacción de equilibrio, representada con la ecuación 1, muestra la función del agente complejante



Donde:

$M$  = ion metálico con valencia  $n$ ,

$L$  = agente complejante

$(ML)^{n+}$  = ion complejo

Para dicha ecuación la concentración de iones metálicos libres en la solución está determinada por la constante de equilibrio de la reacción, es decir la constante de estabilidad del ion complejo [11]. Algunos ejemplos de agentes complejantes usualmente utilizados en la técnica de depósito por baño químico, que evitan la precipitación de hidróxidos metálicos en la solución son hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), trietanolamina ( $\text{NC}_2\text{H}_5\text{O}$ ) y etilenglicol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ). El crecimiento de las películas sobre el sustrato se lleva a cabo en una serie de etapas como: la adsorción de iones en la superficie del sustrato y su difusión superficial, la condensación y formación de nuevas capas. La superficie del sustrato debe ser lisa y suave para obtener buena reproducibilidad de las películas depositadas. Los sustratos más empleados son vidrio, sílice fundida y sustratos con una cubierta de algún óxido transparente conductor [12].

Entre las ventajas para la selección de este método se encuentran [13-18]:

- ❖ El proceso es reproducible a gran escala y de bajo costo.
- ❖ El uso de bajas temperaturas para la formación de las películas.
- ❖ El área de películas delgadas producidas.

- 
- 
- ❖ La simplicidad de los instrumentos de operación
  - ❖ Se pueden introducir fácilmente agentes impurificantes (proceso de dopado)

### **1.6 Películas delgadas de FeS<sub>2</sub> impurificadas con Co<sup>+2</sup> y su potencial aplicación en celdas solares**

En la selección de materiales para su uso en el aprovechamiento de energía solar es importante considerar algunos factores como lo son la disponibilidad del material en el medio y su no toxicidad. Por ejemplo, en el caso del silicio los altos costos de producción limitan su producción comercial. Por otro lado, materiales que contienen sustancias tóxicas como Cd, Te, Ga, In no son atractivos para una producción masiva [19].

El presente trabajo se enfocará en la síntesis y caracterización de películas delgadas de FeS<sub>2</sub> dopadas con Co<sup>+2</sup>. El FeS<sub>2</sub> es un semiconductor abundante en la corteza terrestre, no tóxico y con potencial aplicación en sistemas fotovoltaicos de segunda generación. El FeS<sub>2</sub> en su fase cristalina piritita posee un coeficiente de absorción de  $\alpha_{opt} = 10^5 \text{ cm}^{-1}$  para  $h\nu > 1.3 \text{ eV}$ . Además, posee valores de energía de banda prohibida ( $E_g$ ) en un intervalo de 0.94 a 1.5 eV. Su excelente propiedad como material absorbedor, debido a su  $E_g$  y  $\alpha_{opt}$ , permite reducir la cantidad de material requerido para su uso en dispositivos fotovoltaicos. Combinado con su abundancia en la corteza terrestre y sus bajos costos de extracción y procesamiento se presenta como un potencial material que podría ser de utilidad para la generación de la energía mundial a través de dispositivos fotovoltaicos [13-18].

El mineral piritita, FeS<sub>2</sub>, posee una estructura cúbica representativa con una estructura tipo AB<sub>2</sub>. En la Figura 3 se observa la celda unitaria de la piritita, FeS<sub>2</sub>, incluye los parámetros de red, los ángulos de la celda y las distancias interatómicas del Fe y S. Dichos parámetros de celda son importantes debido a que permiten identificar el compuesto de interés. El radio iónico de cada elemento presente en la celda, su coordinación y sus distancias interatómicas definen los parámetros de red característicos del material.

La Figura 3 también permite observar que los átomos de azufre presentan una coordinación tetraédrica con 3 átomos de Fe. Mientras los átomos de Fe presentan una coordinación octaédrica con 6 átomos de azufre [20].

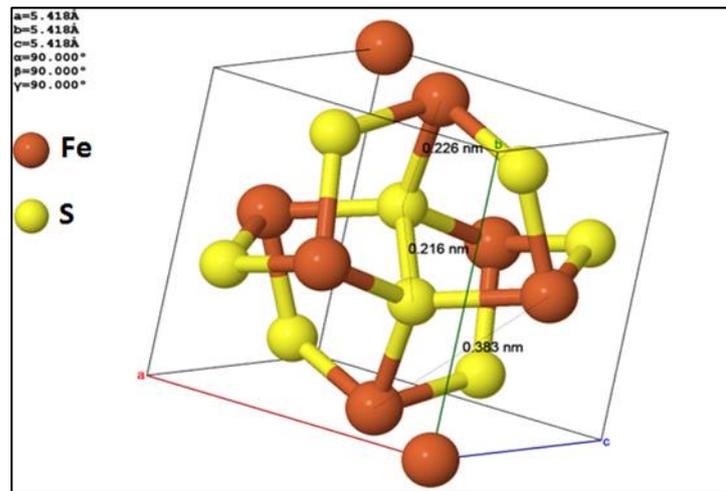


Figura 3.- Celda unitaria de pirita. FeS<sub>2</sub> donde los parámetros de red son a= b= c= 5.418 Å, los ángulos de la celda son α= β = γ = 90° y las distancias interatómicas son Fe-Fe= 3.83 Å, Fe-S = 2.26 Å y S- S= 2.16 Å [20]

Por último, aunque existen reportes de películas de FeS<sub>2</sub> previamente depositadas mediante deposición por baño químico, no existen reportes de la impurificación de estas películas con Co<sup>+2</sup> a través de esta técnica. La incorporación del Co<sup>+2</sup> en la red cristalina del FeS<sub>2</sub>, específicamente en los sitios del Fe<sup>+2</sup>, proporcionará un aumento en los parámetros de red previamente mencionados debido a las diferencias en los radios iónicos del Fe<sup>+2</sup> y Co<sup>+2</sup>. Así también, es de esperar que las películas obtenidas presenten propiedades magnéticas, ópticas y eléctricas atractivas para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos.

## **CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES**

En este capítulo se muestra el análisis de los trabajos ya reportados sobre el material FeS<sub>2</sub>, la hipótesis del proyecto y los objetivos y metas a obtener con el presente proyecto.

## 2.1 Antecedentes del FeS<sub>2</sub>

En 2013, J.M. LaForge *et al.* depositaron películas delgadas de FeS<sub>2</sub> utilizando un sistema de deposición con haz de electrones y sulfuración. Ellos usaron como precursor hierro y aplicaron la técnica de deposición a ángulo oblicuo (GLAD). Durante el depósito de Fe sobre sustratos de Si y cuarzo fundido variando el ángulo de deposición ( $\alpha$ ) desde 30° hasta 88°. Dicho ángulo les permitió manipular la fracción de vacío entre columnas de precursor de Fe depositado en el sustrato para evitar la formación de grietas en las películas. Los autores señalaron, que la formación de estas se debe al cambio en densidades durante la transformación del Fe a FeS<sub>2</sub> (7.87 g·cm<sup>-3</sup> y 4.89 g·cm<sup>-3</sup>; respectivamente) y al correspondiente aumento en volumen. Colocaron los sustratos con película de Fe en ampollas de cuarzo y fueron sulfurados a 450 °C por 10 h en un horno tubular, utilizando polvo de azufre. Mediante un análisis de difracción de rayos X (XRD), observaron la presencia de FeS<sub>2</sub> en fase pirita con ausencia de impurezas. Además, determinaron una tendencia de decremento en el tamaño de cristalito promedio de 70 nm a 30 nm acorde al incremento de  $\alpha$ , 30° a 88°. Sin embargo, para el rango de  $81^\circ \leq \alpha \leq 84^\circ$  obtuvieron tamaños de cristalito mayores a 100 nm. Adicionalmente, realizaron una microscopia electrónica de barrido (SEM) y observaron que las películas depositadas con  $\alpha < 81^\circ$  presentaron grietas en la superficie, las películas depositadas a  $81^\circ \leq \alpha \leq 84^\circ$  exhibieron una superficie uniforme y sin grietas, y las películas depositadas a  $\alpha > 84^\circ$  mostraron la formación de aglomerados en la superficie. En base a estos resultados, los investigadores seleccionaron los depósitos realizados a  $\alpha = 82^\circ$  para el cálculo de  $E_g$  y propiedades eléctricas. Calcularon un valor de  $E_g$  de 0.98 eV., un rango de resistividad entre 2.2  $\Omega$ ·cm a 7.6  $\Omega$ ·cm y el efecto Hall de 0.1 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup> [21].

En 2014, S. Kment *et al.* utilizaron los métodos de sol-gel, *spin-coating* y sulfuración para la fabricación de películas delgadas de FeS<sub>2</sub>. Los autores seleccionaron este conjunto de métodos con el objetivo de obtener películas policristalinas sin impurezas y con una superficie uniforme y libre de defectos

ocasionados durante la conversión de la fase. Como primer paso ellos prepararon una solución de xerogel, utilizando  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , etanol y óxido de propileno. Enseguida, realizaron el depósito de esta solución en varios sustratos de vidrio a través del método spin-coating a 2200 rpm. Como segundo paso, aplicaron a los sustratos un tratamiento térmico a 100, 200, 300, 400 y 600 °C por 1 h, respectivamente, para obtener películas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Posteriormente, esta fase de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  fue transformada a  $\text{FeS}_2$  mediante una sulfuración de las películas a 400, 450 y 500°C con una rampa de temperatura de 150°C/min por 15 min. Mediante un análisis de XRD y espectroscopia Raman determinaron que la temperatura de 300 °C para la obtención de la fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y la temperatura de 450 °C para su conversión a  $\text{FeS}_2$  son las temperaturas que proporcionan la fase de interés y la ausencia de impurezas. A través del gráfico de  $(\alpha h\nu)^n$  vs  $h\nu$  determinaron una banda de energía prohibida de 0.98 eV y una transición indirecta con un valor de  $n= 1/2$  [22].

En 2015, A. Vedavathi *et al.* estudiaron el efecto de la concentración del precursor de Fe en la estructura y morfología de las películas delgadas de  $\text{FeS}_2$ , obtenidas mediante el método depósito por baño químico. Utilizaron como precursores  $\text{FeSO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y tiourea  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  y como agente complejante utilizaron EDTA. Ellos prepararon cuatro experimentos con las siguientes concentraciones del ion precursor  $\text{Fe}^{+2}$ : 0.5 M, 1.0 M, 1.5 M y 2.0 M, respectivamente. Mantuvieron una temperatura en el baño de 70 °C durante 60 min para cada experimento. Ellos lavaron las muestras obtenidas con agua destilada y las secaron en un horno de aire caliente. En el análisis de XRD identificaron la fase pirita, sin presencia de otras fases como marcasita y triolita, mediante las reflexiones de las familias de planos (200) y (230) para la concentración 1.0 M. Asimismo, mediante un análisis de espectroscopia Raman confirmaron la fase de interés, identificando las bandas de pirita a 340  $\text{cm}^{-1}$  y 396  $\text{cm}^{-1}$ . A través de las micrográficas de SEM, observaron una formación irregular de granos sobre la superficie a mayor concentración del precursor de Fe. Sin embargo, para la concentración 1 M, la formación de los granos de pirita fue regular. Por último, realizaron una caracterización mediante espectrometría UV-Vis y mediante el gráfico  $(\alpha h\nu)^n$  con la cual obtuvieron un valor de brecha de energía directa de 1.29 eV, el cual concluyeron es

adecuado para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos como un material absorbedor [17].

También en 2015, L. Luo *et al.* fabricaron una celda solar híbrida utilizando nanocristales (NCs) de  $\text{FeS}_2$  y el polímero orgánico P3HT:PCBM. Sintetizaron los NCs de  $\text{FeS}_2$  por medio del método solvotermal considerando como precursores  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , azufre al 99.95% de pureza y un sistema de ligandos ternario: oleilamina 70% (OLA), ácido oleico 90% (OA) y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB). Posteriormente, prepararon la solución de polímero disolviendo 40 mg de P3HT y 40 mg de [6,6] fenil- $\text{C}_{61}$ -ácido butírico metil ester (PCBM) en 2 ml de clorobenceno. Enseguida, agregaron las siguientes concentraciones de NCs de  $\text{FeS}_2$  0.0, 1.25, 2.5, 3.75, 6.25 y 7.5 mg/ml y colocaron la solución híbrida en el baño de ultrasonido por 1 h para obtener una suspensión homogénea. Realizaron la elaboración del dispositivo solar híbrido bajo la siguiente configuración invertida: FTO/ $\text{TiO}_2$ / ( $\text{FeS}_2$ :P3HT:PCBM)/PEDOT: PSS/ Ag. Como resultado, con el uso de NCs de  $\text{FeS}_2$  obtuvieron un incremento en el porcentaje de eficiencia de 2.8 % a 3.0 %, una estabilidad de 15 semanas del dispositivo con 83.3 % de su eficiencia inicial considerando una concentración de 1.25 mg/ml de  $\text{FeS}_2$  en la solución de polímero [23].

En el 2016, B. Kilic *et al.* depositaron una película delgada con grafeno y  $\text{FeS}_2$  usada como contra-electrodo en celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC, por sus siglas en inglés). Primeramente, depositaron una película de grafeno sobre sustratos de vidrio que contenían una capa de óxido de estaño dopado con flúor (FTO), a través de la técnica de dip-coating. Enseguida, prepararon una solución de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , azufre en polvo y agua desionizada. Colocaron los sustratos FTO/grafeno junto con la solución en un reactor autoclave y calentaron a 175 °C por 8 h. Por último, aplicaron sulfuración al sustrato a 400 °C por 1 h en atmósfera de nitrógeno con el fin de obtener la configuración FTO/ grafeno/  $\text{FeS}_2$ . Posteriormente depositaron  $\text{TiO}_2$  mesoporoso sobre sustratos de FTO utilizando el método hidrotermal. Colocaron los sustratos FTO/ $\text{TiO}_2$  en una solución 0.5 Mm de colorante Di-tetrabutilamonio cis-bis (isotiocianato) bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato) rutenio

II (N719) por 6 h. Como último paso, unieron ambas configuraciones FTO/TiO<sub>2</sub> y FTO/grafeno/FeS<sub>2</sub> colocando una película Surlyn (Meltonix 1170) de 20 μm. y un electrolito compuesto de yoduro de tetrabutilamonio, yodo (I<sub>2</sub>) y terbutil piridina. Mediante un análisis de XRD sobre el contra-electrodo, identificaron las familias de planos cristalográficos correspondientes a la pirita, con un crecimiento preferencial para la familias de planos (200) y (210) y sin la presencia de impurezas. En las micrografías de SEM observaron la distribución uniforme de nano partículas cúbicas con tamaños entre 20 y 50 nm sobre la superficie de grafeno. Evaluaron la brecha de energía óptica mediante el gráfico  $(\alpha hv)^n$  vs  $(hv)$  y obtuvieron un valor de 1.25 eV. Para la DSSC obtuvieron una eficiencia de 7.43 %, lo cual representó un 16.1% más que los dispositivos comunes DSSC que utilizan FTO/Pt como electrodo de trabajo [24].

En el 2017, B. Ouertani *et al.* depositaron películas delgadas de FeS<sub>2</sub> dopadas con rutenio mediante el método de rocío pirolítico y sulfuración, con el objetivo de investigar el incremento en la brecha de energía proporcionado por el Ru Utilizaron RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O y FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O como precursores y siguieron dos metodologías para el depósito de películas delgadas:

- 1) El rocío pirolítico de una solución de RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O durante 1 min sobre una película de óxido de hierro previamente depositada (4 min) sobre un sustrato de vidrio calentado a 350°C. Durante el depósito, consideraron las relaciones molares RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O: FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O = x:1-x (x=0.3966, 0.1586, 0.0396, 0.0317, 0.0156 y 0.00).
- 2) El rocío pirolítico de una solución de FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O y RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O por 5 min sobre un sustrato de vidrio calentado a 350 °C. Durante el depósito, consideraron las relaciones molares RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O: FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O = x:1-x (x=0.3171, 0.1586, 0.234, 0.0119, 0.0051, 0.0025 y 0.00).

Posteriormente, aplicaron un tratamiento térmico en vacío con sulfuración a las películas obtenidas por ambos métodos utilizando una temperatura de 450 °C y una presión 10<sup>-4</sup> Pa por 6 h. A través de un análisis por XRD identificaron la presencia de la fase de interés y la ausencia de impurezas. Observaron las reflexiones correspondientes a las familias de planos (111), (200), (210), (211) (220), (311), (222), (230) y (321). Con un crecimiento preferencial para (200) y

mayor intensidad de las reflexiones para las muestras con  $x=1.56\%$  y  $0.25\%$ . Mediante el gráfico de  $(\alpha h\nu)^n$  vs  $(h\nu)$  observaron una tendencia de incremento en los valores de la brecha de energía después de incrementar las concentraciones de Ru en las películas. El valor más alto de  $E_g$  fue de  $1.48\text{ eV}$  para la concentración de  $x=1.56\%$ . Asimismo, mediante el análisis de micrografías de SEM observaron una morfología granular e irregular en la superficie de ambos depósitos. Además, obtuvieron un rango de tamaño de cristal de  $70\text{-}350\text{ nm}$  para la concentración de  $1.56\%$ . Por otro lado, para el resto de las concentraciones el tamaño de cristal lo encontraron debajo de  $120\text{ nm}$ . Concluyeron que la mejor relación molar fue para  $x=1.56\%$  debido al tamaño de partícula que proporcionó y el valor de  $E_g$  de  $1.48\text{ eV}$ , el cual es muy favorable para su uso en celdas solares [25].

