



Una publicación de la  
Universidad Autónoma de Nuevo León

Dr. Jesús Ancer Rodríguez  
Rector

Ing. Rogelio G. Garza Rivera  
Secretario General

Dr. Ubaldo Ortiz Méndez  
Secretario Académico

Lic. Rogelio Villarreal Elizondo  
Secretario de Extensión y Cultura

Dr. Celso José Garza Acuña  
Director de Publicaciones

Dr. Sergio Salvador Fernández Delgadillo  
Director de la Facultad de Ciencias Químicas

Dra. Idalia Gómez de la Fuente  
Editor Responsable

CONSEJO EDITORIAL  
Dr. Teófilo Rojo Aparicio  
Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco

Dr. Aarón Sánchez Juárez  
Centro de Investigación en Energía, UNAM

Dr. Miguel José Yacamán  
University of Texas at San Antonio

COMITÉ EDITORIAL  
Dr. Tomás C. Hernández García  
Dra. Yolanda Peña Méndez  
Dra. Perla Elizondo Martínez  
Dra. María Teresa Garza González

REDACCIÓN  
M.C. María de Jesús de la Garza Galván

DISEÑO  
Lic. Cuauhtémoc Jesús Cruz Núñez

Química Hoy Chemistry Sciences, Volumen 3, Nº 3, Julio - Septiembre de 2013. Fecha de publicación: 12 de Septiembre de 2013. Revista trimestral, editada y publicada por la Universidad Autónoma de Nuevo León, a través de la Facultad de Ciencias Químicas. Domicilio de la publicación: Edificio CELAES, FCQ-UANL, Av. Pedro de Alba S/N Cd. Universitaria, C.P. 66400, San Nicolás de los Garza, N. L. Tel. +52 81 83294000 Ext. 6363. Fax +52 81 83765375. Editor Responsable: María Idalia del Consuelo Gómez de la Fuente. Impresión por: Servicios Gráficos de la FCQ, Av. Pedro de Alba S/N Cd. Universitaria, C.P. 66400, San Nicolás de los Garza, N. L. Fecha de terminación de impresión: 30/09/2013. Tiraje: 500 ejemplares. Distribuido por: Universidad Autónoma de Nuevo León, a través de la Facultad de Ciencias Químicas, Alfonso Reyes 4000 norte 5° piso, San Nicolás de los Garza, N.L., México, C.P. 64440.

Número de reserva de derechos al uso exclusivo del título Química Hoy Chemistry Sciences otorgada por el Instituto Nacional del Derecho de Autor: 04-2009-111812460500-102, de fecha 18 de noviembre de 2009. Número de certificado de licitud de título y contenido 14,920 de fecha 23 de Agosto de 2010, concedido ante la Comisión Calificadora de Publicaciones y Revistas Ilustradas de la Secretaría de Gobernación. ISSN 2007-1183. Registro de marca ante el Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial No. 1,182,083.

Las opiniones y contenidos expresados en los artículos son responsabilidad exclusiva de los autores.

Prohibida su reproducción total o parcial, en cualquier forma o medio, del contenido editorial de este número.

Impreso en México  
Todos los derechos reservados  
©Copyright 2013

revistachemistrysciences@gmail.com

## Contenido

Julio - Septiembre de 2013, Vol. 3, No. 3

### 1 Efecto de la fertilización química nitrogenada y la salinidad sobre dos variedades de melón (*cucumis melo* L.)

Abelardo Núñez Barrios, Rosa Luz Gómez Peraza, Jaime Martínez Téllez y Damaris Ojeda Barrios

### 8 Nanopartículas de plata: Aplicaciones biomédicas

Teresa Gómez-Quintero, Miguel A. Arroyo-Ornelas, Genoveva Hernández-Padrón, y Laura S. Acosta-Torres

### 16 Production of biodiesel and catalysts for transesterification: A review

Sara P. Cuellar-Bermudez, César Torres, Diana L. Cárdenas-Chávez, Fernando Toscano-Villicaña, Miguel A. Romero-Owaga, Roberto Parra-Saldívar

### 22 Validación de un modelo CFD frío para el flujo gas-sólidos en un riser del Proceso de Desintegración Catalítica, (FCC).

Ignacio Paz-Paredes, Juan G. Barbosa-Saldaña, Claudia C. Gutiérrez-Torres, José A. Jiménez-Bernal, y Alejandro Alonzo-García

### 28 Respuesta foto-luminiscente DEL $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ , SINTETIZADO mediante irradiación de microondas

Laura Nadxieli Palacios-Grijalva, Anatolio Martínez Jiménez, Alfredo Garrido-Torta, Verónica Estrella Suárez.

