

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



TESIS

**DESARROLLO DE Cu_3SbSe_4 EN PELÍCULA DELGADA CON
POTENCIAL APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES.**

POR

PABLO FRANCISCO MARTÍNEZ ORTIZ

**Como requisito para obtener el grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS con Orientación en
Química de los Materiales**

Enero 2015

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABLAS	iii
RESUMEN	I
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Fuentes de Energía.....	2
1.2. Celdas Fotovoltaicas	3
1.2.1. Materiales Semiconductores.....	5
1.2.1.1. Energía de Banda Prohibida	7
1.2.1.2. Semiconductores Intrínsecos	9
1.2.1.3. Semiconductores Extrínsecos	10
1.2.2. Efecto Fotovoltaico	12
1.2.3. Componentes de una Celda Fotovoltaica	14
1.3. Películas Delgadas Semiconductoras	15
1.4. Depósito por Baño Químico (CBD).....	16
1.5. Calcogenuros Metálicos Ternarios	19
1.5.1. Tetraseleniuro de Cobre Antimonio (Cu_3SbSe_4)	19
2. ANTECEDENTES.....	21
2.1. Películas Delgadas de Semiconductores Binarios	22
2.1.1. Películas Delgadas de CuSe	22
2.1.2. Películas Delgadas de Sb_2Se_3	25
2.2. Películas Delgadas de Semiconductores Ternarios	26

2.2.1. Películas Delgadas de Cu_3SbSe_4	29
3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	31
3.1. Hipótesis.....	32
3.2. Objetivos	32
3.2.1. Objetivo General	32
3.2.2. Objetivos Específicos.....	32
4. MATERIALES DE PARTIDA, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	34
4.1. Materiales.....	35
4.1.1. Sustratos.....	35
4.1.2. Películas Delgadas de Sb_2Se_3	35
4.1.2.1. Reactivos.....	35
4.1.2.2. Preparación de Selenosulfato de Sodio (Na_2SeSO_3)	36
4.1.3. Películas Delgadas de CuSe	36
4.1.3.1. Reactivos.....	36
4.2. Métodos.....	37
4.2.1. Depósito por Baño Químico	37
4.2.1.1. Depósito de Películas de Seleniuro de Antimonio (Sb_2Se_3)	37
4.2.1.2. Depósito de Películas de Seleniuro de Cobre (CuSe).....	38
4.2.2. Tratamiento Térmico	39
4.3. Técnicas de Caracterización	39
4.3.1. Difracción de Rayos X (DRX).....	39
4.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido con Espectro de Energía Dispersiva (MEB-EDS)	44
4.3.3. Perfilometría de Superficie.....	47
4.3.4. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	48
4.3.5. Espectroscopía UV-Vis	50

4.3.5.1. Coeficiente de Absorción y Energía de Banda Prohibida	50
4.3.6. Conductividad	52
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	55
6. CONCLUSIONES	68
REFERENCIAS.....	70

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Comportamiento estimado de las energías renovables en la producción mundial de energía, fines de 2013	3
2. Sección de la tabla periódica. Los materiales semiconductores más comunes se muestran en azul	5
3. Estructura cristalina de un material semiconductor	6
4. Estructura de bandas en un material tipo semiconductor a temperaturas próximas al cero absoluto	7
5. Generación de huecos en una red cristalina, mediante el aporte de una determinada cantidad de energía (energía térmica, fotón, etc.)	8
6. Par electrón-hueco en un semiconductor intrínseco	10
7. Impureza aceptora en la red de un semiconductor intrínseco	11
8. Impureza donadora en la red de un semiconductor intrínseco	12
9. Efecto Fotovoltaico	13
10. Componentes básicos de una celda fotovoltaica	14
11. Estructura cristalina de Cu_3SbSe_4	20
12. Sistema Cu-Se. Propuesto por Heyding R. D. (1966)	23
13. Equipo de baño de recirculación	38
14. Horno de alto vacío	39
15. Difracción de rayos X por los planos de un cristal	42
16. Diagrama de difracción (Difractograma) de rayos X	43

17. (a) Difractómetro de rayos X y (b) goniómetro.....	44
18. Esquema de un microscopio electrónico de barrido con detector de energía dispersiva.....	45
19. Componentes básicos de un perfilómetro de superficie	48
20. Diseño característico de un microscopio de fuerza atómica	49
21. Esquema de la preparación de películas delgadas para la caracterización de fotorrespuesta.....	53
22. Difractograma de rayos X de las muestras a) A1 y b) A2 tratadas térmicamente a 350 y 400 °C, respectivamente; a una atmósfera de vacío a $\sim 6 \times 10^{-3}$ Torr por 1 h.....	57
23. Difractograma de rayos X de las muestras a) P1, b) P2 y c) P3 tratadas térmicamente a 350 °C por 1.5 h; a una atmósfera de vacío de $\sim 6 \times 10^{-3}$ Torr.....	59
24. Espectro de Transmitancia (%T) para las películas delgadas obtenidas en las muestras a) A1 y b) A2	60
25. Espectro de Reflectancia (%R) para las películas delgadas obtenidas en las muestras a) A1 y b) A2	60
26. Espectro de Transmitancia (%T) para las películas delgadas obtenidas en las muestras a) P1, b) P2 y c) P3.....	61
27. Espectro de Reflectancia (%R) para las películas delgadas obtenidas en las muestras a) P1, b) P2 y c) P3.....	62
28. Energía de banda prohibida (E_g) para las películas delgadas obtenidas en las muestras a) P1, b) P2 y c) P3.....	63
29. Imágenes de microscopía de fuerza atómica (AFM) en 2D y 3D para las películas de la muestra P1	65
30. Imágenes de microscopía de fuerza atómica (AFM) en 2D y 3D para las películas de la muestra P2.....	66

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
I. Ventajas y desventajas de la energía solar fotovoltaica	33
II. Condiciones experimentales para la obtención de Cu_3SbSe_4	56

RESUMEN

Pablo Francisco Martínez Ortiz

Fecha de Graduación: Diciembre 2014

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: Desarrollo de Cu_3SbSe_4 en película delgada con potencial aplicación en celdas solares

Número de páginas: 87

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Química de Materiales

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

Propósito y Método de Estudio: Debido al incremento de la contaminación ambiental y el agotamiento de combustibles fósiles, generados a partir de la producción de energía eléctrica, se han investigado fuentes de energía alterna, tal como la energía solar, que sean amigables con el medio ambiente y ofrezcan un enorme potencial para satisfacer las futuras demandas energéticas. Actualmente, existe una búsqueda constante de nuevos materiales semiconductores que puedan ser utilizados dentro de una celda solar, a partir de métodos prácticos y que no afecten al ambiente. Por lo tanto, en el presente trabajo se investigó el desarrollo de películas delgadas de Cu_3SbSe_4 por medio de la técnica de depósito por baño químico (CBD) para su potencial aplicación en celdas solares.

Contribuciones y Conclusiones: En este trabajo se obtuvieron películas delgadas conformadas por la fase ternaria Cu_3SbSe_4 y fases secundarias Cu_3SbS_4 y selenio elemental a partir de la técnica de depósito por baño químico. Se evaluaron las propiedades ópticas y eléctricas de las películas delgadas obtenidas, las cuales exhibieron valores de E_g de 1.63, 1.57, 1.62 eV y conductividades de 3.92, 7.20, 3.25 ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹, respectivamente. Además, se determinó su tipo de conductividad, el cual resultó en un semiconductor tipo p. Esto indicó que el material tiene perspectiva de aplicación en celdas solares.

CAPÍTULO 1
INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

1.1. Fuentes de Energía

La energía juega un papel importante en la vida del ser humano. El nivel de vida varía directamente con el incremento en el uso de la energía. La demanda energética en el mundo está aumentando a una velocidad alarmante debido al crecimiento industrial, al desarrollo y amplio uso de aparatos eléctricos [1].

En el escenario actual, los combustibles fósiles como el carbón, petróleo y gas, juegan un papel principal para satisfacer la demanda de energía. Sin embargo, la creciente contaminación del medio ambiente y el agotamiento de estos recursos no renovables, han llevado al mundo a pensar seriamente por otras fuentes de energías alternas. A fines del 2013, las energías renovables comprendieron un estimado del 26.4% de la capacidad de generación de energía del mundo (**Figura 1, pág. 3**). Esto fue suficiente para abastecer aproximadamente el 22.1% de la electricidad mundial [2].

Entre algunas fuentes de energía renovables se encuentran la eólica, la solar, mareomotriz, geotérmica, pequeñas centrales hidroeléctricas, entre otras. Sin embargo, es sabido que entre estas fuentes energéticas, la energía solar es la fuente de energía más prometedora para el futuro y confiable en la mayoría de los países, debido a que es una fuente de energía limpia, un

recurso renovable que es inagotable (el Sol) y se encuentra localmente disponible [3].

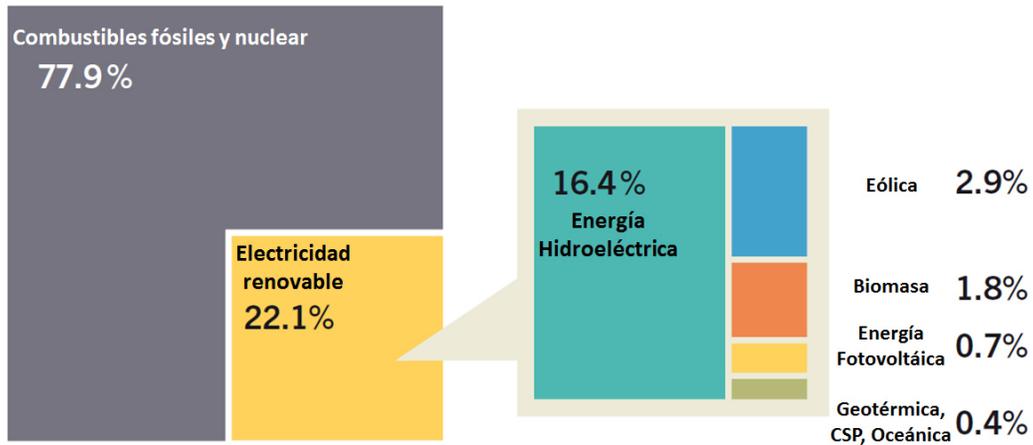


Figura 1. Comportamiento estimado de las energías renovables en la producción mundial de energía, fines de 2013 [2].

1.2. Celdas Fotovoltaicas

La energía eléctrica generada a partir de la energía solar, producida por dispositivos fotovoltaicos, es una de las opciones más prometedoras para proporcionar de forma sostenible las necesidades energéticas futuras del mundo. Este proceso, denominado *efecto fotovoltaico* (PV), implica la conversión directa de la luz solar en energía eléctrica por medio de *celdas fotovoltaicas*.

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

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

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

El efecto fotovoltaico involucra el uso de materiales semiconductores (**Figura 2**), tales como los del grupo IV de la tabla periódica, o combinaciones de los grupos III y V (llamados semiconductores III-V), o del grupo II y VI (llamados semiconductores II-VI).

							VIIIA 2 He 4.003
		IIIA 5 B 10.811	IVA 6 C 12.011	VA 7 N 14.007	VIA 8 O 15.999	VIIA 9 F 18.998	X 10 Ne 20.183
		13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.064	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
IB 29 Cu 63.54	IIB 30 Zn 65.37	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.909	36 Kr 83.80
47 Ag 107.870	48 Cd 112.40	49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.904	54 Xe 131.30
79 Au 196.967	80 Hg 200.59	81 Tl 204.37	82 Pb 207.19	83 Bi 208.980	84 Po (210)	85 At (210)	86 Rn (222)

Figura 2. Sección de la tabla periódica. Los materiales semiconductores más comunes se muestran en azul.

1.2.1. Materiales Semiconductores

Los materiales semiconductores comúnmente presentan enlaces covalentes, cada átomo aporta un número determinado de electrones para formar el enlace con los átomos vecinos (**Figura 3**). A temperaturas próximas a las del cero absoluto todos los electrones de valencia participan en el enlace de unos átomos con otros y la banda de valencia se encuentra completamente llena, es decir, sin estados vacantes, mientras que la banda de conducción está completamente vacía, por lo que en estas condiciones no puede haber conducción eléctrica. Sin embargo, la energía de enlace de los electrones es

relativamente pequeña, de forma que a temperaturas ordinarias (300 K) una fracción apreciable de electrones pueden romper el enlace y pasar a la banda de conducción donde existe un gran número de estados vacantes. Estas vacantes, junto con las generadas en la banda de valencia, hacen que los electrones puedan participar en los procesos de conducción cuando se aplica un campo eléctrico. No obstante, dentro de este proceso se requiere una energía que permita la liberación del electrón de la banda de valencia, normalmente conocida como *energía de banda prohibida*; la cual presenta valores desde 3 eV hasta 1 eV para la mayoría de los semiconductores [4].

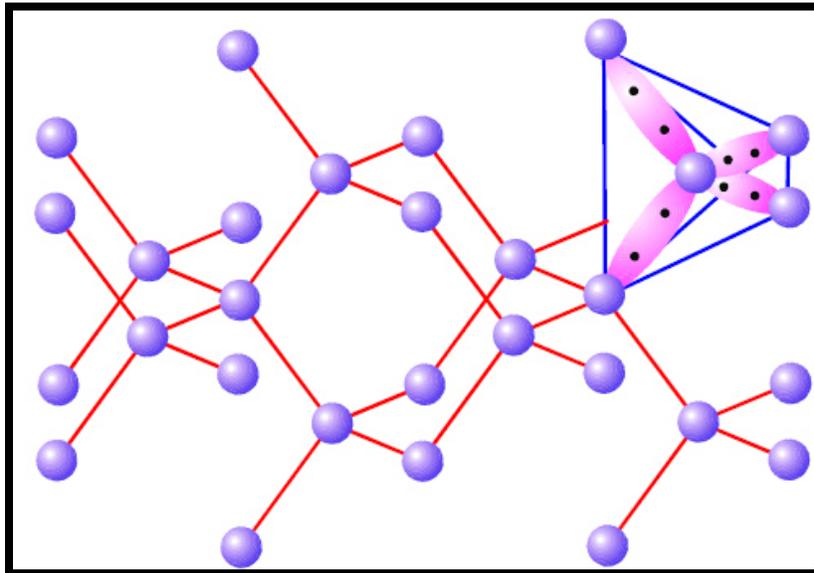


Figura 3. Estructura cristalina de un material semiconductor. (Ejemplo: estructura del Silicio)

1.2.1.1. Energía de Banda Prohibida

Cuando una energía excede un cierto umbral y se aplica a un electrón de la banda de valencia, los enlaces se rompen y el electrón pasa a banda de conducción. Este salto de energía, conocida como “energía de banda prohibida (E_g)”, es considerada como el valor mínimo de energía que se requiere para liberar el electrón de la banda de valencia y se transfiera a la banda de conducción (**Figura 4**), la cual puede ser suministrada por fotones, partículas de luz provenientes del Sol [5].

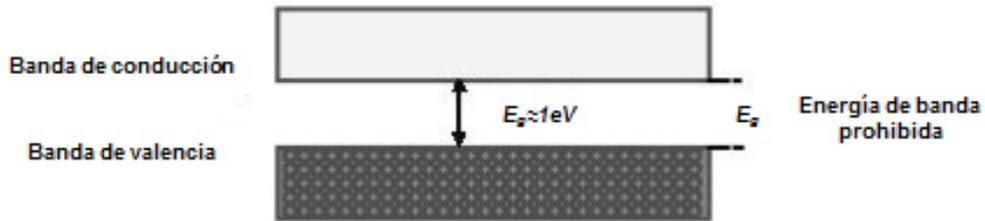


Figura 4. Estructura de bandas en un material semiconductor a temperaturas próximas al cero absoluto.

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

deficiencia de un enlace covalente (A) a otro (B) a lo largo de la estructura cristalina del material (**Figura 5**).

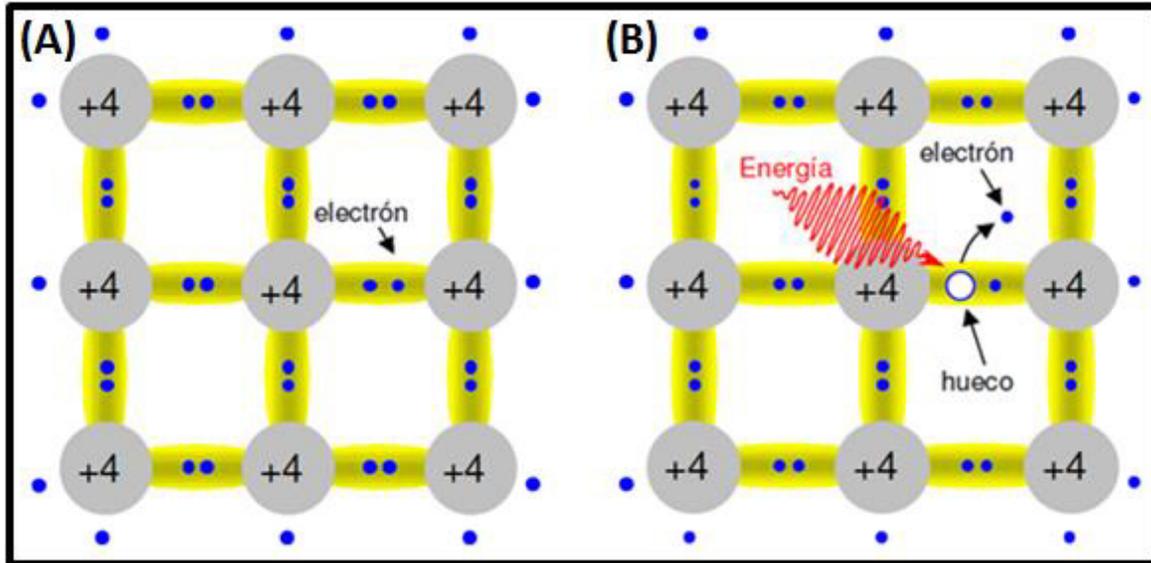


Figura 5. Generación de huecos en una red cristalina, mediante el aporte de una determinada cantidad de energía (energía térmica, fotón, etc.)

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

1.2.1.2. Semiconductores Intrínsecos

Los semiconductores intrínsecos son materiales altamente puros (comúnmente Silicio o Germanio) de modo que las impurezas no afecten apreciablemente su comportamiento eléctrico. En un semiconductor intrínseco, los electrones pueden ser excitados de la banda de valencia a la banda de conducción por medio de luz o de manera térmica, creando el mismo número de huecos en la banda de valencia. Este proceso es denominado proceso de generación de par electrón-hueco (**Figura 6**). En otras palabras,

$$n_0 = p_0 = n_i \quad (\text{Ec. 1})$$

donde:

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

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

n_i = concentración de portadores intrínsecos.