También en 2017, P. Prabukanthan *et al.* depositaron películas delgadas de  $\text{FeS}_2$  dopadas con  $\text{Co}^{+2}$  ( $0,1,2,3,4$  y  $5\%$  mol) mediante deposición electroquímica. Como parte de su investigación, fabricaron una celda solar multi-unión con la configuración  $\text{ITO}/\text{Fe}_{(1-x)}\text{Co}_{(x)}\text{S}_2/\text{ZnSe}/\text{Au}$ . Primero, prepararon una solución utilizando  $\text{FeSO}_4\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , tiourea, y  $\text{CoSO}_4$  y ajustaron el pH a 2 agregando  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Después colocaron un electrodo de trabajo (ITO), un electrodo de calomel [ $\text{Ag}^+/\text{AgCl}/\text{KCl}$ ] como electrodo de referencia y un cable de Pt como contra-electrodo dentro del baño con la solución para efectuar el depósito de las películas. Una vez que depositaron las películas, midieron su espesor utilizando un perfilometro y obtuvieron un rango de espesor de  $310$  a  $360\text{ nm}$ . A través de un análisis por XRD observaron las reflexiones de las familias de planos (111), (200), (210), (220) y (311), con un crecimiento preferencial para la familia de planos (111), determinando así la presencia de la fase pirita del compuesto  $\text{FeS}_2$ . Además, observaron un corrimiento en la posición de las reflexiones hacia valores menores de  $2\theta$  en las películas dopadas con  $\text{Co}^{+2}$ . Ellos atribuyeron el corrimiento en  $2\theta$  a la incorporación del  $\text{Co}^{+2}$  en la red cristalina del  $\text{FeS}_2$  y al aumento en el parámetro de red de  $5.431\text{ nm}$  a  $5.478\text{ nm}$ . Mediante un análisis por espectroscopía Raman confirmaron la ausencia de fases secundarias y la presencia de los enlaces S-S y Fe-S mediante las bandas ( $378\text{ cm}^{-1}$ ) y ( $341$  y  $427\text{ cm}^{-1}$ ) respectivamente. En el análisis por AFM observaron un rango de

rugosidad de 13 a 363 nm, la superficie con menor rugosidad fue para las películas de 3 % mol de  $\text{Co}^{+2}$ . Calcularon la brecha de energía usando el gráfico  $(\alpha h\nu)^n$  vs  $h\nu$  y obtuvieron una  $E_g$  directa permitida con un valor de 0.92 eV para el depósito sin dopaje. Asimismo, observaron una tendencia de decremento al incrementar el porcentaje de agente dopante en las películas y obtuvieron un valor de 0.887 eV para las películas con 3 % mol de  $\text{Co}^{+2}$ . Posteriormente, realizaron un estudio magnético sobre las películas dopadas y determinaron un comportamiento ferromagnético mediante un gráfico de magnetización en función de un campo magnético aplicado, para las películas con 1, 2 y 3 % de  $\text{Co}^{+2}$ . Mientras que en las películas con 4 y 5 % de  $\text{Co}^{+2}$  observaron un comportamiento súper paramagnético. Enseguida, obtuvieron los valores de resistencia de transferencia de carga a través de un estudio de impedancia electroquímica y determinaron la resistencia más baja ( $282 \Omega \text{ cm}^2$ ) para las películas con un 3% de  $\text{Co}^{+2}$ . Además, mediante el método de Van der Pauw determinaron una conductividad tipo P para las películas con y sin dopaje. Por último, en la construcción del dispositivo fotovoltaico obtuvieron una eficiencia de 1.98% utilizando una película de  $\text{FeS}_2$  sin dopaje y la eficiencia más alta de 5.42 % considerando un dopaje del 3 % de  $\text{Co}^{+2}$  [26].

En 2018, P. Prabukanthan *et al.* realizaron el depósito de películas delgadas de  $\text{FeS}_2$  sobre sustratos ITO utilizando deposición electroquímica. Ellos prepararon un baño electroquímico utilizando  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$   $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y otro considerando  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  y  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . En ambas soluciones ajustaron a un pH de 2.5, utilizaron un rango de potencial de deposición de (-0.61 a -0.82 V), un tiempo de deposición de 10 min y temperaturas de 40, 50, 60, 70 y 80 °C, respectivamente. En el análisis de XRD para las muestras de  $\text{FeS}_2$  fabricadas con  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ , identificaron a las familias de planos (200), (210) y (221) con un crecimiento preferencial para (200) y sin la presencia de impurezas. Por otro lado, en las películas fabricadas con  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  y  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  identificaron las familias de planos (200), (210) y (221). Obtuvieron los valores más altos de rugosidad para las películas depositadas utilizando  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  y  $\text{FeSO}_4$  (40 a 128 nm). Calcularon la brecha de energía realizando una gráfica de  $(\alpha h\nu)^n$  vs  $(h\nu)$ . Determinaron valores de  $E_g$  directa desde 0.98 hasta 0.82 eV y una tendencia de decremento al incrementar la

temperatura. A través del análisis de impedancia electroquímica determinaron los valores de resistencia de transferencia de carga ( $R_{ct}$ ). Como resultado obtuvieron un valor de  $R_{ct}$   $38.65 \Omega\text{-cm}^2$  para la película depositada a  $50^\circ\text{C}$  con  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  y  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Posteriormente, mediante un análisis de fotocorriente en las películas depositadas a partir de  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  y  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  determinaron valores de fotocorriente de 0.9 a  $1 \mu\text{A}$ , dichos valores fueron más altos en comparación con los de las películas depositadas a partir de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  y  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0 a  $0.4 \mu\text{A}$ ). Por último, evaluaron la actividad catalítica de las películas mediante voltamperometría cíclica. A partir de dicho estudio, observaron un comportamiento redox similar al del platino en las películas de  $\text{FeS}_2$  elaboradas a partir de  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  y  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , por lo cual consideraron el uso de estas películas en aplicaciones catalíticas [27].

También en el 2018, B. Cheng *et al.* sintetizaron películas delgadas con nanocristales de  $\text{FeS}_2$  mediante el método de rocío pirolítico, variando las concentraciones S:Fe y con una temperatura en el sustrato por debajo de  $300^\circ\text{C}$ . Prepararon cuatro soluciones con  $\text{FeCl}_3$  (0.1 M) y diferentes concentraciones de  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$  (0.2 M, 0.4 M, 0.6 M y 0.8 M). Depositaron cada una de estas soluciones sobre sustratos de vidrio, los cuales fueron calentados a  $260 \pm 2^\circ\text{C}$  utilizando un termopar tipo J. Utilizaron 15 ciclos de esparido y consideraron 2 segundos de aplicación de la solución seguidos de 10 segundos sin aplicación. Como resultado obtuvieron películas negras con un espesor aproximado de 400 nm. A través de un análisis de XRD observaron solamente reflexiones en las películas preparadas con relaciones molares S: Fe 4:1, 6:1 y 8:1. Identificaron las familias de planos (111), (200), (210), (211), (220) y (311) del compuesto  $\text{FeS}_2$  en fase pirita y sin la presencia de impurezas en el material. Calcularon el tamaño de cristalito mediante la ecuación de Scherrer y obtuvieron tamaños de cristalito promedio de 19, 22 y 26 nm para las relaciones molares S: Fe 4: 1, 6: 1 y 8: 1 respectivamente. En las micrografías de SEM, observaron la formación de aglomerados en la superficie de las películas acorde al incremento de las relaciones molares S: Fe. Por último, obtuvieron un coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) de aproximadamente  $1.0 \times 10^5$  en el rango de 400 a 1800 nm para las relaciones molares S: Fe 4: 1, 6: 1 y 8: 1.

Asimismo, calcularon los valores de brecha de energía en 0.91 eV (S: Fe 4:1), 1.25 eV (S: Fe 6:1) y 1.19 eV (S: Fe 8:1) respectivamente, mediante el gráfico  $(\alpha h\nu)^n$  vs  $h\nu$ , para el cual consideraron una transición directa permitida  $n=2$  [28].

En el 2019, E. Flores *et al.* depositaron películas delgadas de FeS<sub>2</sub> dopadas con Co y Ti mediante evaporación térmica y sulfuración. Utilizaron como precursores: titanio Alfa Aesar al 99.7%, hierro Goodfellow al 99.9%, cobalto JMC al 99.7% y azufre Merck al 99.75%. Además, utilizaron vidrio marca Corning 7059 y sustratos de cuarzo fundido. Consideraron las siguientes cuatro configuraciones para sus depósitos: (1) vidrio Corning/ Fe, (2) vidrio Corning/ Co/ Fe, (3) cuarzo fundido/ Ti/ Fe y (4) vidrio Corning/ Ti/ Fe. Enseguida, realizaron un tratamiento térmico con sulfuración por 20 h y un rango de temperatura de 150 a 600 °C sobre dichas configuraciones.

Después de realizar el depósito, evaluaron el coeficiente de Seebeck (S), en unidades  $\mu\text{V}/\text{K}$ , considerando un  $\Delta T \sim 10$ . Así, determinaron el tipo de conductividad para cada una de las configuraciones. Para la configuración (1) obtuvieron un valor de  $S > 0$  para todas las muestras tratadas térmicamente en el rango de temperatura de 150 a 600 °C. En las configuraciones (2) y (3) consiguieron un valor de  $S > 0$  solamente en los intervalos de temperatura de sulfuración  $\leq 175$  °C y  $\leq 275$  °C respectivamente. Sin embargo, en la configuración (4) obtuvieron valores de  $S > 0$  debajo de 225 °C, valores de  $S < 0$  en el intervalo de 225 a 425 °C y valores de  $S > 0$  por encima de 425°C. Mediante un análisis por XRD para muestras a 300, 500 y 600°C con la configuración (4), determinaron la presencia de la fase pirita sin impurezas a 300°C, la formación de las fases rutilo y anatasa en conjunto con pirita para la muestra a 500°C y las señales de difracción de rutilo y pirita para las muestras a 600°C. Debido al resultado de XRD, atribuyeron que el cambio en el tipo de conductividad era debido a la aparición de las fases de TiO<sub>2</sub>, por lo cual estudiaron la distribución de las fases secundarias y la fase de interés en la superficie mediante un análisis por espectroscopia Raman. Ellos analizaron una sección sobre la película y seleccionaron tres puntos para realizar el análisis. En el punto 1, ubicado en el centro de la sección sobre la superficie

del vidrio, y en el punto 2, en la frontera entre la película y el área seleccionada, obtuvieron las bandas 141, 240, 447 y 609  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales corresponden a la presencia de rutilo en dichos puntos. Mientras para el punto 3, justo en la zona de formación de película, identificaron las bandas 341, 377 y 428  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a la presencia de pirita, en conjunto con las bandas previamente identificadas para rutilo. Posteriormente, ellos realizaron un estudio del efecto Hall sobre las películas con configuración (2) para confirmar el resultado del tipo de conductividad obtenido previamente mediante el coeficiente S. Con este estudio, ellos confirmaron la conductividad tipo n para las películas de  $\text{FeS}_2$  dopadas con Co. Sin embargo, encontraron una variación en el comportamiento del coeficiente Hall ( $R_H$ ), dado que a temperaturas menores a 350°C permaneció constante mientras que en el coeficiente S cambia desde -20 hasta 60  $\mu\text{V}/\text{K}$ . Por lo cual concluyeron que el coeficiente S puede medir la propiedad de la muestra completa mientras que el coeficiente Hall ( $R_H$ ) únicamente un valor superficial [29].

## **2.2 Hipótesis**

Las películas delgadas depositadas por baño químico de  $\text{FeS}_2$  en fase pirita impurificada con cobalto presentan propiedades ferromagnéticas con un intervalo de valores de energía de banda prohibida de 0.9-1.3 eV y conductividades de 0.5 hasta  $10^{-3} (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$  para aplicarse en dispositivos fotovoltaicos.

## **2.3 Objetivos y metas**

### **2.3.1 Objetivo general**

Depositar películas delgadas de  $\text{FeS}_2$  impurificado con cobalto a través de la técnica de depósito por baño químico con propiedades ferromagnéticas, ópticas y eléctricas que permitirán su potencial aplicación en dispositivos fotovoltaicos.

### **2.3.2 Objetivos específicos**

- ❖ Depositar películas delgadas de FeS<sub>2</sub> con cobalto en fase cristalina pirita mediante la técnica de depósito por baño químico.
- ❖ Medir los espesores de las películas delgadas de FeS<sub>2</sub> obtenidas utilizando un perfilómetro.
- ❖ Caracterizar las propiedades ópticas de transmitancia y reflectancia mediante el uso de un equipo UV-VIS, para calcular la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) y el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) de dichas películas delgadas.
- ❖ Caracterizar estructuralmente las películas delgadas de FeS<sub>2</sub> mediante un equipo de difracción de rayos X (XRD) de haz rasante.
- ❖ Caracterizar la morfología y composición química de la superficie de las películas delgadas de FeS<sub>2</sub> utilizando microscopio electrónico de barrido (SEM) y un EDS acoplado.
- ❖ Caracterizar la topografía de la superficie de las películas delgadas de FeS<sub>2</sub> mediante el uso de un microscopio de fuerza atómica (AFM).
- ❖ Medir la fotoconductividad usando un picoamperímetro, y calcular la conductividad.
- ❖ Caracterizar las propiedades ferromagnéticas de las películas delgadas de FeS<sub>2</sub> usando un equipo magnetómetro de muestra vibrante (VSM).

### **2.3.3 Metas**

- ❖ Obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Química de Materiales.
- ❖ Publicar un artículo en revista indexada.
- ❖ Presentar el trabajo en un congreso internacional.

**CAPÍTULO 3. MATERIALES, METODOLOGÍA Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

En este capítulo se presentan los materiales, reactivos, y equipos utilizados para el depósito de las películas delgadas de FeS<sub>2</sub> impurificadas con Co<sup>+2</sup>. Asimismo, se presenta el método experimental utilizado para el depósito de las películas y el fundamento de las técnicas de caracterización utilizadas para la medición de propiedades del material.

### **3.1 Sustratos**

Para el depósito de películas delgadas de FeS<sub>2</sub> impurificadas con Co<sup>+2</sup> se utilizaron sustratos marca Fisherfinest® Premium tipo Corning con dimensiones 76.2 x 25.4 x 1 mm. Antes de realizar el depósito, los sustratos fueron lavados de acuerdo al siguiente procedimiento: como paso inicial fueron enjuagados con agua destilada. Después, cada uno de los sustratos fue lavado utilizando una gasa y una solución de detergente alcalino. Posteriormente, fueron enjuagados utilizando una gasa y agua destilada hasta eliminar los restos de jabón. Enseguida, los sustratos se colocaron en un vaso de precipitado con acetona dentro de un baño de ultrasonido por 15 min y luego se transfirieron a un vaso con metanol y nuevamente en el baño de ultrasonido por 15 min. A continuación fueron lavados con agua destilada, secados utilizando aire comprimido y colocados en un baño de agua regia por 10 min, cubriendo completamente el área del sustrato con la solución. Por último, los sustratos fueron lavados con abundante agua destilada y secados con aire comprimido.

### **3.2 Preparación de películas delgadas de FeS<sub>2</sub>**

#### **3.2.1 Reactivos**

Los reactivos utilizados para el depósito de películas delgadas de FeS<sub>2</sub> fueron Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Sulfato ferroso amónico hexahidratado ACS, 99.9 %, Fermont), Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tiosulfato de sodio anhidro RA, 99.4, Fermont), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O (Citrato de sodio dihidratado RA, 99.9, Fisher BioReagents), CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S (Tiourea ACS, 99.9, Fermont), NH<sub>4</sub>OH (Hidróxido de amonio ACS, 28.6 % peso) y agua destilada.

#### **3.2.2 Depósito químico de películas delgadas de FeS<sub>2</sub>**

##### **3.2.2.1 Medio ácido**

El depósito de película delgadas de FeS<sub>2</sub> se llevó a cabo mediante la técnica de baño químico, considerando un medio ácido con un pH de 4. Se colocó la siguiente composición en un vaso de precipitado de 50 ml: 8 ml de Fe (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 10 ml de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8 ml C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O y 24 ml de agua destilada. El vaso de precipitado junto con los sustratos se colocó dentro de un baño para proporcionar a la solución una temperatura por encima de la

del ambiente. El depósito se realizó a 60 °C, considerando un tiempo promedio de 4 h para obtener el depósito irregular del material sobre el sustrato a dichas temperaturas. Las películas depositadas se lavaron con una mezcla de etanol y agua y se secaron con aire comprimido. Asimismo, el precipitado que se obtuvo en el fondo del vaso fue lavado con abundante agua, acetona y etanol.

