

SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS DEL COMPUESTO TERNARIO CuSbS_2
DEPOSITADAS POR LA TÉCNICA DE ELECTRODEPOSICIÓN PARA SU USO
COMO CAPA ACTIVA.

MÓNICA TATIANA CELIS PÁEZ

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C
2020

SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS DEL COMPUESTO TERNARIO CuSbS_2
DEPOSITADAS POR LA TÉCNICA DE ELECTRODEPOSICIÓN PARA SU USO
COMO CAPA ACTIVA

MÓNICA TATIANA CELIS PÁEZ

Proyecto integral de grado para optar por el título de
INGENIERO QUÍMICO

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C
2020

Nota de aceptación:

Firma del jurado

Firma del jurado

Bogotá D.C., agosto de 2020

DIRECTIVAS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la Universidad y Rector del Claustro

Dr. MARIO POSADA GARCÍA-PEÑA

Consejo Institucional

Dr. LUIS JAIME POSADA GARCÍA-PEÑA

Vicerrectora Académica y de Investigaciones

Dra. MARÍA CLAUDIA APONTE GONZÁLEZ

Vicerrector Administrativo y Financiero

Dr. RICARDO ALFONSO PEÑARANDA CASTRO

Secretaria General

Dra. ALEXANDRA MEJÍA GUZMÁN

Decano general de la facultad de ingenierías

Ing. JULIO CÉSAR FUENTES ARISMENDI

Director del Programa de Ingeniería Química

Ing. IVÁN RAMÍREZ MARÍN

Las directivas de la Universidad de América, los jurados calificadores y el cuerpo docente no son responsable por los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente a la autora

Dedico este trabajo de grado primeramente a Dios, porque sin su voluntad divina no hubiese sido posible concluir esta etapa tan importante de mi vida.

A mis padres, quienes con su amor infinito y sus enseñanzas de vida me brindaron todo el apoyo que pude necesitar en toda la carrera.

A mi hermana, por el cariño que me dio y por compartir momentos de risas y de verdadera fraternidad.

Y a toda mi familia, porque son un lazo que siempre voy a llevar en mi corazón y porque al igual que mis padres, ellos están muy orgullosos con esta etapa de vida que he logrado culminar con éxito.

Con todo mi amor, Mónica Celis Páez

AGRADECIMIENTOS

Primeramente, quiero agradecerle a Dios por darme la sabiduría, la paciencia y poner personas en mi camino que me ayudaron a lograr terminar esta etapa de mi vida con muchos éxitos.

A mis padres Henry Celis y Mercedes Páez, por darme la oportunidad de estudiar la carrera que me gusta, bríndame todo su apoyo y amor en los momentos que más lo necesite y darme ese aliento de esperanza, que varias veces me tranquilizaron y me dieron ánimos para continuar siempre adelante con mi carrera y mi trabajo de grado.

A mi abuela Carmela, que doy gracias a Dios por permitir, que ella estuviese junto a mi durante toda la carrera, apoyándome con todo lo que necesite y por sus famosas frases que me daban constante positivismo.

A mi director, el Dr. Sc. César Quiñones, por darme la oportunidad de participar en este gran proyecto e impartirme sus conocimientos y experiencias, por creer en mis capacidades y brindarme constantemente consejos que me ayudaron a crecer como estudiante y persona.

Al Grupo de Materiales Semiconductores & Energía Solar de la Universidad Nacional, a su director el Dr. Ref. Nat. Gerardo Gordillo Guzmán por entregarme todo su conocimiento, guiarme durante la elaboración del proyecto y permitirme trabajar a su lado. A Edwin Ramírez y Edison Abril, quienes con su experiencia y paciencia me colaboraron y apoyaron para lograr terminar este proyecto con éxito.

A Valentina mossos, que fue una amiga y compañera incondicional en el laboratorio y más importante aún, fue quien me logro contactar con el director Cesar y así poder hacer este proyecto posible.

A María Piñeros, Nicolás Gómez, Daniela Cerón, Natalia Roa y Santiago Pérez por compartir esta amistad tan especial durante todos estos años de carrera, por los momentos de alegrías y escucharme en los momentos difíciles, pero sobre todo por el cariño y el apoyo incondicional de una verdadera amistad que siempre me brindaron.

Y a todos los profesores de la Universidad de América, que durante la carrera me impartieron sus conocimientos, que Dios los bendiga.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	19
1. MARCO TEÓRICO	22
1.1 CELDAS SOLARES DE PELÍCULA DELGADA	22
1.1.1 Estructura de las celdas solares de película delgada.	22
1.1.2 Eficiencia en celdas solares	23
1.2 CALCOSTIBITA	25
1.2.1 Generalidades.	25
1.3 TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN	26
1.3.1 Sputtering.	26
1.3.2 Evaporación térmica.	27
1.3.3 Spin-coating.	28
1.3.4 Electrodeposición.	29
1.3.4.1 Técnica de pulsos.	30
1.3.4.2 Variables del proceso de electrodeposición.	31
1.4 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN	32
1.4.1 Difracción de rayos x (DRX).	32
1.4.2 Energía dispersa de rayos x (EDX).	33
1.4.3 Microscopía de barrido por electrones (SEM)	33
2. SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS DEL COMPUESTO CuSbS_2	35
2.1 MONTAJE DE LA ELECTRODEPOSICIÓN	36
2.2 ESTABLECIMIENTO DE LOS PARÁMETROS DE SÍNTESIS.	38
2.2.1 Evaluación de los parámetro de solución precursora.	38
2.2.2 Evaluación de los parámetro de electrodeposición.	39
2.2.3 Parámetro claves seleccionados del Antimonio y el Cobre.	43
2.3 ELECTRODEPOSICIÓN SIMULTÁNEA DE LA BI-CAPA CuSb .	44
2.3.1 Estudio del tiempo de deposición.	46
2.4 SULFURACIÓN DE LA BI-CAPA PARA OBTENER EL COMPUESTO TERNARIO CuSbS_2 .	47
2.5 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DEL COMPUESTO CuSbS_2	48
3. RESULTADOS Y DISCUSIONES	50
3.1 EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES DEL COMPUESTO DEPOSITADO A $t=5\text{min}$, $t=7\text{min}$, $t=10\text{min}$	50
3.1.1 Espectroscopia de energía dispersiva de rayos x	53
3.2 PARÁMETROS DE ELECTRODEPOSICIÓN SIMULTÁNEA SELECCIONADOS.	56

3.3	EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES MORFOLÓGICAS DEL COMPUESTO TERNARIO USANDO TÉCNICA SEM	55
4.	CONCLUSIONES	61
5.	RECOMENDACIONES	62
	BIBLIOGRAFÍA	63
	ANEXOS	70

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Métodos de deposición de película delgada	35
Tabla 2. Parámetros de solución precursora de Cobre	38
Tabla 3. Parámetros de solución precursora de Antimonio	39
Tabla 4. Parámetros de la Electrodeposición del Antimonio	39
Tabla 5. Parámetros de Electrodeposición del Cobre	41
Tabla 6. Matriz de selección con respecto a la adherencia	43
Tabla 7. Parámetros seleccionados de Antimonio y Cobre	43
Tabla 8. Parámetros de solución simultánea	45
Tabla 9. Parámetros Electrodeposición simultánea bi-capa	45
Tabla 10. Parámetros de tiempo de electrodeposición simultánea de la prueba S1_0403_1_3	46
Tabla 11. Composición de la muestra	55
Tabla 12. Parámetros seleccionados de electrodeposición simultánea	56

LISTA DE ILUSTRACIONES

	pág.
Ilustración 1. Sección transversal de una celda solar con estructura ventana óptica / capa absorbente	23
Ilustración 2. Eficiencias reportadas en celdas solares	24
Ilustración 3. a). Calcostibita con azurita de formula $CuSbS_2$ y b). Estructura tipo Calcostibita	26
Ilustración 4. Equipo de deposición por evaporación térmica en vacío	28
Ilustración 5. Esquema del Proceso de depósito de películas delgadas por el método de Spin-Coating	29
Ilustración 6. Principio de proceso de electrodeposición	30
Ilustración 7. Esquema de técnica de pulsos	31
Ilustración 8. diagrama de las etapas desarrolladas durante el procedimiento	36
Ilustración 9. Montaje electrodeposición a) Tapa de teflón con los 2 electrodos. b) Fuente. c) Reactor	37
Ilustración 10. Diagrama de flujo del montaje de electrodeposición	37
Ilustración 11. Películas de Antimonio depositadas sobre sustratos de Molibdeno: a) Con un voltaje de 2,5 y b) con un voltaje superior a 3,5V	40
Ilustración 12. Corrida experimental de la prueba A3_0120_1 con un voltaje de 2,5 V	41
Ilustración 13. Películas de Cobre depositadas sobre sustratos de Molibdeno. a) Con un voltaje de 2,5V. b) Con un voltaje de 3,0V	42
Ilustración 14. Corrida experimental de la prueba C1_0220_2 con un voltaje de 3,0 V	42
Ilustración 15. Diagrama de las etapas desarrolladas para el desarrollo del objetivo uno	44
Ilustración 16. Películas de la bi-capa CuSb depositadas simultáneamente a: a) 5 min b) 7 min y c) 10 min	47
Ilustración 17. Sulfuración de la Bi-capa Cu/Sb	48
Ilustración 18. Películas de la prueba S12_0403_1_3. a) antes de la sulfuracion y b) después de la sulfuración.	56
Ilustración 19. Imágenes SEM típicas de películas delgadas de $CuSbS_2$, depositadas usando procesos de Sulfurización: a) bajas temperaturas de recocido ($\leq 300^\circ C$), b) temperatura de recocido de $345^\circ C$ usando rampas de calentamiento lenta ($15^\circ C/min$) y c) temperatura de recocido de $345^\circ C$ usando rampas de calentamiento rápida ($60^\circ C/min$). En los recuadros se puede observar la distribución estadística del tamaño de grano.	58
Ilustración 20. Imagen SEM de la muestra depositada por electrodeposición secuencial	60

LISTA DE ECUACIONES

	pág.
Ecuación 1. Calculo de la eficiencia en una celda solar	25
Ecuación 2. Ley de Bragg	33

LISTA DE GRÁFICAS

	pág.
Gráfica 1. Difractograma Obtenido para películas de CuSbS_2 depositadas a un tiempo de 5 min	51
Gráfica 2. Difractograma Obtenido para películas de CuSbS_2 depositadas a un tiempo de 7 min	52
Gráfica 3. Difractograma Obtenido para películas de CuSbS_2 depositadas a un tiempo de 10 min	53
Grafica 4. Resultados EDX de la muestra depositada a 7 min	54
Grafica 5. Resultados caracterización EDX de muestra realizada con una electrodeposición secuencial	55

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Protocolo lavado de vidrios	71
Anexo B. Preparación Solución Cobre	72
Anexo C. Preparación Solución Antimonio	73
Anexo D. Protocolo lavado de vidrios Molibdeno	74
Anexo E. Estudio de pulsos	75
Anexo F. Solución de síntesis electrodeposición simultánea	77

ABREVIATURAS

θ	Theta
Å	Angstrom
Ar	Argón
Cu	Cobre
EDX	Energía dispersa de rayos x
Ev	Electronvoltio
h	hora
H ₂	Hidrogeno
min	minutos
Mo	Molibdeno
°C	Grados Celsius
RDX	Difraccion de rayos x
S ₂	Azufre
Sb	Antimonio
SEM	Microscopia electrónica de barrido
t	tiempo
u.a	Unidades Arbitrarias
V	Voltio
µm	Micrómetros
λ	Longitud de onda

GLOSARIO

AGENTE COMPLEJANTE: un agente complejante es aquel que tiene la capacidad de unirse a otras sustancias formando un complejo que normalmente es mucho más soluble. Esta capacidad de ciertos productos es muy útil para atacar metales o compuestos de difícil disolución¹

BANDA PROHIBIDA: la banda prohibida de un semiconductor es la energía mínima necesaria para excitar un electrón desde su estado ligado a un estado libre que le permita participar en la conducción. Por lo tanto, la banda prohibida es la energía mínima necesaria para excitar el electrón de manera que pueda participar en la conducción²

CONDUCTIVIDAD TIPO-N: se obtiene mediante un proceso de dopaje añadiendo un cierto tipo de átomo al semiconductor para poder aumentar el número de portadores de carga libres negativos o electrones³.

CONDUCTIVIDAD TIPO-P: se obtiene mediante un proceso de dopaje añadiendo un cierto tipo de átomos al semiconductor para aumentar el número de portadores de carga libres positivos o huecos⁴

ELECTRÓLISIS: proceso que separa los elementos de un compuesto por medio de la electricidad. Ciertas sustancias, (ácidos, hidróxidos, sales y algunos óxidos metálicos disueltos o fundidos) son conductores de electricidad al mismo tiempo que se descomponen al paso de la corriente eléctrica, a estas sustancias se les llama electrolitos⁵.

ENERGÍA SOLAR: transforma de manera directa la luz solar en electricidad empleando una tecnología basada en el efecto fotovoltaico. Al incidir la radiación

¹ VADEQUIMICA, Agente complejante [sitio web]. Barcelona. [Consultado 20, febrero, 2020]. Disponible en: [https://www.vadequimica.com/quimipedia/c/complejante/#:~:text=Un%20agente%20complejante%20es%20aquel,el%20%C3%A1cido%20clorh%C3%ADrico%20\(HCl\)](https://www.vadequimica.com/quimipedia/c/complejante/#:~:text=Un%20agente%20complejante%20es%20aquel,el%20%C3%A1cido%20clorh%C3%ADrico%20(HCl)).

²HONSBURG, C & BOWDEN, S. PVEducation [Sitio web]. Sídney. [Consultado 20, febrero, 2020]. Disponible en: <https://www.pveducation.org/es/fotovoltaica/dispositivos-semiconductores/banda-prohibida#:~:text=La%20banda%20prohibida%20de%20un,permite%20participar%20en%20la%20conducci%C3%B3n.&text=Una%20vez%20que%20el%20electr%C3%B3n,y%20participar%20en%20la%20conducci%C3%B3n>.

³ LOPEZ, R. Semiconductores. [sitio web]. SlideShare. [Consultado 20, febrero, 2020]. Disponible en: <https://es.slideshare.net/raullopezgonzales39/semiconductores-48147980>

⁴ Ibídem, pág. 12

⁵ GUARGUATI, C. Trabajo de electrólisis. [Sitio web]. Docsity. [Consultado 21, febrero, 2020]. Disponible en: <https://www.docsity.com/es/electrolisis-y-ejercicios/5586564/#:~:text=Conceptos%20y%20definici%C3%B3n,Electr%C3%B3lisis%20o%20Electrolisis%20proceso%20que%20se%20para%20los%20elementos%20de,por%20medio%20de%20la%20electricidad.&text=Esta%20celda%20es%20un%20circuito,o%20por%20las%20disoluciones%20electrolíticas>.

del sol sobre una de las caras de una célula fotoeléctrica (que conforman los paneles) se produce una diferencia de potencial eléctrico entre ambas caras que hace que los electrones salten de un lugar a otro, generando así corriente eléctrica⁶.