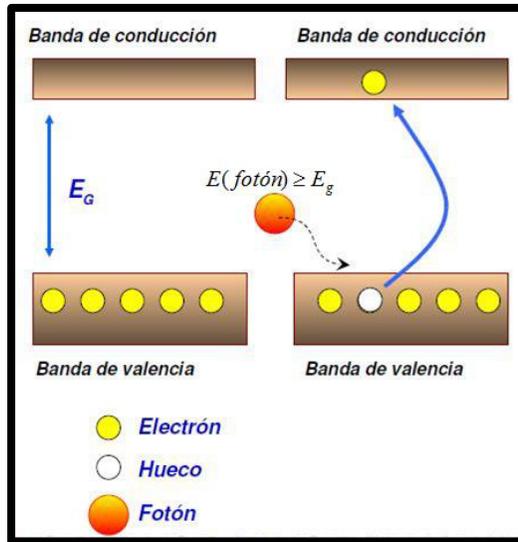


Figura 6. Par electrón-hueco en un semiconductor intrínseco.

Por lo tanto, a cualquier temperatura en el material semiconductor intrínseco, el número de electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia son iguales. Estos portadores se llaman concentración de portadores intrínsecos y está representado por n_i y dependen fuertemente de la temperatura [6].

1.2.1.3. Semiconductores Extrínsecos

Un semiconductor extrínseco es un semiconductor impuro formado a partir de un semiconductor intrínseco mediante la adición de una pequeña cantidad de impurezas también llamadas dopantes.

La adición de impurezas altera las propiedades eléctricas de los semiconductores y mejora su conductividad. La conductividad de un semiconductor extrínseco depende principalmente del número de átomos de dopante. El propósito del dopaje es producir una enorme cantidad de portadores de carga en los semiconductores.

Si el material dopante es del grupo III (B, Al, Ga, In), los átomos de dicho material completan solamente tres enlaces covalentes, quedando un enlace covalente incompleto, que puede ser completado por un electrón de un orbital vecino de un átomo del semiconductor intrínseco (por ejemplo, grupo IV) con una pequeña aportación de energía del entorno. Si esto sucede, se genera un hueco. La consecuencia de impurificar con este tipo de materiales, llamados *aceptores*, es la aparición de un hueco por cada átomo de impureza introducido en el cristal. El semiconductor tiene entonces un exceso de huecos, por lo tanto se le conoce como un semiconductor extrínseco tipo p (**Figura 7**).

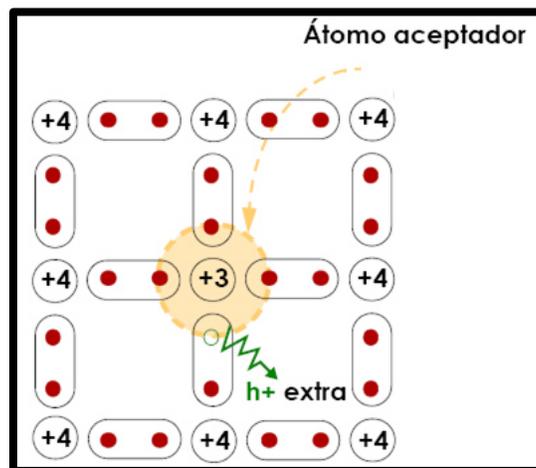


Figura 7. Impureza aceptora en la red de un semiconductor intrínseco.

Si la impureza es del grupo V (P, As, Sb) se completarían los cuatro enlaces covalentes con los cuatro átomos vecinos del semiconductor intrínseco (grupo IV), sobrando un electrón débilmente ligado, que podría pasar a la banda de conducción. Este tipo de material recibe el nombre de *donador* y al existir un exceso de electrones el semiconductor extrínseco es del tipo n (Figura 8) [7].

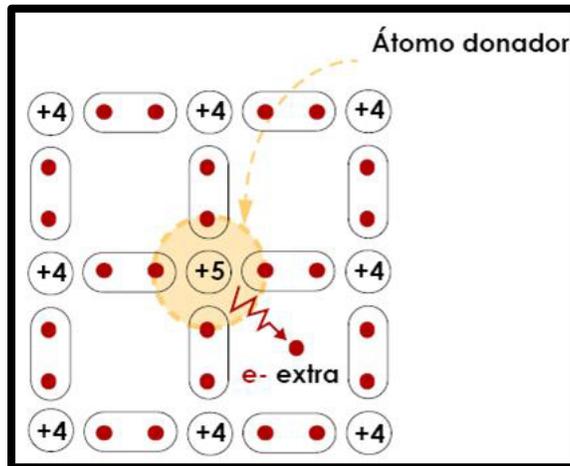


Figura 8. Impureza donadora en la red de un semiconductor intrínseco.

1.2.2. Efecto Fotovoltaico

Por consiguiente, al unir un semiconductor tipo n con un tipo p, se presenta el efecto fotovoltaico (Figura 9), es decir, habrá un flujo de huecos (falta de electrones) hacia el lado del semiconductor *n* y uno de electrones hacia el lado del semiconductor *p*. De este modo, cuando los fotones chocan sobre la superficie de una celda fotovoltaica pasan hacia la capa semiconductor tipo *n*,

generando la liberación de electrones y un exceso de estos en la misma capa. Los electrones liberados son atraídos hacia la capa semiconductor tipo p (con deficiencia de electrones), obteniendo una diferencia de potencial (voltaje) entre ambas capas semiconductoras, dando como resultado la producción de corriente eléctrica [8].

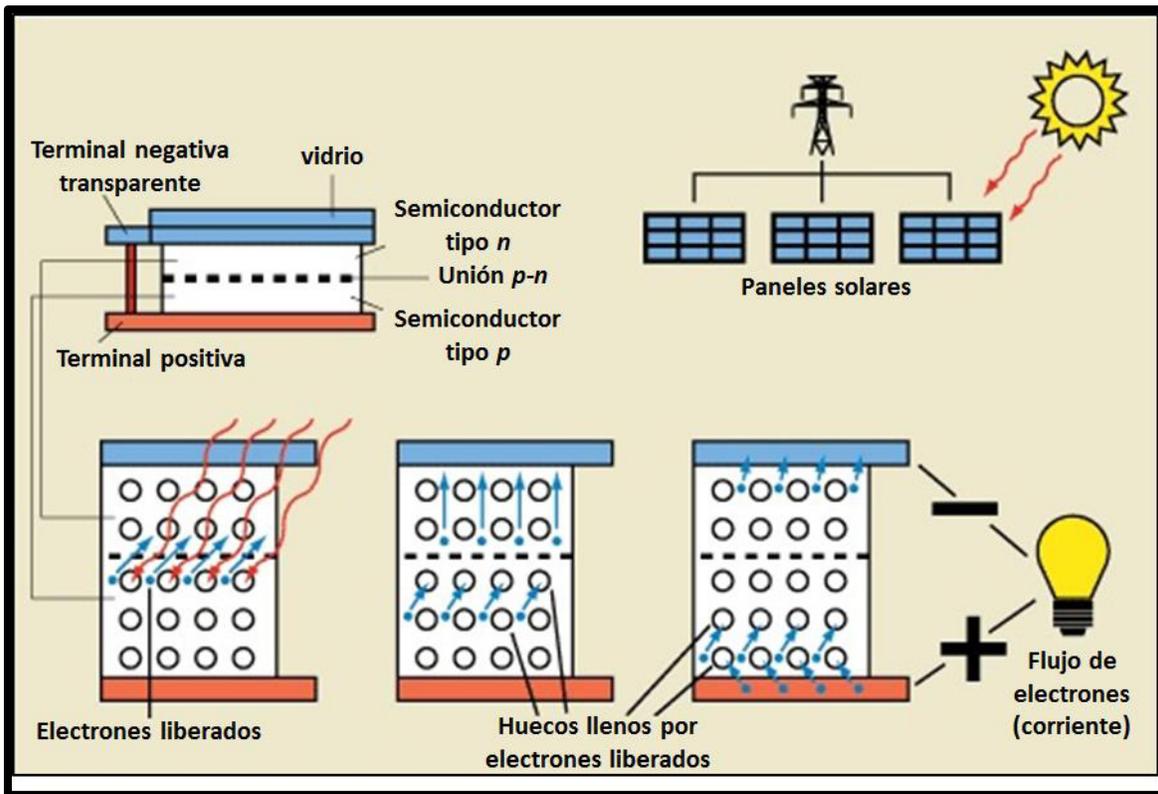


Figura 9. Efecto Fotovoltaico.

1.2.3. Componentes de una Celda Fotovoltaica

Una celda fotovoltaica se conforma principalmente de los siguientes componentes (**Figura 10**):

- *Placa de vidrio*, que permite ingresar la luz, pero protege a los semiconductores en la celda de los elementos.
- *Recubrimiento de semiconductores tipo n y tipo p*. El tipo *n* tiene una concentración de electrones mucho más alta que la del tipo *p*.
- *Capas que rodean al recubrimiento de los semiconductores*, que actúan como un conductor de electrones entre las dos capas de semiconductores.
- *Capa antirreflejo* entre la placa de vidrio y el semiconductor, para minimizar la pérdida de luz por reflejo.

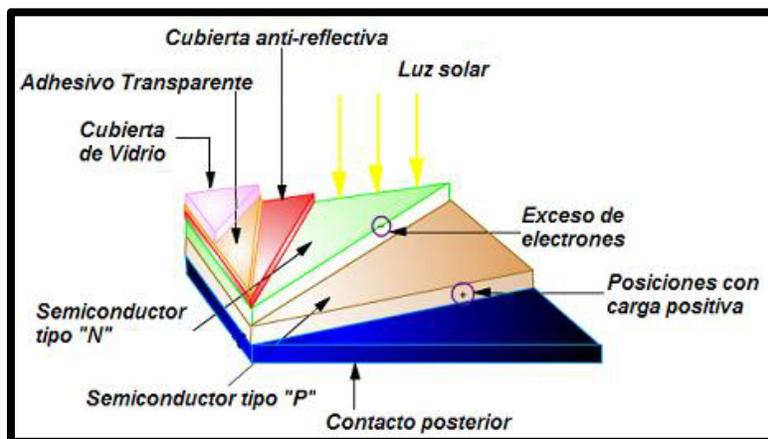


Figura 10. Componentes básicos de una celda fotovoltaica.

1.3. Películas Delgadas Semiconductoras

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

Chopra *et al.* [9], definen a una película delgada como un material creado *ab initio* por la nucleación aleatoria y procesos de crecimiento de especies atómicas / iónicas / moleculares individualmente condensadas / reaccionadas en un sustrato.

En comparación con las celdas solares a base de silicio cristalino, la tecnología de película delgada es menos costosa, ya que utiliza pocos materiales y menos procesos de fabricación. Dado que se usan menos materiales, las celdas solares que se hacen a partir de esta tecnología son muy delgadas, abarcando un rango de espesor que varía desde unos pocos nanómetros hasta decenas de micrómetros [10].

Por lo tanto, el depósito de materiales en forma de película delgada ha sido objeto de una intensa investigación en las últimas décadas debido a las aplicaciones en diversos campos, tales como recubrimientos antirreflectantes y filtros de luz, dispositivos de onda, componentes electrónicos, celdas solares, fotoconductores, sensores, entre otros [11].

1.4. Depósito por Baño Químico (CBD)

Existen diversas técnicas para el depósito de películas delgadas, tanto físicas como químicas. Entre ellas se encuentran la técnica de electrodeposición [12], *sputtering* [13], evaporación por haz de electrones [14], depósito químico en fase vapor (CVD) [15], *spin coating* [16], rocío pirolítico [17], depósito por baño químico (CBD) [18], entre otras. Las técnicas de depósito químico son procesos de bajo costo y las películas obtenidas presentan una calidad comparable con las obtenidas por las técnicas de depósito físico más sofisticados y costosos [11].

La técnica de depósito por baño químico (CBD) es un método que presenta como ventajas el uso de temperaturas de crecimiento mucho más bajas que las requeridas en otros métodos, tales como la evaporación al vacío o el CVD, no superando los 100 °C lo que evita oxidación y corrosión cuando se utilizan sustratos metálicos, la estequiometría del producto es alcanzada por el

producto de solubilidad, lo cual conduce a obtener películas homogéneas, el proceso es simple, reproducible a gran escala y de bajo costo.

En principio, el proceso utiliza una reacción química controlada por efecto de depósito por precipitación. Los sustratos se sumergen en una solución que contiene la fuente calcogenuro, el ion metálico, se agrega ácido o base (para modificar el pH de la solución) y un agente quelante. Este último se utiliza para controlar la especiación (especialmente el grado de hidrólisis) del ion metálico. La tasa de depósito puede ser controlada mediante el ajuste de la temperatura del baño, el pH, la velocidad de agitación y la relativa concentración de los reactivos dentro de la solución (fuente calcogenuro, agente quelante y/o iones metálicos). El depósito de la película se produce de la solución, el producto de solubilidad del compuesto en cuestión mantiene la estequiometría del material depositado. En general, los factores físico-químicos de control para el éxito del CBD son la sobresaturación de la solución y la cinética del proceso de crecimiento, este último especialmente en relación con la actividad catalítica de la superficie de la deposición. Por lo general, el equilibrio es establecido dentro de las soluciones agitadas (la mayoría de los iones metálicos son lábiles) y por lo tanto, los modelos termodinámicos son útiles en la evaluación de las etapas iniciales de depósito de tales baños químicamente reactivos.

Por otro lado, la técnica de CBD puede utilizarse para depositar cualquier compuesto que cumpla cuatro requisitos básicos:

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

Por supuesto, hay otros factores específicos que deben tenerse en cuenta, en particular si el compuesto forma una película adherente sobre el sustrato o no. Sin embargo, los cuatro factores anteriores son requisitos generales [19].

Por otro lado, en el CBD, la reacción química se lleva a cabo ya sea en la superficie del sustrato sumergido o en la propia solución, en donde una mezcla de los componentes es depositada sobre la superficie de dicho sustrato. En algunos casos el depósito es formado en dos etapas, tal es el caso de las películas delgadas de calcogenuros metálicos ternarios [20].

1.5. Calcogenuros Metálicos Ternarios

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

La preparación de compuestos ternarios por CDB se ha llevado a cabo de diferentes maneras. El método más simple es el depósito de bi-capas de dos diferentes materiales calcogenuros, tales como $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Cu}_x\text{S}$ [21], PbS-CdS [22, 23] and $\text{PbS-Cu}_x\text{S}$ [24, 25]. La formación del calcogenuro ternario entonces se produce por la interacción de las dos capas durante un tratamiento térmico.

Actualmente, los materiales calcogenuros del grupo I-V-VI han impulsado un gran interés en su investigación debido a sus buenas propiedades ópticas y eléctricas. El seleniuro de cobre antimonio (Cu_3SbSe_4) es uno de los miembros de este grupo, el cual puede considerarse como un material prometedor para celdas fotovoltaicas [26].

1.5.1. Tetraseleniuro de Cobre Antimonio (Cu_3SbSe_4)

Garin y Parthé [27] mostraron que la fase Cu_3SbSe_4 cristaliza en una estructura tetragonal tipo blanda de zinc, con parámetros de red $a = 0.5655$ nm y $c = 1.1275$ nm. Un estudio cristalográfico por Pfitzner [28] reveló que los

átomos de antimonio (Sb) estaban unidos a cuatro átomos de selenio (Se) y cada átomo de selenio estaba unido a tres átomos de cobre (Cu), en un arreglo tetragonal y con parámetros de red de $a = 0.5661$ nm y $c = 1.1281$ nm (**Figura 11**).

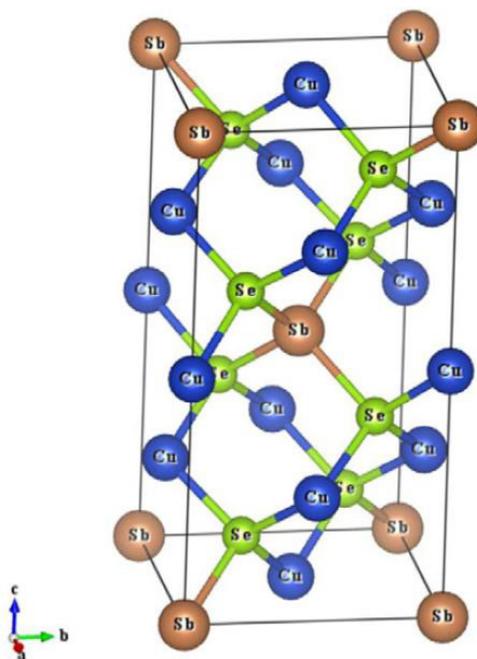


Figura 11. Estructura cristalina de Cu_3SbSe_4 .

Las propiedades de transporte térmico y electrónico de este material han sido reportadas por Hirono *et al.* [NUMERO] y Nakanishi *et al.* [NUMERO], quienes confirman que el compuesto es un semiconductor con una energía de banda prohibida de aproximadamente 0.13 eV. Sin embargo, en una investigación realizada por Scott y Kench [NUMERO] se determinó que el Cu_3SbSe_4 se forma de manera peritética, donde los policristales de esta fase

se forman a partir de un enfriamiento brusco (*quenching*), dando un valor de energía de banda prohibida de 0.25 eV.

En la actualidad, es muy escasa la información acerca de la síntesis de Cu_3SbSe_4 en película delgada. Por lo tanto, en base a la información obtenida, en esta investigación se propone la obtención de películas delgadas de Cu_3SbSe_4 a partir del crecimiento de películas de seleniuro de antimonio (Sb_2Se_3) y seleniuro de cobre (CuSe) sobre un sustrato de vidrio por la técnica de depósito por baño químico. Consecuentemente, se evaluarán sus propiedades ópticas y eléctricas para su potencial aplicación en celdas fotovoltaicas.

CAPÍTULO 2
ANTECEDENTES

ANTECEDENTES

2.1. Películas Delgadas de Semiconductores Binarios

Las películas delgadas del compuesto ternario en estudio, Cu_3SbSe_4 , se prepararon por la técnica de depósito por baño químico a partir de los compuestos binarios de CuSe y Sb_2Se_3 . A continuación se muestra de manera cronológica el estudio de las películas delgadas de estos compuestos binarios con más información bibliográfica, debido a la importancia que tienen para la obtención de películas delgadas del compuesto ternario en estudio.