### **3.2.2.2 Medio básico**

El depósito de películas delgadas de FeS<sub>2</sub> también se llevó a cabo mediante la técnica de baño químico, considerando un medio básico con un pH de 9. Se colocó la siguiente composición en un vaso de precipitado de 50 ml: 8 ml de Fe (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 10 ml de CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, 8 ml C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O, 0.5 ml de NH<sub>4</sub>OH y 23.5 ml de agua destilada. El vaso de precipitado junto con los sustratos se colocó dentro de un baño para proporcionar a la solución una temperatura por encima de la del ambiente. El depósito se realizó a 50 °C, considerando un tiempo promedio de 4 h para obtener el depósito irregular del material sobre el sustrato a dichas temperaturas. Las películas depositadas se lavaron con una mezcla de etanol y agua y se secaron con aire comprimido. Asimismo, el precipitado que se obtuvo en el fondo del vaso, fue lavado con abundante agua, acetona y etanol.

## **3.3 Preparación de películas delgadas de FeS<sub>2</sub> impurificadas con Co<sup>+2</sup>**

### **3.3.1 Reactivos**

Los reactivos utilizados para el depósito de películas delgadas de FeS<sub>2</sub> dopadas con Co<sup>+2</sup> fueron Fe (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Sulfato ferroso amónico hexahidratado ACS, 99.9 %, Fermont), Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tiosulfato de sodio anhídrido RA, 99.4, Fermont), CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (Sulfato de cobalto (II) heptahidratado, 98.0 %, Santa Cruz Biotechnology, Inc) y agua destilada.

### **3.3.2 Depósito químico de películas delgadas de FeS<sub>2</sub> impurificadas con Co<sup>+2</sup>.**

El depósito de película delgadas de FeS<sub>2</sub> impurificada con Co<sup>+2</sup> se llevó a cabo mediante la técnica de baño químico, en medio ácido, utilizando la siguiente composición: 16 ml de Fe (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 20 ml de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8 ml de CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O y 6 ml de agua destilada, en un vaso de precipitado de 50 ml. El vaso de precipitado junto con los sustratos se colocó dentro de un baño para

proporcionar a la solución una temperatura por encima de la del ambiente. El depósito se realizó a dos temperaturas diferentes 90 y 95 °C (temperaturas en las que únicamente se observó depósito sobre los sustratos), considerando un tiempo promedio de 3.5 h para obtener el depósito del material sobre el sustrato a dichas temperaturas. Una vez depositadas, las películas se lavaron con una mezcla de etanol y agua para retirar el exceso de precipitado y se secaron con aire comprimido. Posteriormente, se removió la película depositada por uno de los lados del sustrato, utilizando ácido sulfúrico diluido al 30 % V.

### 3.3.3 Tratamiento térmico

Las películas depositadas fueron tratadas térmicamente en un horno de vacío MTI modelo VBF-1200X a 450 °C a una presión de  $9 \times 10^{-3}$  Torr y por un tiempo de 1 h. La temperatura de tratamiento térmico fue seleccionada en base al diagrama de fases binario (Fe-S) ver Figura 4, donde se puede observar que es posible obtener la fase  $\beta$  FeS<sub>2</sub> (pirita) en un intervalo de temperaturas de 444 °C a 617 °C. Al término del tratamiento, las películas se guardaron en un desecador para su posterior caracterización.

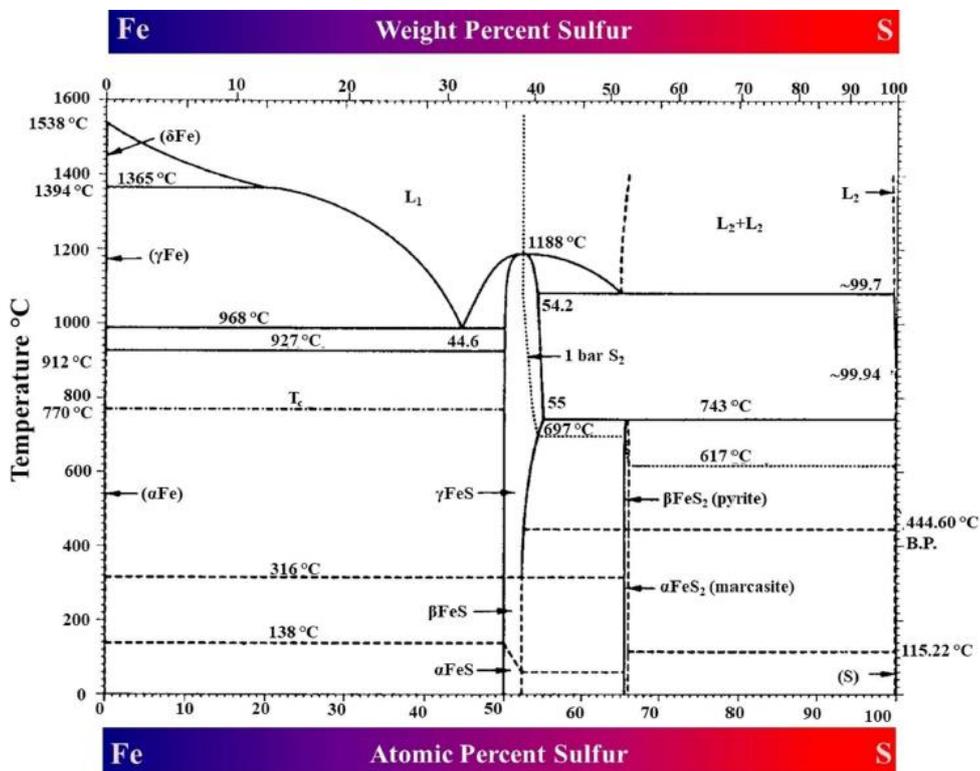


Figura 4.- Diagrama de fases binario Fe-S [30]

### 3.4 Caracterizaciones

#### 3.4.1 Caracterización estructural mediante XRD

Las propiedades de un material a menudo están ligadas al arreglo de átomos en su estructura cristalina. La difracción de rayos X (XRD) es una técnica analítica no destructiva que puede proporcionar la huella o patrón de difracción de las reflexiones de Bragg asociadas con la estructura del cristal. Es posible considerar la estructura de un cristal como un arreglo ordenado de planos donde cada uno actúa como un espejo semitransparente. Los Rayos X con una longitud de onda similar a la distancia entre estos planos pueden ser dispersados de manera que el ángulo de difracción es igual al ángulo de incidencia, a esto se le llama difracción (ver Figura 5) y se representa mediante la Ley de Bragg en la ecuación (2).

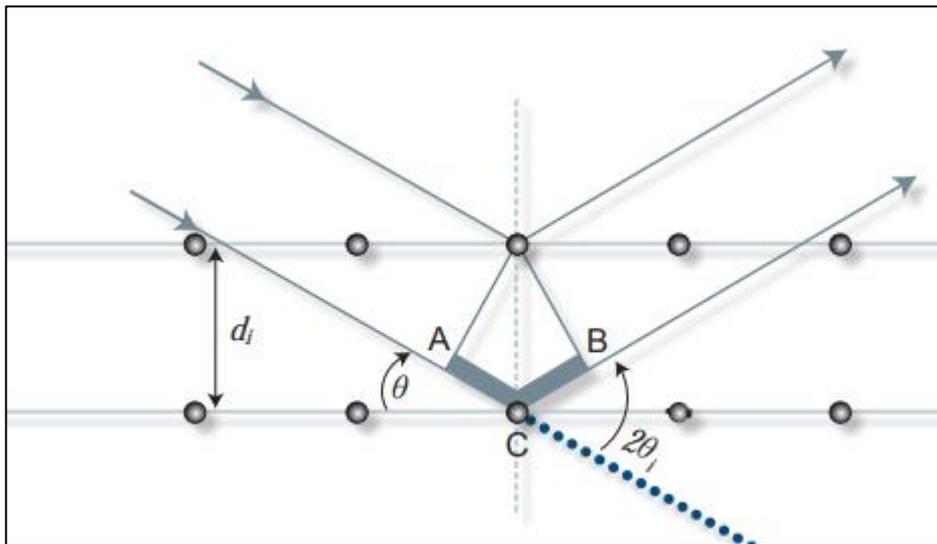


Figura 5.- Fenómeno de difracción de Rayos X dentro de una estructura cristalina [31]

$$n\lambda = 2d \cdot \text{Sen}\theta \quad (2)$$

Donde:

$n$ = orden de reflexión

$\lambda$ = Longitud de onda de rayos X

$d$ = distancia entre los planos de la red cristalina (Å)

$\theta$ = ángulo entre haces incidentes y planos de dispersión.

Cuando se satisface la ley de Bragg sucede una interferencia constructiva de rayos X difractados y por lo tanto una reflexión de Bragg será registrada por

un detector a dicho ángulo. La posición de estas reflexiones nos proporciona información sobre las distancias interplanares de los átomos en la estructura cristalina. Las intensidades de las reflexiones proporcionan información sobre cuanto dispersión de rayos X contribuye a esa reflexión por ejemplo que cantidad de una fase está presente en una muestra.

El análisis de un patrón de difracción permite la identificación de fases dentro de una muestra dada. Es posible también cuantificar la cantidad de cada fase presente, la cristalinidad de la muestra, parámetros de red cristalina y tamaño de cristal [32,33].

Cabe mencionar, que en el presente trabajo se utilizó el modo de difracción de rayos X con ángulos de incidencia rasante para las películas delgadas impurificadas con  $\text{Co}^{+2}$ . En dicha modalidad el ángulo de incidencia se mantiene constante y se hace tan pequeño como sea posible. El detector varía su posición respecto de la muestra y va recogiendo cada una de las difracciones que se producen. Este sistema da lugar a señales menos limpias (picos más anchos). Sin embargo, tiene la ventaja que la cantidad de material analizado es mayor, ya que es proporcional al recorrido del haz a través de la muestra, que será tanto mayor cuanto menor sea el ángulo de incidencia. Esta modalidad es especialmente interesante para el estudio de películas muy delgadas o con tamaños de grano muy pequeños [34].

Las mediciones para película delgada se llevaron a cabo en un Difractómetro de Rayos X marca Rigaku modelo D-Max 2000, con radiación  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) y un ángulo de incidencia de  $1^\circ$  para las películas delgadas de  $\text{FeS}_2$  dopadas con  $\text{Co}^{+2}$ . Por otro lado, para la caracterización estructural de polvos se utilizó un difractómetro de Rayos X marca Bruker modelo D2 phaser con radiación  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) y un ángulo  $2\theta$  de barrido desde  $10^\circ$  hasta  $70^\circ$

### 3.4.2 Caracterización química y morfológica de la superficie mediante SEM y EDS

#### 3.4.2.1 SEM

La microscopía electrónica de barrido (**SEM**, por sus siglas en inglés) utiliza electrones para crear una imagen de la misma forma que un microscopio utiliza luz visible. Dado que la longitud de onda de un haz de electrones es mucho más pequeña que la longitud de onda de la luz visible, la resolución en SEM es superior a la de un microscopio.

La interacción de electrones con la muestra puede resultar en la generación de diferentes tipos de fenómenos electrónicos. Para el caso de SEM los dos tipos de electrones resultantes y utilizados para la creación de imágenes son los **electrones secundarios (SE)**, por sus siglas en inglés) y los **electrones retrodispersados (BSE)**, por sus siglas en inglés).

Los BSE pertenecen a los electrones primarios (PE, por sus siglas en inglés) del haz incidente y son reflejados luego de tener interacciones elásticas entre el haz y la muestra. Por otro lado, los SE se originan de los átomos de la muestra, la Figura 6 muestra las interacciones de los BSE y SE con los átomos de la materia.

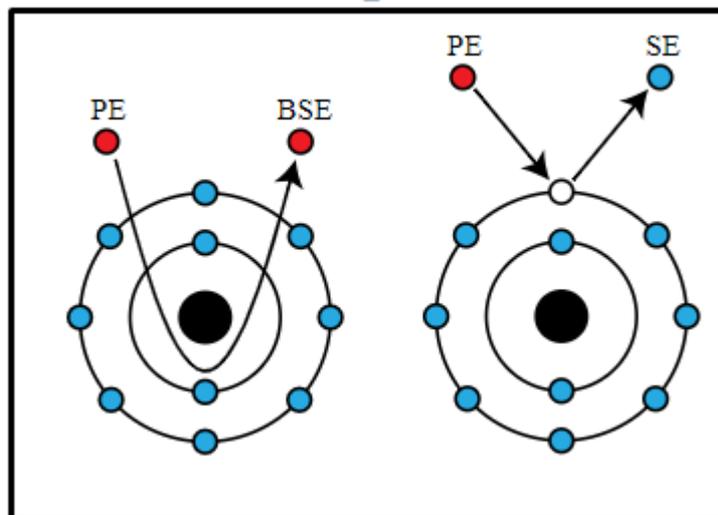


Figura 6.- Interacciones de los BSE y los SE con los átomos de la muestra [35]

Los BSE provienen de regiones más profundas de la muestra, mientras los SE provienen de las regiones superficiales de la muestra. Las imágenes

originadas mediante BSE muestran alta sensibilidad a las diferencias en número atómico dado que se producen imágenes con mayor brillo al incrementar dicho número. Por otro lado, las imágenes a partir de SE proveen mayor información sobre la superficie de la muestra. La Figura 7 muestra las diferentes señales utilizadas por SEM y el área de la muestra donde se originan [35].

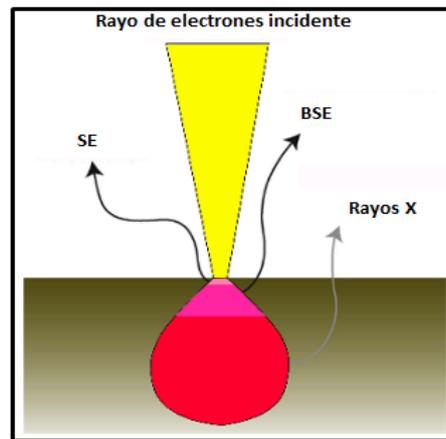


Figura 7.- Señales utilizadas por SEM y área de la muestra donde se originan [35]

### **3.4.2.2 EDS**

En muchos microscopios la detección de rayos X es utilizada para efectuar un análisis elemental de la muestra, esta técnica es llamada espectroscopia de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés).

Para estimular la emisión característica de rayos X de los componentes una fuente de electrones es aplicada sobre la muestra. Los átomos dentro de la muestra contienen electrones en estado basal en los niveles de energía unidos al núcleo. El haz incidente de electrones excita a un electrón de los orbitales internos, expulsándolo del orbital y creando un hueco donde se encontraba dicho electrón. Después, un electrón con mayor energía proveniente de los orbitales exteriores se posiciona en el hueco y la diferencia de energía entre el orbital de mayor energía y el orbital de menor energía es liberada en forma de Rayos X, ver Figura 8 [36].

Para realizar las mediciones de SEM y EDS se utilizó el equipo FESEM Hitachi S5500 y el equipo FESEM JEOL JSM-67017.

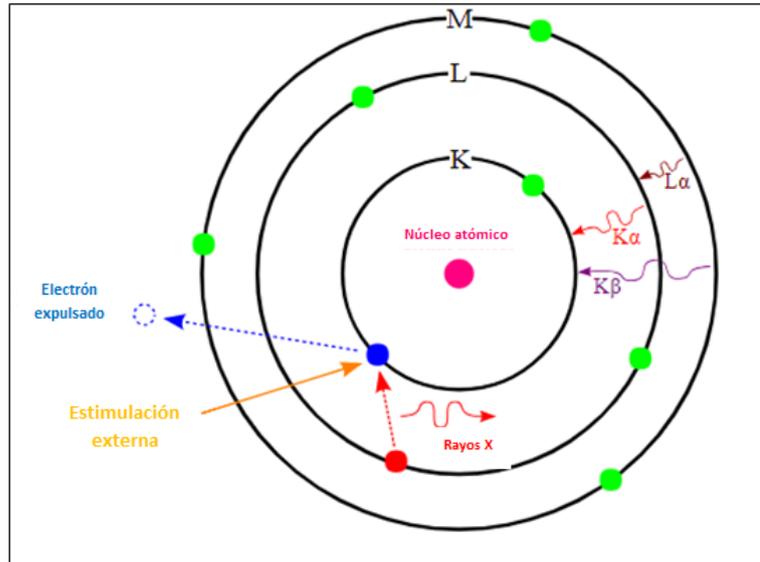


Figura 8.- Principio EDS [36]

### 3.4.3 Caracterización topográfica de la superficie mediante AFM

Una de las herramientas más importantes para crear imágenes a escala nanométrica es la microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés). Un equipo de AFM utiliza un cantiléver con una punta afilada para realizar un escaneo sobre la superficie de la muestra.

Existen dos modos primarios de operación para la microscopía de fuerza atómica: modo de contacto y sin contacto, ver Figura 9 [37].