HETEROJUNTURA: es la unión de dos materiales semiconductores distintos. Para ello deben alcanzar un equilibrio eléctrico entre los dos conductores. Se puede definir esencialmente como un semiconductor el cual su composición eléctrica cambia con una posición. La heterounion es su forma más simple⁷.

HETEROUNION: una heterounion es una unión entre dos Semiconductores, cuya banda (banda prohibida) es diferente. Las heterouniones tienen una importancia considerable en la física de semiconductores y en óptica.

SEMICONDUCTOR: es un elemento que funciona como un conductor o como un aislante dependiendo de algunos factores, como el campo eléctrico o magnético, la radiación, la presión o la temperatura del ambiente en el que se encuentre⁸

SOLUCIÓN-ELECTROLITO: solución que contiene los iones del metal que se desea depositar.

TRANSPORTE IÓNICO: tiene lugar al paso de los iones de la solución del electrodo de trabajo al de referencia y viceversa⁹

⁶ ACCIONA. Energía solar fotovoltaica. [sitio web]. Madrid. [Consultado 21, febrero, 2020]. Disponible en: <https://www.acciona.com/es/energias-renovables/energia-solar/fotovoltaica/>

⁷ AYA, Hugo. Aspectos del desarrollo de heteroestructuras semiconductoras usadas en electrónica de alta frecuencia y optoelectrónica. Revista Ingeniería. 1999, Vol. 5, Nro.2, pp. 108-113. ISSN-e 0121-750X

⁸ LOPEZ, Op.Cit., p. 4

⁹ GOMES, S & SORIA, E. Análisis Electroquímico. Revista de Diagnóstico Biológico. 2002, Vol. 51, No.1, p. 20. ISSN 0034-7973

RESUMEN

Este proyecto se enfoca en desarrollar un nuevo material con tecnología de película delgada y con las características de ser un compuesto ternario, con fase calcostibita y estructura cristalina ortorrómbica, como lo es el compuesto CuSbS_2 ya que este presenta las cualidades necesarias para funcionar como capa activa de una celda solar. Para el desarrollo de este compuesto primero se realizó un estudio preliminar de la técnica de electrodeposición de los elementos Antimonio y Cobre sobre sustratos de Molibdeno cada uno y luego de tener los parámetros claves se realizó la debida electrodeposición simultánea, la cual consiste en depositar el antimonio y Cobre sobre los sustratos de Molibdeno al mismo tiempo. Para la deposición mediante este método se evaluaron parámetros como lo son el voltaje, la temperatura de la solución- electrolito, concentración de las sales de Antimonio y Cobre, pulsos de corriente (PDC), el uso de un agente complejante y el tiempo de deposición simultánea.

A partir de las muestras que se obtuvieron, se realizó un respectivo análisis de las propiedades de las películas a un tiempo de 7 minutos mediante las técnicas RDX y EDX, para poder observar que composición estructural presenta y a través de la técnica SEM, en la cual se observa que a una temperatura de sulfuración de 345 °C, la morfología de la película se caracteriza por tener granos compactos y un alto grado de recubrimiento del sustrato.

La investigación del proyecto de grado se realizó en los laboratorios del semillero de investigación de materiales semiconductores y energía solar de la universidad Nacional de Colombia junto con su director el Dr. ret. nat. Gerardo Gordillo Guzmán.

Palabras clave: electrodeposición simultánea, CuSbS_2 , calcostibita, pulsos, agente complejante, película delgada

INTRODUCCIÓN

Nuestro planeta se encuentra frente al reto de aprovisionar energéticamente a una población que paulatinamente está creciendo en demanda energética¹⁰, hoy en día esa demanda se cubre mayoritariamente con energías tradicionales derivadas de fuentes fósiles (petróleo, gas, carbón), sin embargo aunque estas fuentes proporcionan la energía suficiente, no dejan de ser altamente contaminantes ya que dichas fuentes son las que generan los gases de efecto invernadero relacionados directamente con el aumento de la temperatura global y el deshielo de los polos¹¹.

A la hora de evaluar y de comparar las distintas fuentes energéticas que pueden ser utilizadas para la producción de electricidad, se tiene la energía que es producida por dispositivos fotovoltaicos, debido a que estos dispositivos se pueden instalar en áreas remotas e inaccesibles, como bosques, desiertos o áreas montañosas, y se pueden usar directamente o en combinación con otros sistemas de energía (sean o no móviles), tienen múltiples ventajas¹². La energía solar se encuentra actualmente muy cerca de cumplir las tres prioridades de los consumidores de energía: fiabilidad, asequibilidad y respeto por el medio ambiente¹³, esto quiere decir que se ha convertido en la tecnología con más atractivo de inversión en los mercados líderes en energía solar.

Sin embargo, esta tecnología de paneles solares presenta un problema y es que, hoy en día el material base para la fabricación de dichas celdas solares es el Silicio debido a que es un elemento abundante en la tierra, pero la fabricación de celdas solares con este elemento resulta ser un proceso altamente contaminante¹⁴. En la actualidad se buscan alternativas para tratar de sustituir el Silicio con otros elementos semiconductores que tengan igual o mejor eficiencia empleando la tecnología de las películas delgadas, ya que como su nombre lo dice necesitan menos material para ser fabricadas. A nivel de laboratorio se ha conseguido una eficiencia de Silicio del 25% con estructuras casi ideales mientras que a nivel

¹⁰ VALLS, Rafael Martí. Obtención de estructuras Calcopirita (CIGS) y Kesterita (CZTS) como absorbentes para dispositivos fotovoltaicos de capa fina mediante métodos de síntesis de bajo coste. [en línea]. Tesis de doctorado. Universitat Jaume I De Castellón, España.: 2016. [Consultado 7, octubre, 2019]. Disponible en: https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/400856/2016_Tesis_Marti%20Valls_Rafael.pdf?sequence=1

¹¹ Ibídem, pág.2

¹² Ibídem, pág.6

¹³ DELOITTE INSIGHTS. Tendencias globales de las energías renovables: Las energías solar y eólica se convierten en las tecnologías de generación con mayor atractivo de inversión. [Sitio WEB]. República Dominicana: Deloitte. [Consultado 11, abril, 2020]. Disponible en: <https://www2.deloitte.com/content/dam/Deloitte/es/Documents/energia/Deloitte-ES-tendenciaglobal-es-energias-renovables.pdf>

¹⁴ NAGAOKA, A, et al. Growth of CuSbS₂ Single Crystal as an Environmentally Friendly Thermoelectric Material. Revista Advanced Science. 2019, Vol. 216, Nro. 15, pp. 1-2

industrial se ha podido llegar a eficiencias del 16,5%¹⁵ por lo tanto se sugieren nuevos procesos en los cuales la eficiencia de las celdas producidas a escala industrial logren alcanzar un nivel de 18-20%¹⁶.

Dichos procesos de fabricación de películas delgadas se hacen a partir de diferentes técnicas que emplean métodos físicos para su deposición, estos métodos son eficientes solo que muy contaminantes a la hora de emplearlos, es por eso que hoy en día no solo se puede depositar mediante técnicas físicas sino también con métodos de deposición químicos, en este caso la electrodeposición ya que es un método, eficiente y produce películas delgadas más homogéneas.

Por las circunstancias mencionadas anteriormente y teniendo en cuenta la investigación en materiales para capas absorbentes de celdas solares es un tema activo de mucho desarrollo en los últimos años¹⁷, dentro de los cuales los materiales más utilizados se encuentran las calcostibitas y perovskita¹⁸, se propone una búsqueda de nuevos materiales que puedan llegar a ser aplicados en celdas solares con tecnología de película delgada, para esto se sintetizaran películas del compuesto ternario CuSbS_2 con estructura cristalina calcostibita por medio de la técnica de electrodeposición simultánea, ya que esta cuenta con varias ventajas una de ellas es que al ser simultaneo (el compuesto se sintetiza en una misma solución) el tiempo que tarda en depositar la película es mucho menor lo cual hace que el método sea óptimo y a dicho material se evaluó en tres diferentes tiempos de deposición para así lograr la fase calcostibita y la estructura cristalina que caracterizan al compuesto ternario CuSbS_2 .

¹⁵MATSUMURA, M, et al. Thin Film solar cell based on CuSbS_2 absorber fabricated from an electrochemically deposited metal stack. Revista Thin Solid Film. 2014, Vol 550, Nro. 1, pp. 700-704

¹⁶ Ibídem, pág. 2

¹⁷ ELSHORBAGY, M, et al. A monolithic nanostructured perovskite/silicon tandem solar cell: feasibility of light management through geometry and materials selection. Revista Scientific Reports. 2020, Vol. 10, Nro. 2271, p.2

¹⁸ JUANG, X; WANG, F and SHANG, Y. Ultra-high open-circuit voltage of tin perovskite solar cells via an electron transporting layer design. Revista Nature Communication. 2020, Vol 11, Nro. 1245, pp. 1-2

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar películas delgadas del compuesto CuSbS_2 con estructura calcostibita depositadas por la técnica de electrodeposición para su uso como capa activa.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Establecer los parámetros de síntesis adecuado para la obtención de películas delgadas CuSbS_2 teniendo como sustrato el Molibdeno (Mo)
- Depositar por electrodeposición simultánea el Antimonio (Sb) y el Cobre (Cu)
- Analizar el efecto del tiempo de la electrodeposición simultánea que permita la obtención de la fase calcostibita del compuesto CuSbS_2

1. MARCO TEÓRICO

En la actualidad se usa la tecnología de película delgada para la fabricación de celdas solares. En este capítulo se van a explicar los diferentes conceptos teóricos que deben ser tenidos en cuenta para contextualizar y lograr entender esta nueva tecnología y el objetivo del trabajo de grado, se revisaran conceptos como lo son celdas solares de película delgada, calcostibitas, electrodeposición, que es la técnica que se va a usar para todo el desarrollo experimental y se revisara los métodos de caracterización para observar las diferentes fases que tenga la película delgada.

1.1 CELDAS SOLARES DE PELÍCULA DELGADA

La celda solar es un dispositivo capaz de convertir directamente la energía solar en energía eléctrica, mediante el fenómeno denominado efecto fotovoltaico¹⁹. Las celdas solares de película delgada están hechas de materiales formados a partir de compuestos que reaccionan en un sustrato dado a través, de un proceso de nucleación aleatorio. La estructura, las propiedades físicas y químicas depende de una gran cantidad de parámetros de deposición y del espesor de la película²⁰. Con el nombre de película delgada se está incluyendo a dispositivos que presentan espesores de entre unos pocos nanómetros a decenas de micras²¹.

En la actualidad hay tres tecnologías de película delgada que hicieron tránsito a la producción a nivel industrial, estas son: silicio Amorfo, telurio de cadmio y compuestos con estructuras cristalinas tipo calcostibita. El record mundial en eficiencia obtenido con celdas solares fabricadas con esta tecnología es de 22,3% y fue logrado con celdas solares con estructura Mo/CIGS/CdS/ZnO/Al²².

1.1.1 Estructura de las celdas solares de película delgada. La celda de película delgada está constituida por: la capa absorbente, la ventana óptica y dos contactos eléctricos, este tipo de celda es de tipo heterojuntura. A continuación, se mencionan las características más importantes de cada componente:

- *La ventana óptica:* consiste en una capa buffer y una capa de óxido conductor (TCO); la función principal de la ventana óptica es promover la cantidad

¹⁹ LOZADA, W. A. Desarrollo de materiales fotovoltaicos usados como ventana óptica en celdas solares. [en línea]. Tesis de investigación. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá D.C.:2011. [Consultado 3, octubre,2019]. Disponible en: <https://core.ac.uk/download/pdf/11054251.pdf>

²⁰ LOREDO, S. L. Diseño de celdas solares en película delgada usando CuInS₂, CuInSe₂ y AgInS₂ como capas absorbedoras. [en línea]. Tesis de investigación. Universidad Autónoma de Nuevo León, México.: 2014. [Consultado 3, octubre,2019]. Disponible en: <http://eprints.uanl.mx/4097/1/1080253588.pdf>

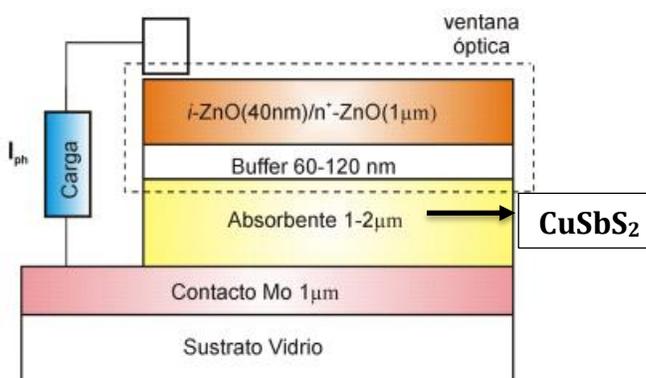
²¹ Ibídem, pág. 9

²² RUGELES, J. E. Síntesis y Caracterización de películas delgadas ZnO y WO₃ para ser usadas como ETL en celdas solares tipo perovskita. [en línea]. Tesis de investigación. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.: 2017. [Consultado 3, octubre,2019]. Disponible en: <http://bdigital.unal.edu.co/63934/1/Tesis%20MSc%20Jennifer%20Estrada%20repositorio.pdf>

máxima de radiación solar para alcanzar la capa de absorción, proteger la superficie de la capa de absorción durante el proceso de deposición. La importancia de la capa buffer se refleja en el aumento significativo de la eficiencia de las celdas solares²³.

- *La capa absorbente*: su función es absorber la mayor cantidad de radiación solar posible, con el objetivo de generar fotocorriente alta, ya que la presencia de un campo eléctrico alto arrastra los portadores generados dentro de esta zona y adicionalmente ayuda a reducir las pérdidas de fotocorriente²⁴. El proyecto se enfoca en poder realizar el compuesto que funcione como capa absorbente
- *Capa Buffer*: es un semiconductor de tipo n, su función principal es formar una heterounion de semiconductores con el absorbente que genere las mínimas perdidas por adsorción y que sea capaz de conducir las cargas hacia el exterior del circuito²⁵.