2.1.1. Películas Delgadas de CuSe

Han sido muy estudiados Los seleniuros de cobre con diferentes composiciones estequiométricas (Cu_3Se_2 , CuSe , CuSe_2 , $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$), y no estequiométricas (Cu_{2-x}Se), y formas estructurales. El diagrama de fases del sistema cobre-selenio (**Figura 12**), muestra que la estabilidad térmica de estos compuestos varía dependiendo de la composición estequiométrica [29]. El CuSe se reporta como una estructura hexagonal a temperatura ambiente, experimentando una transición a ortorrómbica a $48\text{ }^\circ\text{C}$ y regresando a hexagonal a $120\text{ }^\circ\text{C}$ [30]. Sin embargo, a temperaturas más elevadas, el CuSe se descompone en Cu_{2-x}Se y selenio, obteniéndose valores de $0.15 \leq x \leq 0.2$ a temperatura ambiente. Estos materiales son semiconductores con una conductividad tipo p [31].

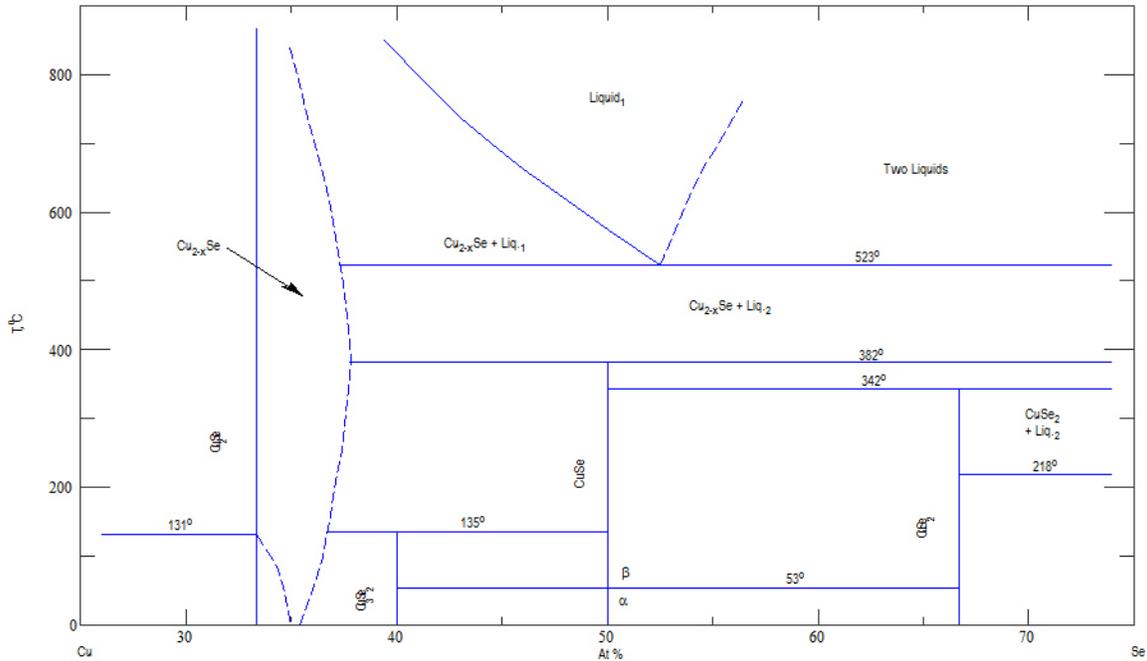


Figura 12. Sistema Cu-Se. Propuesto por Heyding R. D. (1966) ⁽²⁹⁾.

Entre los primeros trabajos, se encuentra el de García V. M. *et al.* [32] en 1999, donde reportaron las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de películas delgadas de seleniuro de cobre preparadas por la técnica de depósito por baño químico. Utilizaron dos fuentes de iones de seleniuro: selenosulfato de sodio y N,N-dimetilselenourea, presentando películas con espesores de entre 0.05 a 0.25 μm . Los resultados de difracción de rayos X (DRX) para las películas obtenidas a partir de selenosulfato de sodio indicaron la presencia de una fase denominada berzelianita, Cu_{2-x}Se con $x = 0.15$. Sin embargo, al tratar térmicamente las películas a 400 °C en atmósfera de N_2 , se presentó una conversión parcial de las películas a Cu_2Se . Para el caso de las películas preparadas con N,N-dimetilselenourea, los patrones de difracción coincidieron con la klockmanita, CuSe . No obstante, al someter estas películas a un

tratamiento térmico de 400 °C en atmósfera de N₂, se presentó una pérdida de selenio, y consecuentemente, se obtuvo una composición rica en cobre, similar a la del Cu_{2-x}Se. Las películas presentaron un coeficiente de absorción de ~ 10⁵ cm⁻¹, con energías de banda prohibida de 2.1 – 2.3 eV para transiciones directas y de 1.2 – 1.4 eV para transiciones indirectas. Así mismo, mostraron una conductividad tipo *p*, con valores de conductividad de (1-5) x 10³ (Ω•cm)⁻¹.

A lo largo del tiempo, nuevas investigaciones se han llevado a cabo para la obtención de películas delgadas de seleniuro de cobre a partir de la técnica de depósito por baño químico [33 - 37]. Entre los más recientes, se encuentra el trabajo realizado por Gozavi S. R. *et al.* [38]. Reportaron la obtención de películas delgadas de CuSe (Klockmanita), a partir de una composición de CuCl₂•2H₂O 0.1M, NH₃ (30%) y Na₂SeSO₃ 0.1M; con un pH de 10 a temperatura ambiente. Obtuvieron películas con un máximo de espesor de 0.37 μm en un tiempo de depósito de 6 h y tamaños de grano de 144.53 ± 10 nm. Así mismo, calcularon su energía de banda prohibida obteniendo un valor de 2.03 eV para una transición directa y una resistividad de 1.4 x 10⁻³ (Ω•cm).

Por otro lado, Hankare P. P. *et al.* [39] en el 2009, prepararon películas delgadas de CuSe, modificando la composición de los precursores y llevando a cabo el depósito por baño químico a una temperatura de 5 y 25 °C a un pH de 8.5 ± 0.05. Las películas obtenidas a 25 °C presentaron un espesor máximo de 0.87 μm con un tiempo de depósito de 120 min. Los resultados por DRX revelaron la presencia de la fase hexagonal del CuSe, la cual exhibió una

energía de banda prohibida de 2.15 eV para una transición directa y una conductividad del orden de $10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$.

2.1.2. Películas Delgadas de Sb_2Se_3

El seleniuro de antimonio tiene una estructura polimérica en forma de cinta en el que cada átomo de antimonio (Sb) y cada átomo de selenio (Se) está unido a tres átomos del átomo contrario que entonces se mantienen unidos en el cristal (estructura ortorrómbica) por enlaces secundarios débiles [40]. Este compuesto semiconductor presenta bandas prohibidas para transiciones directas como indirectas en el rango de 1 a 1.13 eV [40, 41]. Por lo tanto, se considera adecuado para su uso como un material absorbedor en las celdas solares de película delgada policristalina [42].

Las películas delgadas de Sb_2Se_3 se han preparado a partir de diferentes técnicas, tales como, evaporación a vacío [43], rocío pirolítico [44], y electrodeposición [45]. Sin embargo, Rodríguez-Lazcano Y. *et al.* [46] en el 2005, reportan la obtención de películas delgadas de seleniuro de antimonio policristalino por medio de la técnica de depósito por baño químico. Las películas fueron preparadas a partir de diferentes acomplejantes de antimonio (trietanolamina y citrato de sodio) y selenosulfato de sodio como fuente de seleniuro. Los resultados por DRX mostraron la obtención de Sb_2Se_3 al tratar las películas térmicamente a 300 °C en presencia de selenio bajo una atmósfera de N_2 , mientras que las películas tratadas sin selenio presentaron

Sb_2O_3 . Las películas de Sb_2Se_3 exhibieron una energía de banda prohibida indirecta con valores de entre 1.0 – 1.2 eV. Así mismo, presentaron fotosensibilidad, con una conductividad en la oscuridad $\sim 2 \times 10^{-8} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ y una fotoconductividad alrededor de $10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ bajo una lámpara de halógeno de tungsteno con una intensidad de 700 W/m^2 . Esta investigación sirvió de base para obtener el material semiconductor ternario del presente trabajo.

2.2. Películas Delgadas de Semiconductores Ternarios

En los últimos años, los estudios acerca de la obtención de películas delgadas de calcogenuros metálicos ternarios y la evaluación de sus propiedades ópticas y eléctricas han incrementado; sin embargo, en relación a la obtención de películas delgadas de Cu_3SbSe_4 son muy escasas. Por lo anterior, en esta sección se mostrará una revisión bibliográfica de películas delgadas de semiconductores ternarios, tanto su obtención por la técnica de depósito por baño químico como la evaluación de sus propiedades ópticas y eléctricas.

En el 2000, Sutrave D. S. *et al.* [47], sintetizaron películas delgadas de seleniuro de cadmio y zinc ($\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$) con diferentes composiciones. Además, estudiaron el efecto de diferentes parámetros tales como, el tiempo de depósito y temperatura, la concentración de las especies, la velocidad de la rotación del sustrato, el pH, etc. Observaron que las películas presentaban

cristalinidad con una estructura predominante tipo wurtzita para $0 \leq x \leq 0.2$ y una estructura tipo blenda de zinc (solución sólida) para $0.7 < x \leq 1$, mientras que las películas compuestas con $0.2 \leq x < 0.7$ presentaban tanto una estructura cúbica como hexagonal. Por otro lado, determinaron por DRX y MEB que el tamaño de grano de las películas disminuía al incrementar x (hasta $x = 0.5$). No obstante, la evaluación de las energías de banda prohibida de cada película presentó un aumento no lineal en función del contenido de Zn en la película (entre ~ 1.8 a 2.5 eV).

Las películas delgadas de CuSbS_2 , pueden ser consideradas como un posible material absorbedor en celdas solares. Lo anterior, se deriva del trabajo de Rodríguez-Lazcano Y. *et al.* [48], en donde reportan la obtención de películas delgadas de CuSbS_2 a partir del depósito por baño químico de películas delgadas de Sb_2S_3 y CuS sobre un sustrato de vidrio con un tratamiento térmico de 400 °C. Estimaron un tamaño de grano de alrededor de 20 nm para el material formado. Por otro lado, evaluaron su energía de banda prohibida, mostrando un valor de 1.52 eV para una transición directa; así como, una conductividad eléctrica de 0.03 ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹.

En el 2004, Sonawane P. S. *et al.* [49], reportaron la obtención de películas delgadas de CuBiS_2 a partir de la técnica de depósito por baño químico en un medio ácido. Así mismo, realizaron un estudio del efecto de la concentración del tiosulfato de sodio, la concentración de EDTA, la temperatura y tiempo de

reacción, la temperatura del baño y el tratamiento térmico de las películas obtenidas. Los resultados de esta investigación revelaron que la energía de banda prohibida del material exhibía un valor de 1.8 eV, además de ser un semiconductor tipo *n*.

Entre las investigaciones más actuales de semiconductores ternarios, preparados por la técnica de depósito por baño químico, se encuentran los de CuInSe_2 y CuInS_2 . Para el primero, Hankare *et al.* [50], prepararon películas delgadas, con un espesor de 0.41 μm aproximadamente, a partir de una solución precursora de sulfato de cobre, tricloruro de indio, hidracina hidratada y selenosulfato de sodio en un medio alcalino a temperatura ambiente por un lapso de 2 h de depósito. Las películas obtenidas presentaron un valor de energía prohibida de 1.1 eV asociado con una resistividad del orden de $10^2 (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$. Para el segundo, Lugo S. *et al.* [51], obtuvieron películas delgadas de CuInS_2 a partir de un depósito secuencial de películas delgadas de In_2S_3 y CuS sobre un sustrato de vidrio con tratamiento térmico de 350 °C por 1 h y una presión de 400 mPa. A partir de un análisis por MEB, determinaron que el espesor de las películas era de 267 y 348 nm para las muestras de 15 y 24 h de depósito de In_2S_3 , respectivamente. Posteriormente, evaluaron su energía de banda prohibida, exhibiendo un valor de 1.4 eV; mientras que la conductividad presentaba valores de 64.91 a $4.11 \times 10^{-3} (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ para las muestras de 15 y 24 h de depósito en el depósito químico de In_2S_3 .

2.2.1. Películas Delgadas de Cu_3SbSe_4

Ghanwat V. B. *et al.* [26], reportaron la síntesis de películas delgadas de Cu_3SbSe_4 por la técnica de depósito por baño químico asistido por microondas. Prepararon las películas a partir de una solución precursora de sulfato de cobre, tricloruro de antimonio, ácido tartárico (agente complejante), acetato de amonio y selenosulfato de sodio (fuente de selenio), ajustando un pH de 9 con NH_3 . El baño se irradió con un horno de microondas a una potencia de 180 W. Por cada intervalo de tiempo de 1 min de radiación, el horno de microondas se apagó durante 2 min, para evitar el sobrecalentamiento del baño. Observaron que el espesor de las películas presentaba un incremento no lineal al aumentar el tiempo de depósito (hasta 60 min). Los resultados de DRX revelaron que las películas recién preparadas presentaban un predominio de la fase CuSbSe_2 , así como la presencia de una mezcla de fases: Sb_2Se_3 , Cu_2Se_3 y CuSe , debido a la incompleta reducción del cobre y la presencia de antimonio; mientras que, al someter las películas a un tratamiento térmico a $177\text{ }^\circ\text{C}$, presentaban únicamente la presencia de la fase Cu_3SbSe_4 . Posteriormente, se evaluó la energía de banda prohibida y conductividad de estas películas, exhibiendo valores de 1.94 eV y $313.6\text{ }(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ (sin tratamiento térmico), y valores de 1.87 eV y $345\text{ }(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ (con tratamiento térmico).

Por lo anterior, tomando en cuenta la bibliografía consultada, en este trabajo se propuso la obtención de películas delgadas de Cu_3SbSe_4 a partir del depósito por baño químico de bi-capas de películas delgadas de Sb_2Se_3 y

CuSe sobre sustratos de vidrio, sometiéndolas a diferentes tratamientos térmicos y tiempos de reacción. Así mismo, se evaluaron las propiedades ópticas y eléctricas de las películas, para su potencial aplicación en celdas fotovoltaicas.

CAPÍTULO 3
HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1. Hipótesis

Se obtiene la fase Cu_3SbSe_4 por medio del método de depósito por baño químico de capas de Sb_2Se_3 - CuSe y tratadas térmicamente para su potencial aplicación en celdas solares.

3.2. Objetivos

3.2.1 Objetivo General

Preparar y caracterizar películas delgadas de Cu_3SbSe_3 a partir del tratamiento térmico de películas delgadas de Sb_2Se_3 y CuSe .

3.2.2 Objetivos Específicos

- Depositar películas delgadas de Sb_2Se_3 sobre sustratos de vidrio por el método de depósito por baño químico.
- Depositar películas delgadas de CuSe sobre las películas de Sb_2Se_3 por el método de depósito por baño químico variando el tiempo de depósito.
- Tratar térmicamente a vacío las películas depositadas de Sb_2Se_3 - CuSe para obtener la fase Cu_3SbSe_4 .

- Caracterizar las películas delgadas de Cu_3SbSe_4 por Difracción de Rayos X (DRX) para determinar su estructura química y cristalinidad del material.
- Caracterizar las películas delgadas del material ternario obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido con Detector de Energía Dispersiva (MEB-EDS) para observar su morfología.
- Medir el espesor de las películas del material ternario por medio de un perfilómetro de superficie.
- Caracterizar las películas del material ternario por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) para observar su topografía.
- Caracterizar ópticamente las películas mediante Espectroscopia UV-Vis y evaluar su energía de banda prohibida (E_g).
- Evaluar la conductividad de las películas obtenidas de Cu_3SbSe_4 .

CAPÍTULO 4
MATERIALES DE PARTIDA, MÉTODOS Y
TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

MATERIALES DE PARTIDA, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

4.1. Materiales

4.1.1. Sustratos

El depósito de las películas delgadas de Sb_2Se_3 y CuSe se realizó sobre sustratos de vidrio marca Corning, con dimensiones de 2.5cm x 7.5cm x 0.1 cm. Los sustratos se sometieron a un proceso de limpieza, el cual consistió en un lavado con una solución con detergente alcalino. Se enjuagaron con abundante agua, y en seguida, con agua destilada. Por último, los sustratos se secaron con aire para su posterior uso.

4.1.2. Películas Delgadas de Sb_2Se_3

4.1.2.1. Reactivos

Los reactivos químicos empleados para la preparación de películas delgadas de Sb_2Se_3 fueron: SbCl_3 (Tricloruro de antimonio, 99.0%, Alfa Aesar), $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (Etilenglicol, 99.9%, J. T. Baker), $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Citrato de sodio, 99.3%, J. T. Baker), NH_4OH (Hidróxido de amonio, 28.9%, CTR Scientific), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Tiosulfato de sodio, 100.2%, J. T. Baker), Se

(Selenio, 99.99%, Alfa Aesar) y Na_2SO_3 (Sulfito de sodio anhidro, 99.1%, CTR Scientific).

4.1.2.2. Preparación de Selenosulfato de sodio (Na_2SeSO_3)

Primeramente, se disolvieron 12.5 g de Na_2SO_3 en 100 mL de H_2O . A esta solución se le añadió 4 g de Se (polvo) y se colocó en un matraz bola. Se montó un sistema de reflujo, manteniendo la solución en agitación y calentando a una temperatura de 80 °C por un tiempo aproximado de 4 h. La solución se filtró, obteniendo una concentración de 0.45 M de Na_2SeSO_3 . Posteriormente, se prepararon concentraciones de 0.1 M y 0.18 M, a partir de la solución obtenida, para llevar a cabo los depósitos de las películas de Sb_2Se_3 y CuSe , respectivamente.

4.1.3. Películas Delgadas de CuSe

4.1.3.1. Reactivos

Los reactivos químicos empleados para la preparación de películas delgadas de CuSe fueron: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Cloruro de cobre II, 99.0%, Spectrum), NH_4OH (Hidróxido de amonio, 28.9%, CTR Scientific) y Na_2SeSO_3 (Selenosulfato de sodio, 0.18 M, preparado en el laboratorio, sección 4.1.2.2.).

4.1.4. Disposición de Residuos

Al terminar de depositar las películas, las soluciones de Sb_2Se_3 y $CuSe$ se filtrarán para recolectar el precipitado que no se adhirió al sustrato, el líquido filtrado y los precipitados en polvo deberán depositarse en los colectores de la siguiente manera (según la disposición de residuos de la Facultad de Ciencias Químicas, UANL):

Tabla II. Disposición de residuos.