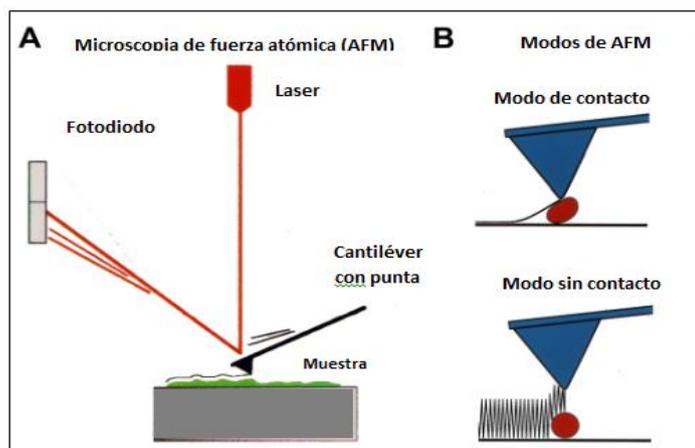


Figura 9.- Microscopía de fuerza atómica AFM y sus modos de operación [37]

### **3.4.3.1 Modo de contacto**

En este modo el cantiléver es arrastrado a través de la superficie de la muestra y utiliza la desviación del cantiléver para medir el contorno de la superficie. Un rayo láser que incide sobre la parte superior del cantiléver es utilizado para detectar las desviaciones del cantiléver acercándose o alejándose de la superficie, mediante la reflexión del rayo. Un fotodiodo sensibilizado a la posición es utilizado para monitorear los cambios en la dirección del rayo.

### **3.4.3.2 Modo sin contacto**

En este modo la punta del cantiléver vibra ligeramente por encima de su frecuencia de resonancia y no hace contacto con la superficie de la muestra. Fuerzas atractivas y/o repulsivas como las fuerzas de Van der Waals reducen la frecuencia de resonancia del cantiléver. La amplitud de la oscilación se mantiene constante mediante un sistema de retroalimentación de ciclo el cual ajusta la distancia de la muestra a la punta [38].

El equipo utilizado para las mediciones fue un microscopio de fuerza atómica (AFM) Angstrom Advanced AA300 en modo contacto.

### **3.4.4 Caracterización óptica UV-VIS**

La espectroscopia UV-VIS es utilizada para estudiar las propiedades ópticas de los semiconductores utilizados en la fabricación de celdas solares. Cuando un rayo de luz incide sobre un sólido suceden un gran número de fenómenos ópticos. El rayo de luz puede ser reflejado, transmitido, dispersado, absorbido, refractado o polarizado, ver Figura 10.

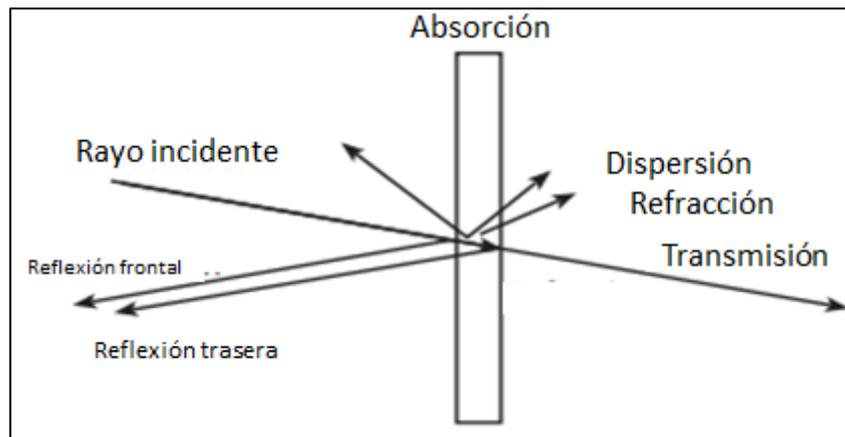


Figura 10.- Interacción de la luz con un sólido [39]

Con el fin de realizar una medición de transmitancia correcta se debe considerar la posibilidad de la desviación del rayo transmitido en relación al rayo incidente sobre la superficie. Esta desviación puede deberse a fenómenos de difracción, una superficie irregular de la muestra o a la forma de la superficie por ejemplo una superficie cóncava o convexa. Si la desviación del rayo es considerable es muy probable que una gran parte de esta luz no sea tomada en cuenta por el detector. Este tipo de transmitancia que no puede ser detectada recibe el nombre de transmitancia difusa y requiere el uso de una esfera de integración en el equipo para realizar su correcta medición. Por otro lado, si la luz incide directamente sobre el detector sin presentar desviaciones recibe el nombre de transmitancia directa.

Asimismo, existen dos tipos de reflectancias, la especular y la difusa. La reflectancia especular se refiere a la parte del rayo incidente reflejado al mismo ángulo que el ángulo de incidencia del mismo rayo y es ampliamente utilizada cuando se estudian depósitos de películas delgadas. La reflectancia difusa se refiere a la parte del rayo reflejado en cualquier dirección. Los polvos producen una reflectancia difusa cuando son medidos, al igual que en la transmitancia difusa, se requiere una esfera de integración para realizar este tipo de medición.

Por último, el porcentaje de absorbancia es el porcentaje del rayo incidente absorbido por la muestra, el cual no es reflejado ni transmitido. Por lo tanto, el

porcentaje de absorbancia puede ser calculado a partir de las mediciones de transmitancia y reflectancia de la muestra mediante la ecuación (3) [39].

$$100 \% = \% R + \% T + \% A \quad (3)$$

Para determinar qué tan lejos la luz puede penetrar en un material antes de ser absorbida es necesario conocer el coeficiente de absorción del material ( $\alpha$ ). Este coeficiente depende del tipo de material y de la longitud de onda de la luz que está siendo absorbida. Los materiales semiconductores presentan una ventaja en su coeficiente de absorción, dado que la luz que tiene una energía por debajo del valor de la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) no puede promover electrones de la banda de valencia a la banda de conducción y por consecuencia dicha luz no es absorbida [40].

Es posible determinar  $\alpha$  en función de las mediciones de transmitancia y reflectancia del material mediante la siguiente ecuación (4) [41].

$$\alpha(\lambda) = \left(\frac{1}{t}\right) \cdot \ln \left[ \frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2} \right] \quad (4)$$

Donde:

$t$ = espesor de la película

$R$ = reflectancia

$T$ = transmitancia

Asimismo, la evaluación de la  $E_g$  se obtiene a través de la relación entre  $\alpha$  y la energía del fotón ( $h\nu$ ) representada por la ecuación (5).

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (5)$$

Donde:

$A$ = Constante de proporcionalidad

$n$ = Tipo de transición del electrón para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción. Para  $E_g$  directa  $n= \frac{1}{2}$  y para  $E_g$  indirecta  $n=2$ .

De este modo, la  $E_g$  se obtiene mediante la gráfica de  $(\alpha h\nu)^n$  vs  $h\nu$  y la extrapolación de la línea donde  $(\alpha h\nu)^n=0$ , por lo cual  $h\nu=E_g$ .

Las propiedades ópticas se midieron utilizando un espectrofotómetro UV-Visible/NIR modelo V-770 marca JASCO.

### **3.4.5 Caracterización eléctrica**

Una de las más importantes características eléctricas en los materiales sólidos es la facilidad con la cual conducen una corriente eléctrica. La ley de Ohm, representada en la ecuación (6), relaciona la corriente “I” (o el índice de paso de carga) con el voltaje aplicado “V”.

$$V = IR \quad (6)$$

donde:

R = es la resistencia del material a través del cual la corriente está pasando

Sin embargo, el valor de R está influenciado por la configuración de la muestra y para muchos materiales es independiente de la corriente. Por otro lado, la resistividad “ρ” (con unidades Ω-m) es independiente de la geometría y se encuentra relacionada con la resistencia “R” mediante la ecuación (7).

$$\rho = \frac{RA}{l} \quad (7)$$

donde:

l = es la distancia entre dos puntos en el cual el voltaje es medido

A = es el área de sección transversal perpendicular a la dirección de la corriente.

Por lo tanto, a partir de la ley de Ohm y sustituyendo en la ecuación de resistividad se puede llegar a la ecuación (8) de resistividad.

$$\rho = \frac{VA}{Il} \quad (8)$$

Una de las propiedades eléctricas utilizadas como un indicativo de la facilidad con la que un material conduce una corriente eléctrica es la conductividad eléctrica “σ” con unidades (Ω-m)<sup>-1</sup>. Una forma de obtener la

conductividad eléctrica es simplemente obtener el recíproco de la resistividad, por lo cual, a partir de la ecuación (8) es posible obtener la ecuación (9) [42].

$$\sigma = \frac{Il}{VA} \quad (9)$$

Para películas delgadas es posible aplicar la ecuación anterior para el cálculo de la conductividad, con unidades  $(\Omega\text{-cm})^{-1}$  como se muestra en la ecuación (10).

$$\sigma = \frac{Il}{Vbd} \quad (10)$$

donde:

$I$  (A)= es la corriente que circula a través del material

$l$  (cm) = es la distancia de separación entre los electrodos

$V$  (V) = es el voltaje aplicado

$b$  (cm)= es la longitud de los electrodos

$d$  (cm)= es el espesor de la muestra

Normalmente, los materiales semiconductores no son muy buenos conductores eléctricos dado que ellos tienen un número pequeño de electrones que son libres de moverse bajo un voltaje. La mayoría de los electrones están unidos a su red atómica en el arreglo de estados de energía llamado banda de valencia. Pero si una energía externa es provista algunos electrones pueden pasar de la banda de valencia a la banda de conducción, donde los electrones pueden moverse y llevar corriente. La fotoconductividad sucede cuando un material es bombardeado con fotones de suficiente energía para enviar electrones a través de la banda prohibida ( $E_g$ ) y hasta la banda de conducción, promoviendo de igual manera un incremento en la conductividad del material que se encuentra bajo iluminación [43].

Las propiedades eléctricas se midieron en un picoamperímetro de una fuente de voltaje marca Keithley modelo 6487. Para iluminar las muestras se utilizó una lámpara de tungsteno-halógeno (35W, 120 V).

### **3.4.6 Caracterización magnética mediante VSM**

Un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) es utilizado para medir las propiedades magnéticas de los materiales. La muestra vibrante ocasiona un cambio sobre el campo magnético aplicado sobre la muestra, lo cual puede generar un campo eléctrico sobre una bobina de acuerdo a la ley de Inducción de Faraday.

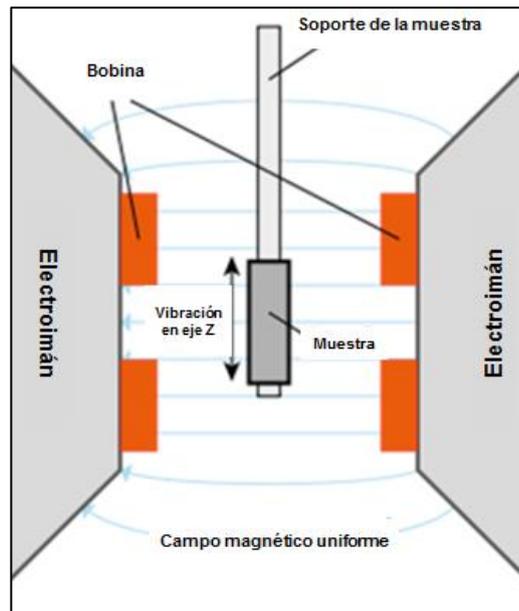


Figura 11.- Mecanismo del VSM [44]

La muestra es colocada en un campo magnético uniforme "H" y una magnetización M es inducida en la muestra. Además, la muestra es sometida a un movimiento sinusoidal mediante vibración mecánica, ver Figura 11 [44].

Los electroimanes se activan antes de colocar la muestra y si la muestra posee propiedades magnéticas, el campo magnético se vuelve más fuerte. Al iniciar la vibración de la muestra un campo magnético H aparece alrededor de la muestra y los cambios de este campo magnético derivados del movimiento de la muestra pueden ser analizados. Debido a los cambios en el flujo magnético un voltaje es inducido en las bobinas del VSM el cual es proporcional a la magnetización de la muestra. Como resultado es posible obtener una gráfica de magnetización en función del campo magnético aplicado, a menudo conocida como un ciclo de histéresis magnética, ver Figura 12.

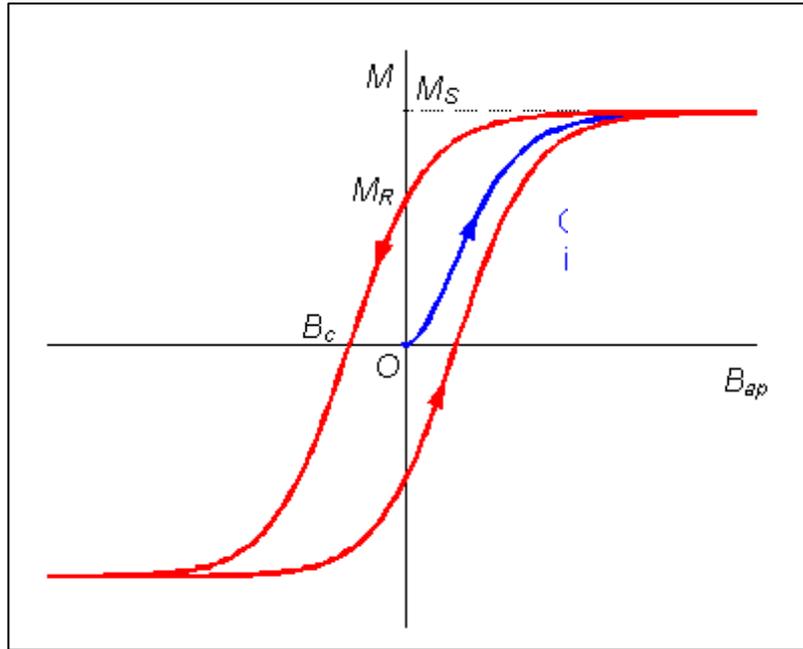


Figura 12.- Ciclo de histéresis magnética [45]

donde:

$M$ = es la Magnetización

$B_{ap}$ = es el campo magnético aplicado

$O$ = es el punto de origen

$M_S$ = es la magnetización de saturación

$M_R$ = es la magnetización residual

$B_c$ = es el magnetismo coercitivo

El ciclo de histéresis muestra “la historia” de magnetización de un material ferromagnético. Una vez que el material ha sido llevado a la saturación, el campo magnético puede ser llevado a cero y el material retendrá la mayor parte de su magnetización [45, 46]. La medición de las propiedades magnéticas se llevó a cabo con un magnetómetro marca Quantum Design, modelo MPMS3.

### 3.4.7 Disposición de residuos

La disposición final de los residuos generados durante esta investigación se hizo de acuerdo con la normativa de la Facultad de Ciencias Químicas. La

### CAPÍTULO 3. MATERIALES, METODOLOGÍA Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Figura 13 muestra los residuos generados en esta investigación y el contenedor para su disposición.

<b>Residuo</b>	<b>Contenedor</b>
FeS <sub>2</sub> (s)	<b>B</b>
FeS <sub>2</sub> (s) impurificado con Co <sup>+2</sup>	<b>B</b>
FeS <sub>2</sub> (ac) impurificado con Co <sup>+2</sup>	<b>A</b>
S(s)	<b>B</b>
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (s)	<b>B</b>
Fe (II) Fe (III)(OH) <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>0.6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>0.86</sub> (s)	<b>B</b>
HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (ac)	<b>A</b>
Sustratos de vidrio	<b>Vidrio impregnado con sustancias peligrosas</b>

Figura 13.- Disposición de residuos peligrosos

## **CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

En este capítulo se presenta el resultado y la discusión de las caracterizaciones estructurales, ópticas, eléctricas y magnéticas realizadas a las películas de FeS<sub>2</sub> impurificadas con Co<sup>+2</sup>, para determinar la viabilidad de su aplicación en dispositivos fotovoltaicos.

## **4.1 Películas delgadas de FeS<sub>2</sub>**

### **4.1.1 Medio ácido**

Las películas delgadas de FeS<sub>2</sub> sin impurificación se depositaron en medio ácido pH =4, considerando un tiempo promedio de 4 h y una temperatura de 60°C. Sin embargo, solamente pudieron obtenerse depósitos parciales de la película sobre el sustrato, como se muestra en la Figura 14.

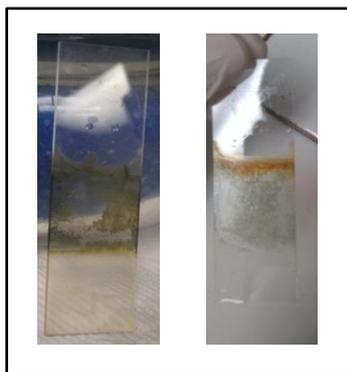


Figura 14.- Depósitos parciales de película de FeS<sub>2</sub>

El depósito parcial puede deberse a diferentes factores entre los que destacan la falta de formación de núcleos Fe-S y a las reacciones secundarias que suceden dentro del vaso de precipitado, las cuales pueden formar compuestos secundarios como sulfatos, producto de la reacción entre los sulfatos presentes en la sal de hierro y el sodio presente en el citrato de sodio (ecuación (11)), ó azufre, producto de la disociación en medio ácido del tiosulfato de sodio (ecuación (12)).