### 31 Efecto del método de síntesis en la morfología del $\text{TiO}_2$ /Grafeno

Laura Nadxieli Palacios - Grijalva, Anatolio Martínez - Jiménez, Verónica Bautista-Arce, Armando Ruíz-Calderón.

### 36 Materiales compuestos poliméricos reforzados con queratina de ave; estudio de sus propiedades eléctricas

Belinda Murillo Segovia, Domingo Rangel Miranda, Ana Laura Martínez Hernández, Carlos Velasco Santos

### 41 Películas delgadas semiconductoras $\text{Sb}_2\text{S}_3$ aplicadas en celdas solares

Verónica Estrella, Arturo González, Laura Nadxieli Palacios y Armado de Jesús Ruiz.





Vol. 3, No. 3

QUÍMICA HOY CHEMISTRY SCIENCES

Julio - Septiembre 2013

QUÍMICA HOY  
CHEMISTRY SCIENCES

3



## Películas delgadas semiconductoras $\text{Sb}_2\text{S}_3$ aplicadas en celdas solares

Verónica Estrella<sup>a\*</sup>, Arturo González<sup>a</sup>, Laura Nadxieli Palacios<sup>a</sup> y Armado de Jesús Ruiz<sup>a</sup>.

<sup>a\*</sup> Departamento de Eléctrica Electrónica, Instituto Tecnológico de Tlalnepantla, , Av. Instituto Tecnológico s/n, Tlalnepantla, Estado de México, 54060 MEXICO.

\*vestrella001@yahoo.com.mx y www.ittla.edu.mx

Recibido 30 Agosto 2013, Aceptado 12 Septiembre 2013

### Resumen

Las películas delgadas del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , han tenido una destacada participación en el desarrollo de películas delgadas semiconductoras de compuestos ternarios que reúnen características ópticas y eléctricas de un material absorbedor para aplicaciones fotovoltaicas, mediante el horneado de las capas de  $\text{CuS-Sb}$ . Esto último, ha sido la meta del presente trabajo. Se propuso que los átomos de metal de una capa evaporada están sujetos a una difusión rápida en la película delgada de  $\text{CuS}$  debido al tamaño de grano  $< 5$  nm, común en las películas obtenidas por depósito químico. Los resultados presentados en este trabajo confirman que se forma el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  a temperaturas de  $250 - 300^\circ\text{C}$  que benefician la difusión rápida e incluyen  $\text{Sb}$  evaporado en la capa de  $\text{CuS}$ , presentando características ópticas y eléctricas adecuadas para presentarse como materiales absorbedores en las celdas solares.

**Palabras Clave:** semiconductor, película delgada evaporada,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , material fotovoltaico

### Abstract

$\text{Sb}_2\text{S}_3$  thin films have had a prominent rol in the development of semiconductor thin films of ternary compounds that meet optical and electrical characteristics of absorber material for photovoltaic applications, by heating of the layers  $\text{CuS-Sb}$ , has been the goal of this paper. It was proposed that the metal atoms evaporated layer are subject to rapid diffusion in the thin film due to  $\text{CuS}$  grain size  $< 5$  nm, common in the films obtained by chemical deposition. The results presented here confirm that  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  is formed at temperatures of  $250 - 300^\circ\text{C}$ , benefiting rapid diffusion and include evaporated  $\text{Sb}$  on  $\text{CuS}$  layer, presenting optical and electrical characteristics presented as suitable for absorbing materials in solar cells.

**Keywords:** semiconductor, thin film evaporated  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , photovoltaic material

### 1. Introducción

Con base a las características semiconductoras que presenta el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , ha sido propuesto en arreglos con celdas fotovoltaicas, fotoelectroquímicas y también ahora, se tiene gran interés para enfocarlo en la aplicación de la nanociencia y nanotecnología. Savadogo *et. al.* (1994) reporta al  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , con la presencia de  $\text{WO}_3$  preparadas por depósito químico, como un semiconductor tipo n, acoplado con p-Ge, para tener una celda con eficiencia del 7.2% [1]. Este grupo también reporta una celda de barrera Schottky ( $\text{Pt/n-Sb}_2\text{S}_3$ ), con una eficiencia de 5.5% [2]. Deshmukh *et. al.* (1994) publica los resultados de la celda fotoelectroquímica n- $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /ferroceno-DMSO/C, que presenta un voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) = 0.155 V y una densidad de corriente a corto circuito ( $J_{cc}$ ) = 0.14  $\text{mA/cm}^2$  [3]. Grozdanov (1998) mostró que en el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  elaborado por *electroless*, el cambio de brecha de energía es de 2.48 eV en su forma amorfa y disminuye a 1.70 eV al hornear la película a  $200^\circ\text{C}$  [4]. Mane *et. al.* prepararon al  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  por medios no acuosos, y reportan una brecha de energía directa de 1.75 eV en forma amorfa y de 1.57 eV al hornear a  $200^\circ\text{C}$ . Al hornear esta película presenta una conductividad tipo n y una resistividad del orden de