Ilustración 1. Sección transversal de una celda solar con estructura ventana óptica / capa absorbente



Fuente: LOZADA, w. a. Desarrollo de materiales fotovoltaicos usados como ventana óptica en celdas solares. [en Línea]. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.: 2011. [Consultado 3, octubre, 2019]. Disponible en: https://core.ac.uk/download/pdf/11054_251.pdf. Modificado por la autora

1.1.2 Eficiencia en celdas solares. El laboratorio Nacional de energías renovables o NREL muestra mediante esta tabla la evolución en el tiempo de la eficiencia de los diferentes tipos de celdas solares que se han desarrollado con

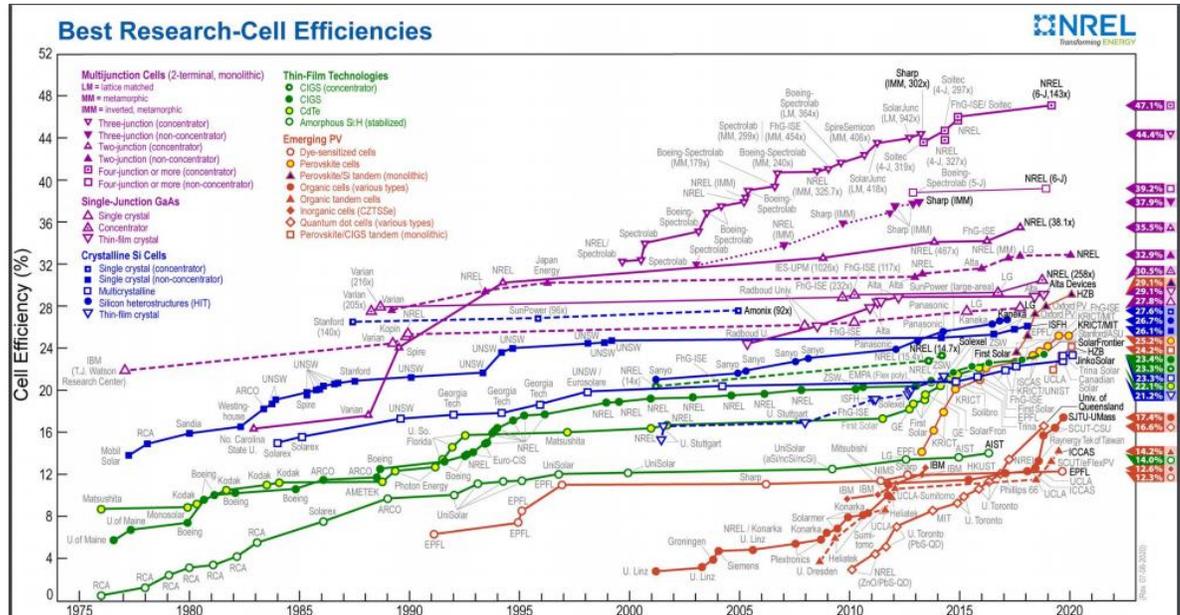
²³ LOZADA, Op.Cit., p.8

²⁴ HURTADO, M. Síntesis y caracterización de películas delgadas del semiconductor Cu₂ZnSnS₄ y su uso como capa absorbente en celdas solares. [en Línea]. Tesis. Universidad de Nacional de Colombia, Bogotá.:2014. [Consultado 12, abril, 2020]. Disponible en: <http://bdigital.unal.edu.co/46438/1/01198067.2014.pdf>

²⁵ VALL, Op.Cit., p.27

tecnología de primera y segunda generación, también muestra los centros de investigación que mayor aporte han hecho para lograr estos resultados.²⁶

Ilustración 2. Eficiencias reportadas en celdas solares



Fuente: NREL. Best research-cell efficiencies. [en Línea]. U.S department of Energy [Consultado 30, junio, 2020]. Disponible en: <https://www.nrel.gov/pv/polycrystalline-thin-film-photovoltaics.html>

Entre los desarrollos tecnológicos más importantes en materia de fabricación de celdas solares se han logrado destacar los siguientes²⁷:

- *Silicio monocristalino*: con las que han logrado eficiencias cercanas al 15%
- *Celdas multijuntura*: con las que se han logrado eficiencias cercanas al 48%
- *Celdas de materiales fotoactivos emergentes*: entre las que se destacan las celdas sensibilizadas con colorantes y celdas orgánicas, estas han alcanzado una eficiencia cercana al 17%
- *Las celdas solares de capa delgada*: que es en la se enfoca el proyecto de investigación.

Para cuantificar el porcentaje de potencia convertida de la luz solar en energía eléctrica o también conocida como eficiencia de la celda, se puede calcular relacionando la potencia máxima (P_m) de la energía eléctrica generada con la irradiación de luz (W/m^2) en determinadas condiciones específicas (STC) y el área superficial (m^2).²⁸

²⁶ HURTADO, Op.Cit., p.5

²⁷ Ibídem, pág. 6

²⁸ NOGUERA, O., PINTO, A., & VILLARREAL, E. The efficiency of the new photosensitive material used in the manufacture of solar panels. Revista Iteckne: Innovacion e Investigacion en Ingenieria. 2018, Vol. 15, Nro 1, pp. 7-16, ISSN 1692-1798

Ecuación 1. Cálculo de la eficiencia en una celda solar

$$\eta = P_m / EA_c$$

Fuente: NOGUERA, O., PINTO, A., & VILLARREAL, E. The efficiency of the new photosensitive material used in the manufacture of solar panels. Revista Iteckne: Innovación e Investigación en Ingeniería. 2018., Vol. 15, Nro 1, p. 10, ISSN 1692-1798

Donde P_m es la potencia máxima, E es la irradiación de luz y A_c es el área superficial.

1.2 CALCOSTIBITA

Este compuesto ternario de CuSbS_2 tiene una gran importancia en aplicaciones para energía solar ya que es un material absorbente inorgánico con una conductividad tipo-p, que se utiliza en el diseño de celdas solares debido a la energía de banda prohibida que es aproximadamente de 1,5 eV²⁹. Es importante conocer sobre este compuesto para el desarrollo del trabajo ya que la capa activa que vamos a desarrollar necesita tener las propiedades estructurales y morfológicas que caracterizan a dicho compuesto.

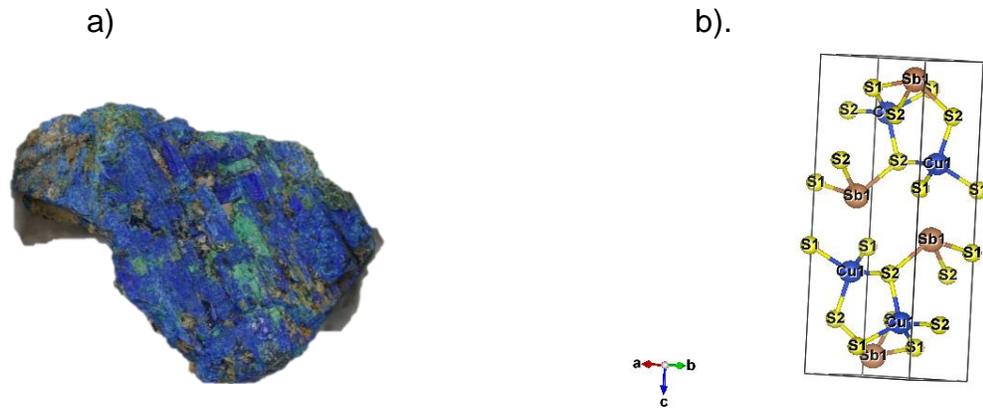
1.2.1 Generalidades. El nombre de calcostibita proviene del griego "chalkos" que significa cobre y de "stibi" que significa antimonio, en alusión a sus componentes químicos, es un mineral muy pesado, duro, de fractura subconcoidea y perfecta exfoliación. Mineral opaco, de típico brillo metálico y color gris plomo que frecuentemente aparece recubierto por una pátina de alteración de color verde-azulado³⁰. Fue identificado por primera vez en Australia, en las montañas Hartz en el año 1847³¹. Los cristales de CuSbS_2 en la estructura calcostibita presentan un ordenamiento ortorrómbico, con un grupo espacial $Pnma$ como se muestra en la ilustración 3 (b).

²⁹ MACIAS, C. A. Preparación y Caracterización de películas delgadas de Bi_2S_3 y CuSbS_2 con potencial aplicación en el Diseño de Celdas Solares. [en Línea]. Tesis de investigación. Universidad Autónoma de Nuevo León, México.: 2014. [Consultado 4, octubre, 2019]. Disponible en: <http://eprints.uanl.mx/4324/1/1080253746.pdf>

²⁷ NATURALEZA NAZARÍ SL. Calcostibita. [Sitio Web]. España: Granada Natural. [Consultado 12, octubre, 2019]. Disponible en: http://www.gradanatural.com/ficha_mineral_es.php?cod=131

³¹ HUDSON INSTITUTE OF MINERALOGY. Calcostibita. [Sitio Web]. Inglaterra: Mindat.org. [Consultado 12, octubre, 2019]. Disponible en: <https://www.mindat.org/min-983.html>

Ilustración 3. a). Calcostibita con azurita de formula CuSbS_2 y b). Estructura tipo Calcostibita



Fuente: GONZALEZ, J. [Sitio web]. Guadalajara: Foro de mineralogía formativa. [04-10-19]. Disponible en: <https://www.foro-minerales.com/forum/viewtopic.php?p=136555#13655>

1.3 TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN

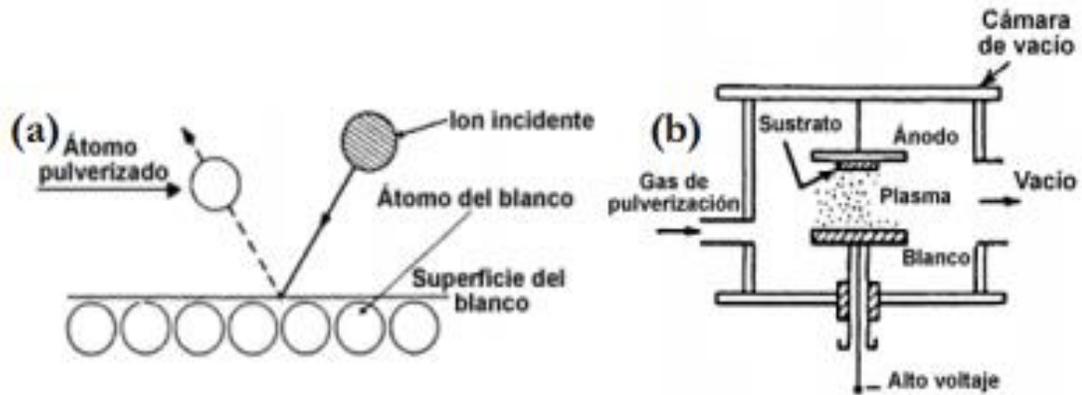
Para el desarrollo experimenta es importante revisar las diferentes técnicas de deposición de película delgada para el desarrollo de celdas solares, entre los cuales se encuentra la electrodeposición que, aunque más adelante se explica más sobre ella, es importante mencionar que esta técnica de deposición es un método químico, por lo tanto el desarrollo de películas delgadas no solo puede estar en el área de los físico sino que también los químicos pueden participar para el desarrollo de las mismas, innovando así las técnicas que ya existen o creando nuevas.

1.3.1 Sputtering. El proceso de pulverización catódica o Sputtering es un proceso de bombardeo iónico que permite la deposición de vapor sobre el sustrato. En esta técnica, los iones formados en el plasma se aceleran hacia el material en un depósito por medio de un campo eléctrico. El plasma está formado por gases de proceso, en este caso argón y nitrógeno, están ionizados por un fuerte campo eléctrico³². Antes de introducir el gas, se forma un vacío en la cámara para eliminar las impurezas. Debido al intercambio lineal de momento entre el ion y los átomos del blanco, el ion se acelera por una diferencia de potencial suficiente, de modo que el átomo puede extraerse. Cuando se usa Ar, el ion que aparece es Ar^+ , por lo que, para acelerarlo contra el blanco, debe actuar como un electrodo negativo (cátodo) mientras que el sustrato se conectará a tierra (ánodo)³³.

³² RUDEN, A. Analisis estructural, superficial y tribologico de recubrimientos de Nitruro de Cromo (CrN) sintetizado por magnetron sputtering reactivo DC. [en Línea]. Tesis de investigación. Universidad Nacional De Colombia, Manizales.:2011. [Consultado 10, abril,2020]. Disponible en: <http://bdigital.unal.edu.co/4741/1/6705510.2011.pdf>

³³ OYOLA LOZANO, D., & ROJAS MARTÍNEZ, Y. Production and characterization of thin films of NdFeB system by sputtering. Revista Tumbaga. 2009, Vol. 1, Nro. 4, p. 9

Ilustración 4. Sistema de deposición por Sputtering. a) Esquema físico y b) Sistema de deposición



Fuente: GUTIÉRREZ L. G. Síntesis de películas delgadas por la técnica de magnetrón sputtering a partir de blancos de renio y boro. [en Línea]. Tesis. Universidad EAFIT, Medellín.: 2017. [10-04-20]. Disponible en: <https://repository.eafit.edu.co/bitstream/handle/10784/11822/>

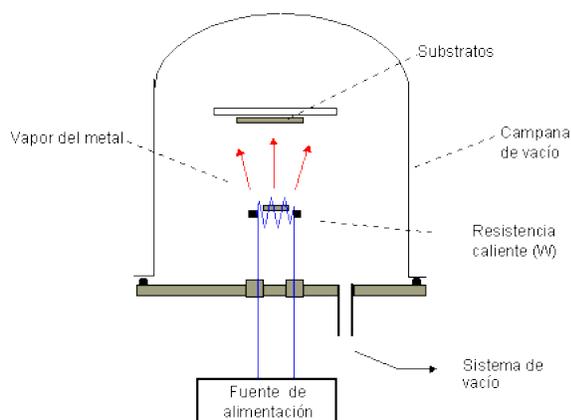
1.3.2 Evaporación térmica. Es un proceso de deposición física de vapor (PVD), generalmente realizado en alto vacío, donde los átomos o moléculas alcanzan el sustrato desde el calor de la vaporización sin colisión en la cámara de deposición. El material se coloca sobre una fuente calentada por una corriente eléctrica producida por una resistencia directa. Las partículas generalmente caen sobre el sustrato. de esta manera Cuando el sólido ingresa directamente a la fase gaseosa, incluye sublimación y cuando el líquido cambia de líquido a vapor, incluye evaporación. El vapor se expande en la cámara que contiene el sustrato y luego se condensa en el sustrato a una temperatura más baja³⁴. Esta técnica cuenta con una serie de características dentro de las cuales se pueden mencionar las siguientes³⁵:

- El material que se quiere evaporar, se calienta en ultra vacío hasta alcanzar una presión de vapor alta
- La evaporación se produce al pasar una corriente eléctrica que se calienta hasta altas temperaturas
- Para favorecer un crecimiento con espesor uniforme a lo largo de la superficie se rota el sustrato durante todo el proceso de evaporación

³⁴ LOPEZ, L. A. Síntesis y caracterización de nanopartículas y películas delgadas por métodos físicos a partir de aleaciones con efecto de memoria de forma. [en Línea]. Tesis de investigación. Universidad Autónoma de Nuevo Leon, Mexico.: 2011. [Consultado 10, abril,2020]. Disponible en: <http://eprints.uanl.mx/2534/1/1080090516.pdf>

³⁵ JOCELYN, D. Evaporación térmica. [Sitio Web]. Prezi. [Consultado 12, octubre, 2019]. Disponible en: <https://prezi.com/p/-ozdn31mvp4l/evaporacion-termica/>

Ilustración 4. Equipo de deposición por evaporación térmica en vacío



Fuente: INSTITUTO DE CIENCIAS DE MATERIALES DE MADRID. [Sitio Web]. Madrid: Consejo superior de investigaciones científicas. [10-04-20]. Disponible en: https://www.icmm.csic.es/fis/espa/evaporacion_resistencia.html

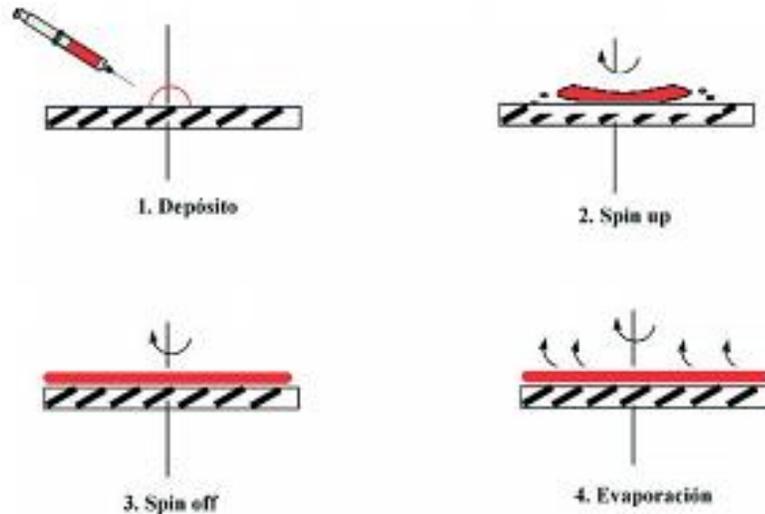
1.3.3 Spin-coating. La tecnología de centrifugado se ha utilizado fácilmente para la deposición de materiales semiconductores, utilizando un dispositivo simple llamado spin-coater y una solución del material a depositar. En este proceso, dominan dos fuerzas: una es la fuerza centrífuga, que hace que el líquido fluya hacia afuera; la otra es la resistencia causada por la viscosidad, que actúa hacia adentro. Esta técnica implica depositar el exceso de material de interés sobre el sustrato. Posteriormente, debido a la fuerza centrífuga, gira a alta velocidad para que el material se distribuya uniformemente sobre él³⁶.