Debido a que no se logró hacer el depósito sobre los sustratos bajo estas condiciones se realizó una difracción de rayos X de polvo al precipitado obtenido durante los depósitos. Dicho polvo fue lavado con abundante agua, acetona y etanol con la intención eliminar impurezas presentes en el sólido y secado a 60 °C por 4h. Mediante el análisis de difracción de rayos X se confirmó la presencia del FeS<sub>2</sub> junto con las fases secundarias de sulfato de sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) PDF 00-037-1465 y azufre (S) PDF 00-001-0478. La Figura 15

muestra el patrón de difracción de rayos X de los polvos y su comparación con el patrón de FeS<sub>2</sub> PDF 00-003-0822.

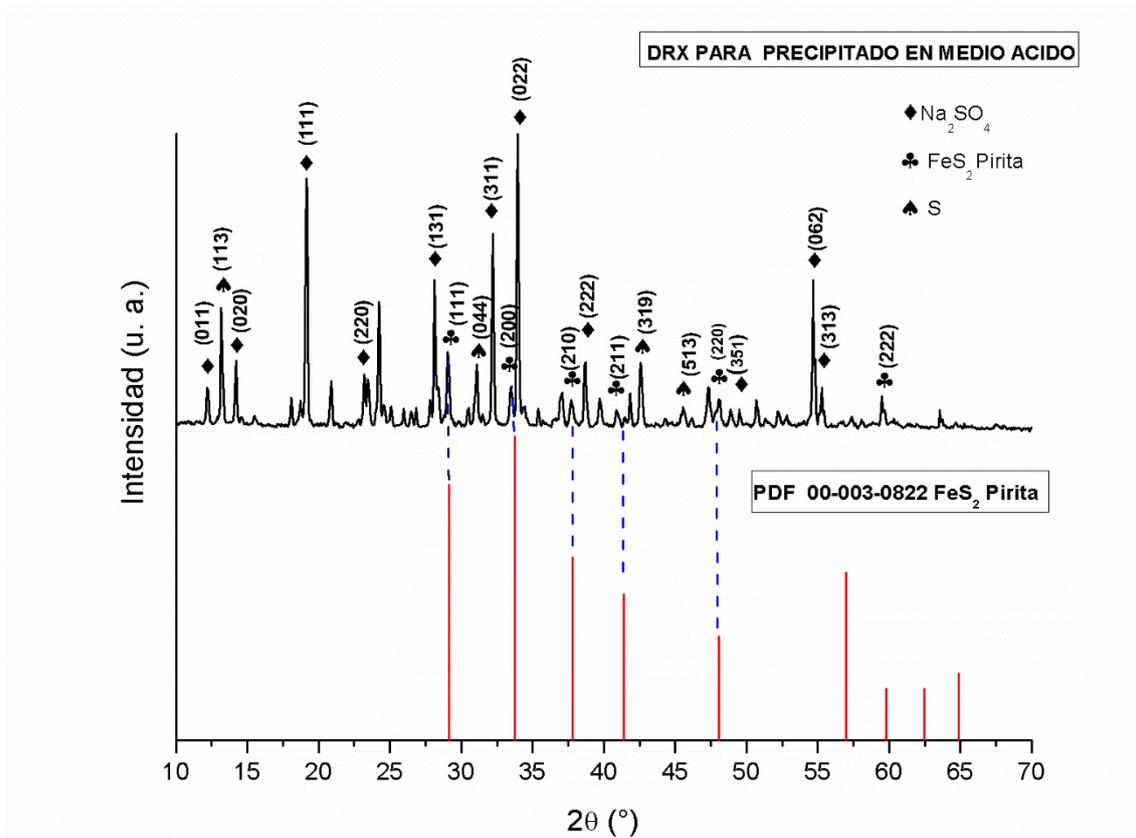


Figura 15.- Difractograma de polvos de FeS<sub>2</sub>, con fases secundarias.

#### 4.1.2 Medio básico

Por otro lado, también se probó realizar el depósito de las películas delgadas en un medio alcalino con pH = 9. Se obtuvieron depósitos irregulares de película delgada color negro y un precipitado color negro. Posteriormente el sólido obtenido se secó a 60 °C por 4 h para realizar una caracterización por difracción de rayos X. Sin embargo, no se identificaron señales de difracción correspondientes al FeS<sub>2</sub>, por lo cual se descartó la síntesis del material considerando un medio alcalino. La figura 16 muestra la difracción de rayos X del polvo color negro y su comparación e identificación con el patrón de referencia del Fe (II) Fe(III)(OH)<sub>6</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>0.6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>0.86</sub> PDF 01-077-4367.

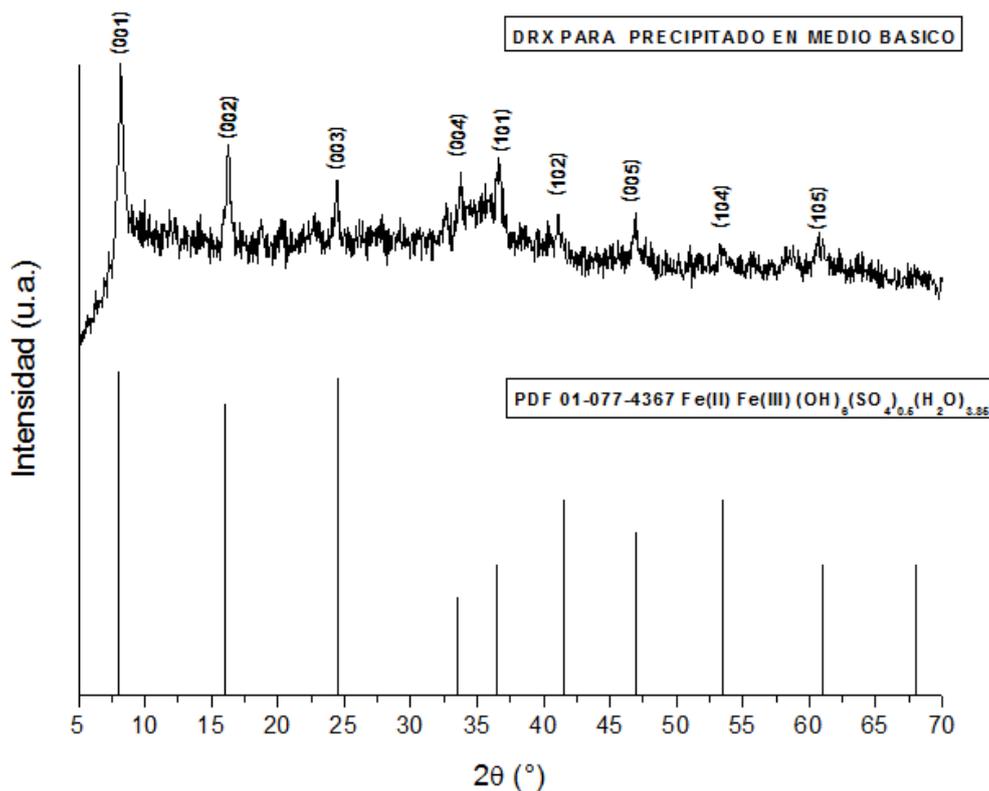


Figura 16.- Difractograma del polvo de color negro sintetizado en medio alcalino

#### 4.2 Películas delgadas de FeS<sub>2</sub> impurificadas con Co<sup>+2</sup>

Por otro lado, bajo las condiciones descritas en la sección 3.3.2 se obtuvieron películas delgadas de FeS<sub>2</sub> impurificadas con Co<sup>+2</sup>. Las películas delgadas de FeS<sub>2</sub> impurificadas con Co<sup>+2</sup> fueron depositadas mediante la técnica de CBD a 90 y 95 °C considerando un tiempo de 3 a 3.5 h. El intervalo de espesor promedio obtenido mediante un perfilómetro fue de 100-150 nm. Posteriormente, fue posible observar que al finalizar del depósito las películas delgadas presentaron una apariencia color negro y luego de recibir el tratamiento térmico cambiaron su apariencia a un color gris. La Figura 17 ilustra las películas depositadas con y sin tratamiento térmico.



Figura 17.- a) Película delgada sin tratamiento térmico y b) Película delgada de  $\text{FeS}_2$  impurificada con  $\text{Co}^{+2}$  con tratamiento térmico.

Entre los cambios importantes en composición química para poder realizar el depósito de las películas se encuentran la eliminación del agente complejante y la adición de sulfato de cobalto, esto último pudo traer consigo un exceso de azufre en la solución y así beneficiar la formación de núcleos F-S.

Por otro lado, la eliminación del agente complejante se hizo considerando la presencia de iones  $\text{NH}_3$  en la solución, provenientes de la misma sal de hierro, los cuales pueden actuar como un nucleófilo sobre el hierro debido a la presencia de electrones libres y proporcionar el efecto del agente complejante.

### **4.3 Difracción de rayos X (XRD)**

La Figura 18 presenta el patrón de difracción de rayos X de haz rasante de una película delgada de 125 nm tratada térmicamente a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  y  $9 \times 10^{-3}$  Torr de presión durante 1 h. Dicho difractograma está comparado con el difractograma obtenido para la muestra sin tratamiento térmico y el patrón de referencia de la fase pirita del  $\text{FeS}_2$ . En el difractograma se observaron reflexiones en las posiciones de  $2\theta$  ( $^\circ$ )= 28.41, 32.47, 36.46, 40.12, 46.85 y 55.64, las cuales fueron indexadas con las reflexiones de Bragg de la familia de planos (111), (200), (210), (211), (220) y (311) de la fase cúbica de  $\text{FeS}_2$  [ICSD 01-071-0053]. La reflexión con mayor intensidad en el difractograma corresponde a la familia de planos (200). No se observaron reflexiones

adicionales lo que sugiere la ausencia de fases secundarias. De manera similar a lo reportado, las películas delgadas mantienen la estructura cúbica sin formar una fase secundaria de cobalto y con un ligero corrimiento en las señales de difracción a ángulos menores de  $2\theta$ , por lo cual es posible decir que se logra la incorporación sustitucional del  $\text{Co}^{+2}$  en la estructura cristalina del  $\text{FeS}_2$  [25].

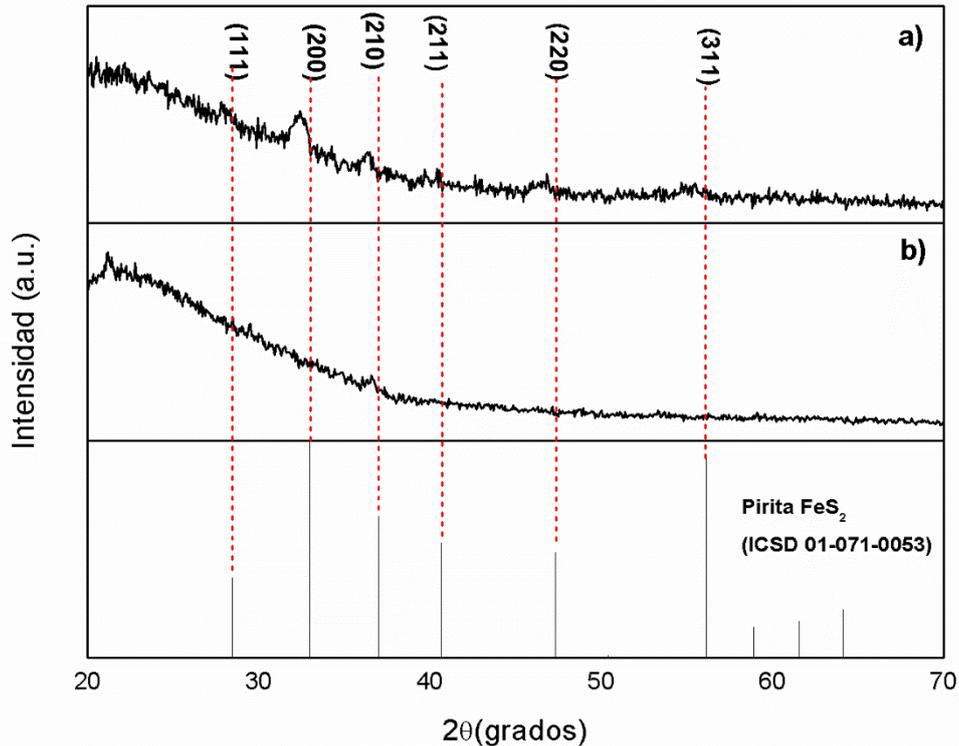


Figura 18.- a) Patrón de difracción de rayos X para la muestra tratada térmicamente a 450 °C y depositada a 95°C. b) Patrón de difracción de rayos X para la muestra sin tratamiento térmico y depositada a 95°C, c) Patrón de referencia de la fase pirita de  $\text{FeS}_2$

Considerando la información obtenida del difractograma para el plano (200) y la ecuación de Scherrer (13) fue posible calcular un valor aproximado de 10 nm para el tamaño de promedio de cristalito en las películas delgadas tratadas térmicamente a 450 °C y depositadas a 95°C.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (13)$$

donde:

$D$ = es el tamaño promedio del cristalito

$k$ = es un factor de forma con un valor de 0.9

$\lambda$ = es la longitud de onda de la fuente de rayos X (1.5406 Å)

$\beta$ = es la anchura a media altura que presenta una reflexión.

$\theta$ = es el ángulo de Bragg dónde se presenta la reflexión.

#### **4.4 Microscopía de fuerza atómica (AFM)**

Mediante un análisis por Microscopía de Fuerza Atómica se analizó la topografía de la superficie de las películas depositadas a 90 y 95 °C con y sin tratamiento térmico. En la Figura 19 se muestran las imágenes bi y tridimensionales obtenidas por AFM para las muestras sin tratamiento térmico. Las micrografías de AFM muestran una topografía irregular en las películas delgadas depositadas a 90 y 95 °C sin tratamiento térmico. Además, se observa la formación de aglomerados en la superficie de las películas indicando la presencia de valles y picos en la superficie y que la rugosidad de la superficie es mayor debido a los diferentes tamaños de cristal presentes en la muestra, lo cual es similar a lo reportado por diversos autores para películas delgadas de FeS<sub>2</sub> sin un tratamiento térmico [13-18]. Los espesores obtenidos para estas micrografías fueron 100 nm para las películas depositadas a 90°C y 120 nm para las películas depositadas a 95°C.

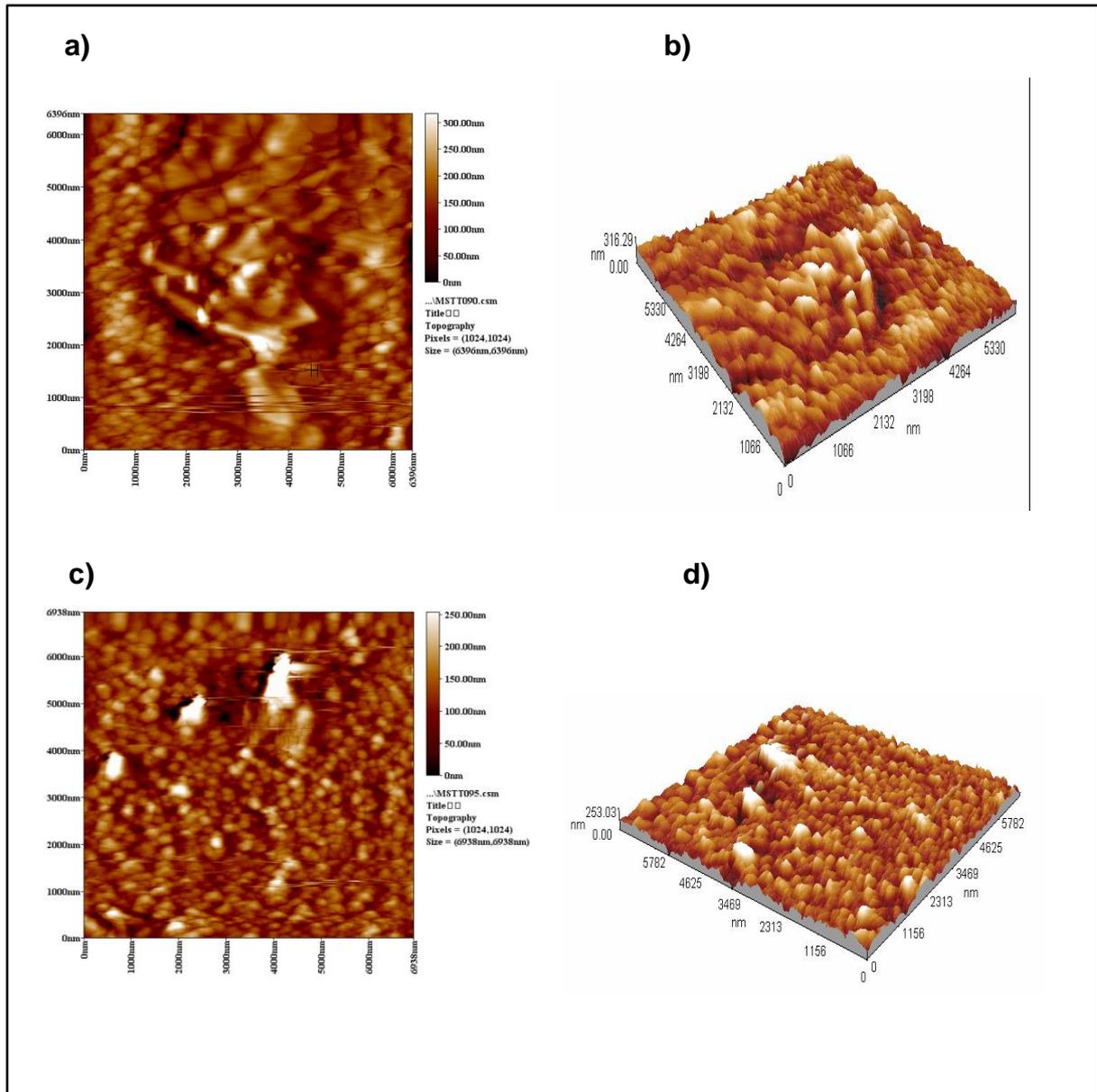


Figura 19.- Microscopía de fuerza atómica de  $\text{FeS}_2$  impurificado con  $\text{Co}^{+2}$ , (a-b) imágenes bi y tridimensional, respectivamente, de película delgada sin tratamiento a  $90^\circ\text{C}$ , (c-d) imágenes bi y tridimensional respectivamente, de película delgada sin tratamiento térmico depositada a  $95^\circ\text{C}$

Por otro lado, en la Figura 20 se muestran las micrografías de AFM obtenidas para las películas depositadas a  $90$  y  $95^\circ\text{C}$  con tratamiento térmico a  $450^\circ\text{C}$ . En ellas se observó una topografía más homogénea, en comparación con la topografía de las películas sin tratamiento térmico. Asimismo, se apreció la ausencia de aglomerados en la superficie, debido al tratamiento térmico proporcionado a  $450^\circ\text{C}$  y la consecuente conversión de una fase amorfa a una fase cristalina. La homogeneidad en la topografía de la superficie de las películas delgadas proporcionada por el tratamiento térmico permitirá un mejor

contacto con otros materiales en un dispositivo fotovoltaico y mejorar el transporte de electrones a través de ellos.