$10^7$  cm [5]. Rodríguez-Lazcano *et. al.* prepararon al  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  por depósito químico y reportan que tiene una  $E_{gdir} = 2.2$  eV sin hornear y  $E_{gdir} = 1.78$  eV al hornear a  $350^\circ\text{C}$  en una atmósfera de nitrógeno [6]. Salem *et. al.* [7] y Mane *et. al.* [8-10] analizaron el control del tamaño de grano de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  para modificar sus propiedades ópticas y eléctricas en el área de la nanociencia y nanotecnología. Ellos reportaron que pueden variar la brecha óptica de energía del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  al variar el tamaño de grano cristalino de 4 a 100 nm.

### 2. Parte experimental

Los sustratos de vidrio fueron colocados en una distancia vertical de 12 cm sobre el crisol de molibdeno en una cámara de evaporación térmica. Dependiendo del caso específico se evaporaron 15, 30 o 40 mg de antimonio (99.999 % de pureza de la marca "Aldrich"). El metal de antimonio para la evaporación, fue cortado de perdigones y sometido a un vacío de  $10^{-6}$  Torr previamente establecido en la cámara de evaporación antes de que la temperatura del crisol fuera aumentada a  $700-800^\circ\text{C}$  y mantenida 60-120 s para evaporar lentamente la cantidad de antimonio. Para establecer los mecanismos de reacción entre el  $\text{CuS-Sb}_2\text{S}_3$  para la formación de los compuestos se

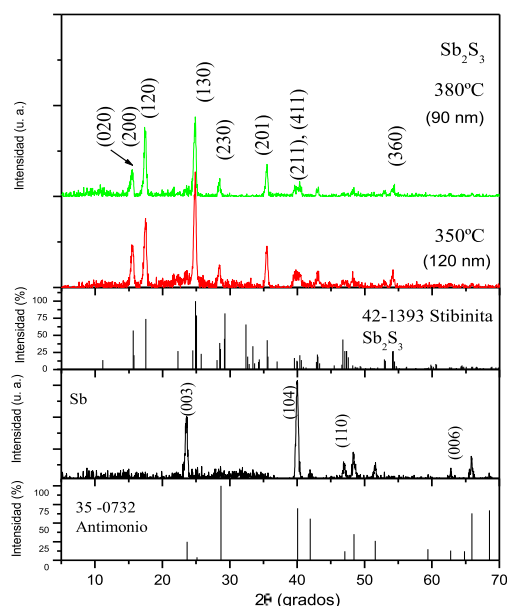




propone se horneó la capa de CuS (100 nm) -Sb (75 nm) a 300°C.