Residuo	Colector
Líquido de Sb_2Se_3	E inorgánico (soluciones de sales inorgánicas)
Líquido de $CuSe$	
Líquido de Cu_3SbSe_4	
Sólido de Sb_2Se_3	B (soluciones de sales inorgánicas)
Sólido de $CuSe$	
Sólido de Cu_3SbSe_4	

4.2. Métodos

4.2.1. Depósito por Baño Químico

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

Se preparó una solución precursora de antimonio, conteniendo 2 g de $SbCl_3$ en 10 mL de etilenglicol. Se tomaron 2.5 mL de esta solución y se mezclaron con 20 mL de $C_6H_5Na_3O_7$ 1 M en un vaso de precipitados, agitando constantemente hasta disolver el precipitado blanco formado. Después, se

incorporó a la solución 17 mL de NH_4OH al 30 %, 10 mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1 M y 20 mL de Na_2SeSO_3 0.1 M y el resto con agua desionizada hasta completar un volumen de 100 mL.

Los sustratos, previamente lavados y secados, se posicionaron de manera horizontal en una caja Petri. Se colocó un soporte en cada extremo de los sustratos, lo cual evitó el contacto con la pared inferior de la caja Petri. Entonces, la solución recién preparada se vertió dentro de la caja Petri hasta cubrir los sustratos. El proceso de depósito para estas películas se llevó a cabo a una temperatura de 10 °C con lapsos de tiempo de 8 y 13 h dentro de un baño de temperatura controlada (marca VWR modelo 11505) (**Figura 13**). Posteriormente, las películas depositadas sobre los sustratos se enjuagaron con agua desionizada y se secaron con aire.



Figura 13. Equipo de baño de temperatura controlada.

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

Se preparó una solución, conteniendo 2.5 mL de CuCl_2 0.5 M, 0.375 mL de NH_4OH al 30%, 7.5 mL de Na_2SeSO_3 0.18 M y el resto con agua desionizada hasta completar un volumen de 100 mL. La solución se agitó momentáneamente y se dejó reposar por un lapso de 30 min a temperatura ambiente. Después, las películas delgadas de Sb_2Se_3 (anteriormente preparadas) se colocaron dentro de esta solución y se dejaron con un tiempo de permanencia de entre 1 a 60 min. Posteriormente, las películas delgadas depositadas de $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-CuSe}$ se enjuagaron con agua desionizada y se secaron con aire.

4.2.2. Tratamiento Térmico

Las películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-CuSe}$ se sometieron a diferentes tratamientos térmicos en un horno de alto vacío (*High Vacuum Equipment*, presión 6×10^{-3} Torr). Se sometieron a un tratamiento térmico de 350 y 400 °C, durante 1 y 1.5 h y con una presión de aproximadamente de 6×10^{-3} Torr (**Figura 14**).



Figura 14. Horno de alto vacío.

4.3. Técnicas de Caracterización

4.3.1. Difracción de Rayos X (DRX)

Dentro de los métodos físicos utilizados para la caracterización de materiales, las técnicas basadas en la utilización de los rayos-X constituyen un grupo especialmente importante, tanto por la gran variedad de información que proporcionan como por la importancia de ésta.

La difracción de rayos X es una rápida técnica analítica, utilizada principalmente para la identificación de materiales cristalinos, determinación de estructuras cristalinas y puede proporcionar información sobre la dimensiones de la celda unitaria, etc. También proporciona un método práctico para la

identificación cualitativa de compuestos cristalinos, así como su identificación cuantitativa.

Esta técnica de caracterización se basa en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Así, si se encuentra una igualdad exacta entre el diagrama de una sustancia desconocida y el de una sustancia fiable, se puede determinar su identidad química [52]. No obstante, si dos sustancias presentan el mismo sistema cristalino, con parámetros parecidos, puede obtenerse un mismo patrón de difracción.

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

Las condiciones necesarias para que se produzca difracción vienen determinadas por la *ley de Bragg*. Al estudiar las sustancias cristalinas, en estas se pueden considerar distintas familias con índices de Miller (hkl) y espaciado d_{hkl} . Si sobre estos planos (**Figura 15**) incide un haz de rayos X monocromático, con longitud de onda λ , en una dirección que forma un ángulo θ con la superficie de los planos, sólo se producirá refuerzo cuando el ángulo de incidencia, la longitud de onda de la radiación, y el espaciado de la familia de planos cumplan la relación (ley de Bragg):

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

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

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

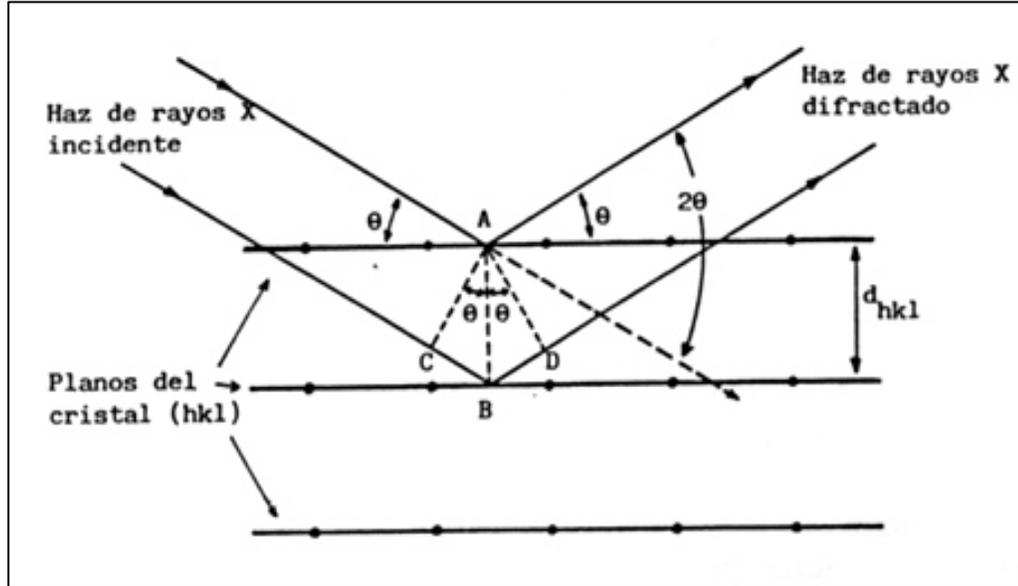


Figura 15. Difracción de rayos X por los planos de un cristal.

Como en un cristal hay distintas familias de planos, con distintos espaciados, existirán también distintas direcciones de difracción. Al ser el conjunto de espaciados de un cristal característico para cada especie cristalina, se puede decir, que no existen dos materiales cristalinos que tengan un diagrama de difracción idéntico (o difractograma). Por lo tanto, que se dice que el diagrama de difracción (**Figura 16**) es la huella dactilar de un material cristalino [53].

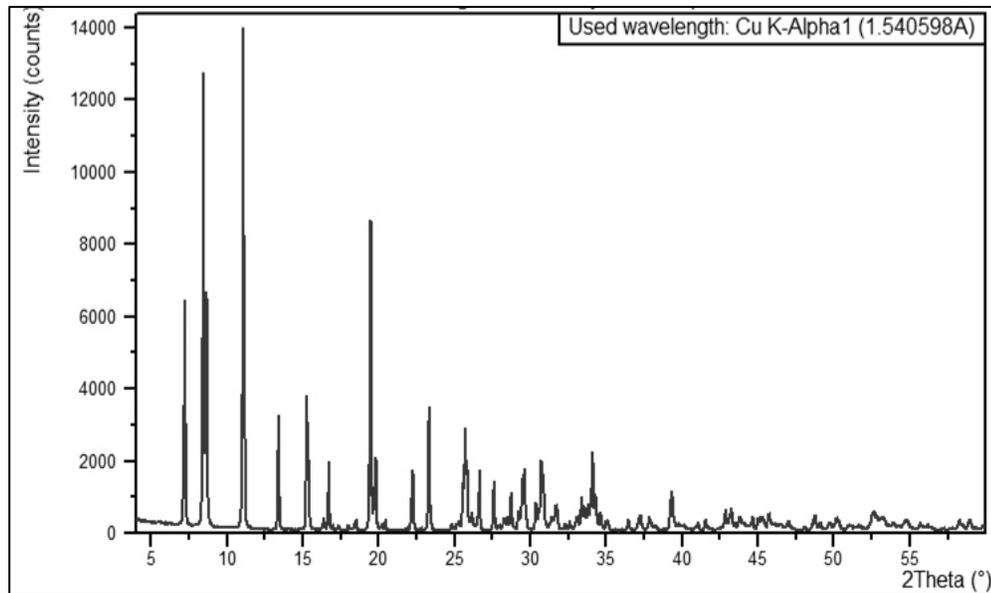


Figura 16. Diagrama de difracción (Difractograma) de rayos X.

La caracterización por DRX para las películas delgadas obtenidas en este trabajo se realizó en un Difractómetro de Rayos X marca Rigaku modelo D/max 2000 (**Figura 17**), con radiación $\text{CuK}\alpha$ para obtener los patrones de difracción en modo estándar y ángulo de incidencia rasante. Esta última la incidencia de rayos-X se realiza a un ángulo fijo pequeño, para total reflexión. Por lo tanto, se disminuye la profundidad de penetración de los rayos-X, lo cual permite un estudio de las películas delgadas con menor influencia del sustrato. Para este análisis, cada muestra se midió de 10 a 70 ° (2θ), con un ángulo de paso de 0.05 ° / seg y un ángulo de incidencia de 1.5 °.

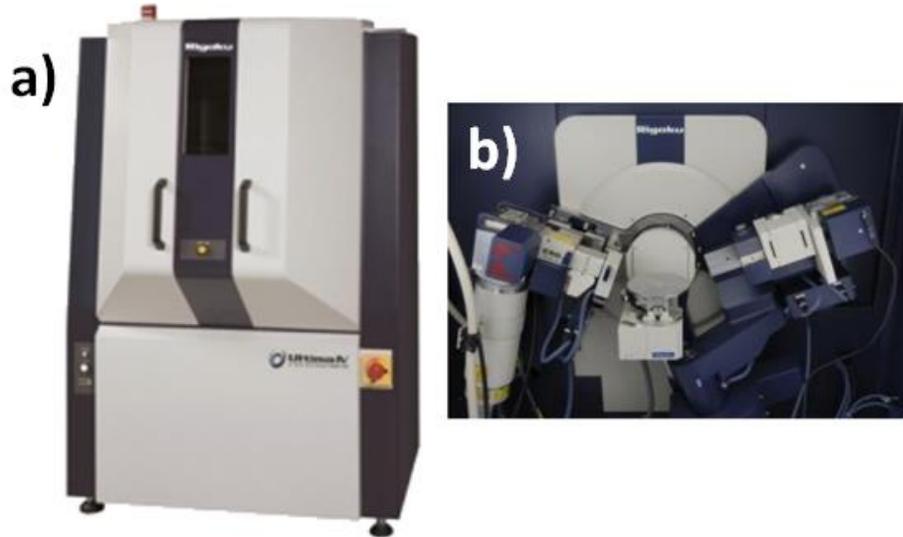


Figura 17. (a) Difractómetro de rayos X marca Rigaku modelo D/max 2000 y (b) goniómetro.

4.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido con Espectro de Energía Dispersiva de Rayos X (MEB-EDS)

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

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

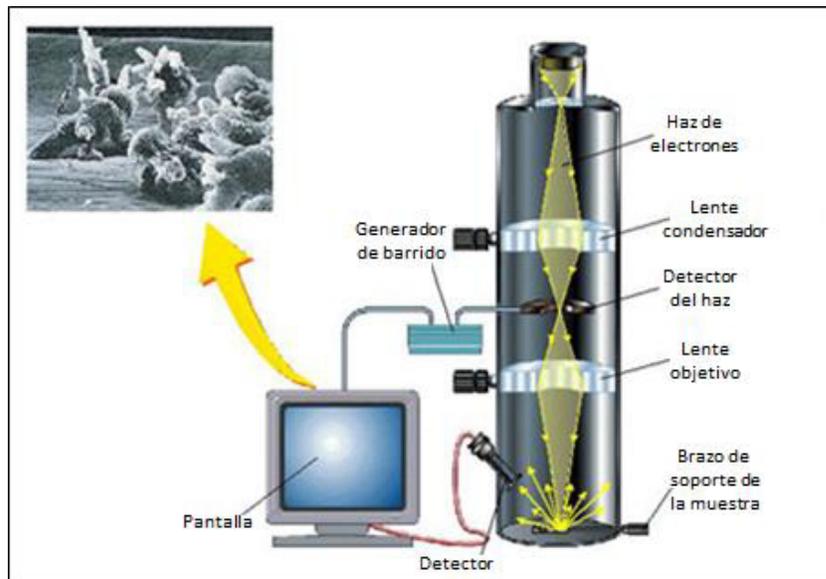


Figura 18. Esquema de un microscopio electrónico de barrido con detector de energía dispersiva.

Las muestras generalmente son recubiertas con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. Posteriormente es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un *detector* mide la cantidad de electrones enviados que

arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectadas en una imagen de imagen digital (**Figura 18**).

Existen diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (*Secondary Electron Image*), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (*Backscattered Electron Image*), y un espectro de energía dispersa EDS (*Energy Dispersive Spectrometer*) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas; siendo este último el utilizado para la presente investigación.

El detector de energía dispersa (EDS) es una técnica analítica utilizada en conjunto con el MEB. La EDS se usa para la caracterización química de un espécimen utilizado en conjunto con el MEB para microanálisis de composición. Es útil para la caracterización de materiales ya que puede realizar microanálisis cualitativos y semicuantitativos de un espécimen con un aumento relativamente bajo (~25X) hasta llegar a un aumento importante (~20.000X) [54].

Entre las aplicaciones más importantes de la microscopía electrónica de barrido con detector de energía dispersiva al estudio de los materiales se pueden citar: Caracterización microestructural de materiales. Identificación,

análisis de fases cristalinas y transiciones de fases en diversos materiales tales como metales, cerámicos, materiales compuestos, semiconductores, polímeros y minerales; composición de superficies y tamaño de grano; valoración del deterioro de materiales, determinación del grado de cristalinidad y presencia de defectos. Identificación del tipo de degradación: fatiga, corrosión, fragilización, etc. Dentro de esta investigación se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL, modelo JSM 5800LV (**Figura 19**).



Figura 19. Microscopio electrónico de barrido marca JEOL, modelo JSM 5800LV.

4.3.3. Perfilometría de Superficie

Esta técnica se basa en la medición de espesores de películas delgadas planas y detalles topográficos de interés en la superficie. Se fundamenta en

conseguir el perfil de un trazo sobre una superficie mediante un sensor electromagnético, cuando una punta fina se hace recorrer sobre una sección lineal de la superficie a analizar. Posteriormente, se registran las variaciones de alturas y el conjunto de datos da lugar a un perfil lineal. La extensión del trazo, la fuerza aplicada sobre la superficie por la punta y otros parámetros son controlados a partir de una computadora, en la cual se comandan las mediciones. Particularmente, en esta investigación se utilizó un perfilómetro marca KLA Tencor modelo D-100 (**Figura 20**) para determinar el espesor de las películas delgadas preparadas.

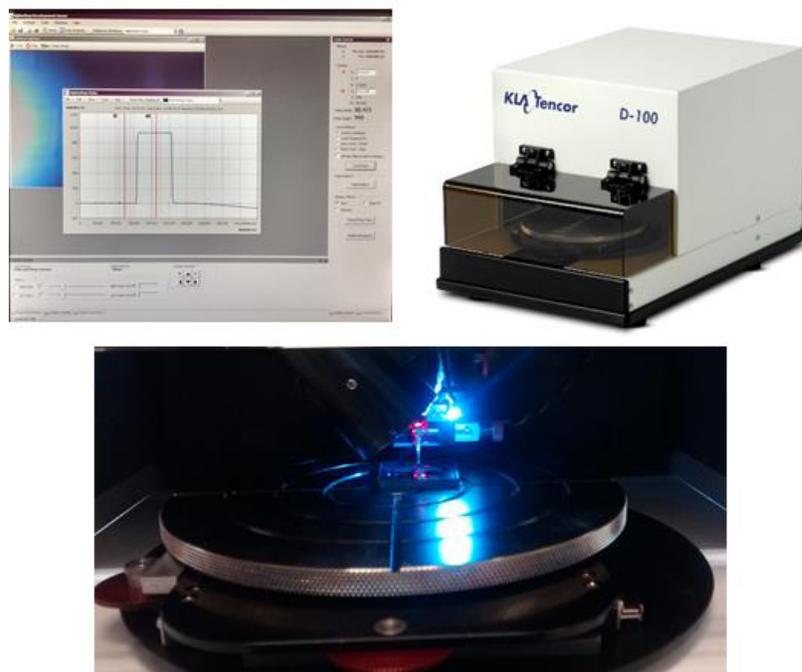


Figura 20. Componentes básicos de un perfilómetro de superficie.

4.3.4. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica (AFM, siglas en inglés *Atomic Force Microscopy*), permite la resolución de átomos individuales tanto de superficies conductoras como aislantes. En este tipo de microscopio, un sensor de fuerza sensible, conjunto fleje punta (*cantilever stylus*), es barrido en un rastreo programado sobre la superficie de la muestra. El campo de fuerzas actúa entre la superficie de la muestra y el fleje (*cantilever*) provocando ligeras desviaciones del fleje que se detectan mediante un sistema óptico. El movimiento de la punta, o a veces de la muestra, se logra mediante un tubo piezoeléctrico. Durante un barrido, se mantiene constante el campo de fuerzas sobre la punta en el movimiento hacia arriba y hacia debajo de la punta, que entonces proporciona la información topográfica. La ventaja del microscopio de fuerza atómica es que es aplicable a muestras no conductoras.

La **Figura 21** muestra esquemáticamente el método más común de detectar la desviación del fleje que sujeta la punta. Un haz procedente de una fuente de radiación láser es reflejado por el fleje a un fotodiodo segmentado que detecta el movimiento de la sonda. La lectura de salida del fotodiodo controla entonces, el campo de fuerzas aplicado en la punta de tal manera que se permanezca constante.