El proceso implica cuatro pasos, de los cuales los primeros tres (deposición, rotación y pelado) se llevan a cabo en secuencia, mientras que el cuarto (evaporación) se lleva a cabo durante todo el proceso de preparación y es el mecanismo principal de adelgazamiento de la película. Al final del proceso³⁷.

³⁶ MERA, M. A. Síntesis por sol-gel de películas delgadas en el sistema $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ depositadas por spin-coating. [en Línea]. Tesis de investigación. Universidad de Nariño, Nariño.: 2012. [Consultado 10, abril, 2020]. Disponible en: <http://biblioteca.udenar.edu.co:8085/atenea/biblioteca/85577.pdf>

³⁷ BEZERRA, S. Preparação e caracterização de pós e filmes finos cerâmicos de titânio de chumbo e estrôncio obtidos por método químico. [en Línea]. Tesis de investigación. Universidad Federal de São Carlos, São Carlos.: 2006. [Consultado 10, abril, 2020]. Disponible en: <https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/6073/TeseSHBSL.pdf?sequence=1&isAllowed=>

Ilustración 5. Esquema del Proceso de depósito de películas delgadas por el método de Spin-Coating



Fuente: MEDINA, E. et al. Diseño y fabricación de un aparato para el depósito de películas delgadas por el método de rotación. Revista Investigación y Ciencia. 2009, Vol. 17, Nro.45, pp. 46, ISSN: 1665-4412

1.3.4 Electrodeposición. Es una técnica por la cual un recubrimiento metálico es aplicado sobre una superficie o sustrato a través de una corriente eléctrica ya sea directa o pulsante.³⁸

Durante el proceso de electrodeposición, la corriente se usa para eliminar partículas cargadas positivamente del metal (ánodo), estas partículas pasan a través de la solución y se depositan en el objeto cargado negativamente (cátodo)³⁹. Para esto en un baño químico se pone el metal y el sustrato que se va a usar y por medio de una corriente se hace un transporte iónico para recubrir el sustrato.

Los componentes principales de este proceso se listan a continuación:

- **Electrolito:** es el medio que conduce corriente eléctrica a través de iones, generalmente una sustancia que aumenta la concentración de los iones de en disolución de un solvente. La electricidad es conducida en el electrolito por iones cargados producto del electrolisis que se da en los electrodos⁴⁰.

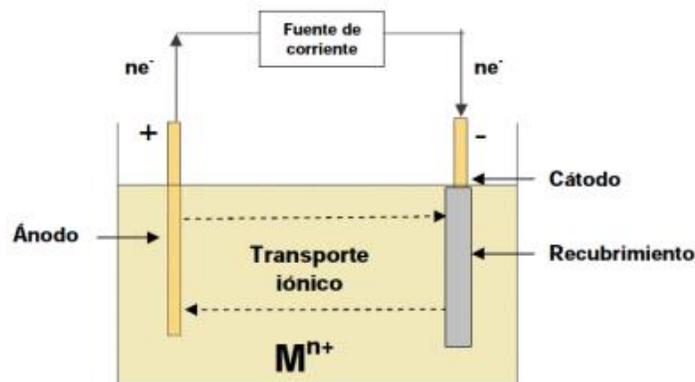
³⁸ NAVA, D. U. Electrodeposición y caracterización de recubrimientos de Ni-P. [en Línea]. Tesis. Centro de investigación y desarrollo tecnológico en electroquímica, México.: 2013. [Consultado 11, abril, 2020]. Disponible en: <https://cideteq.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/>

³⁹ VEGA, N. A. Diseño, construcción y puesta en marcha de un equipo de electrodeposición de cromo para el laboratorio de Ingeniería Química. [en Línea]. Tesis. Universidad de Costa Rica, Costa Rica.: 2008. [Consultado 11, abril, 2020]. Disponible en: <http://repositorio.sibdi.ucr.ac.cr:8080/xmlui/handle/123456789/968>

⁴⁰ *Ibidem*, pág. 4

- **Cátodo:** es la superficie donde se presenta la reacción de reducción, es también conocido como el electrodo de trabajo.
- **Ánodo:** es la superficie donde se presenta la reacción de oxidación. El ánodo puede ser activo o inerte. También conocido como electrodo de referencia
- **Corriente eléctrica:** esta varía según como se necesite, puede llegar a ser directa o mediante el uso de pulsos.

Ilustración 6. Principio de proceso de electrodeposición



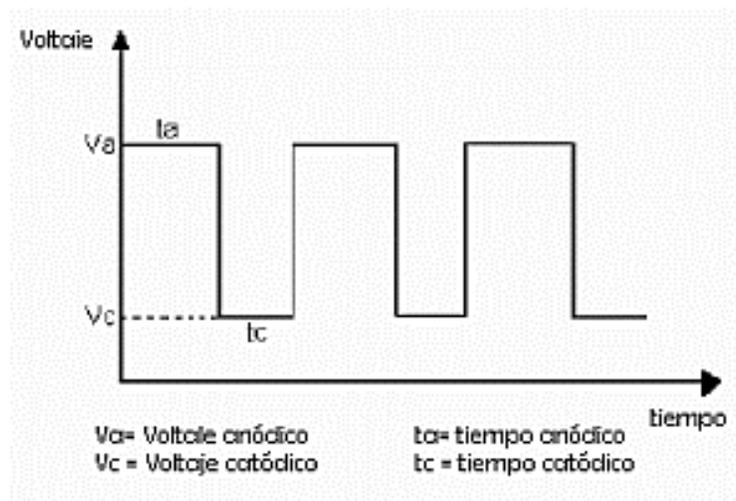
Fuente: HERNANDEZ, D. U. Electrodeposición y caracterización de recubrimientos de Ni-P. [en Línea]. Tesis. Centro de investigación y desarrollo tecnológico en electroquímica, México.: 2013. [Consultado 10, octubre, 2019]. Disponible en: <https://cideteq.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1021/291/1/Electrodeposici%C3%B3n%20y%2>

1.3.4.1. Técnica de pulsos. Este es un proceso en el que se aplica una corriente continua durante un cierto período de tiempo para producir un depósito, que luego se ajusta a un valor que no ocurre en otro período de tiempo.⁴¹ se muestra en la ilustración el voltaje anódico (voltaje de deposición) que estará constante por un periodo de tiempo t_a y el voltaje catódico (en la cual no se realiza la deposición) en un periodo específico de tiempo t_c ⁴².

⁴¹ APERADOR, William, et. al. Caracterización morfológica de películas delgadas de CU/CD obtenidas por electrodeposición. Revista Respuestas. 2007, Vol. 12, Nro.1, pp. 7-11. ISSN 0122820X

⁴² MOSSOS, V. Desarrollo y caracterización de películas delgadas depositadas por la técnica de electrodeposición de la capa de Cobre/Antimonio en el compuesto ternario $CuSbS_2$ de manera secuencial. [en Línea]. Tesis. Universidad de América, Bogotá.: 2020. [Consultado 29, junio, 2020]. Disponible en: <https://repository.uamerica.edu.co/>

Ilustración 7. Esquema de técnica de pulsos



Fuente: APERADOR, William, et. al. Caracterización morfológica de películas delgadas de CU/CD obtenidas por electrodeposición. Revista Respuestas. 2007, Vol. 12, Nro. 1, pp. 7-11. ISSN 0122820X

1.3.4.2. Variables del proceso de electrodeposición. Las variables del proceso de electrodeposición influyen sobre la naturaleza, la calidad y las propiedades físicas y químicas de los recubrimientos. La función de cada una de las variables que interviene en el proceso son las siguientes:

- *Temperatura:* un aumento de temperatura hace crecer normalmente la conductividad del electrolito. Así como las velocidades de difusión, la disolución química del ánodo y la redisolución del cátodo⁴³. De esta manera a mayor temperatura esta permitirá que se forme un depósito más grueso y con buena adherencia.
- *Densidad de corriente:* determina el tiempo requerido para alcanzar el espesor de recubrimiento deseado. Si la densidad de corriente es demasiada alta, acelera la deposición de iones metálicos y reducirá la captura de partículas en la matriz, es necesario encontrar un equilibrio entre el radio de partícula depositado y el tiempo de electrodeposición⁴⁴.
- *pH:* influye en el rendimiento de la corriente ya que la disminución de este influye favorablemente en la conductividad, en este caso se va a usar HCl para controlar el pH de la solución electrolítica ya que no afecta la deposición y si permite que la naturaleza y el aspecto del depósito estén en buenas condiciones.

⁴³ NAVA, D. Op.Cit., p. 25

⁴⁴ ANTONIO, V. M. Efecto de la temperatura, la concentración de sulfato de cobre ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) y ácido sulfúrico (H_2SO_4) en el electrolito, sobre la electrodeposición de cobre en cátodos de acero inoxidable 316L. [en Línea]. Universidad Nacional de Trujillo, Perú.: 2016. [Consultado 11, abril, 2020]. Disponible en: <http://dspace.unitru.edu.pe/handle/UNITRU/9301>

- *Concentración de iones del metal:* a bajas concentraciones del electrolito la velocidad de difusión es lenta y normalmente es la que controla la totalidad del proceso⁴⁵, está determinada por la concentración molar de las sales, por su grado de ionización, por la temperatura, por la presencia de o ausencia de iones comunes o de elementos constitutivos del baño que puedan originar iones complejos⁴⁶.
- *Tiempo de deposición:* en la Electrodeposición se permite de igual manera que la temperatura formar por medio del depósito un espesor mucho más grueso ya que a mayor tiempo de deposición, mayor espesor va a tener la película.
- *Sustrato:* es importante porque cada deposición dependiendo de la técnica que se use necesita un sustrato específico, en este caso se usa un sustrato de Molibdeno, pero pueden ser usados sustratos de TCO entre otros.

1.4 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

1.4.1 Difracción de rayos x (DRX). Es una de las herramientas más utilizadas en la investigación cuantitativa y cualitativa de la estructura de la materia. La dispersión de partículas no solo puede llevar a cabo una exploración experimental de la estructura y las propiedades de la materia, sino también desarrollar modelos fenomenológicos de mecanismos microscópicos y verificar resultados teóricos⁴⁷.

Tiene como ventaja el ser una técnica de caracterización no destructiva y esta no requiere de ningún proceso en específico de preparación de las muestras que se van a analizar⁴⁸. Los métodos de DRX se basan en la capacidad de los cristales para difractar rayos X de cierta manera que permita un estudio preciso de la estructura cristalina de las fases. Los patrones de difracción registrados contienen contribuciones aditivas de varias características micro y macro estructurales de una muestra. Con la posición del pico, se pueden investigar parámetros de red, grupo espacial, composición química, macro tensiones o análisis cualitativo de fases⁴⁹.

La interpretación geométrica del fenómeno XRD (interferencias constructivas) ha sido dada por W.L. Bragg, da los detalles sobre la condición geométrica para la difracción y la determinación de la ley de Bragg.⁵⁰ Esta ley se da en la ecuación 1

⁴⁵ *Ibíd.*, pág. 41

⁴⁶ NAVA, Op.Cit., p. 26

⁴⁷ OLIVERA, J. Crecimiento y caracterización de películas delgadas de SmFe_{1-x}CoxO. [en Línea]. Tesis. Universidad Tecnológica de la Mixteca Instituto de física y matemáticas, Oaxaca.: 2019. [Consultado 13, abril, 2020]. Disponible en: http://jupiter.utm.mx/~tesis_dig/13802.pdf

⁴⁸ MAZUELAS, A. Caracterización por difracción de rayos X de Heteroestructuras de semiconductores III-V. Aplicación al diseño de superredes tensadas para epitaxias de GaAs/Si. [en Línea]. Tesis. Universidad Complutense de Madrid, Madrid.: 1992. [Consultado 13, abril, 2020]. Disponible en: <https://eprints.ucm.es/1895/>

⁴⁹ HÜBSCHEN, Gerhard, et al. X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. En: *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*. Alemania.: woodhead publishing, 2016, pp. 81-124, ISBN 9780081000403.

⁵⁰ *Ibíd.*, pág. 84

Ecuación 2. Ley de Bragg

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

Fuente: VIRGUEZ, O. Evaluación del efecto de la relación FA/MA sobre las propiedades de películas delgadas del compuesto $\text{FAxMA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ crecido con estructura perovskita para ser usada como capa activa en celdas solares híbridas. [en Línea]. Tesis. Universidad de América, Bogotá.: 2019. [Consultado 14, abril, 2020]. Disponible en: <https://repository.uamerica.edu.co/handle/20.500.11839/7435>

Donde d es la distancia existente entre los planos cristalográficos, θ es el ángulo de incidencia del rayo, n es el orden de difracción y λ es la longitud de onda de los rayos X incidentes.