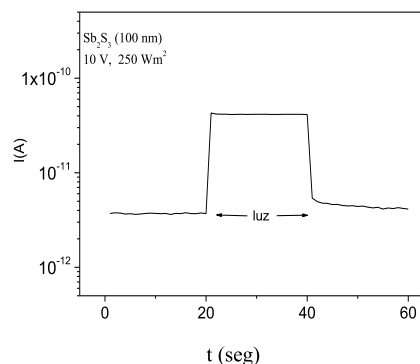
### 3. Resultados y discusión

En la Fig.1 se muestran los patrones de XRD de la película delgada del Sb evaporada sobre sustratos de vidrio. Esta película es cristalina con picos correspondientes de XRD en posiciones de acuerdo al estándar de antimonio (PDF 35-0732) con estructura romboedral y constantes de red:  $a = b = 0.43$  nm y  $c = 1.12$  nm [11]. Al reaccionar la película delgada de Sb con el vapor de S en el horneado a 350°C, se convierte a  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  de acuerdo a la reacción propuesta. El espesor de las películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  formada a 350°C es  $\approx 120$  nm (medido por Alfa-Step). En el horneado a 380°C, se observa el cambio de espesor a  $\approx 90$  nm, indicando una pérdida de material acompañado de la disminución de las intensidades de todos los picos. La comparación de los patrones observados para las películas horneadas a 350°C tomando como referencia el patrón estándar  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (estibinita, PDF 42-1393,  $a = 1.123$ ,  $b = 1.13$  y  $c = 0.38$  nm) [12], sugiere la conversión de Sb a  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  en una atmósfera de S. Esta formación de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ -cristalino está de acuerdo con los resultados publicados de la preparación del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  por depósito químico, en donde se menciona que las películas deben ser horneadas a temperaturas de  $\approx 300^\circ\text{C}$  en nitrógeno para obtener una fase cristalina [13]. El tamaño de grano cristalino estimado usando la fórmula de Scherrer para el pico (120) a  $2\theta = 17.450^\circ$  es de  $\approx 30$  nm para ambas películas horneadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .



**Figura 1.** Patrones de XRD de las películas delgadas de Sb y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  formadas a 350 y 380°C en una atmósfera de S-nitrógeno a 300 mTorr.

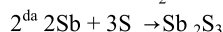
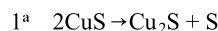
En su fase cristalina las películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  han sido reportadas como fotoconductoras [13]. En la Fig.2 se muestra la respuesta de fotocorriente de la película delgada  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  formada a 350°C. La conductividad en oscuridad de la película es  $10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  y la fotoconductividad es de un orden mayor; de  $\approx 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Para los datos de la Fig.2, la muestra fue mantenida en oscuridad por 24 h para estabilizarla antes de comenzar la medición. La intensidad de iluminación fue suministrada por una lámpara de tungsteno-halógeno de  $250 \text{ Wm}^{-2}$ .



**Figura 2.** Fotorrespuesta de la película delgada de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (100 nm) formada mediante una película delgada de Sb a 350°C, durante 1 h, bajo una atmósfera S-nitrógeno a 300 mTorr

### Formación de CuS-Sb

Para establecer los mecanismos de reacción entre el CuS- $\text{Sb}_2\text{S}_3$  para la formación de los compuestos a partir de la capa de CuS (100 nm) -Sb (75 nm) a 300°C. En la Fig.3 se observa que la formación de los compuestos ternarios se inicia a través de la formación de los siguientes compuestos:



De acuerdo a la primera reacción, se observa en la Fig.3 ( $\theta = 1.5^\circ$ ) que la película delgada de CuS horneada a 300°C se transforma a  $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ , y de acuerdo a la segunda reacción se forma el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ -estibinita. Se puede establecer por XRD realizados a  $\theta = 0.2^\circ$  y  $1.5^\circ$  que la formación de  $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$  y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  es homogénea a través del espesor de la capa: están presentes los picos en el difractograma de XRD de ambos compuestos en la capa superior, que participan en el XRD a  $\theta = 0.2^\circ$ .

Así, se puede establecer que durante 2 h de horneado a 300°C ocurre la difusión de Sb a través de todo el espesor de la película de CuS. El orden de magnitud de la constante de difusión involucrada se puede estimar como:

$$100 \text{ nm} \approx (D \times 7200 \text{ s})^{1/2}$$

$$D = 10^{-14} \text{ m}^2 / 7.2 \times 10^3 \text{ s} \approx 1.5 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ ó } 1.5 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Este valor de coeficiente de difusión atómica a  $300^\circ\text{C}$  ( $573\text{ K}$ ). Se debe reconocer aquí que el proceso de difusión  $\text{CuS-Sb}$  también involucra la difusión del  $\text{Cu}$  hacia  $\text{Sb/Sb}_2\text{S}_3$ , agilizado por un alto coeficiente de difusión del  $\text{Cu}$  en un sólido con  $D \approx 10^{-10} - 10^{-6}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$ . En la Fig. 4 se muestra el esquema de la formación de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  a través de la reacción de la película delgada de  $\text{Sb}$  sobre  $\text{CuS}$  que ocurre a la temperatura de  $300^\circ\text{C}$ , que es menor que la temperatura requerida ( $350^\circ\text{C}$ ) en caso del  $\text{Sb}$  depositado directamente sobre sustratos de vidrio. En el presente caso la fuente de vapor-S del polvo elemental de azufre está complementada por el azufre generado por la descomposición de la película delgada de  $\text{CuS}$  a  $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$  a  $300^\circ\text{C}$ . Por otra parte la descomposición de  $\text{CuS}$  a  $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$  es agilizada por la presencia de  $\text{Sb}$  y su conversión a  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , dado que una película delgada de  $\text{CuS}$  se debe hornear a  $400^\circ\text{C}$  para