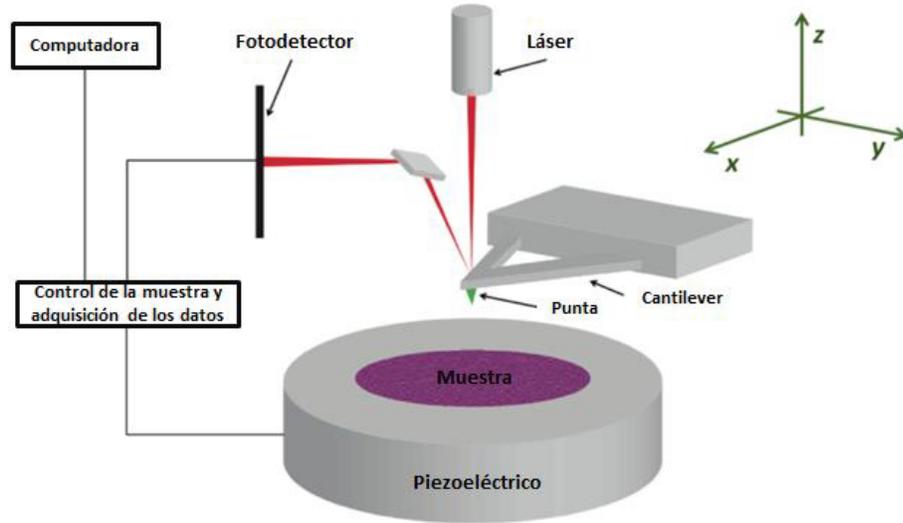


Figura 21. Diagrama característico de un microscopio de fuerza atómica.

En el diseño de este microscopio, el sistema de movimiento es un dispositivo tubular piezoeléctrico que desplaza la muestra en las direcciones x , y y z bajo la punta. La señal del detector del láser es entonces realimentada en el transductor piezoeléctrico que está en contacto con la muestra, lo que provoca el movimiento de la muestra hacia arriba y hacia abajo para mantener constante el campo de fuerzas entre la punta y la muestra [55]. El equipo de AFM que se utilizó para este proyecto es de la marca Angstrom Advanced Inc. Modelo AA3000 (Figura 22).

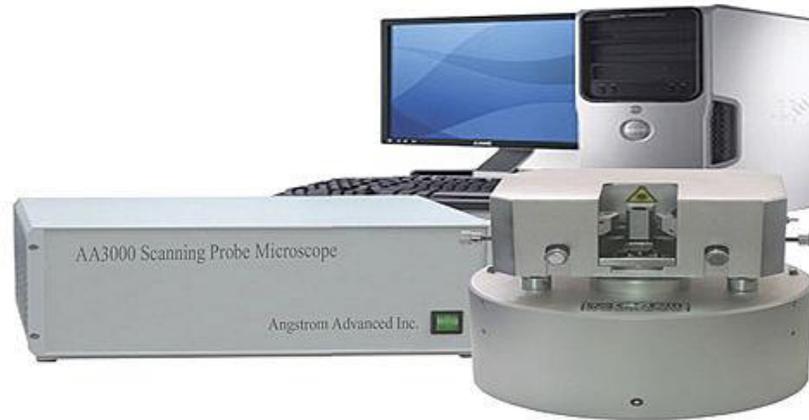


Figura 22. Microscopio de fuerza atómica marca Angstrom Advanced Inc. Modelo AA3000.

4.3.5. Espectroscopía UV-Vis

4.3.5.1. Coeficiente de Absorción y Energía de Banda Prohibida

El cálculo de la energía de banda prohibida se llevó a cabo partiendo de los valores de transmitancia obtenidos para las películas delgadas de Sb_2Se_3 - CuSe . Se realizó una aproximación de las múltiples reflexiones que se presentan en la película una vez que el haz incidente llega a la superficie.

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

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde I_0 es la intensidad del rayo incidente, α es el coeficiente de absorción lineal del material y t es el espesor de la película. Esta ecuación es conocida como la ley de Bougert-Lambert-Beer [56].

De esta ecuación se puede despejar α obteniendo la siguiente expresión:

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (\text{Ec. 4})$$

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

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 5})$$

Por lo tanto, el coeficiente de absorción queda expresado en función de la transmitancia:

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{100}{\%T} \right) \quad (\text{Ec. 6})$$

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

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

$$\alpha \propto (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{Ec. 7})$$

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

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

4.3.6. Conductividad

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

electrones libres. Como consecuencia de transiciones electrónicas inducidas por fotones en las cuales se absorbe luz, se pueden generar transportadores de carga adicionales; este incremento de conductividad se denomina *fotoconductividad*. Se mide la corriente fotoinducida ya que su magnitud es función directa de la intensidad de la luz incidente o de la velocidad a la que los fotones de luz golpean el material. Desde luego, la radiación de luz visible debe inducir transiciones electrónicas en el material semiconductor [57].

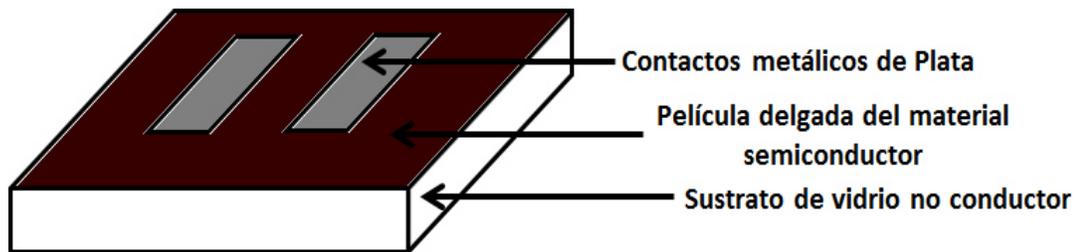


Figura 23. Esquema de la preparación de las películas delgadas para la caracterización de fotorrespuesta.

La fotoconductividad de las películas obtenidas se realizó en un picoamperímetro con fuente de voltaje marca Keithley modelo 6487, aplicando diferentes voltajes. Se pintaron dos electrodos de plata sobre las películas con distancias similares y una separación de entre 0.3 – 0.4 cm (**Figura 23**). Las muestras se colocaron dentro la caja de prueba con los electrodos conectados al equipo de medición hasta que se estabilizara la corriente en la oscuridad. Posteriormente, se realizó una medición de la corriente para un tiempo total de 60 segundos: primero 20 s en la oscuridad, luego 20 s bajo iluminación y nuevamente 20 s en oscuridad para observar la caída de la fotocorriente. Para

la iluminación de las muestras se utilizó una lámpara incandescente (35 W, 120 V).

La determinación de la conductividad de las películas delgadas se genera a partir de la ley de Ohm, en donde:

$$R = \frac{V}{I} = \rho \frac{l}{bd} \quad (\text{Ec. 8})$$

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

Por lo anterior, en función de los parámetros medidos experimentalmente, la conductividad resulta a partir de la siguiente expresión:

$$\sigma = \frac{I}{V} \cdot \frac{l}{bd} = (\Omega \cdot \text{cm})^{-1} \quad (\text{Ec. 9})$$

CAPÍTULO 5
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realizó una serie de experimentos (**Tabla III**) donde se llevó a cabo una variación en el tiempo de depósito de Sb_2Se_3 y CuSe , así como, en la temperatura de los tratamientos térmicos con el objetivo de identificar las muestras que nos generaban una mejor respuesta para la obtención de la fase de interés.

Tabla III. Condiciones experimentales para la obtención de Cu_3SbSe_4 .

Muestra	Tiempo de Depósito Sb_2Se_3 (h)	Tiempo de Depósito CuSe (min)	Temperatura tratamiento térmico ($^{\circ}\text{C}$)	Tiempo tratamiento térmico (min)
A1	13	1	350	60
A2	8	1		
A3	13	5		
A4	8	5		
A5	13	10		
A6	8	10		
A7	13	15		
A8	13	30		
A9	8	30		
A10	13	60		
B1	13	1	400	
B2	8	1		
B3	13	5		
B4	8	5		
B5	13	10		
B6	8	10		
B7	13	15		
B8	13	30		
B9	8	30		
B10	13	60		

Se realizó un análisis por difracción de rayos X las películas obtenidas (**Figura 24**), en donde se observó que al incrementar el tiempo de depósito de CuSe y sometiéndolas a los diferentes tratamiento térmico, se presentaba únicamente la fase Cu_{2-x}Se . Esto reveló que a partir de un tiempo corto de depósito de CuSe se genera una gran cantidad de película de esta fase sobre la película de Sb_2Se_3 (previamente depositado en el sustrato), lo cual, no permitió una buena difusión entre estos materiales para generar la fase ternaria de interés.

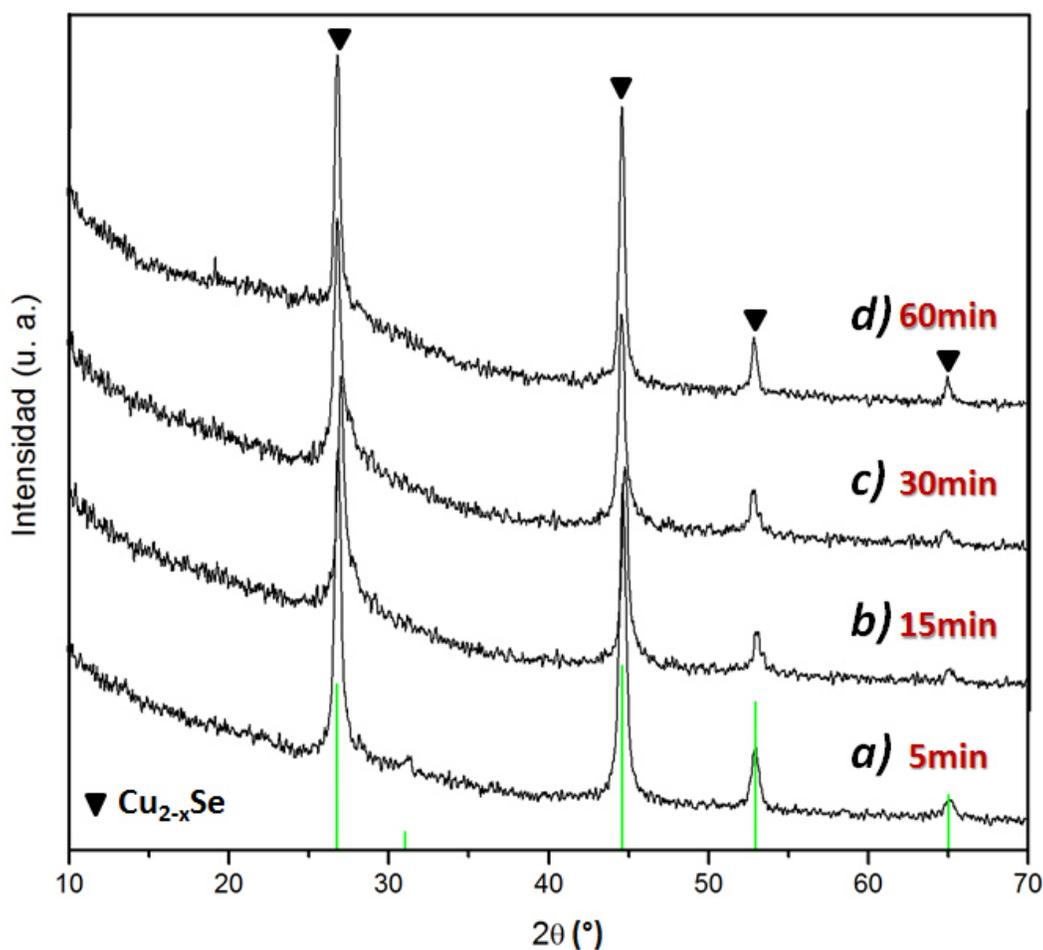


Figura 24. Difractograma de rayos X de las películas obtenidas a un tratamiento térmico de 350 °C; a una atmósfera de vacío a $\sim 6 \times 10^{-3}$ Torr con depósitos de CuSe a a) 5, b) 10, c) 15, d) 30 y e) 60 min.

Sin embargo, los análisis por DRX de las muestras A2 y B2 mostraron resultados completamente diferentes al resto de las películas preparadas. Los resultados de difracción de rayos X para estas muestras (**Figura 25**) exhibieron la presencia de las fases ternarias Cu_3SbSe_4 , Cu_3SbS_4 y selenio (Se) elemental. La fase Cu_3SbSe_4 (Permingeatita) con estructura tetragonal (JCPDS 25-0263) se presentó en las reflexiones 2θ ($^\circ$) = 27.2852, 45.4623 y 53.8032, correspondiente a los planos (112), (204) y (312), respectivamente; la fase Cu_3SbS_4 (Farmatinita) con estructura tetragonal (JCPDS 35-0581) en las reflexiones 2θ ($^\circ$) = 28.6754, 47.6655 y 56.7016 para los planos (112), (220) y (312); y selenio (JCPDS 24-0714) en las reflexiones 2θ ($^\circ$) = 23.2327, 30.9967 y 37.4754 para los planos (310), (-411) y (-231).

En este análisis, se observó que al aumentar la temperatura del tratamiento térmico disminuía la intensidad de los picos de difracción de la fase Cu_3SbSe_4 , mientras que los de la fase Cu_3SbS_4 incrementaron. Esto se debió a una pérdida parcial de selenio dentro de la fase Cu_3SbSe_4 , ya que el selenio se volatiliza a una temperatura mayor a las 300 $^\circ\text{C}$. Así mismo, la formación de la fase Cu_3SbS_4 se debió a la presencia de iones sulfuro (S^{2-}), provenientes del tiosulfato de sodio, dentro del sistema del baño químico.

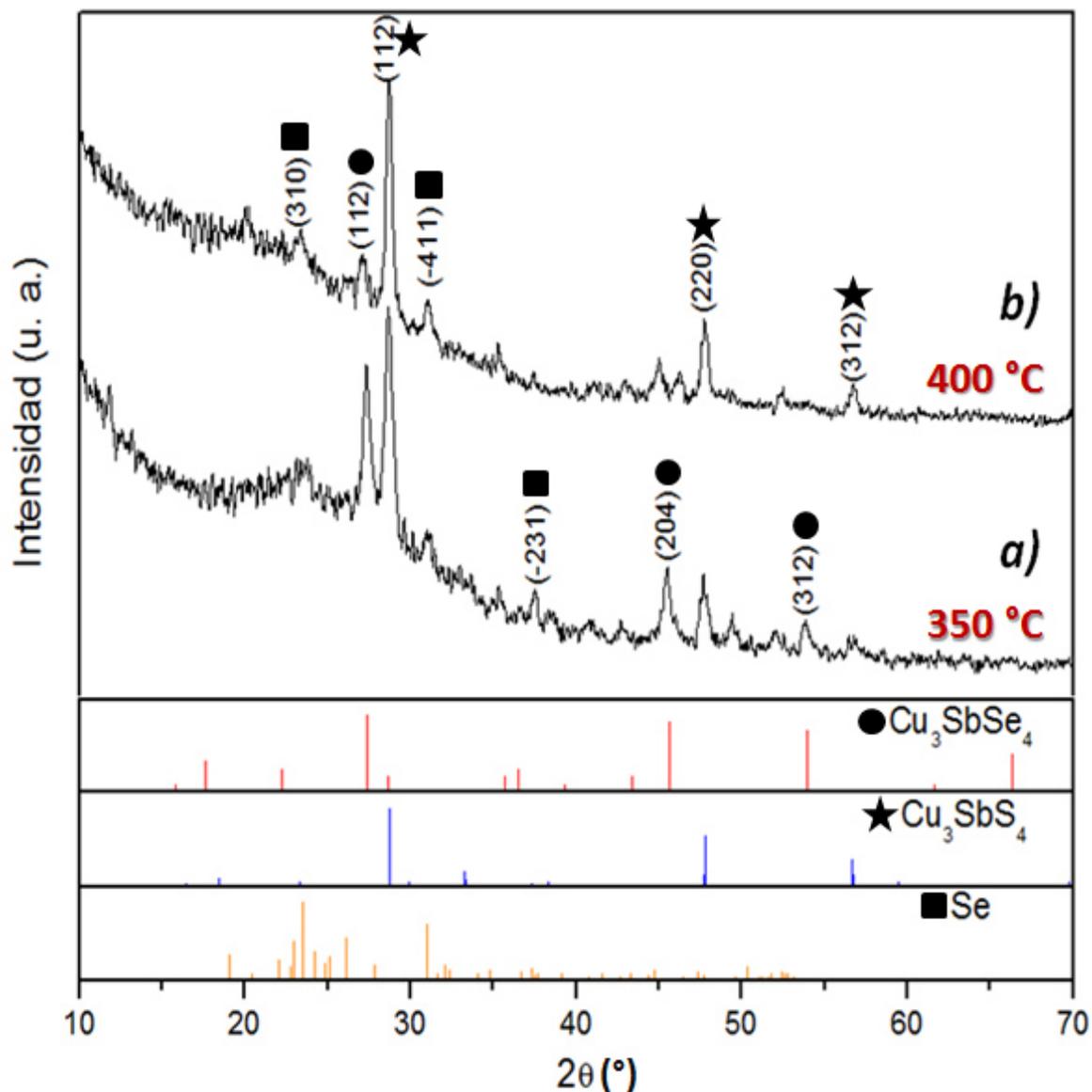


Figura 25. Difractograma de rayos X de las muestras a) A2 y b) B2 tratadas térmicamente a 350 y 400 °C, respectivamente; a una atmósfera de vacío a $\sim 6 \times 10^{-3}$ Torr por 1 h.

Por lo tanto, a partir de la muestra A2 se realizaron variaciones, tales como, el tiempo de depósito de CuSe sobre las películas de Sb_2Se_3 y tiempo de tratamiento térmico; esto con el objetivo de favorecer la obtención de la fase Cu_3SbSe_4 .

En la **Tabla III**, se muestra que el tiempo de depósito del CuSe se varió entre un lapso de tiempo de entre 1 a 3 min, mientras que el tiempo de depósito de Sb₂Se₃ se mantuvo constante con respecto a la muestra A2. Por otro lado, una vez obtenidas las películas delgadas de las dos fases binarias se realizó un tratamiento térmico de las muestras a 350 °C y 1.5 h para cada una de las muestras.

Tabla III. Condiciones experimentales para la obtención de Cu₃SbSe₄.