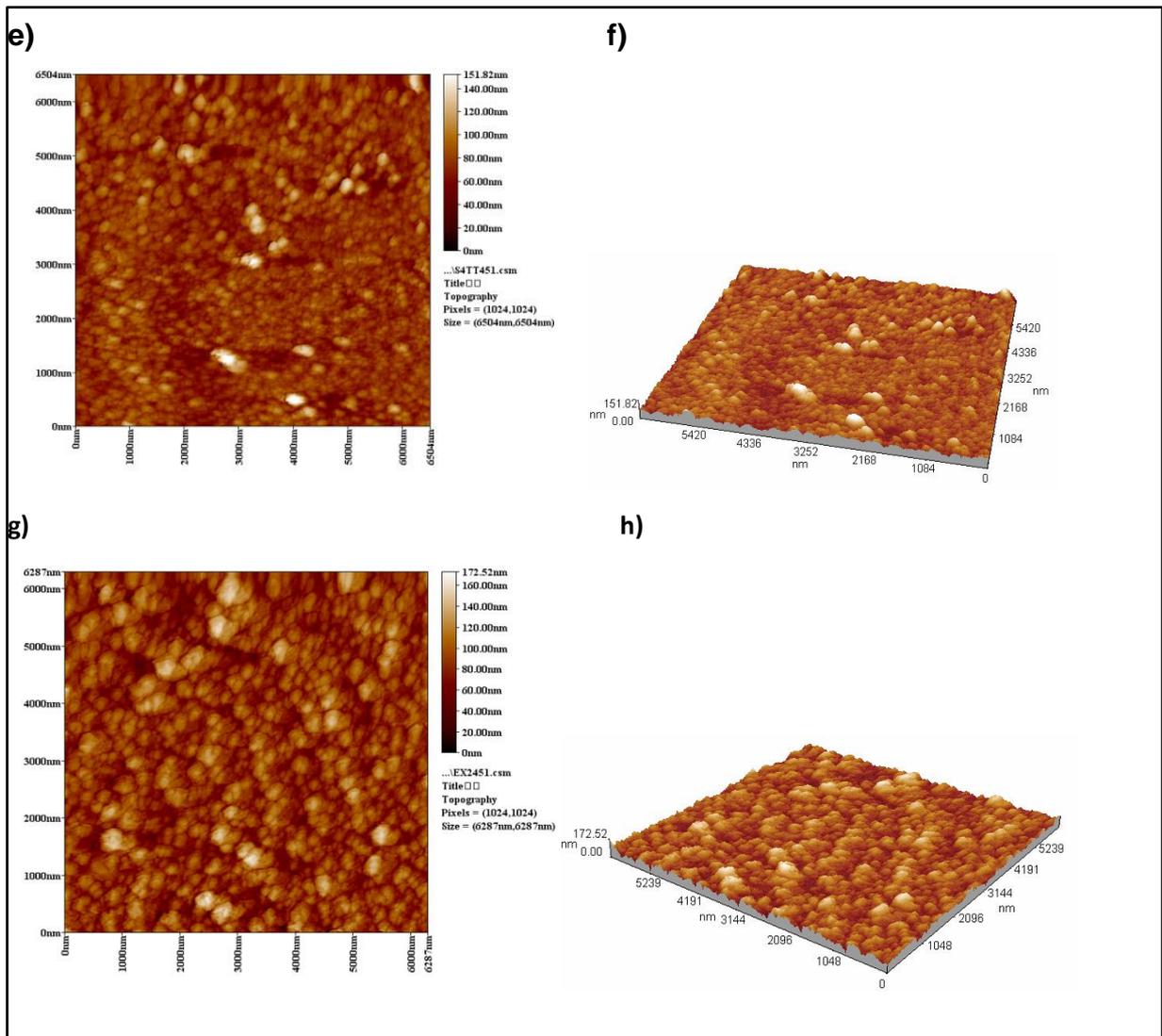


Figura 20.- Microscopía de fuerza atómica de FeS<sub>2</sub>, impurificada con Co<sup>+2</sup>, (e-f) imágenes bi y tridimensional, respectivamente de película delgada depositada a 90°C con tratamiento térmico a 450 °C, (g-h) imágenes bi y tridimensional respectivamente, de película delgada depositada a 95°C con tratamiento térmico a 450°C.

#### 4.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El análisis morfológico superficial se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). La Figura 21 muestra las micrografías de SEM para las películas de FeS<sub>2</sub> impurificadas con Co<sup>+2</sup> sin y con tratamiento térmico. En las micrografías de las películas sin tratamiento térmico se observó la presencia de aglomerados y una morfología de partículas tipo dendritas. Lo

cual concuerda con los resultados obtenidos mediante la caracterización de la topografía por AFM.

Por otro lado, las micrografías de SEM confirmaron la homogeneidad del material sobre la superficie del sustrato, la ausencia de aglomerados y una morfología de partículas tipo esferas con un tamaño menor a los 100 nm para las películas depositadas a 90 y 95°C con tratamiento térmico a 450°C. Estos resultados concordaron con los resultados obtenidos por AFM y XRD, en lo que refiere a la regularidad en la superficie de las películas delgadas y al ordenamiento de partículas proporcionado por el tratamiento térmico.

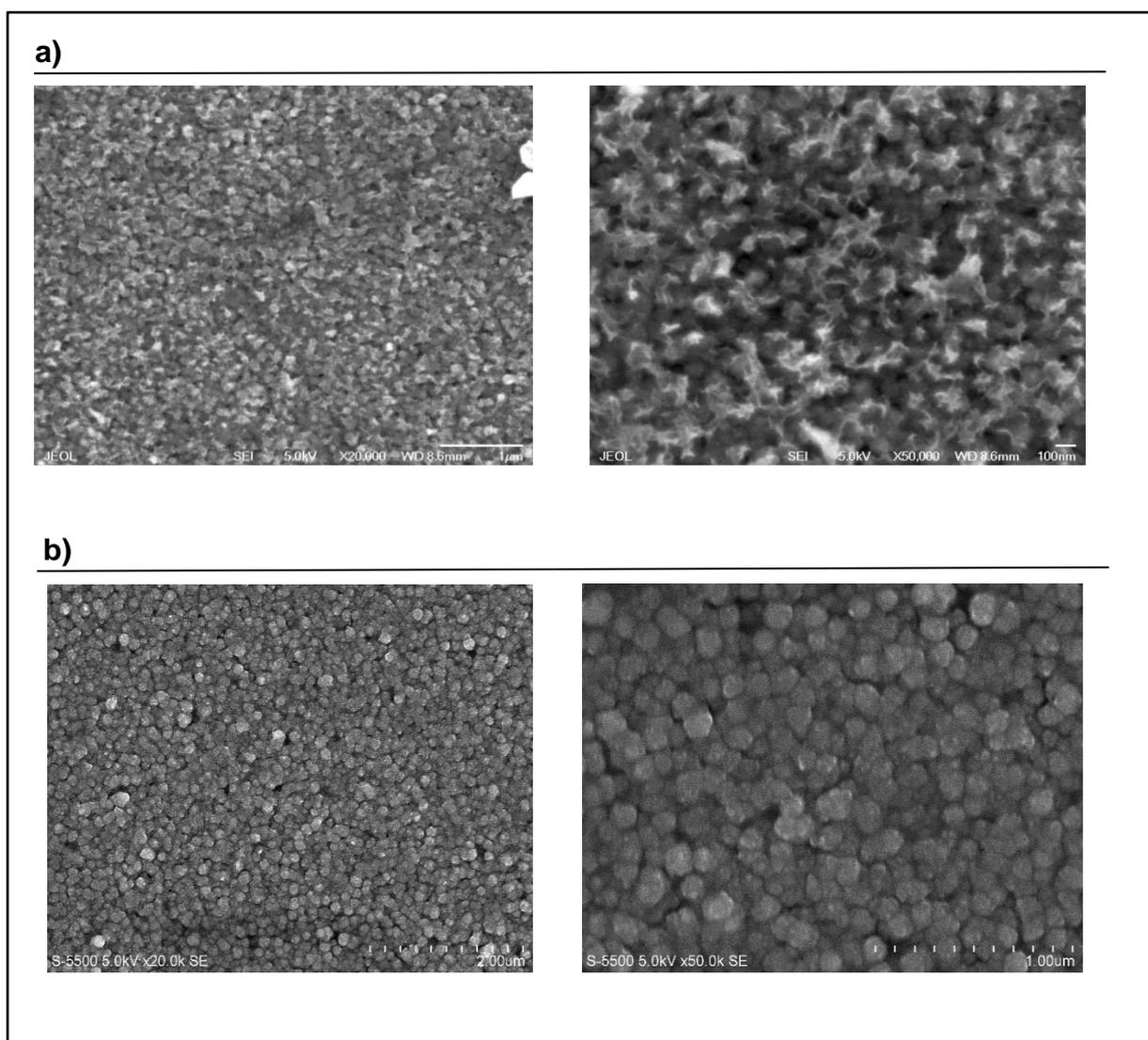


Figura 21.- Microscopía electrónica de barrido de las películas de  $\text{FeS}_2$  impurificado con  $\text{Co}^{+2}$ , a) Micrografías de película delgada sin tratamiento térmico (90 y 95°C), b) Micrografía de película delgada con tratamiento térmico (90 y 95°C).

#### 4.5.1 Espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

En conjunto con el análisis de SEM, se realizó un análisis de composición elemental en la superficie de las películas delgadas de FeS<sub>2</sub> impurificadas con Co<sup>+2</sup>, depositadas a 95°C y tratadas térmicamente a 450 °C. La Figura 22 muestra la presencia de los elementos de interés como cobalto, hierro y azufre en la superficie de las películas delgadas.

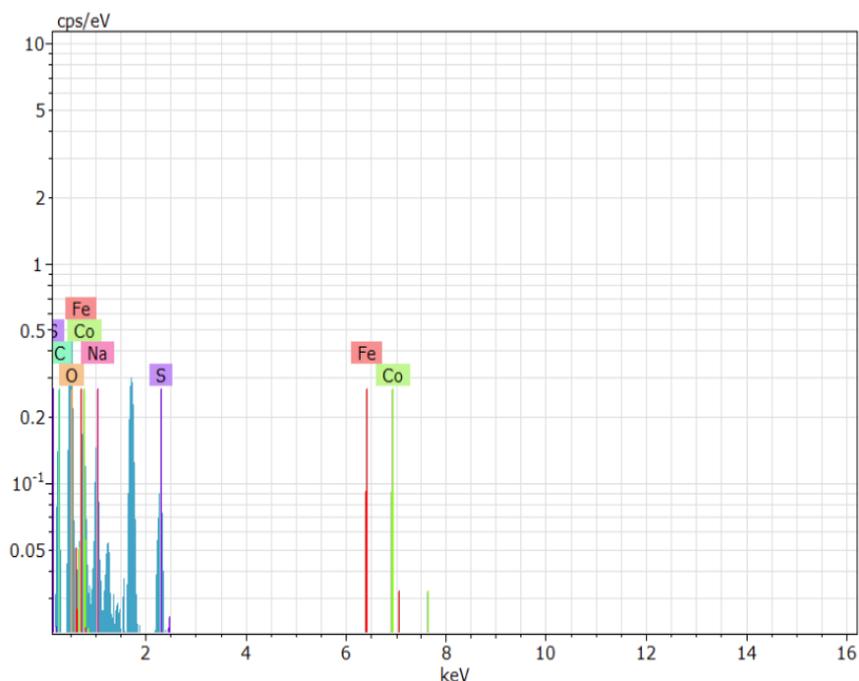


Figura 22.- EDS de las películas delgadas de FeS<sub>2</sub> impurificadas con Co<sup>+2</sup>

Asimismo, la Figura 23 muestra los % en peso y % atómico de los elementos. A partir de estos valores se determinó que la proporción Fe-S es de 1.8, lo cual fue similar a lo reportado por diversos autores en literatura para FeS<sub>2</sub> [13-18].

Elemento	% Peso	% Atómico
Oxígeno	41.54	51.59
Carbono	14.48	23.95
<u>Azufre</u>	<u>17.46</u>	<u>10.82</u>
Sodio	8.89	7.68
<u>Hierro</u>	<u>17.54</u>	<u>5.91</u>
Cobalto	0.07	0.02

Figura 23.- % Peso y % atómico de las películas delgadas de FeS<sub>2</sub>, impurificadas con Co<sup>+2</sup>

#### 4.6 Propiedades ópticas

A través de un análisis mediante UV-VIS se midieron los valores de transmitancia y reflectancia para las películas delgadas de FeS<sub>2</sub> impurificadas con Co<sup>+2</sup> con y sin tratamiento térmico a 450 °C. La Figura 24 muestra el espectro de transmitancia y reflectancia para las películas depositadas a 90 y 95 °C sin tratamiento térmico. El % de transmitancia más alto fue alrededor de 70% y se determinó para las películas depositadas a 90°C. Lo anterior puede atribuirse a la falta de adherencia de película al sustrato y al espesor obtenido de 100 nm. En cambio, la película depositada a 95°C sin tratamiento térmico presentó un % transmitancia de aproximadamente 50% y el inicio de absorción alrededor de los 1500 nm. Los valores de reflectancia se mantuvieron debajo de 20 % para ambas películas.

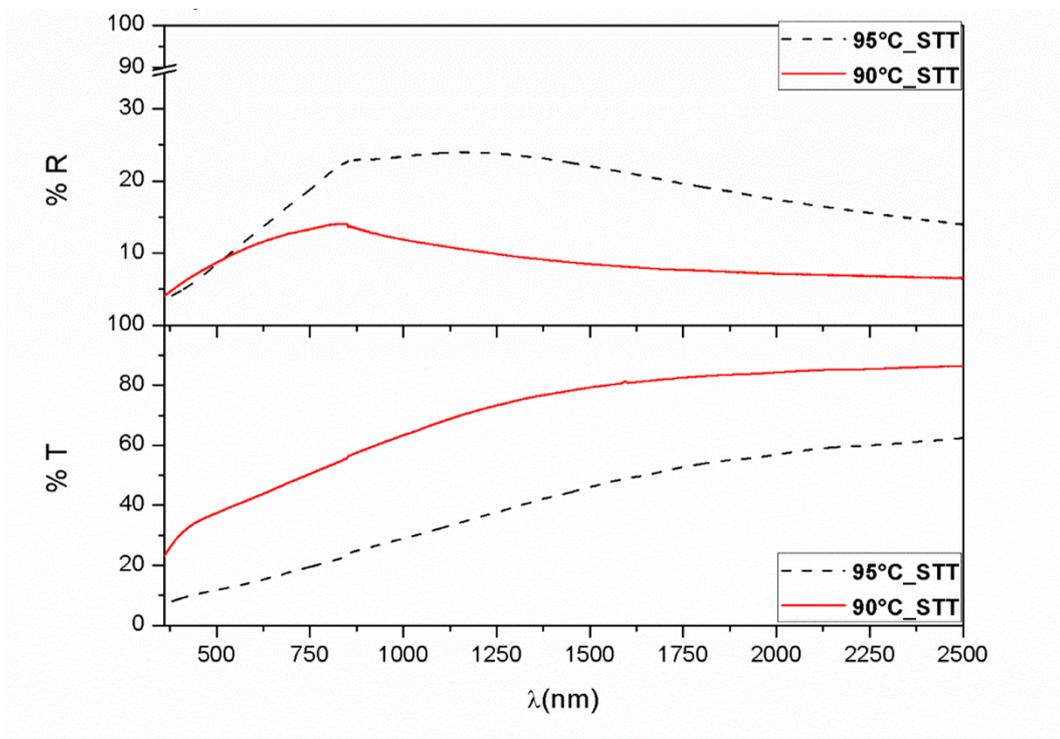


Figura 24.- Espectro de transmitancia y reflectancia para las películas sin tratamiento térmico y depositadas a 90°C y 95°

Por otro lado, la Figura 25 muestra los espectros de % de transmitancia y reflectancia para las películas tratadas térmicamente en horno de vacío y depositadas a 90 y 95 °C. Se observó que el inicio de la zona de absorción fue alrededor de 1500 nm, un porcentaje de transmitancia menor al 30 % y un porcentaje de reflectancia menor al 30 % en la zona de inicio de absorción para ambos depósitos. A partir de estos resultados de reflectancia y transmitancia es

posible decir que un 40 % de la luz fue absorbida por las películas tratadas térmicamente, lo cual es bueno dado que la función principal de las películas delgadas de FeS<sub>2</sub> impurificadas con Co<sup>+2</sup> es como un material absorbedor para celdas solares.