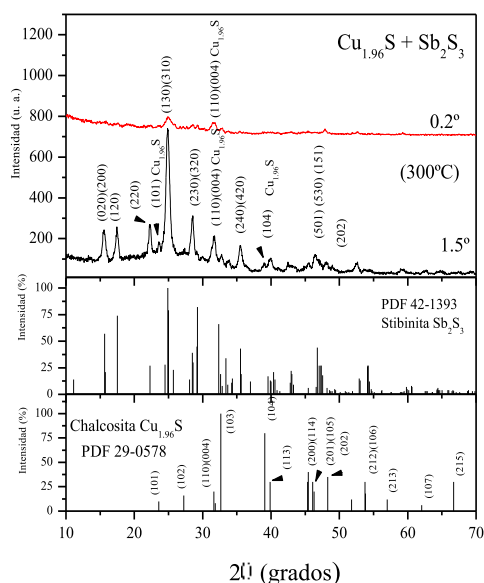
convertirla a  $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$  [1]. Con base en este criterio se propone el esquema de la Fig.4 donde se muestra la reacción de acuerdo a lo observado en el patrón de XRD que se muestra en la Fig.3

#### 4. Conclusiones

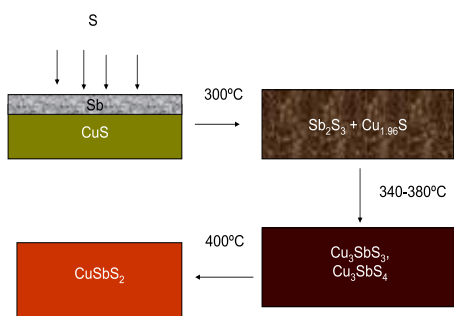
De los resultados obtenidos en la presente investigación, se pueden establecer que se encontraron las condiciones para obtener una película delgada de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , mediante el horneado bajo una atmósfera de  $\text{S-nitrógeno}$  a  $350^\circ\text{C}$  por 2 h a una presión de 300 mTorr, de una película delgada de  $\text{Sb}$  evaporada. Los patrones de XRD muestran la formación de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  con un tamaño de grano cristalino de  $\approx 30\text{ nm}$ . La película delgada presento una conductividad eléctrica de  $10^{-7}\Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$ , común en esta película.

#### 5. Referencias

1. Savadogo, O.; Mandal K. C., J. Electrochem. Soc. **1994**, 14, 2871-2880.
2. Savadogo O.; Mandal, K. C.; J. Phys. D. Appl. Phys. **1994**, 27, 1070-1077.
3. Deshmukh, L. P.; Holikatti, S. G.; Rane, B. P.; More, B. M.; Hankare, P. P. J. Electrochem. Soc. **1994**, 7, 1779-1784.
4. Grozdanov I.; Semicond. Sci. Technol. **1994**, 9, 1234-240.
5. Mane, R. S.; Sankapal, B. R.; Lokhande, C. D. Thin Solid Films, **1999**, 353, 29-38.
6. Rodríguez-Lazcano, Y.; Guerrero, L.; Gomez Daza, O.; S. Nair, M. T.; Nair, P. K. Superficies y Vacío, **1999**, 9, 100-107.
7. Salem, A.; Soliman, M. M. J. Phys. D. Appl. Phys. **2001**, 34, 12-19.
8. Mane, R. S.; Lokhande, C. D. Mater. Chem. Phys. **2002**, 78, 385-393.
9. Mane, R. S.; Lokhande, C. D. Mater. Chem. Phys. **2003**, 82, 347-356.
10. Mane, R. S.; Lokhande, C. D. Surface and Coatings Technologies, **2003**, 172, 51-60.
11. Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, Card 35-0732
12. Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, Card 42-1393.
13. Nair, M. T. S.; Peña, Y. Campos, J.; García, V. M.; Nair, P. K. J. Electrochem. Soc., **1998**, 145 (6) 2113- 2119.



**Figura 3.** Formación de los compuestos de  $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$  y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  a  $300^\circ\text{C}$ .



**Figura 4** Esquema para la formación de compuestos  $\text{Cu-Sb}$  mediante el horneado de las capas de  $\text{CuS-Sb}$  en vapor de  $\text{S}$ .