Muestra	Tiempo de Depósito Sb ₂ Se ₃ (h)	Tiempo de Depósito CuSe (min)	Temperatura tratamiento térmico (° C)	Tiempo tratamiento térmico (h)
P1	8	1	350	1.5
P2	8	2	350	1.5
P3	8	3	350	1.5

La **Figura 26** muestra los difractogramas de las muestras P1, P2 y P3, en las cuales se realizó un depósito de 1, 2 y 3 min de CuSe, respectivamente; sometiéndolas a un tratamiento térmico de 350 °C con un tiempo de reacción de 1.5 h en atmósfera de vacío. Las muestras presentaron las mismas fases que la muestra A2; sin embargo, se observó que la muestra P2 presentaba una mejor respuesta, comparado con las demás muestras, ya que presentaba una mayor cristalinidad y una mayor presencia de la fase Cu₃SbSe₄. Esto se debe, a que una mayor cantidad de depósito de CuSe reaccionó (mismo tratamiento térmico) con la película de Sb₂Se₃, generando un incremento en el material de interés. No obstante, si se incrementa la cantidad de depósito de CuSe, manteniendo las condiciones de tratamiento térmico, el producto pudiera no

obtener una mejor cristalinidad; debido a que el material pudiera presentar CuSe aún sin reaccionar.

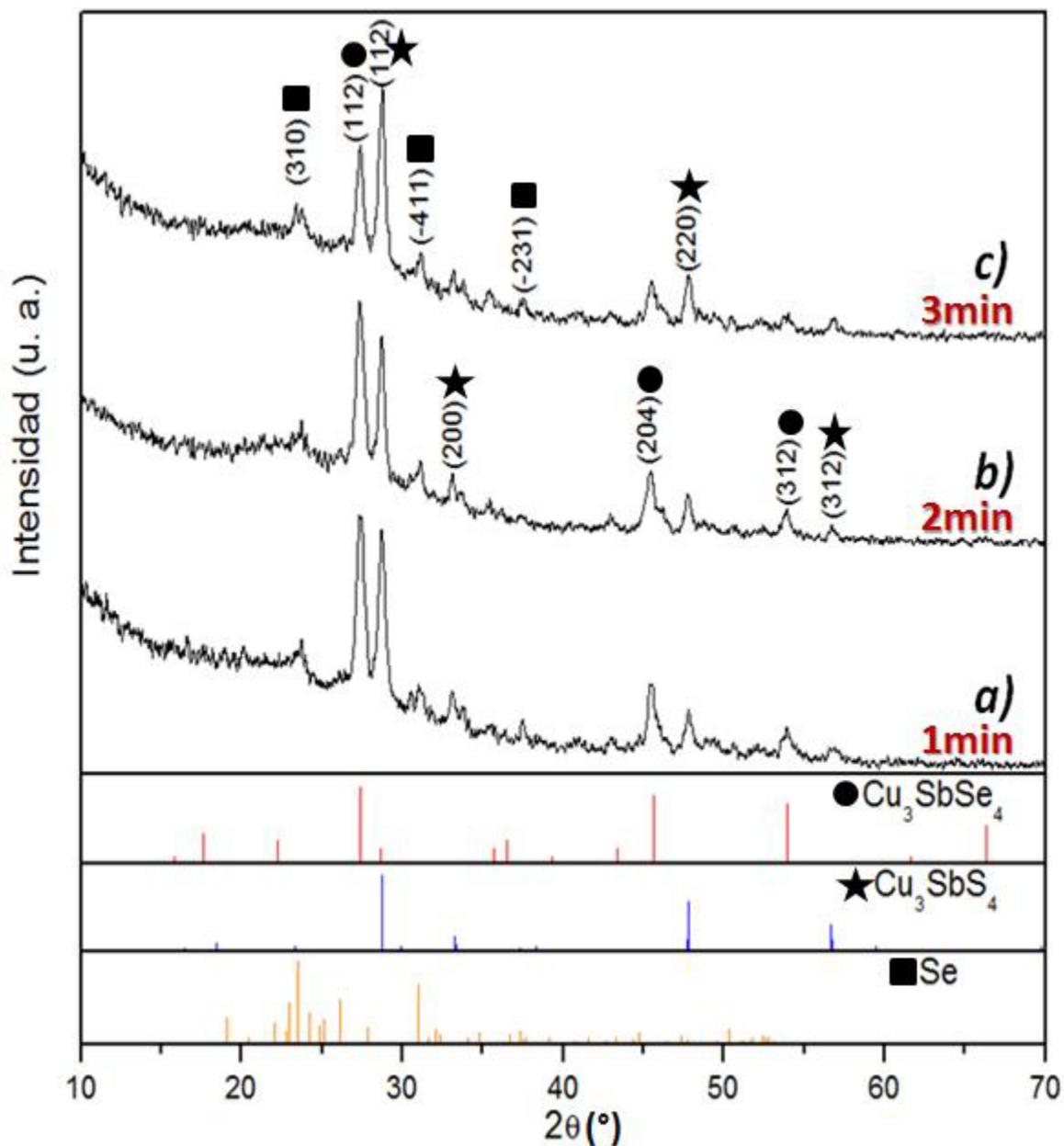


Figura 26. Difractograma de rayos X de las muestras a) P1, b) P2 y c) P3 tratadas térmicamente a 350 °C por 1.5 h; a una atmósfera de vacío de $\sim 6 \times 10^{-3}$ Torr.

A partir de un perfilómetro de superficie se determinó el espesor de las películas delgadas obtenidas después de su tratamiento térmico (**Tabla IV**).

Tabla IV. Resultados de espesor para las películas delgadas después del tratamiento térmico.

Muestra	Espesor (nm)
A2	165 ± 7
B2	135 ± 4
P1	170 ± 10
P2	185 ± 5
P3	205 ± 8

Se observó que las muestras A2 y B2 presentaban un comportamiento descendente en el espesor de las películas, esto se debió a que al incrementar la temperatura del tratamiento térmico se generaba un desprendimiento de selenio en muestra; lo cual se confirma con los resultados obtenidos por DRX. Para el caso de las muestras P1, P2 y P3, los valores de espesor mostraron un incremento, ya que a un mayor tiempo de depósito de CuSe se obtiene una mayor espesor en la muestra.

A continuación, se muestran los espectros de Transmitancia óptica (%T) (**Figura 27**) y Reflectancia especular (%R) (**Figura 28**) de las películas delgadas obtenidas de las muestras A2 y B2.

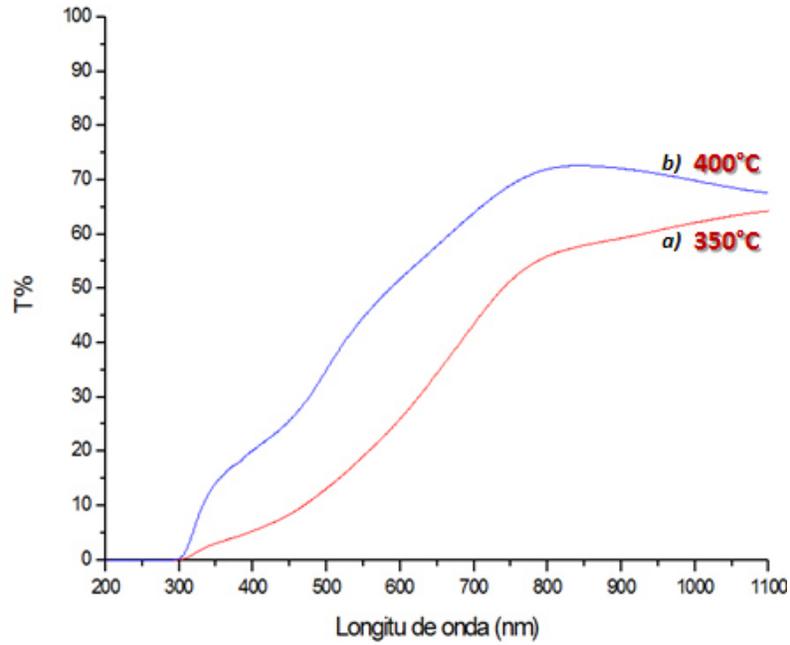


Figura 27. Espectro de Transmitancia (%T) para las películas delgadas obtenidas en las muestras a) A2 y b) B2.

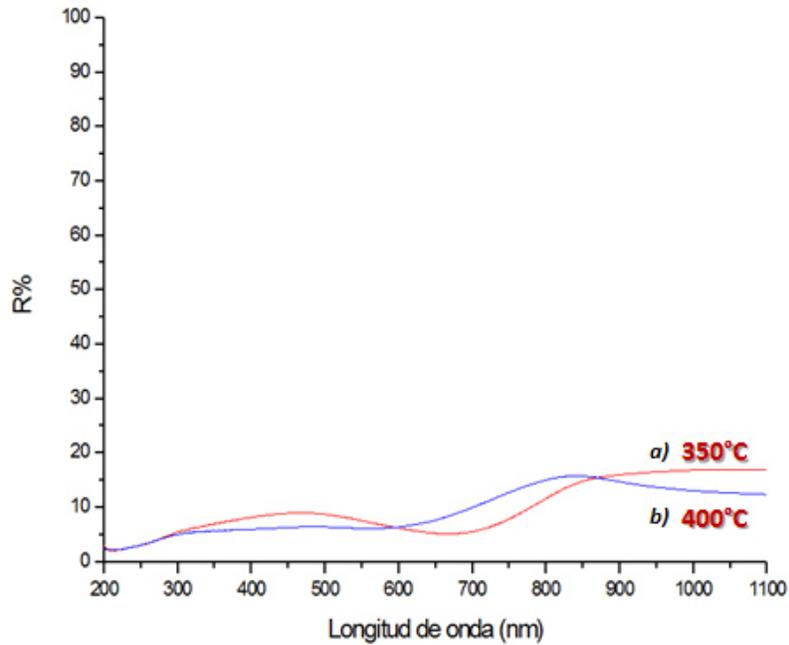


Figura 28. Espectro de Reflectancia (%R) para las películas delgadas obtenidas en las muestras a) A2 y b) B2.

Se observó que las películas delgadas de la muestra A2 exhibieron una transmitancia máxima de ~64% y una reflectancia del 17%; mientras que, las de la muestra B2 presentaron una transmitancia de ~73% y una reflectancia de aproximadamente 16% para el intervalo de longitud de onda de 200 a 1100 nm.

Por otro lado, se observa que los resultados de % T y % R en las películas de las muestras A2 y B2 presentaban 2 y 3 transiciones, respectivamente. Esto debido, a que las muestras no solo presentaron la fase de interés, sino fases secundarias (Cu_3SbS_4 y Se), confirmadas anteriormente por DRX. Para el caso de la muestra A2, las dos transiciones existentes en su espectro de transmitancia y reflectancia podría deberse a que existe una mayor proporción de las fases Cu_3SbSe_4 y Cu_3SbS_4 , siendo el selenio muy escaso dentro de la película de tal manera que no es perceptible en el espectro de transmitancia. Sin embargo, para el caso de la muestra B2 la presencia de una tercera transición se puede atribuir a que la proporción de la fase Cu_3SbSe_4 disminuyó considerablemente, de tal manera que se puede apreciar la transición correspondiente al selenio.

Para el caso las películas delgadas obtenidas en las muestras P1, P2 y P3 se evaluaron sus % de Transmitancia (**Figura 29**) y %Reflectancia (**Figura 30**). Según los datos que se presentan en estas gráficas, se puede observar que los valores de %T y R para la muestra P1, P2 y P3 siguen la misma tendencia

que la muestra A2, en donde se logra observar la presencia de las dos transiciones atribuidas a las fases ternarias Cu_3SbSe_4 y Cu_3SbS_4 .

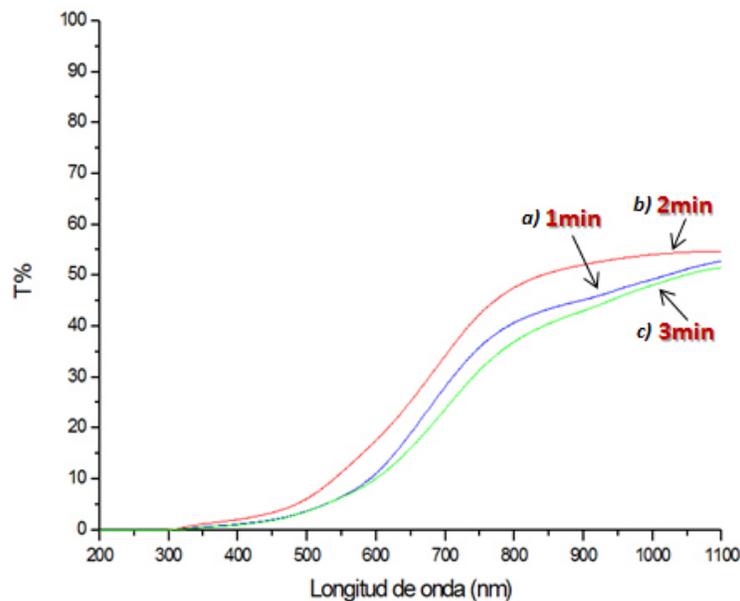


Figura 29. Espectro de Transmitancia (%T) para las películas delgadas obtenidas en las muestras a) P1, b) P2 y c) P3.

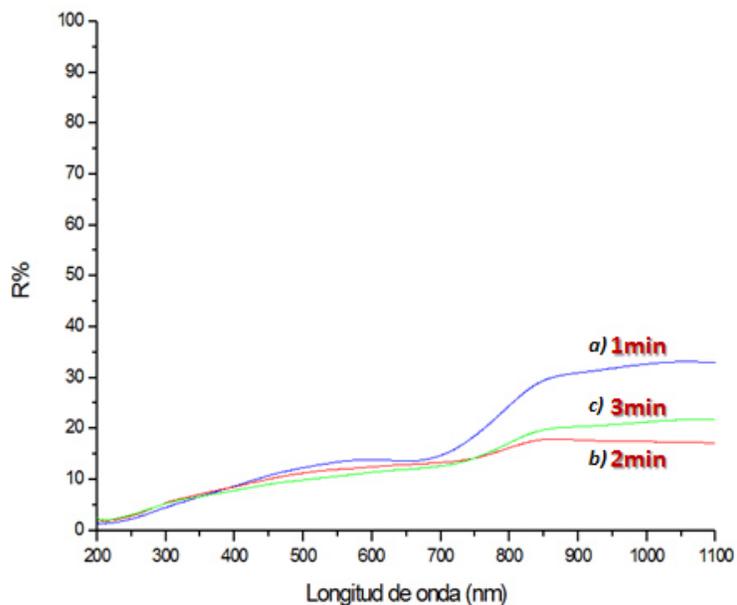


Figura 30. Espectro de Reflectancia (%R) para las películas delgadas obtenidas en las muestras a) P1, b) P2 y c) P3.

A partir de los valores obtenidos del espectro de transmitancia de las muestras P1, P2 y P3 se calculó el coeficiente de absorción (ec. 6) para posteriormente por medio de la gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ (Figura 28 a, b y c) evaluar la energía de banda prohibida, exhibiendo valores de 1.63, 1.57 y 1.62 eV, respectivamente.

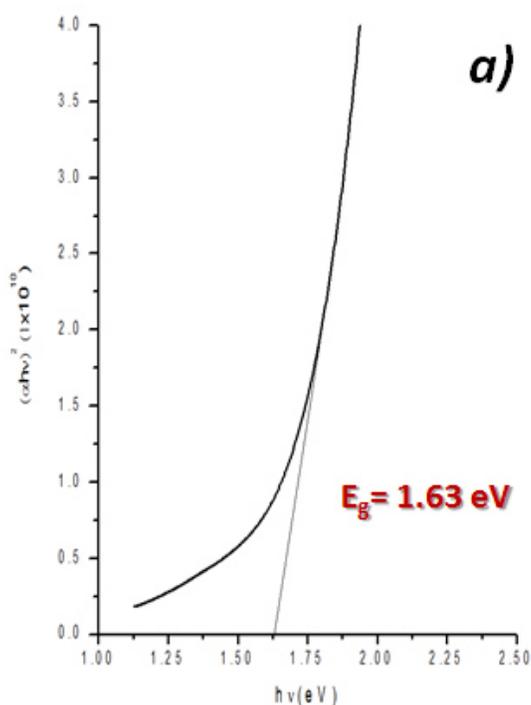


Figura 28-a. Energía de banda prohibida (E_g) para las películas delgadas obtenidas en las muestra P1.

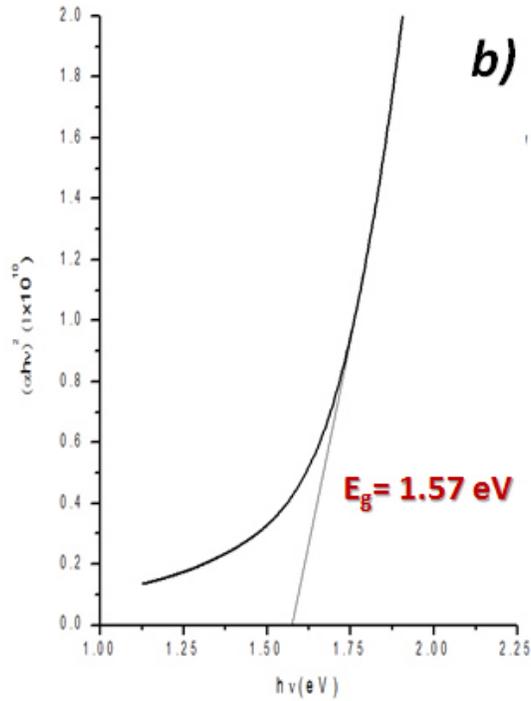


Figura 28-b. Energía de banda prohibida (E_g) para las películas delgadas obtenidas en las muestra P2.

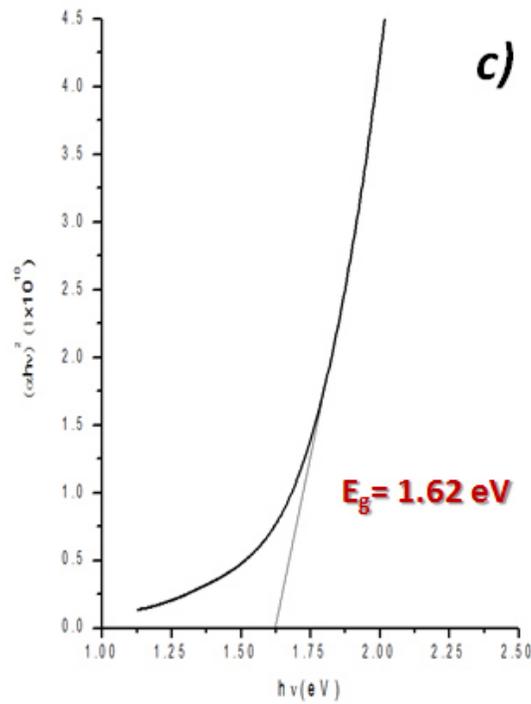


Figura 28-b. Energía de banda prohibida (E_g) para las películas delgadas obtenidas en las muestra P2.