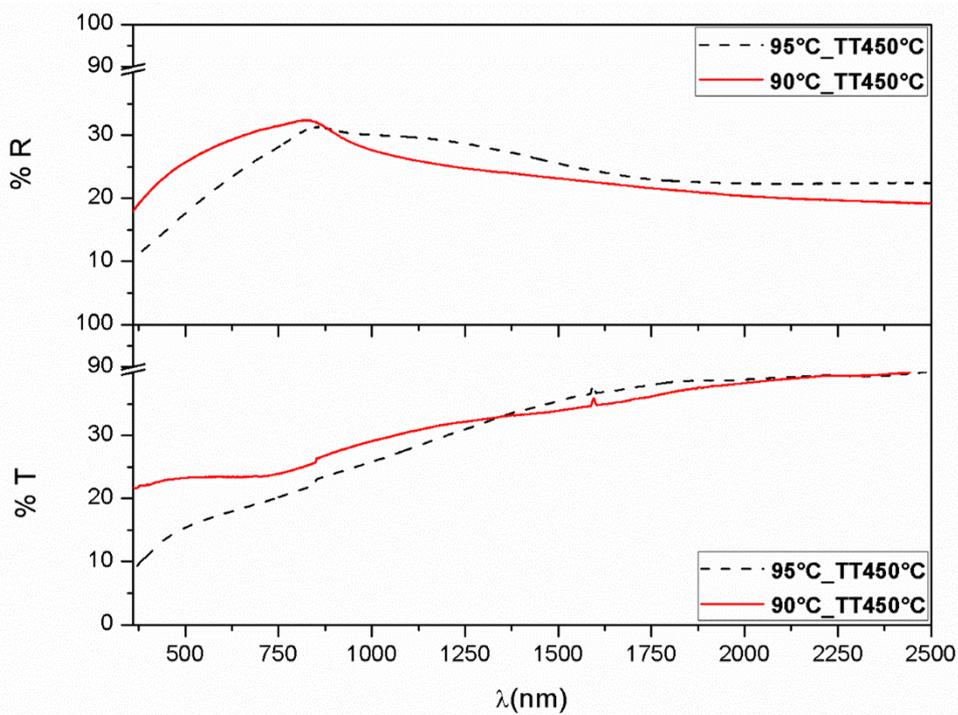


Figura 25.- Espectro de transmitancia y reflectancia para las películas tratadas térmicamente a 450°C y depositadas a 90° y 95°C.

En base a la Figura 24 y Figura 25 es posible observar que los cambios de transmitancia y reflectancia en función de las temperaturas de depósito son mínimos. Asimismo, los valores de transmitancia y reflectancia entre las muestras con tratamiento térmico y sin tratamiento térmico son casi iguales. De lo anterior, se asume que debido a los bajos espesores de las películas delgadas (100 nm para películas depositadas a 90 °C y 125 nm para películas depositadas a 95 °C) y a la poca cristalinidad observada en las bajas intensidades de las señales de difracción en la Figura 18, no es posible percibir cambios radicales en los valores de transmitancia y reflectancia. Lo cual es confirmado posteriormente con los valores de  $E_g$  en la Figura 26 y Figura 27. En general, presentan comportamientos de películas delgadas con baja transmitancia y reflectancia, lo que se requiere para su aplicación.

#### 4.6.1 Cálculo de la brecha de energía ( $E_g$ )

Considerando los espectros de transmitancia y reflectancia se realizó el cálculo de la  $E_g$ , a través de la relación entre  $\alpha$  y la energía del fotón ( $h\nu$ ) representada por la ecuación (14).

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (14)$$

donde:

A= Constante de proporcionalidad

n= Tipo de transición del electrón para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción. Para  $E_g$  directa  $n= \frac{1}{2}$  y para  $E_g$  indirecta  $n=2$  [27].

De este modo, la  $E_g$  se obtiene mediante la gráfica de  $(\alpha h\nu)^n$  vs  $h\nu$  y la extrapolación de la línea donde  $(\alpha h\nu)^n=0$ , por lo cual  $h\nu=E_g$ . La Figura 26 muestra el cálculo para la brecha de energía para las películas de  $FeS_2$  impurificadas con  $Co^{+2}$ , depositadas a  $95^\circ C$  sin y con tratamiento térmico a  $450^\circ C$ . Se consideró una  $E_g$  directa prohibida con un valor de  $n=2$ , para todos los cálculos. Se determinaron los valores de  $E_g$  como 1 eV y 0.96 eV para las muestras depositadas a  $95^\circ C$  sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico, respectivamente.

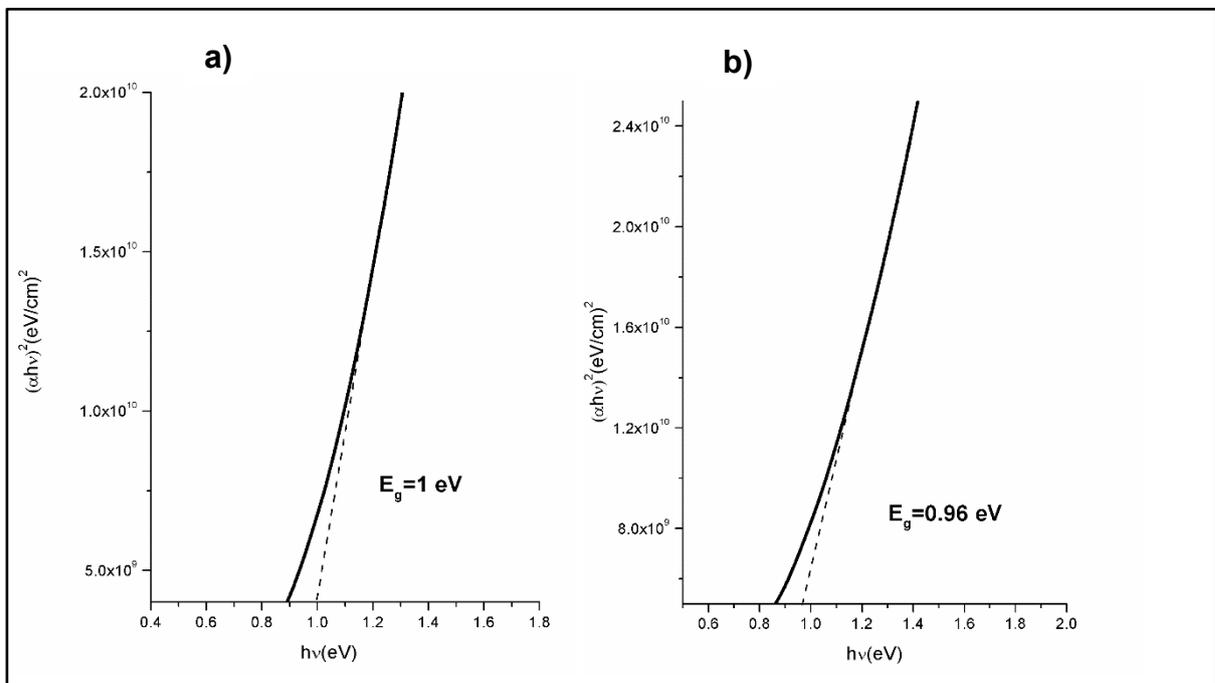


Figura 26.- a) Gráfico de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  de película delgada de  $FeS_2$  impurificadas con  $Co^{+2}$  depositada a  $95^\circ C$  y sin tratamiento térmico. b) Gráfico de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  de película delgada de  $FeS_2$ , impurificadas con  $Co^{+2}$  depositada a  $95^\circ C$  y con tratamiento térmico a  $450^\circ C$

Asimismo, mediante los gráficos de la Figura 27 se determinaron los valores de  $E_g$  como 1.14 eV y 1.01 eV para las muestras depositadas a 90°C sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico, respectivamente. La reducción en la brecha de energía, entre las muestras sin y con tratamiento térmico, se atribuye a la presencia de cristalinidad y homogeneidad de las muestras proporcionado por el tratamiento térmico a 450°C.

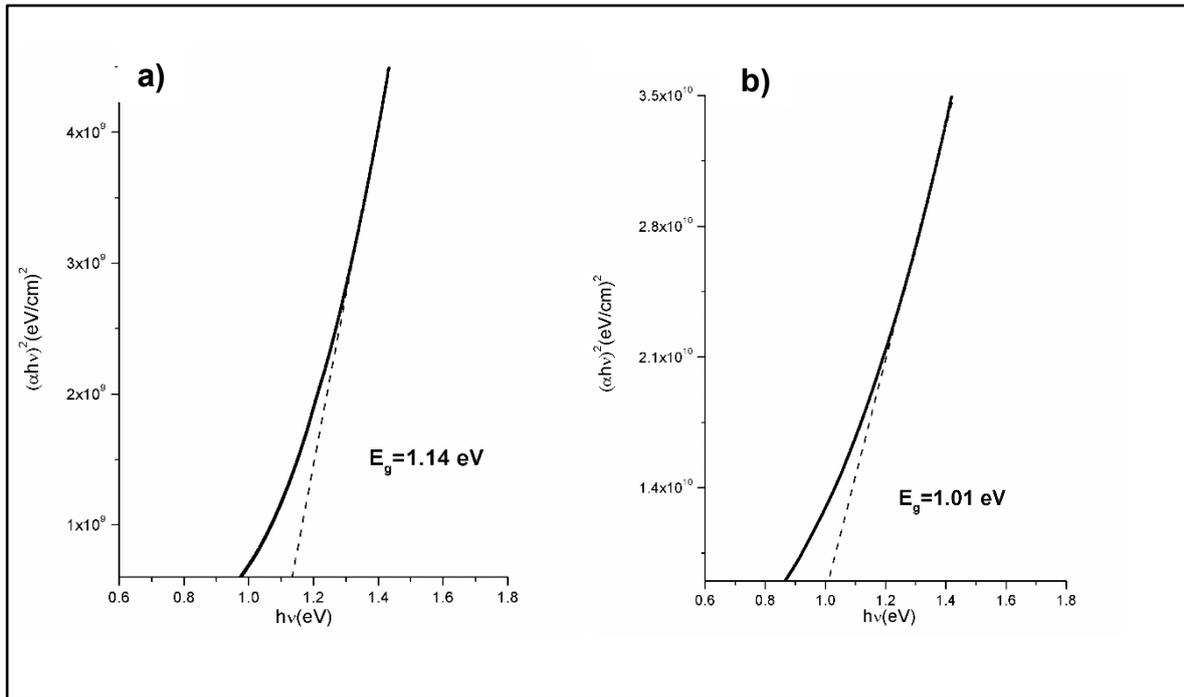


Figura 27.-a) Gráfico de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  de película delgada de  $\text{FeS}_2$  impurificadas con  $\text{CO}^{*2}$  depositada a 90 °C y sin tratamiento térmico. a) Gráfico de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  de película delgada de  $\text{FeS}_2$  impurificadas con  $\text{Co}^{+2}$  depositada a 90 °C y con tratamiento térmico a 450 °C.

En general, los valores calculados de  $E_g$  en la Figura 26 y Figura 27 cumplen con la hipótesis establecida en el capítulo 2. Por otro lado, dichos valores concuerdan con los valores de trabajos previamente reportados, donde se proponen esos materiales con aplicaciones optoelectrónicas [13-18,26]. Las películas delgadas de  $\text{FeS}_2$  impurificadas con  $\text{Co}^{+2}$  cuentan con una  $E_g$  para implementarse como un material absorbedor en celdas solares, esperando que dicha propiedad sea mejor al incorporarse a los dispositivos, dado que la pirita impurificada con  $\text{Co}^{+2}$  ha sido presentada con propiedades ferromagnéticas, lo

cual podría proporcionar un mayor campo eléctrico en la unión p-n de una celda solar como se reporta en [26].

#### **4.7 Propiedades eléctricas**

Se realizó la medición de la fotorrespuesta y el cálculo de la conductividad eléctrica como parte de la caracterización eléctrica de las películas delgadas de FeS<sub>2</sub> impurificadas con Co<sup>+2</sup>. La Figura 28 muestra el comportamiento de la corriente en función del tiempo (fotorrespuesta), considerando la medición 20 segundos en oscuridad, 20 segundos bajo la influencia de luz y 20 segundos en oscuridad. Lo anterior se realizó con la intención de observar el efecto de la luz sobre la conductividad. Sin embargo, ninguna de las muestras presentó una respuesta en la corriente durante la aplicación de la luz. Asimismo, se pudo observar un incremento en la corriente de 3 órdenes de magnitud entre las muestras sin tratamiento térmico y las muestras con tratamiento térmico. Dicho incremento en la corriente puede ser atribuido al reordenamiento molecular proporcionado por el tratamiento térmico, el cual facilita el movimiento de los electrones en la película semiconductor. El efecto del tratamiento térmico en la estructura y superficie del material se observó en las micrografías de SEM Y AFM.

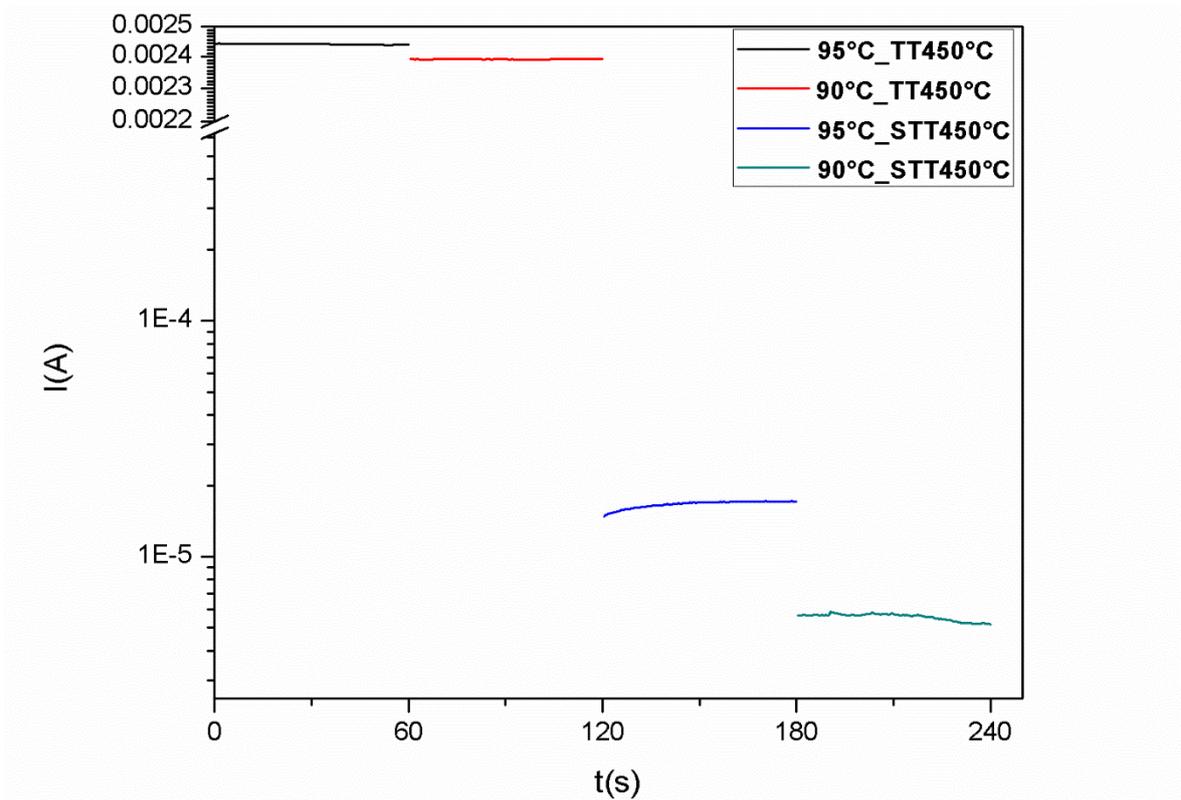


Figura 28.- Gráfico de fotorrespuesta para películas delgadas depositadas a 90 y 95 °C; con y sin tratamiento térmico a 450 °C.