1.4.2 Energía dispersa de Rayos X (EDX). Se basa en la detección de la radiación X que emite el material excitado por un haz de electrones enfocado en un área muy pequeña. Estos electrones, con energía del orden de eV, producen transiciones energéticas en los átomos comprendidos en un volumen de aproximadamente $1 \mu\text{m}^3$. Estas transiciones, que involucran los niveles atómicos más internos, producen fotones en el espectro de los rayos X que son característicos de cada tipo de átomo y en la mayoría de los casos, permiten identificarlos inequívocamente⁵¹

1.4.3 Microscopía de Barrido por electrones (SEM). La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una tecnología que puede generar imágenes de superficie con alta resolución y apariencia tridimensional a grandes aumentos, lo que ayuda a realizar estudios de topología y análisis microscópicos para determinar si son cualitativos y / o cuantitativos de elementos en detalles microscópicos⁵². Consta de varios elementos básicos: un cañón de Electrones con un filamento emisor de electrones, lentes magnéticas que alinean y enfocan el haz de electrones en la muestra, sistema de escaneo, sistema de barrido, portamuestras móvil, sistemas de obtención de la imagen y de análisis⁵³.

la Imagen de microscopio Electrónico se obtiene a través de la detección, procesamiento y visualización de señales generadas por la interacción de un haz de electrones de alta energía⁵⁴. De esta forma, el microscopio electrónico de barrido tiene un dispositivo llamado "filamento" que se encarga de generar un haz de electrones que iluminará la muestra a estudiar, por lo tanto, se utiliza detectores diferentes, que tiene como objetivo recolectar los electrones generados gracias a la interacción con la superficie de la misma, creando en última instancia una imagen

⁵¹ OLIVERA, J. Op.Cit., p. 32

⁵² GARCIA, M, et al. Métodos modernos para la caracterización de películas y recubrimientos comestibles. Revista BioTecnología. 2018, Vol. 22, No. 1, p. 48

⁵³ MELGAEJO, J, et al. Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera. Boletín de la sociedad Geologica Mexicana. 2010, Vol. 62, Nro. 1, p. 5, ISSN 1405-3322

⁵⁴ IPOHORSKI, M., & BOZZANO, P. Microscopia electronica de barrido en la caracterizacion de materiales. Revista Ciencia e Investigacion. 2013, Vol 63, Nro 3, pp. 43-53

que intenta reflejar, las características de la superficie de la muestra, proporcionando información sobre la composición química, la forma y la textura de la muestra.⁵⁵ A diferencia de las imágenes ópticas, el microscopio electrónico de barrido no forma la imagen real del objeto, este crea imágenes virtuales a partir de las señales emitidas por la muestra⁵⁶.

⁵⁵ MOSSOS, V. Op.Cit., p. 38

⁵⁶ *Ibíd*em, pág. 46

2. SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS DEL COMPUESTO CuSbS_2

Para realizar la síntesis de película delgada del compuesto ternario se debe tener en cuenta el método de deposición que se va a usar y las condiciones de síntesis que se deben controlar⁵⁷, entre las cuales se encuentran el tiempo de depósito, temperatura de la solución, el sustrato, entre otras que se deben tener en cuenta. Existen diversos métodos de deposición de película delgada los cuales se muestran a continuación:

Tabla 1. Métodos de deposición de película delgada

	MÉTODOS DE DEPOSICIÓN			
	Sputtering	Evaporación	Spin-coating	Electrodeposición
Temperatura	400-500 °C	110°C	120°C	70°C
Complejidad	90%	70%	60%	2%
Disponibilidad	100%	100%	100%	100%
Presión	Vacio	Vacio	Vacio	-

Fuente: elaboración propia

Se escoge la técnica de Electrodeposición ya que este método no necesita de temperaturas ni presiones altas y el nivel de complejidad es muy bajo por lo tanto hace que el método sea rentable y que al momento de aplicarlo sea sencillo, mientras que en los otros métodos su nivel de complejidad aumenta por el manejo de temperaturas altas y presiones al vacío.

La síntesis del compuesto ternario CuSbS_2 se realizó con la técnica mencionada anteriormente usando como fuente el equipo GWINSTEK PSP-405 que se encuentra en los laboratorios de la universidad Nacional.

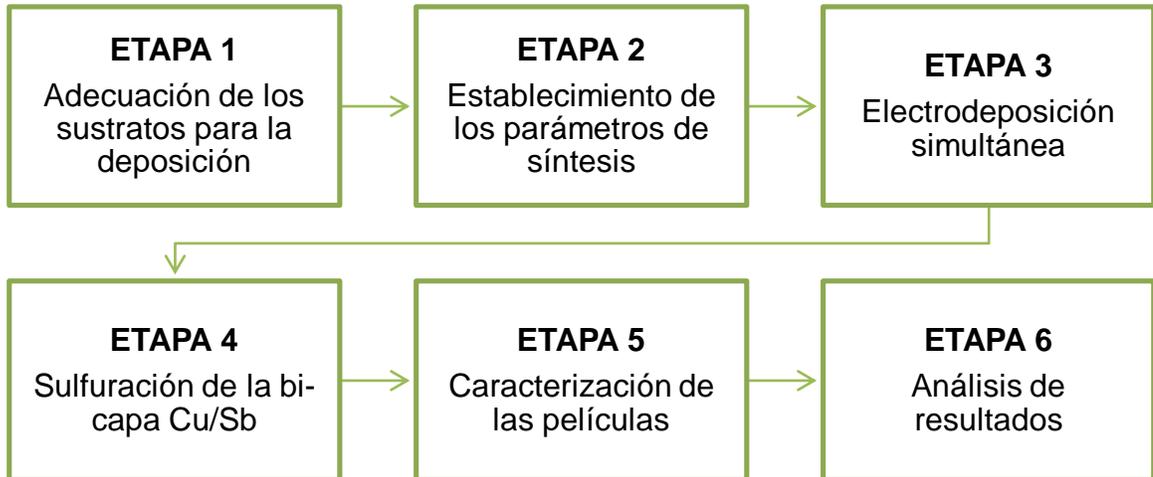
En este método se debe tener en cuenta una solución con los iones que se desean depositar, tener un electrodo de referencia, en este caso es un alambre de platino (electrodo de referencia convencional) y no interviene en la reacción por lo tanto lo hace inerte y tener un sustrato que será el electrodo de trabajo donde se dará la deposición de los iones el cual es un vidrio recubierto con una capa de Molibdeno. La técnica de Electrodeposición consiste en sumergir el sustrato en la solución preferiblemente manteniendo el área constante y por medio de una aplicación de voltaje, una corriente y unos pulsos determinados ir depositando los iones que van a ir formando la película delgada que se necesita. Se hizo un mayor énfasis en el tiempo de deposición de Cobre (Cu) y Antimonio (Sb) ya que el tiempo de depósito dará el grosor del espesor de la película y la relación de dichos espesores.

Las muestras se depositaron sobre sustratos de vidrios recubiertos por una capa de Molibdeno que se depositó a condiciones de temperaturas y presiones de 180°C y

⁵⁷ VIRGUEZ, O. Evaluación del efecto de la relación FA/MA sobre las propiedades de películas delgadas del compuesto $\text{FxAxMA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ crecido con estructura perovskita para ser usada como capa activa en celdas solares híbridas. [en Línea]. Tesis. Universidad de América, Bogotá.: 2019. [Consultado 14, abril, 2020]. Disponible en: <https://repository.uamerica.edu.co/handle/20.500.11839/7435>

vacío respectivamente por medio de Sputtering D.C Magnetrón. Para que el Molibdeno quedara homogéneo y con buena adherencia aparte de tener las temperaturas y presiones adecuadas el vidrio debía estar lavado adecuadamente siguiendo un protocolo de lavado de vidrios que se encuentra en el Anexo A. En resumen, el procedimiento de la síntesis de la película CuSbS_2 cuenta con una serie de etapas las cuales se muestran a continuación:

Ilustración 8. diagrama de las etapas desarrolladas durante el procedimiento

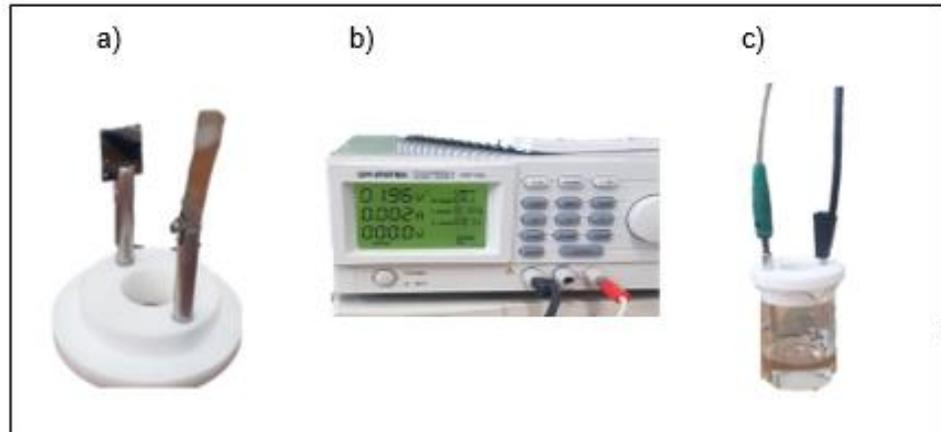


Fuente: elaboración propia

2.1 MONTAJE DE LA ELECTRODEPOSICIÓN

La electrodeposición se realizó en un reactor, el cual se hizo con un Beaker de 80 ml donde iría la solución precursora que conduce la corriente eléctrica y contiene los iones que se quieren depositar (Cu y Sb), una tapa de teflón con dos agujeros en la parte superior para poder ajustar 2 tubos de acero quirúrgico uno a cada extremo para poder mantener la misma distancia; donde irán insertados en la parte superior unos cables, uno al electrodo de referencia (lamina de platino) y al polo negativo de la fuente y uno al electrodo de trabajo (Vidrio recubierto con Molibdeno) y al polo positivo de la misma.

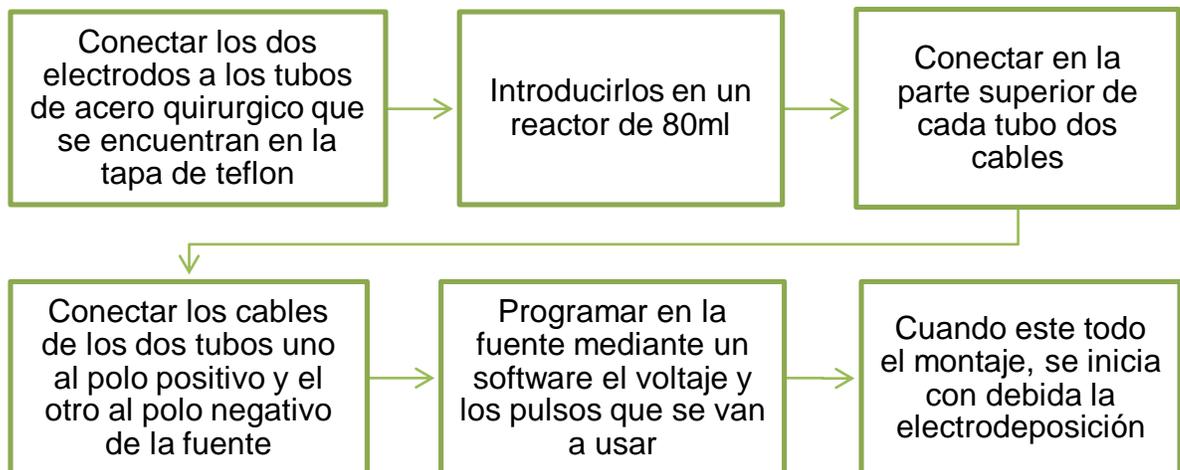
Ilustración 9. Montaje electrodeposición a) Tapa de teflón con los 2 electrodos. b) Fuente. c) Reactor



Fuente: Elaboración propia

A continuación, se muestra un diagrama de flujo con el proceso del montaje del reactor con sus elementos

Ilustración 10. Diagrama de flujo del montaje de electrodeposición



Fuente: elaboración propia

2.2 ESTABLECIMIENTO DE LOS PARÁMETROS DE SÍNTESIS

Para establecer los parámetros adecuados de síntesis de las películas del compuesto ternario se realizó una exhaustiva búsqueda bibliográfica^{58 59 60} para saber que parámetros teórico-experimentales deben tener el Sb y el Cu para ser depositados, primero sobre sustratos recubiertos con Molibdeno y luego de tener dicha información y de haber realizado la experimentación requerida se procede a realizar la electrodeposición simultánea de los dos elementos Antimonio y Cobre. Para esto fue importante primero evaluar los parámetros de solución y luego los parámetros de electrodeposición.

2.2.1 Evaluación de los parámetros de solución precursora. Primero se realizaron las soluciones-electrolito teórico-experimental para el Cobre (Cu) ver Anexo B y luego para el Antimonio (Sb) ver Anexo C, variando solo la concentración de sus respectivas sales, esto para poder obtener los parámetros de solución claves que luego se usaran al momento de realizar la Electrodeposición de cada compuesto. Los parámetros que se obtuvieron para cada compuesto fueron los siguientes:

Tabla 2. Parámetros de solución precursora de Cobre

PARÁMETROS DE SOLUCIÓN COBRE				
Prueba	[CuSO ₄]	NaSO ₄ (g)	NaCl(g)	Etilenglicol (ml)
C1_0220	0,0075	0,076	-	30
C2_0220	0,01	0,076	-	30
C3_0220	0,0075	-	0,5	30
C4_0220	0,01	-	0,5	30

Fuente: elaboración propia

Inicialmente se trabajó con 3 tipos de sales, la sal precursora (CuSO₄) y adicionalmente se realizó la experimentación adicionando las otras 2 sales (NaSO₄ y NaCl) una en cada experimento, estas sales se usan para mejorar la conducción eléctrica aumentando así la corriente⁶¹ y solo se varia la concentración de la sal precursora mantenido constante la concentración de las dos sales que se adicionaron y la cantidad de etilenglicol.

⁵⁸ RASTOGI, A y JANARDHANA, N. Properties of CuSbS₂ thin films electrodeposited from ionic liquids as p-type absorber for photovoltaic solar cells. Revista Thin Solid Films. 2014, Vol. 565, pp. 290-291

⁵⁹ MATSUMURA, M, et al. Op.Cit., p.701

⁶⁰ NAVA, D. U. Op.Cit., p. 58

⁶¹ SLIDESHARE. Conductividad eléctrica de soluciones liquidas. [Sitio web]. Perú. [Consultado 21, febrero, 2020]. Disponible en: <https://es.slideshare.net/renatolachira/conductividad-electrica>

Tabla 3. Parámetros de solución precursora de Antimonio

PARÁMETROS DE SOLUCIÓN ANTIMONIO				
Prueba	[SbCl ₃]	NaCl (g)	HCl (ml)	Etilenglicol (ml)
A1_0120	0,02	0,5	0,1	30
A2_0120	0,08	0,5	0,1	30
A3_0120	0,1	0,5	0,1	30

Fuente: elaboración propia

La solución de Antimonio se disolvió en etilenglicol ya que la sal precursora de Antimonio (SbCl₃) al ser disuelto en agua, se evidencio que se precipita y no deposita de manera correcta la película y cómo se va a realizar una electrodeposición simultánea de los dos iones (Sb y Cu) tienen que estar disueltos en el mismo medio, es por eso que el Cobre también se disolvió en etilenglicol y este mostro que deposita de manera correcta en el sustrato.