Según estos resultados de energía de banda prohibida (E_g), al compararlos con los resultados obtenidos por Ghanwat V. B. *et al.* [26] para la fase Cu_3SbSe_4 ($E_g = 1.87$ eV), muestran que los valores de E_g son más bajos a lo que ellos reportaron anteriormente. Esta variación de resultados es debida a que el material obtenido se conforma de la fase de interés y otras fases secundarias, provocando un descenso en el valor de la energía de banda prohibida. Sin embargo, de acuerdo con el límite de Shockley-Queisser (LSQ) [NUMERO], si un material semiconductor presenta un valor experimental de energía de banda prohibida entre 1.4 – 1.5 puede acercarse a valores de eficiencia óptimos para aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos (**Figura 29**).

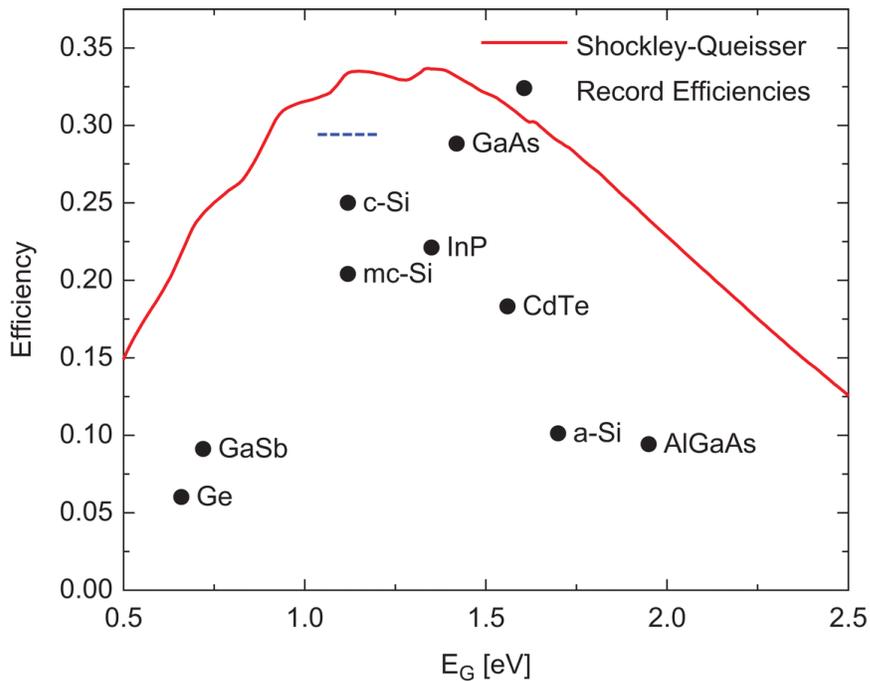


Figura 29. Gráfica del límite de Shockley-Queisser (línea continua) y eficiencias récord en función de la energía de banda prohibida (E_g).

La conductividad eléctrica de las películas de las muestras P1, P2 y P3 se evaluó a partir de la medición de fotorrespuesta. Los resultados a partir de esta técnica nos indicaron que las muestras presentaban muy baja sensibilidad a la luz, lo cual no permitió llevar a cabo el cálculo de sus conductividades eléctricas. No obstante, se realizó una medición de la corriente y voltaje para cada una de las películas delgadas utilizando un multímetro. Con los valores obtenidos, se procedió con la elaboración de una gráfica corriente contra voltaje, obteniendo el inverso de la corriente a partir de la pendiente (**Figura 30 a, b y c**).

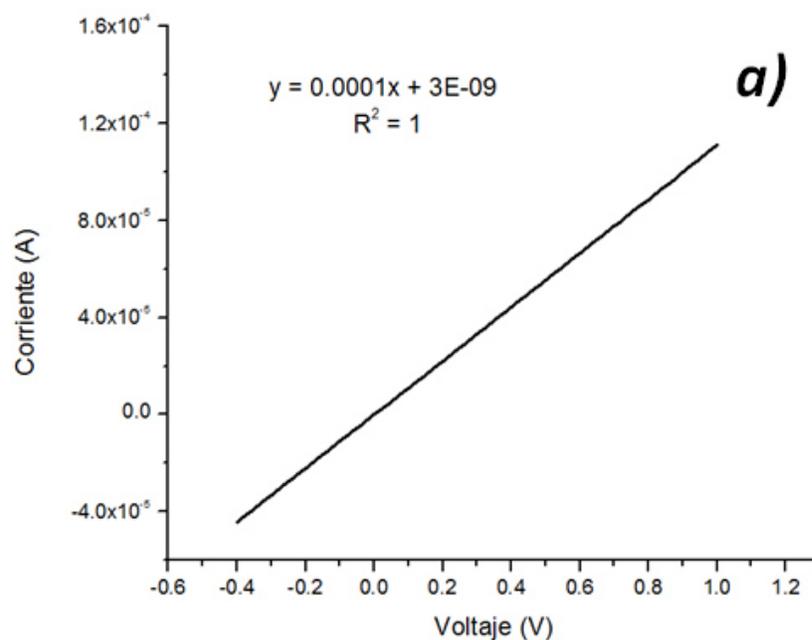


Figura 30-a. Curva Corriente vs. Potencial para la muestra P1.

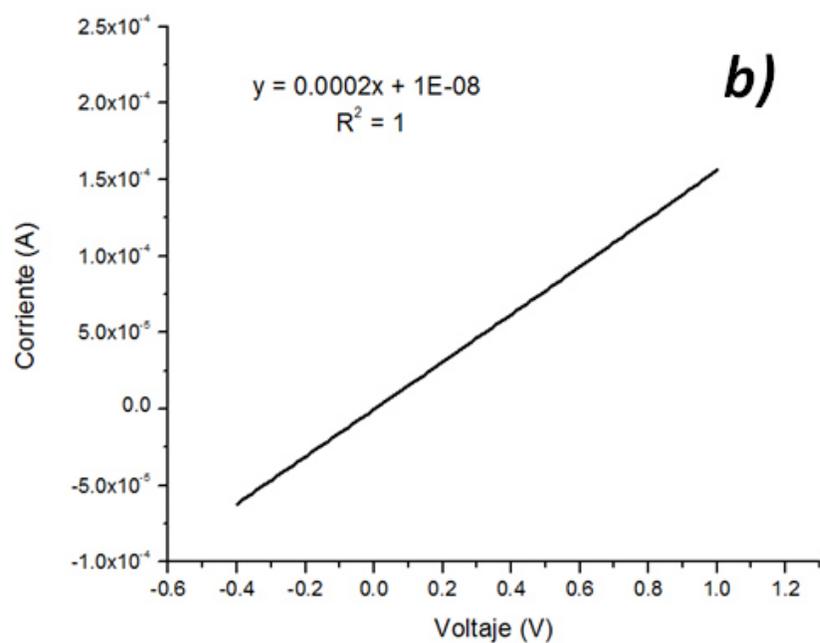


Figura 30-b. Curva Corriente vs. Potencial para la muestra P2.

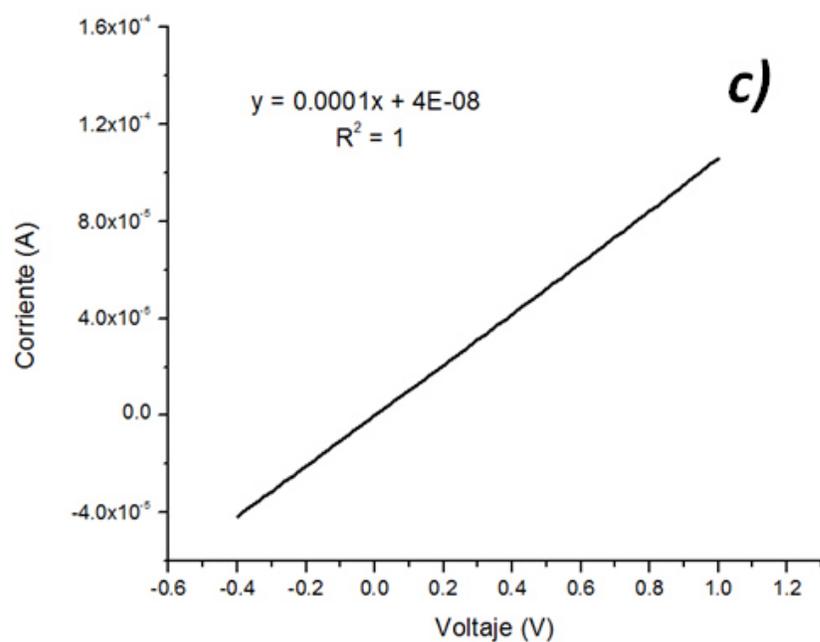


Figura 30-c. Curva Corriente vs. Potencial para la muestra P3.

Una vez teniendo el valor de la resistencia, la longitud de los contactos, la distancia de separación entre los contactos y el espesor de la película para cada una de las muestras (**Tabla V**), se calculó la conductividad de cada una de las muestras. Los valores de conductividad eléctrica para las muestras P1, P2 y P3 fueron de 3.92, 7.20 y 3.25 ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹, respectivamente.

Tabla III. Condiciones experimentales para la obtención de Cu₃SbSe₄.

Muestra	Distancia de separación (cm)	Longitud del contacto (cm)	Espesor (cm)	Resistencia (Ω)	Área (cm ²)	Resistividad ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Conductividad ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹
P1	0.4	0.6	1.7x10 ⁻⁵	10000	1.02x10 ⁻⁵	0.255	3.92
P2	0.4	0.6	1.85x10 ⁻⁵	5000	1.11x10 ⁻⁵	0.139	7.20
P3	0.4	0.6	2.05x10 ⁻⁵	10000	1.23x10 ⁻⁵	0.308	3.25

La diferencia en los resultados de la conductividad para cada película, se debió principalmente al lapso de tiempo del depósito de CuSe y al tratamiento térmico, al cual se llevó a cabo la reacción entre las dos películas depositadas sobre el sustrato de vidrio. De tal modo, que la presencia de diferentes compuestos y sus proporciones, conducen a una variación en las propiedades eléctricas del material. Así mismo, los valores obtenidos de conductividad eléctrica para cada una de las muestras indicaron que estos materiales eran semiconductores, ya que estos materiales presentan conductividades en el orden de 10⁻⁸ - 10³ ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹.

Por otro lado, se determinó el tipo de conductividad del material semiconductor a partir de la técnica de la “Punta caliente”. El experimento se llevó a cabo poniendo en contacto un electrodo (negativo) a temperatura ambiente y un electrodo (positivo) caliente sobre la superficie de la película delgada. Ambos electrodos se conectaron a un multímetro para observar su respuesta en voltaje. Si el material semiconductor presentaba un valor de voltaje negativo se trata de un material semiconductor tipo p; mientras que si presenta un valor positivo se trata de un semiconductor tipo n (**Figura 31**).

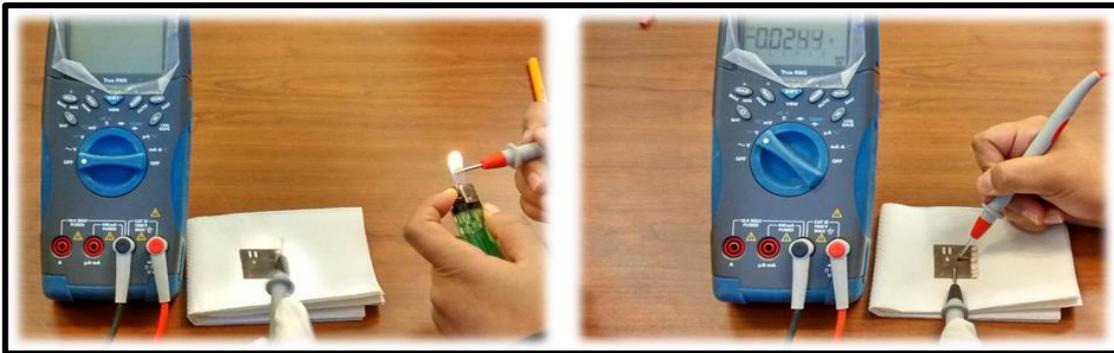


Figura 31. Prueba de la “Punta caliente”, realizada para las películas delgadas de las muestras P1, P2 y P3.

Se realizó la medición para las muestras P1, P2 y P3, observando que todas presentaron valores negativos de voltaje al poner en contacto los dos electrodos sobre la superficie de la película delgada; esto reveló que las tres muestras presentaban una conductividad para un semiconductor tipo p. Esta información nos indicó que estos materiales semiconductores presentan una mayor concentración de huecos (portadores de carga positiva) y que pueden

ser potencialmente utilizados como materiales absorbedores dentro de dispositivos fotovoltaicos.

Posteriormente, se realizó un análisis topográfico en 2D y 3D por microscopía de fuerza atómica (AFM) para las películas de las muestras P1 (**Figura 32**) y P2 (**Figura 33**), ya que estas muestras presentaron un mejor comportamiento en sus propiedades ópticas y eléctricas. En cada muestra se observó una homogeneidad en la dispersión del tamaño de grano y en el arreglo de estos para formar la película delgada, así como la presencia de algunos aglomerados. Estos resultados se confirmaron más detalladamente por microscopía electrónica de barrido (MEB), donde se logró observar que las películas delgadas presentaban una superficie granular compacta del material sintetizado (**Figuras 34 - 35**). Esto se atribuyó a que el depósito del Sb_2Se_3 se llevó a cabo a una baja temperatura y un tiempo considerablemente lento, generando una película con una distribución uniforme sobre el sustrato, y consecuentemente, una buena adherencia del CuSe sobre la película de Sb_2Se_3 . Sin embargo, es inevitable la formación de algunos aglomerados sobre la película delgada, ya que la técnica de depósito por baño químico se basa en una reacción de precipitación en donde no hay un control en el crecimiento de los núcleos del material a sintetizar.

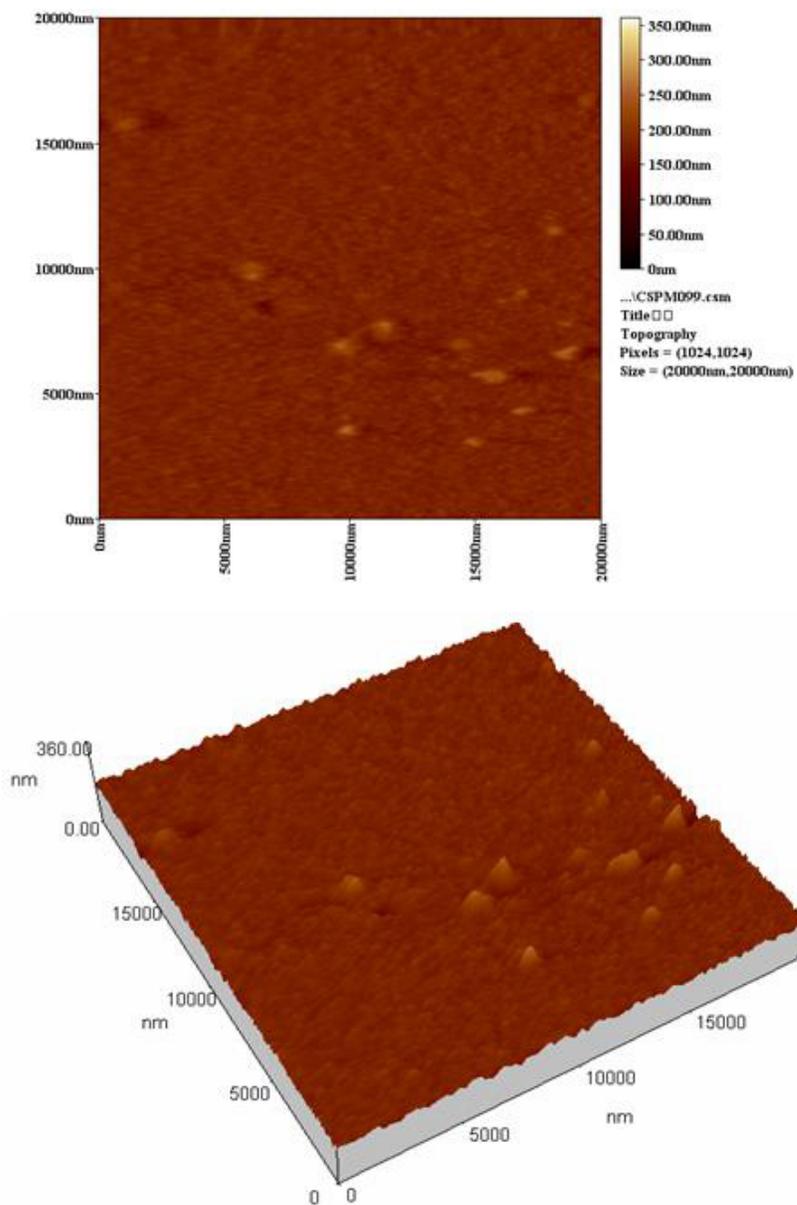


Figura 32. Imágenes de microscopía de fuerza atómica (AFM) en 2D y 3D para las películas de la muestra P1.

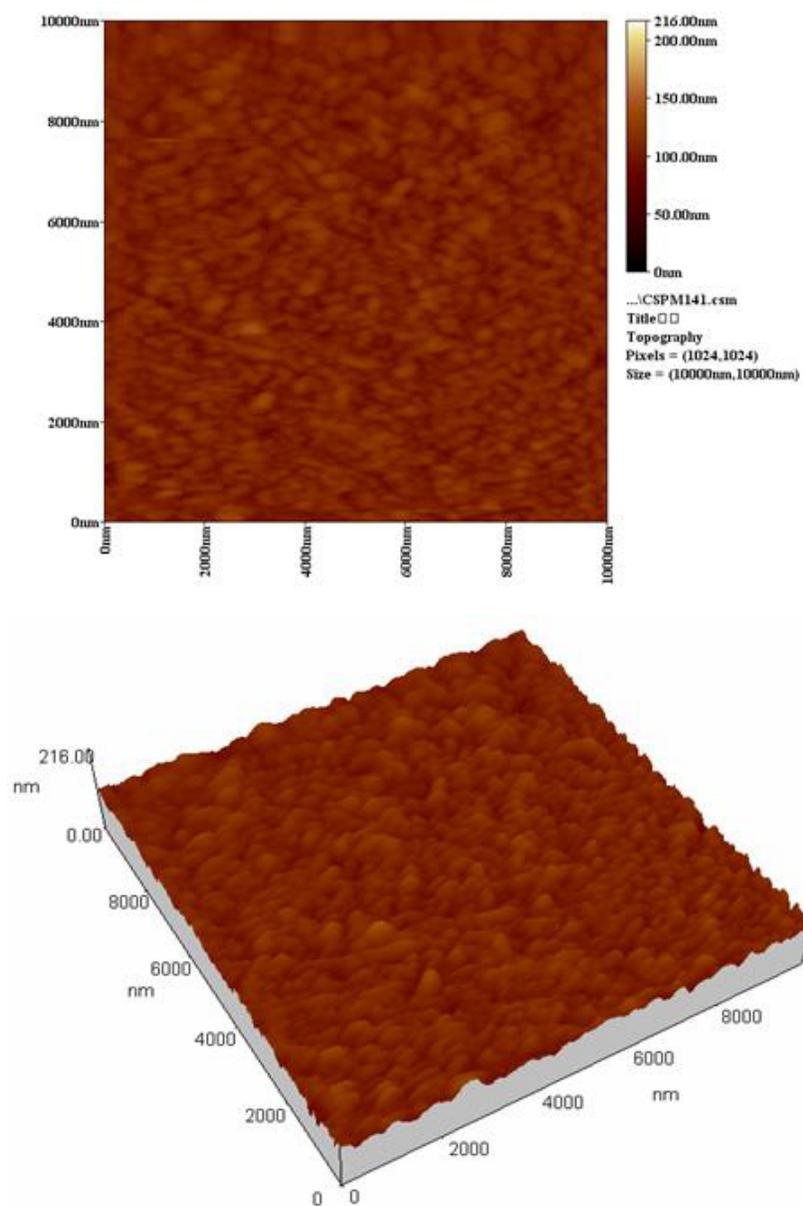


Figura 33. Imágenes de microscopía de fuerza atómica (AFM) en 2D y 3D para las películas de la muestra P2.