Posteriormente, utilizando el gráfico de fotorrespuesta y la ecuación (15), se realizó el cálculo de la conductividad.

$$\sigma = \frac{Il}{Vbd} \quad (15)$$

donde:

I (A)= es la corriente que circula a través del material, obtenida del gráfico.

l (cm) = es la distancia de separación entre los electrodos, 5 mm.

V (V) = es el voltaje aplicado

b (cm)= es la longitud de los electrodos, 5 mm.

d (cm)= es el espesor de la muestra

La Figura 29 muestra un resumen de los valores de conductividad, espesor y tipo de conductividad obtenidos para cada una de las muestras, los valores obtenidos de conductividad se encuentran dentro de lo reportado en literatura [18].

Muestra	Espesor/nm	Conductividad/ ( $\Omega\text{-cm}$ ) <sup>-1</sup>	Tipo de conductividad
95°C_TT450	150	4.78	p
90°C_TT450	100	4.44	p
95°C_STT	125	$7.04 \times 10^{-3}$	p
90°C_STT	100	$4.29 \times 10^{-3}$	p

Figura 29.- Resumen de valores de conductividad, espesor y tipo de conductividad de las películas delgadas de FeS<sub>2</sub>, impurificadas con Co<sup>+2</sup>

#### 4.8 Propiedades magnéticas

La Figura 30 muestra los resultados de magnetización de las películas delgadas de FeS<sub>2</sub> impurificadas con Co<sup>+2</sup> en función de un campo magnético aplicado a una temperatura de 300 K. A partir de la gráfica de histéresis magnética se observó que las películas delgadas exhiben un comportamiento ferromagnético y que alcanzan una magnetización de saturación alrededor de 0.0015 (emu/g). Asimismo, dado que el ciclo de histéresis es estrecho se puede considerar que el material es magnéticamente blando. El FeS<sub>2</sub> es un material diamagnético, por lo que se considera que las propiedades magnéticas son atribuidas a la incorporación del Co<sup>+2</sup> en los sitios del Fe<sup>+2</sup> en la red cristalina del FeS<sub>2</sub> y no a una fase magnética secundaria lo cual se pudo confirmar mediante la difracción de rayos X en la Figura 17 y lo reportado en literatura por [26]. Dicha propiedad de ferromagnetismo es importante para el material, dado que se espera que mejore el campo eléctrico en la unión p-n dentro de un dispositivo fotovoltaico.

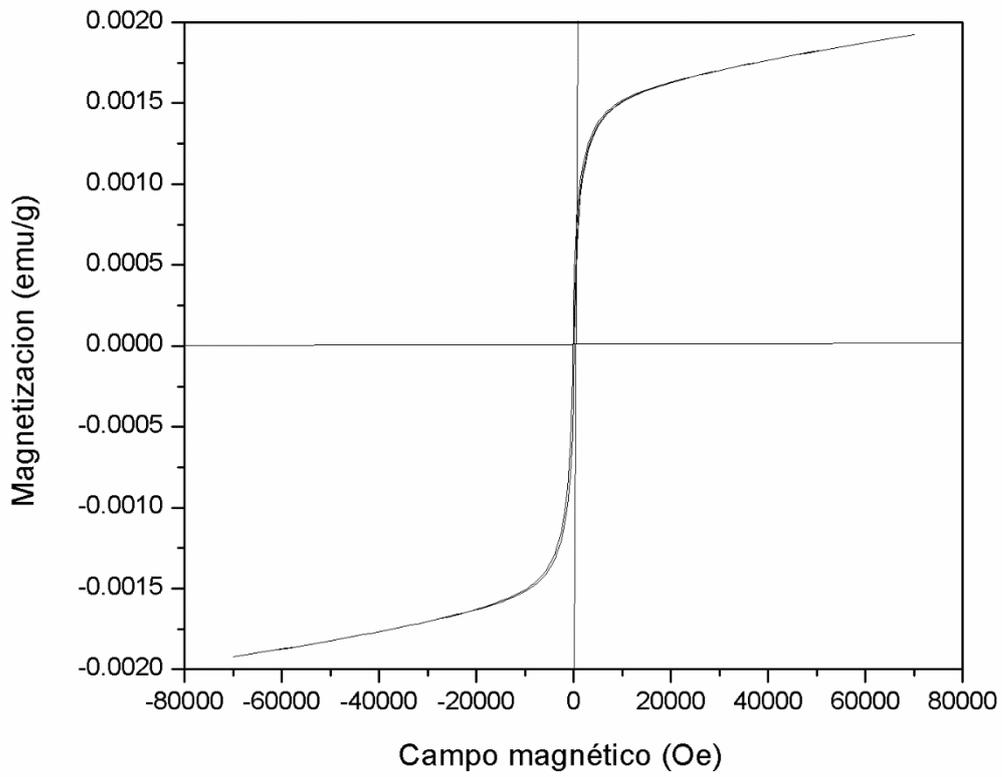


Figura 30.- Histéresis magnética de las películas delgadas de FeS<sub>2</sub> impurificadas con Co<sup>+2</sup>

## **CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES**

En este capítulo se presentan las conclusiones del presente trabajo en base a los resultados obtenidos durante el desarrollo del proyecto.

Se concluyó que mediante la técnica de baño químico un medio ácido favorece la síntesis de  $\text{FeS}_2$  en polvo en presencia de compuestos secundarios como azufre y sulfatos, mientras el medio alcalino favorece la formación de una mezcla de hidróxidos y sulfatos sin presencia de  $\text{FeS}_2$ .

Posteriormente, se obtuvieron películas delgadas de  $\text{FeS}_2$  impurificadas con  $\text{Co}^{+2}$  mediante la técnica de baño químico, en medio ácido, con espesores desde 90 hasta 150 nm (90 y 95 °C) durante 3 a 3.5 h. Las películas obtenidas fueron tratadas térmicamente a 450 °C durante 1 h a una presión aproximadamente de  $9 \times 10^{-3}$  Torr. Estas muestras fueron analizadas a través de difracción de rayos X confirmando la fase cúbica del  $\text{FeS}_2$  utilizando el patrón de difracción ICSD 01-071-0053, sin fases secundarias. Mediante el análisis por AFM se observaron superficies homogéneas y compactas (con tratamiento térmico), exhibieron una superficie con pocos aglomerados en la superficie. El análisis por SEM confirmó la homogeneidad en la superficie del material y una morfología esférica distribuida uniformemente, con tamaños de partículas menores a 100 nm y sin presencia de grietas. También, el análisis de EDS confirmó la presencia de los elementos como azufre, hierro y cobalto en la superficie del material y una estequiometría Fe-S de 1.8. Por otro lado, se obtuvieron valores de  $E_g$  directa prohibida de 0.96 y 1.01 eV para las muestras depositadas a 90 y 95 °C con tratamiento térmico. Asimismo, la conductividad obtenida de las muestras fue tipo p, con valores desde 4.44 a 4.78 ( $\Omega\text{-cm}$ )<sup>-1</sup>. Por último, se midieron las propiedades magnéticas de las películas y mediante un gráfico de histéresis se determinó que el material es magnéticamente blando y posee la propiedad del ferromagnetismo. De lo anterior, se concluye que el material pirita posee propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas muy favorables que pueden permitir su aplicación en dispositivos fotovoltaico.

**CAPITULO 6. BIBLIOGRAFÍA**

- [1] Ciriminna R., Meneguzzo, F., Pecoraino, M., & Pagliaro, M. (2016). Rethinking solar energy education on the dawn of the solar economy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 63, 13-18.
- [2] Matustík, J., & Kocí, V. (2019). Environmental impact of personal consumption from life cycle perspective- A Czech Republic case study . *Science of the Total Environment*, 646, 177-186.
- [3] Muhumuza, R., Zacharopoulos, A., Mondol, J., Smyth, M., & Pugsley, A. (2018). Energy consumption levels and technical approaches for supporting development of alternative energy technologies for rural sectors of developing countries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 97, 90-102.
- [4] Liu, W., Liu, Y., & Lin, B. (2018). Empirical analysis on energy rebound effect from the perspective of technological progress—a case study of China’s transport sector. *Journal of Cleaner Production*, 205, 1082-1093.
- [5] Witajewski-Baltvilks, J., Verdolini, E., & Tavoni, M. (2017). Induced technological change and energy efficiency improvements. *Energy Economics*, 68, 17-32.
- [6] Chidanand, F., Singh, G., & Gopalan, S. (2018). A critical review on the utilization of storage and demand response for the implementation of renewable energy microgrids. *Sustainable Cities and Society*, 2018, 735-745.
- [7] Gonçalves, P. & Orestes, M. (2017). Photovoltaic solar energy: Conceptual framework. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 74, 590-601.
- [8] Pérez, E., Fernández, F., Vilariño, D., Montaña, L., & Maldonado, L. (2017). Renewable energy sources for electricity generation in Mexico: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 78, 597-613.
- [9] Timilsina, G, Kurdgelashvili, L, & Narbel, P (2012). Solar energy: markets economics and policies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 449–465.

- [10] Seshan, K. (2002). Deposition technologies and applications: introduction and overview. *Handbook of thin film deposition / processes and technologies*. USA: Noyes Publications / William Andrew Publishing, 14-15.
- [11] Ringbom, A. (1963). *Chemical analysis: a series of monographs on analytical chemistry and its applications*. USA: John Wiley & Sons, 3-54.
- [12] Hodes, G. (2002). *Chemical solution deposition of semiconductor films*. USA: Marcel Dekker, Inc, 10-40.
- [13] Kassim, A., Wee, T., Kuang, D., Mohd, A., Soon, H., Siew, G., & Nagalingam, S. (2009). Preparation and characterization of iron sulphide thin films by chemical bath deposition method. *Indonesian Journal of Chemistry*, 10, 8-11.
- [14] Prabukanthan, P., Soukup, R.J., Ianno, N.J., Sarkar, A., Kment, S., Kmentova, H., Kmler, C.A., Exstrom, C.L., Olejnicek, J., & Darveau, S.A. (2010). Chemical bath deposition (CBD) of Iron Sulfide thin films for photovoltaic applications, crystallographic and optical properties. *Institute of Electrical and Electronics Engineers*, 978, 2965-2969.
- [15] Munikrishna, Y., & Vedavathi, A. (2012). Structural and optical characterization of chemical bath deposited FeS<sub>2</sub> thin films at different temperatures. *Journal of Applied Sciences*, 12, 1772-1774.
- [16] Vedavathi, A., Munikrishna, Y., & Ramakrishna, K. (2015). Role of ammonia on structural, electrical, FTIR and optical studies of FeS<sub>2</sub> films formed by CBD. *Journal of Engineering*, 05, 65-70.
- [17] Vedavathi, A., Munikrishna, Y., & Ramakrishna, K. (2015). Effect of precursor concentration on structural and morphological properties of iron pyrite thin films. *Procedia Materials Science*, 10, 279-284.
- [18] Anuar, K., Tan, W., Jelas, M., Ho, S. & Gwee, S. (2010). Effects of deposition period on the properties of FeS<sub>2</sub> thin films by chemical bath deposition method. *Thammasat International Journal of Science and Technology*, 15, 62-69.

- [19] Ennaoui, A., Fiechter, S., Pettenkofer, Ch., Alonso-Vante, N., Büker, K., Bronold, M., Höpner, Ch., & Tributsch, H. (1993). Iron disulfide for solar energy conversion. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 29, 289-370.
- [20] Villars, P. (2016). Pyrite (FeS<sub>2</sub>). Crystal Structure. 2018, de Springer Materials Sitio web: [https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd\\_2040829](https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_2040829)
- [21] LaForge, J., Gyenes, B., Xu, S., Haynes, L., Titova, L., Hegmann, F., & Brett, M. (2013). Tuning iron pyrite thin film microstructure by sulfurization of columnar iron precursors. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 117, 306-314.
- [22] Kment, S., Kmentova, H., Sarkar, A., Soukup, R., Ianno, N., Sekora, D., Olejnicek, J., Ksirova, P., Krysa, J., Remes, Z., & Hubicka, Z. (2014). Epoxy catalyzed sol-gel method for pinhole-free pyrite FeS<sub>2</sub> thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 607, 169-176.
- [23] Luo, L., Luan, W., Yuan, B., Zhang, Ch. & Jin, L. (2015). High efficient and stable solid solar cell: based on FeS<sub>2</sub> nanocrystals and P3HT: PCBM. *Energy Procedia*, 75, 2181-2186.
- [24] Kilic, B., Turkdogan, S., Can, O., Asgin, M., Bayrakli, O., Surucu, G., Astam, A., & Ekinci, D. (2016). Produce of graphene/iron pyrite (FeS<sub>2</sub>) thin films counter electrode for dye-sensitized solar cell. *Materials Letters*, 185, 584-587.
- [25] Ouertani, B., Ezzaouia, H., & Theys, B. (2017). Effect of ruthenium alloy on the band gap value of FeS<sub>2</sub>-pyrite. *Colloids and Surfaces A*, 525, 13-19.
- [26] Prabukanthan, P., Thamaraiselvi, S., & Harichandran, G. (2017). Single step electrochemical deposition of p-Type undoped and Co<sup>+2</sup> doped FeS<sub>2</sub> thin films and performance in heterojunction solid solar cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 164, D581-D589.
- [27] Prabukanthan, P., Thamaraiselvi, S., & Harichandran, G. (2018). Structural, morphological, electrocatalytic activity and photocurrent properties of electrochemically deposited FeS<sub>2</sub> thin films. *Journal of Materials Science*, 29, 11951-11963.

- [28] Cheng, B., Shi, J., Wu, C., Chen, K., Wu, P., Lee, H., Lin, H., & Cheng, F. (2018). Effect of S: Fe molar ratios on the direct formation of nanocrystalline pyrite FeS<sub>2</sub> thin films by chemical spray pyrolysis under a low substrate temperature (<300°C) for biosensor. *Materials Science Forum*, 917, 69-73.
- [29] Flores, E., Yoda, S., Morales, C., Caballero, O., Diaz, P., González, M., Ares, J., Ferrer, I., & Sanchez, C. (2019). Pyrite thin films on amorphous substrates: Interactions with the substrate and doping effects. *Thin Solid films*, 672, 138-145.
- [30] Khalid, S., Ahmed, E., Khan, Y., Nadeem, K., & Azad, M. (2020). Nanocrystalline Pyrite for Photovoltaic Applications. *Chemistry Select Review*, 5, 6488-6524.
- [31] Department of materials science and engineering. (2018). The X-ray diffraction small research facility: What is XRD? 2018, The University of Sheffield Sitio web: <https://www.sheffield.ac.uk/materials/centresandfacilities/x-ray-diffraction/whatxrd>
- [32] Mazón, D. (2015). Películas delgadas de disulfuro de hierro y óxidos de hierro por depósito químico y tratamiento térmico. UNAM.IER
- [33] Wormald, J. (1979). Métodos de difracción. Barcelona, España: Editorial Reverté, 9-61
- [34] Kobelsen, B., McCaughan, D. & Vandervost, W. (1990). Analytical techniques for semiconductor materials and process characterization. USA: The Electrochemical Society, 238-260
- [35] Nanakoudis, A. (2018). What is SEM? Scanning electron microscope technology explained. Thermo Fisher Scientific Sitio web: <https://blog.phenom-world.com/what-is-sem>
- [36] Oxford instruments. (2018). Silicon drift detectors explained. 2018, Oxford instruments nanoanalysis Sitio web: <https://nano.oxinst.com/products/eds/>
- [37] Greenwood, H. (2018). How does the AFM work? Department of Physics, University of California at Santa Barbara Sitio web: <http://web.physics.ucsb.edu/~hhansma/biomolecules.htm>

- [38] Anderson, H. (2018). The atomic force microscope (AFM) What are its uses in microscopy today? Advantages and disadvantages. Microscope master Sitio web: <https://www.microscopemaster.com/atomic-force-microscope.html>
- [39] Honsberg, C., & Bowden, S. (2018). Absorption coefficient. 2018, PVEDUCATION.ORG Sitio web: <https://www.pveducation.org/pvcdrom/absorption-coefficient>.
- [40] Tams, C. & Enjalbert, N. (2009). The Use of UV/Vis/NIR Spectroscopy in the Development of Photovoltaic Cells. *Application note UV/Vis/NIR Spectroscopy PerkinElmer*, 1, 1-6.
- [41] Hassanien, A., & Akl, A. (2016). Effect of Se addition on optical and electrical properties of chalcogenide CdSSe thin films. *Superlattices and Microstructures*, 89, 153-169.
- [42] Callister, W. (2001). *Fundamentals of Materials Science and Engineering*. USA: John Wiley & Sons, Inc.
- [43] Reynolds, S., Brinza, M., Benkhedir, & Adriaenssens, G. (2017). *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. USA: Springer US.
- [44] WEISTRON CO., LTD. (2014). Theory of operation for VSM. Sitio web: <http://www.weistron.com/tech-abc/vsm-theory/>
- [45] B. D. Cullity and C.D. Graham. (2009). *Introduction to magnetic materials*. New Jersey: John Wiley & Sons.
- [46] N. Spaldin. (2006). *Magnetic materials, fundamentals and device applications*. UK: Cambridge university press.