2.2.2 Evaluación de los parámetros de electrodeposición. Antes de realizar la electrodeposición se deben lavar los vidrios recubiertos con Molibdeno el cual es un protocolo que se encuentra en el Anexo D. La electrodeposición se hizo con los parámetros de solución anteriores, los cuales presentaron mejores resultados y solo se varió el voltaje de deposición y se realizó un estudio de pulsos (Anexo E), esto para que las deposiciones de los iones se realicen de forma controlada y así mismo se busca que haya centros de nucleación, pero que estos se presenten en toda la superficie del sustrato y no en forma de agregados, cabe resaltar que se realizaron los ensayos por triplicado para tener resultados más precisos. Obteniendo así los siguientes parámetros teórico-experimentales de electrodeposición del Antimonio y Cobre:

Tabla 4. Parámetros de la Electrodeposición del Antimonio

PARÁMETROS DE ELECTRODEPOSICIÓN ANTIMONIO				
Prueba	Voltaje (v)	Temperatura (°C)	Pulsos ON/OFF	Tiempo (min)
A1_0120_1	2,5	25	500/500	3
A1_0120_2	3,0	25	500/500	3
A1_0120_3	3,5	25	500/500	3
A2_0120_1	2,5	25	500/500	3
A2_0120_2	3,0	25	500/500	3
A2_0120_3	3,5	25	500/500	3
A3_0120_1	2,5	25	500/500	3
A3_0120_2	3,0	25	500/500	3
A3_0120_3	3,5	25	500/500	3

Fuente: elaboración propia

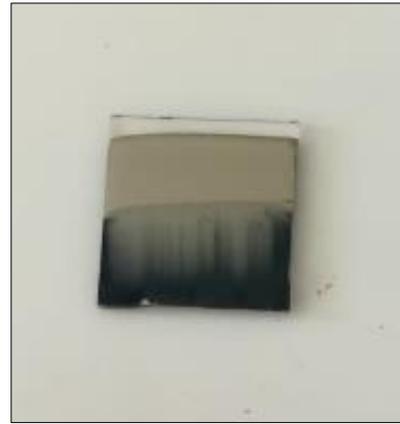
El valor de voltaje se parte de valores encontrado en la bibliografía⁶² y después se procede a ajustar este, a un rango de 2,5 V y 3,5 V ya que a mayor voltaje se evidencio que la película de Antimonio se oxida y menor voltaje se demora mucho en depositar y las películas mostraron que a un tiempo de 3 minutos ya están depositadas sobre el Molibdeno.

Ilustración 11. Películas de Antimonio depositadas sobre sustratos de Molibdeno: a) Con un voltaje de 2,5 y b) con un voltaje superior a 3,5V

a)



b)

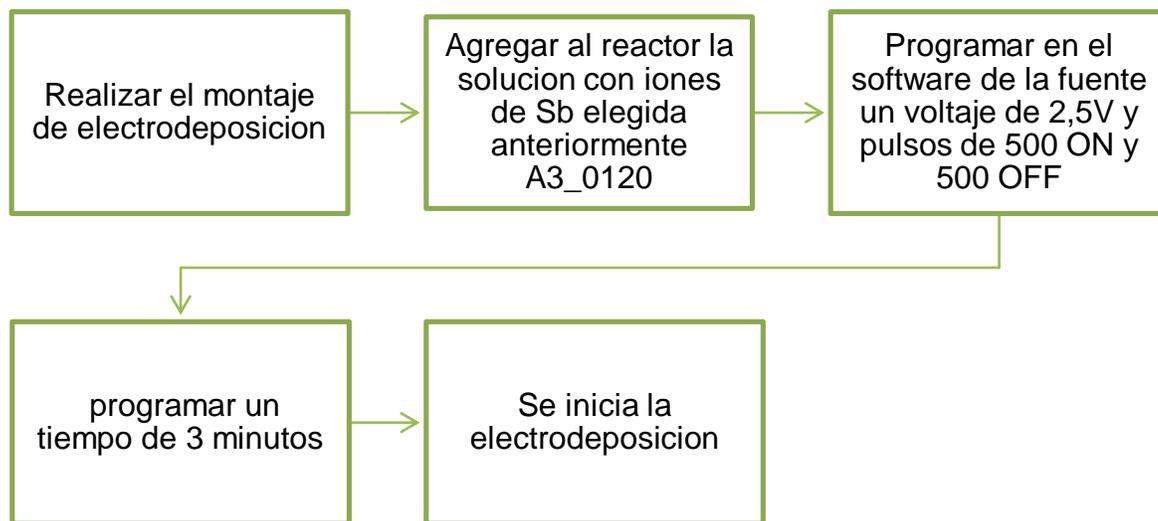


Fuente: elaboración propia

A continuación, se muestra un diagrama de la corrida que se realizó con los resultados de la tabla 4 con un voltaje de 2,5 V para la electrodeposición del Antimonio

⁶² MATSUMURA, M, et al, Op.Cit., p. 701

Ilustración 12. Corrida experimental de la prueba A3_0120_1 con un voltaje de 2,5 V



Fuente: Elaboración propia

A continuación, se realizó la electrodeposición del cobre sobre el sustrato de Molibdeno utilizando los siguientes parámetros teórico-experimentales:

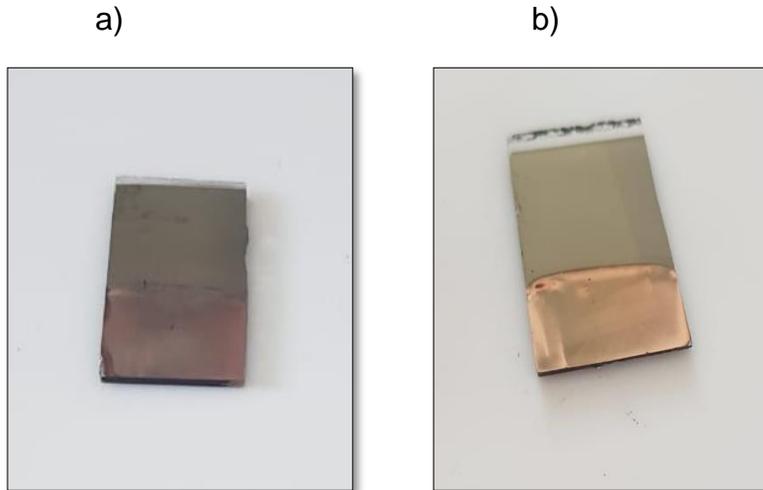
Tabla 5. Parámetros de Electrodeposición del Cobre

PARÁMETROS DE ELECTRODEPOSICIÓN COBRE				
Prueba	Voltaje (v)	Temperatura (°C)	Pulsos ON/OFF	Tiempo (min)
C1_0220_1	2,5	70	500/500	5
C1_0220_2	3,0	70	500/500	5
C2_0220_1	2,5	70	500/500	5
C2_0220_2	3,0	70	500/500	5
C3_0220_1	2,5	70	500/500	5
C3_0220_2	3,0	70	500/500	5
C4_0220_1	2,5	70	500/500	5
C4_0220_2	3,0	70	500/500	5

Fuente: Elaboración propia

Se realizó la Electrodeposición a 70 °C puesto que el Cobre a temperaturas inferiores a esta se evidencia que no deposita y a temperaturas mayores deposita, pero al sacar la película y lavarla, la capa que se forma de cobre se despegó del sustrato recubierto con Molibdeno.

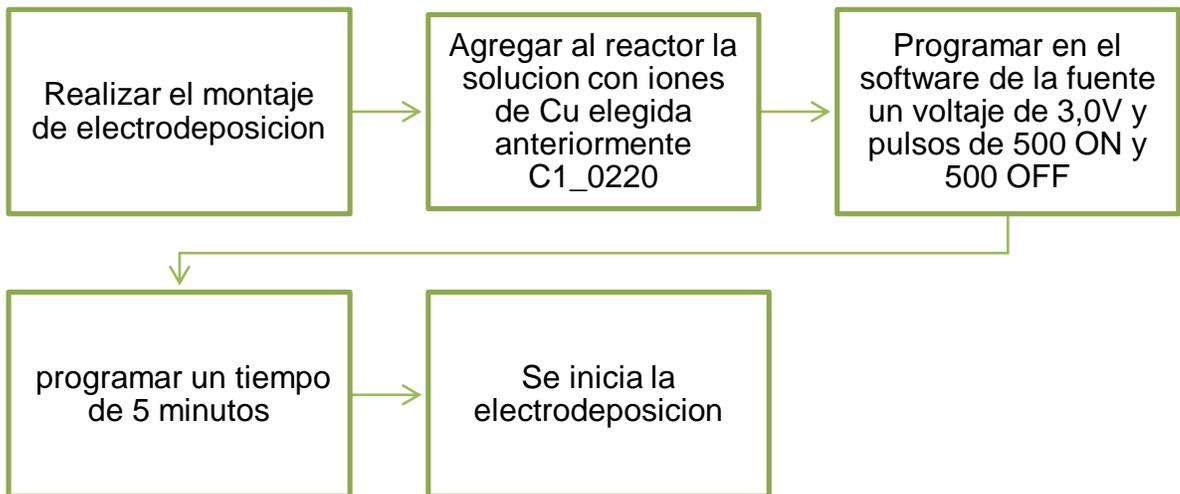
Ilustración 13. Películas de Cobre depositadas sobre sustratos de Molibdeno. a) Con un voltaje de 2,5V. b) Con un voltaje de 3,0V



Fuente: Elaboración propia

A continuación, se muestra un diagrama de la corrida que se realizó con los resultados de la tabla 4 con un voltaje de 2,5 V para la electrodeposición del Cobre:

Ilustración 14. Corrida experimental de la prueba C1_0220_2 con un voltaje de 3.0 V



Fuente: Elaboración propia

Para cuantificar la adherencia de las películas y elegir con criterio la prueba que mejor resultados arroja, se realiza una matriz de selección con respecto a la adherencia de las películas en el sustrato con valores de 1 a 3, donde 1 corresponde a no adhiere y 3 corresponde que adhiere perfectamente:

Tabla 6. Matriz de selección con respecto a la adherencia

Matriz de selección adherencia	
Valor	Criterio
1	No adhiere
2	Adhiere pero se cae al lavarla
3	Adhiere

Fuente: Elaboración propia

2.2.3 Parámetros Claves seleccionados del Antimonio y el Cobre. Los parámetros claves de solución que se eligieron fueron los de las pruebas A3_0120 para el Antimonio de la tabla 3 y C1_0220 para el cobre de la tabla 2 ya que estas presentaron homogeneidad y adherencia a la hora de realizar la electrodeposición y los parámetros claves que se eligieron de electrodeposición fueron los de las pruebas A3_0120_1 para el Antimonio de la tabla 4 y C1_0220_2 para el Cobre de la tabla 5 ya que presentaron buena adherencia por lo tanto un buen transporte de iones del electrodo de referencia al electrodo de trabajo en el medio, esto se evidencia al momento de sacar la película del reactor y lavarla con agua, si al lavarla, la capa de Cu o Sb se cae es porque no tiene buena adherencia y esto se debe a que la superficie del sustrato no está del todo limpia o por la baja temperatura de activación en la superficie del sustrato, mientras que si al lavarla, esta capa de Cu o Sb no se cae y queda Homogénea, significa que tiene buena adherencia. Los parámetros claves que se eligieron se encuentran en la tabla 6:

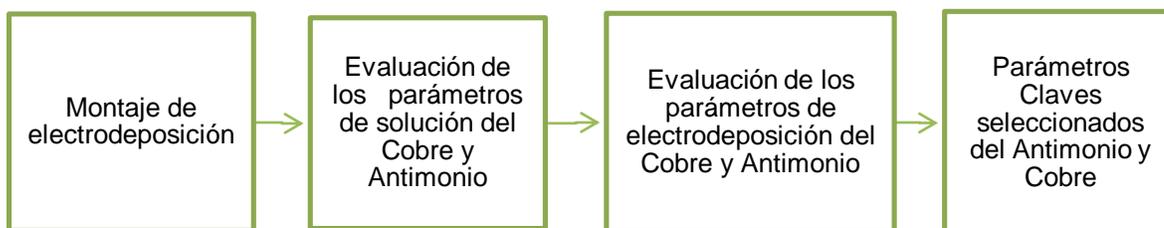
Tabla 7. Parámetros seleccionados de Antimonio y Cobre

	PARÁMETROS CLAVE	
	ANTIMONIO	COBRE
Solución	A3_0120	C1_0220
Voltaje (V)	2,5	3,0
Temperatura (°C)	25	70
Pulsos (ON/OFF)	500/500	500/500
Tiempo (Min)	3	5

Fuente: Elaboración propia

Con la tabla 6 se da por cumplido el objetivo 1 ya que son los parámetros de síntesis adecuado del Antimonio y Cobre para la obtención de películas delgadas de CuSbS_2 teniendo como sustrato el Molibdeno. A continuación, se muestra un diagrama de flujo resumiendo lo que se realizó para el desarrollo experimental del primero objetivo.

Ilustración 15. Diagrama de las etapas desarrolladas para el desarrollo del objetivo uno



Fuente: Elaboración propia

2.3 ELECTRODEPOSICIÓN SIMULTÁNEA DE LA BI-CAPA CuSb

La electrodeposición simultánea funciona para dar lugar a recubrimientos densos y microscópicamente homogéneos⁶³, cabe resaltar que es un proceso complicado ya que requiere de un control más estricto de los parámetros de deposición, para realizar el montaje se realiza un debido protocolo para el montaje de la electrodeposición⁶⁴, sin embargo el que se realiza en el proyecto es una variante de dicho protocolo ya que la única diferencia que tiene con la electrodeposición convencional es que en el reactor se van a agregar al mismo tiempo los dos iones que se van a depositar, en este caso el Ion de Cobre y el Ion de Antimonio y que no se usa un potencióstato de tres electrodos, solo se usa una fuente con dos electrodos.

Luego de realizar la experimentación y haber llegado a los parámetros claves finales de solución y electrodeposición, se procede a realizar la debida electrodeposición simultánea de la bi-capa Cobre (Cu) y Antimonio (Sb), modificando en un mínimo los parámetros seleccionados anteriormente. Para la electrodeposición, la solución de síntesis que se utilizó (que se encuentra explicado paso a paso en el Anexo F), fue preparada utilizando como precursores el cloruro de antimonio (SbCl_3) con un 99% de pureza y el sulfato de Cobre (CuSO_4) con un 98,2% de pureza, ambos reactivos comerciales. Se usó un agente complejante, trietanolamina ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$) ya que el potencial de equilibrio de cada componente puede acercarse entre sí cuando se emplean este tipo de agentes⁶⁵, se usó Cloruro de Sodio (NaCl) para facilitar el transporte de iones en la solución, Ácido Clorhídrico (HCl) para controlar el pH de la solución que es de aproximadamente 2 y todo se disolvió en etilenglicol, llegando a los siguientes parámetros de solución y de Electrodeposición:

⁶³ MOLINA, Op.Cit., p. 7

⁶⁴ MATSUMURA, M, et al, Op.Cit., p. 701

⁶⁵ SHUEN, Y, et al. Single-step electrodeposition of CIS thin films with the complexing agent triethanolamine. Revista Applied Surface Science. 2014, Vol. 299, p. 55

Tabla 8.Parámetros de solución simultánea

PARÁMETROS DE SOLUCIÓN SIMULTÁNEA						
Prueba	[SbCl ₃]	[CuSO ₄]	NaCl (g)	TEA(ml)	HCl(ml)	Etilenglicol(ml)
S1_0403_1	0,01M	0,008M	0,35	0.19	0,1	30
S1_0403_2	0,07M	0,008M	0,35	0,19	0,1	30
S2_0403_1	0,01	0,0075	0,35	0,19	0,1	30
S2_0403_2	0,01	0,0075	0,35	0,19	0,1	30

Fuente: Elaboración propia

Para los parámetros de solución simultánea se realizaron 4 pruebas⁶⁶ de las cuales dos de ella tenían constante la concentración de la sal de Cobre (CuSO₄) y variable la concentración de la sal de antimonio (SbCl₃) y viceversa con las otras dos. Los demás parámetros se mantuvieron todo el tiempo constante ya que según la literatura esos son los valores teórico-experimentales que mejor arrojan resultados al momento de realizar una electrodeposición.