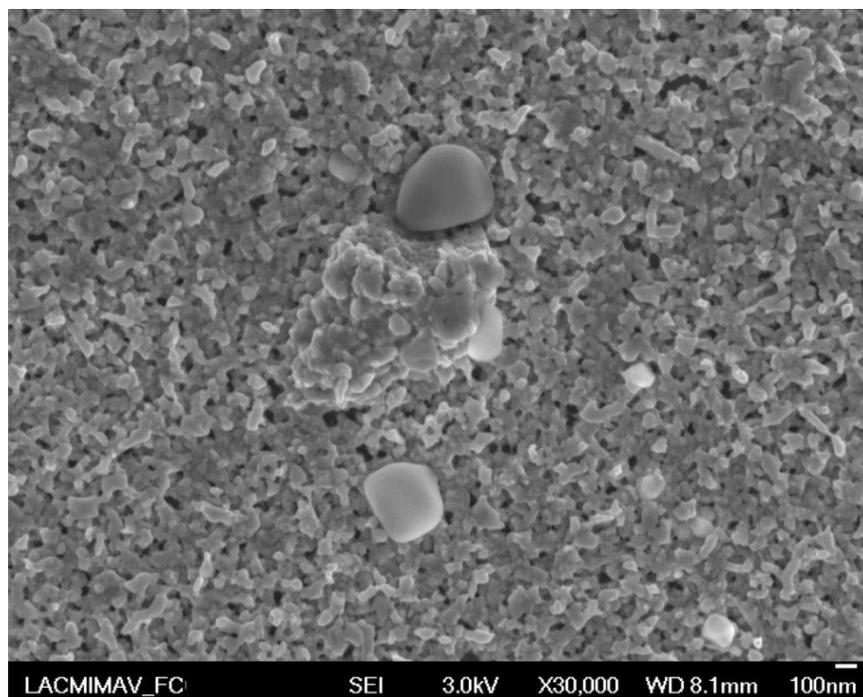


Figura 34. Imagen de microscopía de electrónica de barrido (SEM) a 30000X para las películas de la muestra P1.

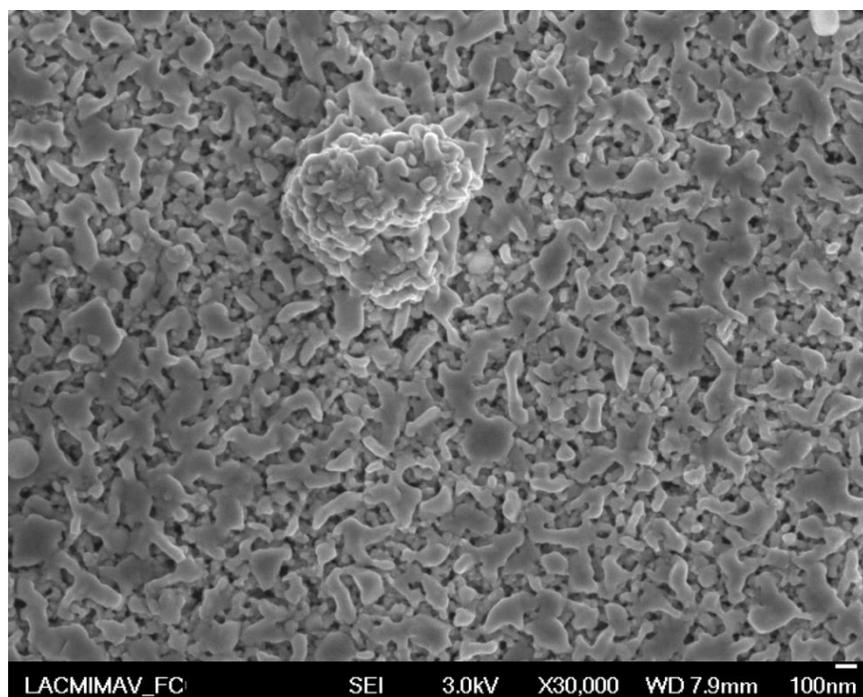


Figura 35. Imagen de microscopía de electrónica de barrido (SEM) a 30000X para las películas de la muestra P2.

CAPÍTULO 6
CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

- ❖ En este trabajo se obtuvieron películas delgadas conformadas por la fase ternaria Cu_3SbSe_4 y fases secundarias Cu_3SbS_4 y selenio elemental a partir de la técnica de depósito por baño químico.
- ❖ Se realizó un análisis por microscopía de fuerza atómica y microscopía electrónica de barrido para las películas obtenidas, mostrando un comportamiento homogéneo en su morfología y topografía superficial del material.
- ❖ Las muestras tratadas térmicamente a $350\text{ }^\circ\text{C}$ por 1.5 h con 1, 2 y 3 min de depósito de CuSe, presentaron espesores de 170, 185 y 205 nm, respectivamente.
- ❖ Las películas delgadas obtenidas para las muestras con 1, 2 y 3 min de depósito de CuSe, exhibieron valores de E_g de 1.63, 1.57, 1.62 eV y conductividades de 3.92, 7.20, 3.25 $(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$, respectivamente. Esto indicó que el material tiene perspectiva de aplicación en celdas solares.
- ❖ A partir de la técnica de la "Punta caliente" se determinó la conductividad del material obtenido, el cual resultó en un semiconductor *tipo p*.

- ❖ Con las propiedades observadas del material obtenido se puede concluir que es útil para utilizarse como capa absorbedora dentro de una celda fotovoltaica.

RECOMENDACIONES:

- ❖ Modificar la composición del seleniuro de antimonio (Sb_2Se_3) eliminando el tiosulfato de sodio con el propósito de evitar la formación de la fase Cu_3SbS_4 .
- ❖ Incrementar el espesor de la película para aumentar la cantidad de fotones absorbidos en la región visible, para su posterior aplicación en dispositivos fotovoltaicos.
- ❖ Realizar tratamientos térmicos de las películas delgadas bajo diferentes atmósferas; tales como, argón, nitrógeno y/o plasma para observar las variaciones en las propiedades del material.

REFERENCIAS

1. V.P.M.'s Polytechnic, Thane. Two Days National Seminar on Alternative Energy Sources. 2005.
2. Renewable Energy Policy Network for the 21th Century, Renewables 2014 Global Status Report.
3. Tyagi V. V., Rahim N. A. A., Rahim N. A., Selvaraj J. A./L. Progress in solar PV technology: Research and achievement. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, **20**, 443–461.
4. Yu P. Y., Cardona M. Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties. Ed. Springer, 4^o ed., USA, 2010, pag. 41-42.
5. Luque A., Hegedus S. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. Ed. Wiley, 1^o ed., USA, 2003, pag. 3-4.
6. Singh A. K. Electronic Devices and Integrated Circuits. Ed. PHI Learning Pvt. Ltd., USA, 2008, pag. 37-40.
7. Bakshi U. A., Godse A. P. Electronics Engineering. Ed. Technical Publications Pune, 1^o ed., 2008, India, pag. 8-16.
8. Hernández García L. M. Energía, Energía Fotovoltaica y Celdas Solares de Alta Eficiencia. *Revista Digital Universitaria UNAM*, 2007, **8**, 1-13.
9. Chopra K. L., Das S. R., Thin Films Solar Cells. Ed. Plenum Press, New York, 1983, pag. 7.
10. Vrielink J. A. M, Tiggelaar R. M., Gardeniers J. G. E. Lefferts L. Applicability of X-ray fluorescence spectroscopy as method to determine thickness and composition of stacks of metal thin films: a comparison with imaging and profilometry. *Thin Solid Films*, 2012, **520**, 1740–1744.
11. Pawar S. M., Pawar B. S., Kim J. H., Joo O.-S., Lokhande C. D. Recent status of chemical bath deposited metal chalcogenide and metal oxide thin films. *Current Applied Physics*, 2011, **11**, 117-161.
12. Meglali O., Attaf N., Bouraiou A., Bougdira J., Aida M. S., Medjahdi G. Chemical bath composition effect on the properties of electrodeposited CuInSe₂ thin films, *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, **587**, 303–307.
13. Jeong C., Hyeok Kim J. Fabrication of CuInSe₂ thin film solar cell with selenization of double layered precursors from Cu₂Se and In₂Se₃ binary, *Thin Solid Films*, 2014, **550**, 660–664.
14. Abdullah H., Habibi S. Effect of Annealing Temperature on CuInSe₂/ZnS Thin-Film Solar Cells Fabricated by Using Electron Beam Evaporation, Hindawi Publishing Corporation International Journal of Photoenergy Volume 2013, Article ID 568904, 5 pages.

15. Harris J. D., Banger K. K., Scheiman D. A., Smith M. A., M. Jin H.-C., Hepp A. F. Characterization of CuInS_2 films prepared by atmospheric pressure spray chemical vapor deposition, *Materials Science and Engineering*, 2003, **B98**, 150-155.
16. Lee S.-Y., Park B.-O. CuInS_2 thin films by sol-gel spin-coating method, *Thin Solid Films*, 2008, **516**, 3862–3864.
17. Katerski A., Mere A., Kazlauskienė V., Miskinis J., Saar A., Matisen L., Kikas A., Krunkis M. Surface analysis of spray deposited copper indium disulfide films, *Thin Solid Films*, 2008, **516**, 7110-7115.
18. Cui F., Wang L., Xi Z., Sun Y., Yang D. Fabrication and characterization of CuInS_2 films by chemical bath deposition in acid conditions, *J. Mater. Sci. Mater. Electron*, 2009, **20**, 609–613.
19. Hodes G. Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films, Ed. Marcel Dekker, Inc., New York, 2003, pag. 32-33.
20. Sharma R. P., Patil S. V., Bhavsar S. V., Patil A. R., Dori L. Compositional effect on optical characteristics of solution grown $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ thin films, *Indian J. Pure. Appl. Phys.*, 1999, **37**, 876-880.
21. Nair, M. T. S., Alvarez-Garcia G., Estrada-Gasca C. A., Nair P. K. Chemically deposited $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Cu}_x\text{S}$ solar control coatings, *Journal of the Electrochemical Society*, 1993, **140**, 212-215.
22. Orozco-Teran, R. A., Sotelo-Lerma M., Ramirez-Bon R. Quevedo-Lopez M. A., Mendoza-Gonzalez O., Zelava-Angel O. PbS-CdS bilayers prepared by the chemical bath deposition technique at different reaction temperatures, *Thin Solid Films*, 1999. **343-344**, 587-590.
23. Reddy G. B., Dutta V., Pandya D. K., Chopra K. L. Solution grown PbS/CdS multilayer stacks as selective absorbers, *Solar Energy Materials*, 1981, **5**, 187-197.
24. Nair P. K., Nair M. T. S. Versatile solar control characteristics of chemically deposited $\text{PbS-Cu}_x\text{S}$ thin film combinations, *Semiconductor Science and Technology*, 1989, **4**, 807-814.
25. Suarez R., Nair P. K. Co-deposition of PbS-CuS thin films by chemical bath technique, *Journal of Solid State Chemistry*, 1996, **123**, 296-300.
26. Ghanwat V. B., Mali S. S., Kharade S. D., Pawar N. B. Patil S. V. Microwave assisted synthesis, characterization and thermoelectric properties of nanocrystalline copper antimony selenide thin films, *Royal Society of Chemistry Advances*, 2014, **4**, 51632-51639.
27. Garin J., Parthé E. The crystal structure of Cu_3PSe_4 and other ternary normal tetrahedral structure compounds with composition 1_356_4 , *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, 1972, **28**, 3672-3674.
28. Pfitzner A. Crystal structure of tricopper tetraselenoantimonate (V), Cu_3SbSe_4 , *Zeitschrift für Kristallographie*, 1994, **209**, 685.
29. Heyding R. D. The copper/selenium system, *Canadian Journal of Chemistry*, 1966, **44**, 1233-1236.

30. Stevels A. L. N., Jellinek F. Phase transitions in copper chalcogenides: I. The copper-selenium system, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 1971, **90**, 273-283.
31. Hermann A. M. Fabick L. Research on polycrystalline thin-film photovoltaic devices, *Journal of Crystal Growth*, 1983, **61**, 658-664.
32. García V. M., Nair P. K., Nair M. T. S. Copper selenide thin films by chemical bath deposition, *Journal of Crystal Growth*, 1999, **203**, 113-124.
33. Lakshmi M., Bindu K., Bini S., Vijayakumar K. P. Chemical bath deposition of different phases of copper selenide thin films by controlling bath parameters, *Thin Solid Films*, 2000, **370**, 89-95.
34. Pejova B., Grozdanov I. Chemical Deposition and Characterization of Cu_3Se_2 and CuSe Thin Films, *Journal of Solid State Chemistry*, 2001, **158**, 49-54.
35. Pathan H. M., Lokhande C. D., Amalnerkar D. P., Seth T. Modified chemical deposition and physico-chemical properties of copper(I) selenide thin films, *Applied Surface Science*, 2003, **211**, 48-56.
36. Mamun Al, Islam A. B. M. O., Bhuiyan A. H. Structural, electrical and optical properties of copper selenide thin films deposited by chemical bath deposition technique, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2005, **16**, 263-268.
37. Ambade S. B., Mane R. S., Kale S. S., Sonawane S. H. Chemical synthesis of p-type nanocrystalline copper selenide thin films for heterojunction solar cells, *Applied Surface Science*, 2006, **253**, 2123-2126.
38. Gosavi S. R., Deshpande N. G., Gudage Y. G., Sharma R. Physical, optical and electrical properties of copper selenide (CuSe) thin films deposited by solution growth technique at room temperature, *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **448**, 344-348.
39. Hankare P. P., Khomane A. S., Chate P. A., Rathod K. C., Garadkar K. M. Preparation of copper selenide thin films by simple chemical route at low temperature and their characterization, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **469**, 478-482.
40. Madelung O. Semiconductors other than Group IV elements and III-V compounds, Data in Science and Technology, *Springer*, Berlin, 1992, p. 50.
41. Mane R. S., Lokhande C. D. Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films, *Materials Chemistry and Physics*, 2000, **65**, 1-31.
42. Nair P. K., Nair M. T. S., García V. M., Arenas O. L., Peña Y. Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1998, **52**, 313-344.
43. El-Shair H. T., Ibrahim A. M., Abd El-Wahabb E., Afity M. A., Abd El-Salam F. Optical properties of Sb_2Se_3 thin films, *Vacuum*, 1991, **42**, 911-914.
44. Rajpure K. Y., Bhosale C. H. Effect of Se source on properties of spray deposited Sb_2Se_3 thin films, *Materials Chemistry and Physics*, 2000, **62**, 169-174.

45. Torane A. P., Rajpure K. Y., Bhosale C. H. Preparation and characterization of electrodeposited Sb_2Se_3 thin films, *Materials Chemistry and Physics*, 1999, **61**, 219-222.
46. Rodríguez-Lazcano Y., Peña Y., Nair M. T. S., Nair P. K. Polycrystalline thin films of antimony selenide via chemical bath deposition and post deposition treatments, *Thin Solid Films*, 2005, **493**, 77-82.
47. Sutrave D. S., Shahane G. S., Patil V. B., Deshmukh L. P. Micro-crystallographic and optical studies on $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ thin films, *Materials Chemistry and Physics*, 2000, **65**, 298-305.
48. Rodríguez-Lazcano Y., Nair M. T. S., Nair P. K. CuSbS_2 thin film formed through annealing chemically deposited $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-CuS}$ thin films, *Journal of Crystal Growth*, 2001, **223**, 399-406.
49. Sonawane P. S., Wani P. A., Patil L. A., Seth T. Growth of CuBiS_2 thin films by chemical bath deposition technique from an acidic bath, *Materials Chemistry and Physics*, 2004, **84**, 221-227.
50. Hankare P. P., Rathod K. C., Chate P. A., Jadhav A. V., Mulla I. S. Preparation and characterization of CuInSe_2 thin films by chemical bath deposition technique, *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, **500**, 78-81.
51. Lugo S., López I., Peña Y., Calixto M., Hernández T., Messina S., Avellaneda D. Characterization of CuInS_2 thin films prepared by chemical bath deposition and their implementation in a solar cell, *Thin Solid Films*, 2014, **569**, 76-80.
52. Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A. Principios de Análisis Instrumental, Ed. Mc Graw Hill, Madrid, 2003, 864, 866-869.
53. Albella J. M., Cintas A. M., Miranda T., Serratos J. M. Introducción a la Ciencia de Materiales, Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, España, 1993, 192-193.
54. García-Heras, M. Caracterización Arqueométrica de la Producción de Cerámica Numantina, Ed. British Archaeological Reports, Madrid, 1998, 34-35.
55. Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A. Principios de Análisis Instrumental, Ed. Mc Graw Hill, Madrid, 2003, 601.
56. Sandoval-Paz M. G., Sotelo-Lerma M., Valenzuela-Jáuregui J.J. Structural and optical studies on thermal-annealed In_2S_3 films prepared by chemical bath deposition technique, *Thin Solid Films*, 2005, **472**, 5-10.
57. Callister W. D. Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Ed. Reverté, España, 2002, 735.