Tabla 9.Parámetros Electrodeposición simultánea bi-capas

PARÁMETROS ELECTRODEPOSICIÓN SIMULTÁNEA			
Prueba	Voltaje (v)	Temperatura (°C)	Pulsos ON/OFF
S1_0403_1_1	3,5	70	500/500
S1_0403_1_2	2,7	70	500/500
S1_0403_1_3	2,0	70	500/500
S1_0403_2_1	3,5	70	500/500
S1_0403_2_2	2,7	70	500/500
S1_0403_2_3	2,0	70	500/500
S2_0403_1_1	3,5	70	500/500
S2_0403_1_2	2,7	70	500/500
S2_0403_1_3	2,0	70	500/500
S2_0403_2_1	3,5	70	500/500
S2_0403_2_2	2,7	70	500/500
S2_0403_2_3	2,0	70	500/500

Fuente: elaboración propia

Para la Electrodeposición simultánea se realizaron 12 pruebas que se encuentran en la tabla 8 utilizando los parámetros de solución de la tabla 7, variando solo el voltaje, utilizando los parámetros claves que se encuentran en la tabla 6 y realizando

⁶⁶ ZOU, Y. Colloidal synthesis of Chalcostibite copper antimony sulfide nanocrystals. Revista Materials letters. 2014, Vol. 123, pp. 67-68

un estudio de tiempos para poder evidenciar en que tiempo se logra obtener la mejor fase del compuesto ternario

2.3.1 Estudio del tiempo de deposición. Para realizar el estudio se usaron los parámetros de la tabla 8 y las diferentes pruebas se depositaron a tres diferentes tiempos cada una, estos tiempos se manejaron teniendo en cuenta los parámetros del tiempo claves de la tabla 6 y se evidencio que la prueba que deposito en los tres tiempo de manera Homogénea y con buena adherencia fue la prueba S1_0403_1_3, en la siguiente tabla se muestran los diferentes tiempo que se manejaron para la misma prueba, entonces para nombrarla, se encuentra la letra y el número de la prueba seleccionada que es la 1 y para diferenciarla el número a continuación es el número que le corresponde por tiempo entonces esta el 1 para 5 min, el 2 para 7min y el 3 para 10min y lo demás es la fecha en que se realizó la prueba y a que parámetro de solución y electrodeposición corresponde que son los últimos dos números

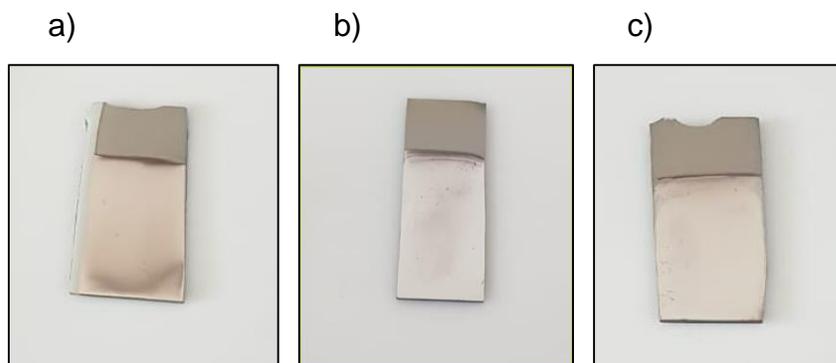
Tabla 10. Parámetros de tiempo de electrodeposición simultánea de la prueba S1_0403_1_3

TABLA DE PARÁMETROS DE TIEMPO DE DEPOSICIÓN	
PRUEBA	TIEMPO (min)
S11_0403_1_3	5
S12_0403_1_3	7
S13_0403_1_3	10

Fuente: Elaboración propia

A continuación, las tres pruebas se someten al siguiente paso el cual es la sulfuración para obtener el compuesto CuSbS_2 y a una debida caracterización para poder observar cuál de las tres se aproxima a la fase que corresponde al compuesto.

Ilustración 16. Películas de la bi-capa CuSb depositadas simultáneamente a: a) 5 min b) 7 min y c) 10 min



Fuente: elaboración propia

2.4 SULFURACIÓN DE LA BI-CAPA PARA OBTENER EL COMPUESTO TERNARIO CuSbS_2 .

El siguiente paso es la sulfuración de la bi-capa que se obtuvo anteriormente con ayuda de la electrodeposición simultánea, para esto, se toma las tres muestras de la tabla 9, dicha sulfuración se realiza en fase sólida en atmosfera de azufre por medio en un horno de recocido y consta de dos pasos importantes:

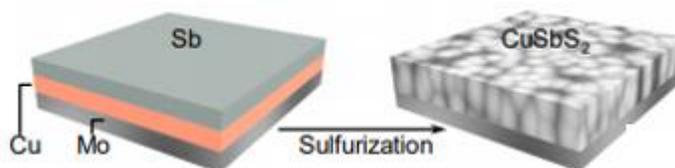
- Soft annealing: en el cual se precalienta la película a una temperatura de 250 °C, una presión de vacío de -100 mbar en una atmosfera con 95% Ar y 5% H_2 y se puede realizar en rampa rápida o rampa lenta de velocidad en la que va aumentando la temperatura.
- Sulfuración: se realiza con la adición de Azufre (50g) mediante evaporación ya sea en rampa lenta o rampa rápida hasta llegar a una temperatura de 375°C la cual hay que mantener constante durante 20 min ya que esta no permite el antimonio se evapore y la película mantenga sus propiedades⁶⁷

Cabe resaltar que la sulfuración fue realizada por integrantes del semillero de investigación de la universidad Nacional, fue un proceso que aún no se encuentra estandarizado ya que es un proceso que se está tratando de innovar por lo tanto no hay una norma que rija el proceso, sin embargo se tienen las recomendaciones de seguridad que dan los proveedores en el manejo de los insumos, en este caso del azufre ya que es el más toxico y peligroso de manejar ⁶⁸.

⁶⁷ MOSSOS, V. Op.Cit., p. 51

⁶⁸ AZUFRE SDS. [Sitio web]. Bogotá: MERCK, Material Safety Data Sheet or SDS for Azufre 107983 [12-08-2020]. Disponible en: https://www.merckmillipore.com/CO/es/product/msds/MDA_CHEM-107983

Ilustración 17. Sulfuración de la Bi-capa Cu/Sb



Fuente: ZHANG, L, et al. Solution-processed CuSbS₂ Thin Film: a Promising Earth-abundant Photocathode for Efficient Visible light-driven Hydrogen Evolution. En: NANO ENERGY. 2016. Vol. 28. p. 135-142

En la imagen se puede observar el sistema CuSb/ Mo, depositado por la técnica de electrodeposición simultánea y posteriormente sulfurizado para la obtención del compuesto ternario CuSbS₂.

2.5 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DEL COMPUESTO CuSbS₂

Las propiedades morfológicas y estructurales de las películas de CuSbS₂ se evaluaron mediante la caracterización utilizando las técnicas de Microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos x (DRX) y Energía dispersa de rayos x (EDX), los equipos se encuentran en su totalidad en los laboratorios que la facultad de física de la Universidad Nacional.

Los estudios de las propiedades morfológicas se realizaron en el equipo de SEM *Tescan Vega 3SB* que opera con un filamento de tungsteno desde 200V a 300V, esta técnica se realizó bajo un protocolo ya que las muestras deben ser preparadas correctamente para su análisis⁶⁹. Con esta caracterización se obtuvo imágenes para determinar el porcentaje de recubrimiento de las películas de CuSbS₂.⁷⁰

Los estudios de las propiedades estructurales se realizaron en el difractómetro *Philips X'Pert ProPANalytical*, con una radiación Cu-K α en el cual se realizó un barrido en el rango de 2θ en el rango de 10° a 70°, esto para determinar si la estructura cristalina de la película corresponde a la estructura del compuesto CuSbS₂.

⁶⁹ ACUÑA, R., GARCIA, M. Manual para la preparación de muestras para su análisis por microscopía electrónica y difracción de rayos x. [en Línea]. México D.F.: 2017. [Consultado 11, abril, 2020]. Disponible en: <http://erecursos.uacj.mx/bitstream/handle/20.500.11961/3857/manual%20para%20preparacion%20de%20muestras%20para%20su%20analisis.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

⁷⁰ VIRGUEZ, Op.Cit., p. 32

Esta técnica se realizó bajo los criterios de la resolución No. 482 de 2018 del ministerio de salud y protección social de Colombia⁷¹

⁷¹ COLOMBIA, MINISTERIO DE SALUD Y PROTECCION SOCIAL DE COLOMBIA. Resolución No. 482. (22, febrero, 2018). Por la cual se reglamenta el uso de equipos generadores de radiación ionizante, su control de calidad, la prestación de servicios de protección radiológica y se dictan otras disposiciones. En: Ministerios de salud y protección social. Bogotá D.C. 2018. 46 p.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo se evidencian los resultados que arrojaron las 3 pruebas de la tabla 9 después de realizarles las debidas caracterizaciones y los parámetros finales de la electrodeposición simultánea para lograr la fase y la estructura cristalina deseada del compuesto CuSbS_2 .

3.1 EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES DEL COMPUESTO DEPOSITADO A $t= 5$ min, $t= 7$ min y $t= 10$ min.

Se sintetizaron tres películas por electrodeposición simultánea, empleando tres diferentes tiempos 5 minutos, 7 minutos y 10 minutos, a las cuales se les evaluaron las propiedades estructurales a través de difracción de rayos-x y así poder observar cuál de las 3 películas exhibe los picos de difracción en 2θ igual a $12,28^\circ$; $18,69^\circ$; $28,79^\circ$; $29,4^\circ$; $30,69^\circ$; $31,11^\circ$; $38,2^\circ$ y $42,48^\circ$ ⁷² ⁷³ ⁷⁴ que identifican a la fase calcostibita del compuesto CuSbS_2 .

La gráfica 1 muestra los espectros de difracción de rayos-x que se obtuvieron a un tiempo de 5 minutos; se puede observar que la película exhibe algunos picos de difracción en 2θ del compuesto ternario CuSbS_2 y un pico que corresponde al Molibdeno⁷⁵, lo que significa que no corresponde a los parámetros necesarios de la estructura del compuesto CuSbS_2 .

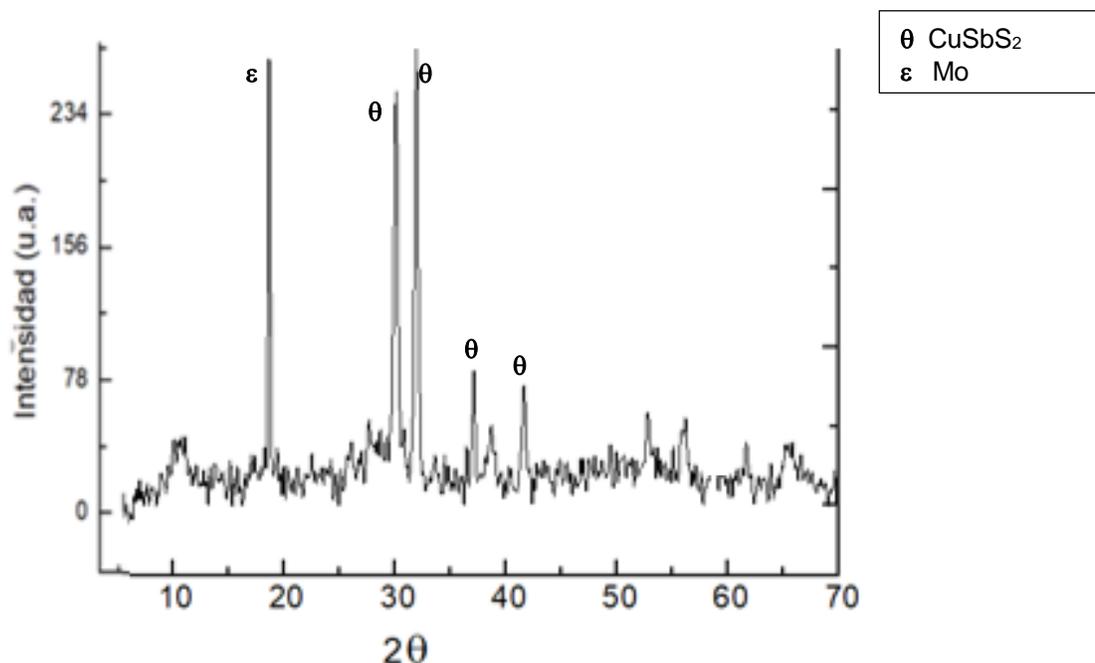
⁷² SOUZA, F y ZAKUTAYEV, A. Emerging Chalcostibite absorbers for thin-film solar cells. Revista APL Materials. 2018, Vol. 6, Nro. 8, p. 6

⁷³ BENITEZ, A. Desarrollo de celdas solares utilizando el CuSbS_2 como capa absorbidora por la técnica de depósito por baño químico. [en Línea]. Universidad Autonoma de Nuevo León, México.: 2018. [Consultado 30, junio, 2020]. Disponible en: <http://eprints.uanl.mx/15877/>

⁷⁴ NAGAOKA, A, et al. Op.Cit., p. 3

⁷⁵ BANU, Shahara, et al. Fabrication and characterization of cost-efficient CuSbS_2 thin film solar cells using hybrid inks. Revista Solar Energy Materials and Solar Cells. 2016, Vol. 151, pp. 14-23

Gráfica 1. Difractograma Obtenido para películas de CuSbS_2 depositadas a un tiempo de 5 min



Fuente: elaboración propia

La gráfica 2 muestra los espectros de difracción de rayos-x que se obtuvieron a un tiempo de 7 minutos; se observa que los picos de difracción corresponden a la fase calcostibita en 2θ y a los planos de reflexión (002) (102) (111) (104) (200) (013) (105) (106)⁷⁶ ⁷⁷ ⁷⁸ con estructura cristalina ortorrómbica y parámetros de red $a= 6,018 \text{ \AA}$, $b= 3,795 \text{ \AA}$, $c= 14,495 \text{ \AA}$ ⁷⁹.

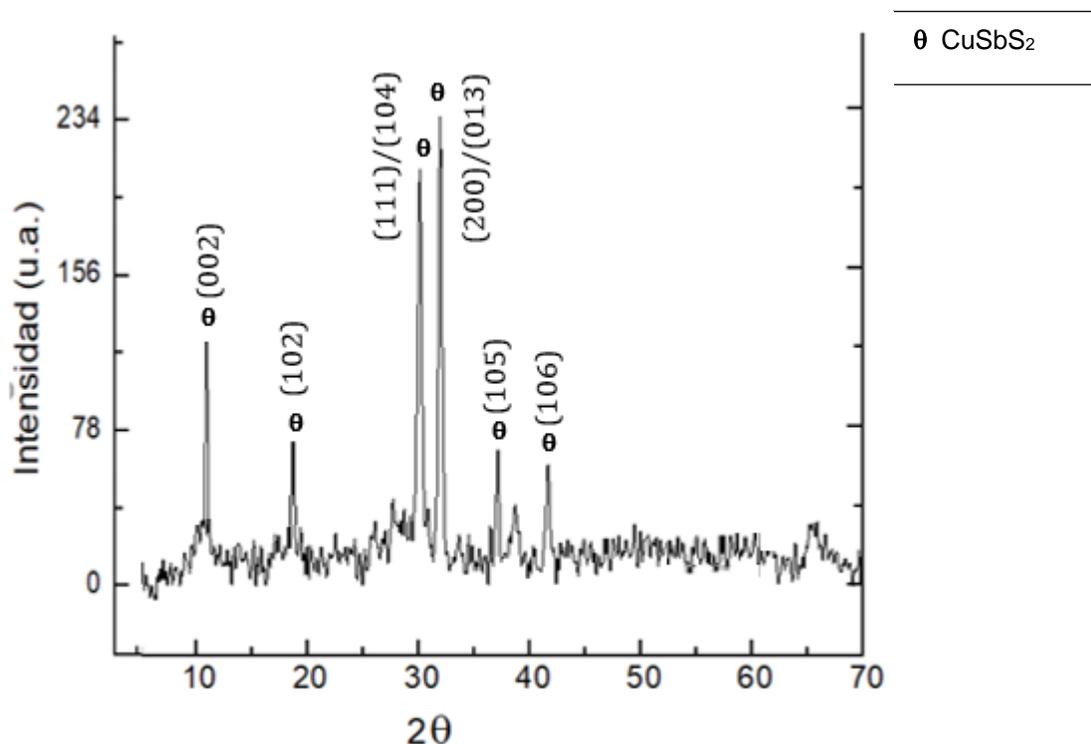
⁷⁶ SOUZA, F y ZAKUTAYEV, A Op.Cit., p. 10

⁷⁷ BENITEZ, A. Op.Cit., p. 92

⁷⁸ NAGAOKA, A, et al. Op.Cit., p. 3

⁷⁹ GASSOUMI, A, et al. The investigation of crystal structure, elastic and optoelectronic properties of CuSbS_2 and CuBiS_2 compounds for photovoltaic applications. Revista Journal of Alloys and Compounds. 2017, Vol. 725, p. 184

Gráfica 2. Difractograma Obtenido para películas de CuSbS_2 depositadas a un tiempo de 7 min

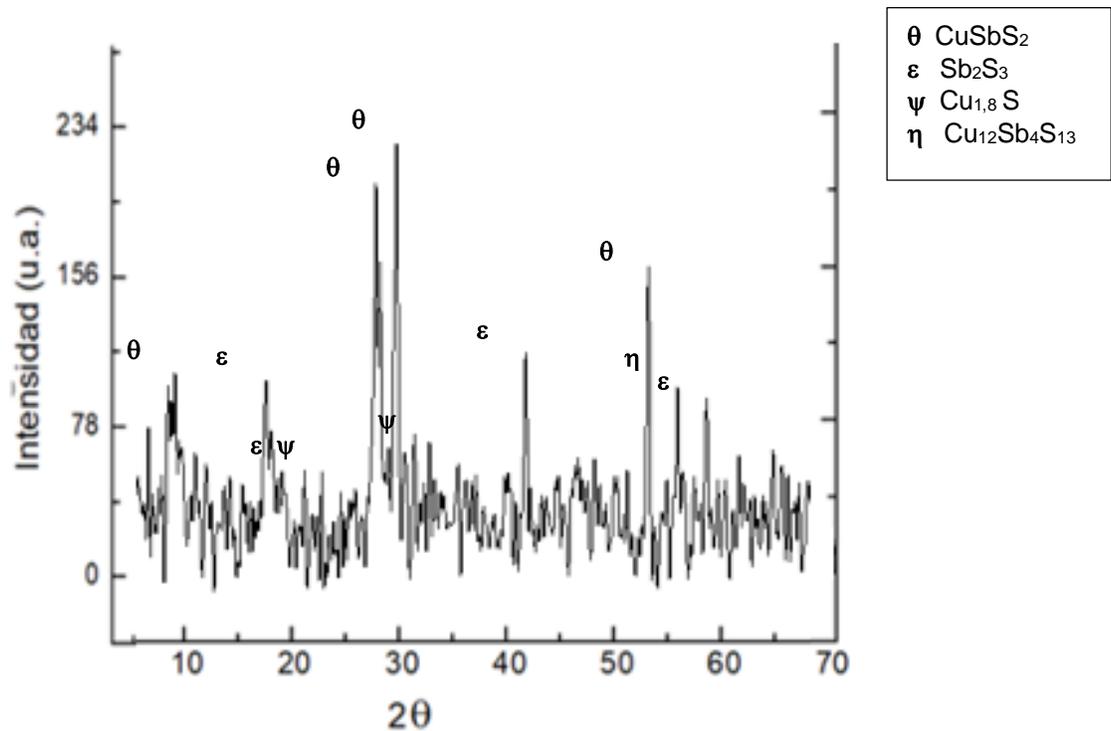


Fuente: elaboración propia

La gráfica 3 muestra los espectros de difracción de rayos-x que se obtuvieron a un tiempo de 10 minutos; se puede observar que la película exhibe algunos picos de difracción que efectivamente son del material CuSbS_2 , sin embargo, se reflejan varios picos de distintos sulfuros de Antimonio y sulfuros de Cobre⁸⁰, por lo que su estructura no corresponde a la fase que se está buscando.

⁸⁰ MATSUMURA, M, et al. Op. Cit., p. 703

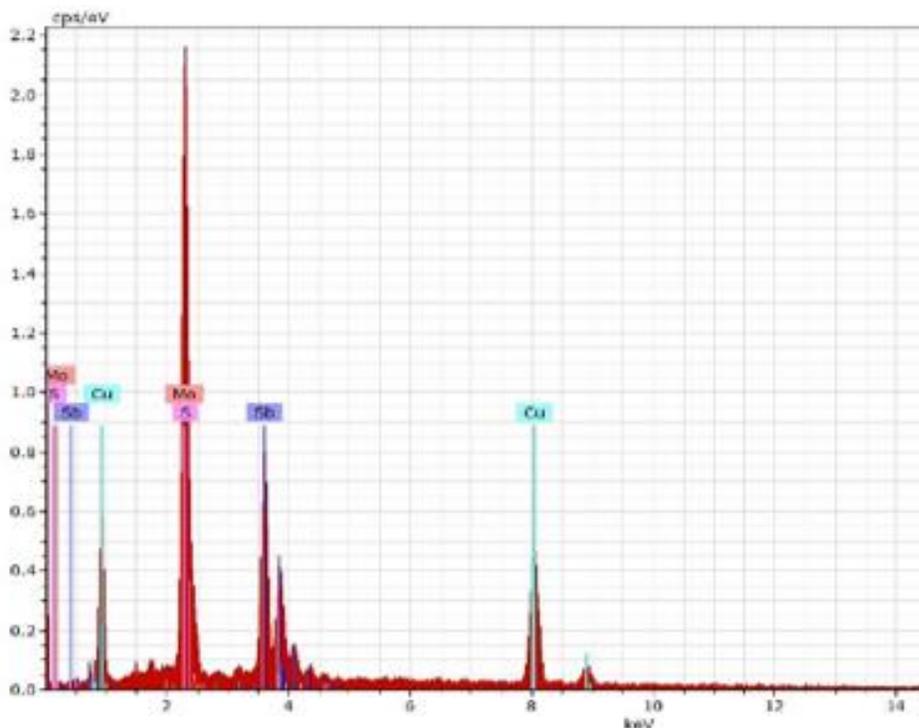
Gráfica 3. Difractograma Obtenido para películas de CuSbS_2 depositadas a un tiempo de 10 min



Fuente: elaboración propia

3.1.1 Espectroscopia de energía dispersiva de rayos x (EDX). Luego De realizar los rayos x y confirmar que a un tiempo de 7 minutos se obtiene el compuesto calcostibita, se hace la prueba de EDX para observar los elementos que se encuentran presentes y el % atómico de cada elemento de la muestra.

Grafica 4. Resultados EDX de la muestra depositada a 7 min

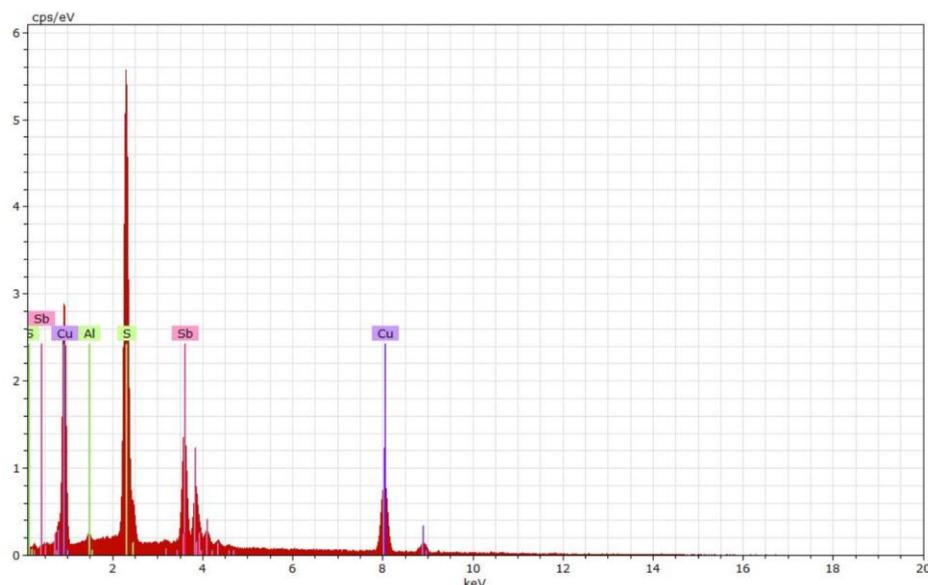


Fuente: Elaboración propia basada en los resultados del semillero de investigación materiales semiconductores & energía solar de la universidad nacional de Colombia y Obtenidos mediante el equipo FEI Nova NanoSEM230 con un voltaje de 2,0 V y un tiempo de 7 min

Con el análisis EDX se confirma que la fase predominante es la calcostibita la cual caracteriza al compuesto CuSbS_2 , esto se comprueba con la investigación realizada con una electrodeposición que se hace de forma secuencial ⁸¹, esta se evidencia en la gráfica 5 de la caracterización EDX realizada al mismo compuesto, en la que también se observa que cuenta con los elementos y sus porcentajes atómicos de Sb y Cu casi estequiométrico y que el at.% de azufre es aproximadamente el doble de la aleación Cu/Sb.

⁸¹ MOSSOS, V. Op. Cit., p. 65

Grafica 5. Resultados caracterización EDX de muestra realizada con una electrodeposición secuencial



Fuente: MOSSOS, V. Desarrollo y caracterización de películas delgadas depositadas por la técnica de electrodeposición de la capa de Cobre/Antimonio en el compuesto ternario CuSbS_2 de manera secuencial. [en Línea]. Tesis. Universidad de América, Bogotá.: 2020. [Consultado 29, junio, 2020]. Disponible en:

y en la siguiente tabla se observa la comparación de la composición atómica de cada elemento que se encuentra en la gráfica 4 y en la gráfica 5

Tabla 11. Composición de la muestra

ELEMENTO	ATOMICO (at. %)	
	G4	G5
Sb	20,78	21,58
Cu	22,42	23,01
Mo	14,80	-
S	44,99	53,70

Fuente: Elaboración propia

Se evidencia en la composición de la gráfica 4 (G4), la presencia del elemento Mo con un porcentaje de 14,80% y es porque ese elemento aparece por la primera capa depositada en la película, y el haz de electrones del microscopio llega hasta allá, sin embargo, este no afecta significativamente las propiedades de la película por lo tanto no forma fases secundarias en el material y no afecta las propiedades absorbentes de la capa. También se puede observar una composición estequiométrica entre en Sb y el Cu luego de la sulfuración, concediendo así, las

propiedades favorables para que la película pueda ser usada como una capa activa para celdas solares⁸².

3.2 PARÁMETROS DE ELECTRODEPOSICIÓN SIMULTÁNEA SELECCIONADOS.

Luego de analizar los resultados que se obtuvieron en el difractor de rayos x los parámetros que se escogieron siguiendo el criterio teórico- experimental y los parámetros claves que se encuentran en la tabla 6, fueron los siguientes:

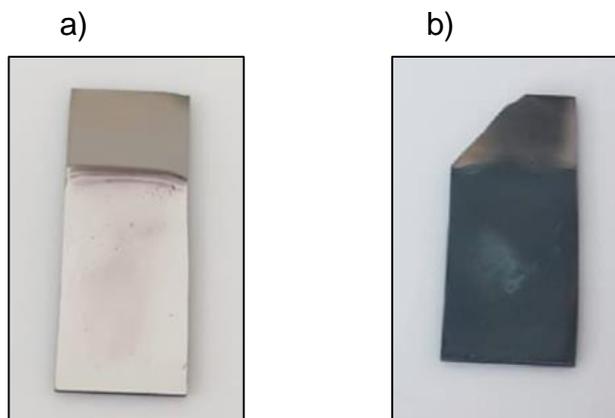
Tabla 12. Parámetros seleccionados de electrodeposición simultánea

PARÁMETROS FINALES DE ELECTRODEPOSICIÓN SIMULTÁNEA									
[SbCl ₃]	[CuSO ₄]	NaCl (g)	TEA (ml)	HCl (ml)	Etilenglicol (ml)	Voltaje (V)	Temperatura (°C)	Pulsos ON/OFF	Tiempo (min)
0,01M	0,008M	0,35	0.19	0,1	30	2,0	70	500/500	7

Fuente: elaboración propia

Aunque con los resultados de la gráfica 2 es evidente que a 7 minutos se obtiene el compuesto en la fase calcostibita que se necesita, es importante mencionar que a 2,0 V se obtiene un mejor transporte de iones de Antimonio y Cobre. A continuación, se observa cómo quedo la película antes y después de la sulfuración con un tiempo de 7 minutos.

Ilustración 18. Películas de la prueba S12_0403_1_3. a) antes de la sulfuración y b) después de la sulfuración.



Fuente: elaboración propia

⁸² RATH, Thomas, *et al.* Structural, optical and charge generation properties of Chalcostibite and tetrahedrite copper antimony sulfide thin films prepared from metal xanthates. Revista Journal of Materials Chemistry. 2015, Vol. 3, pp. 24157 - 24159.

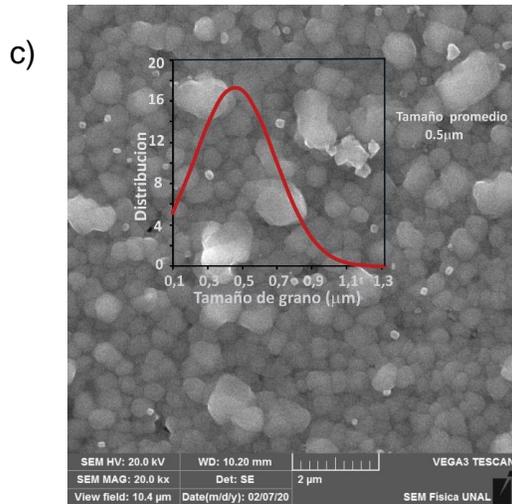
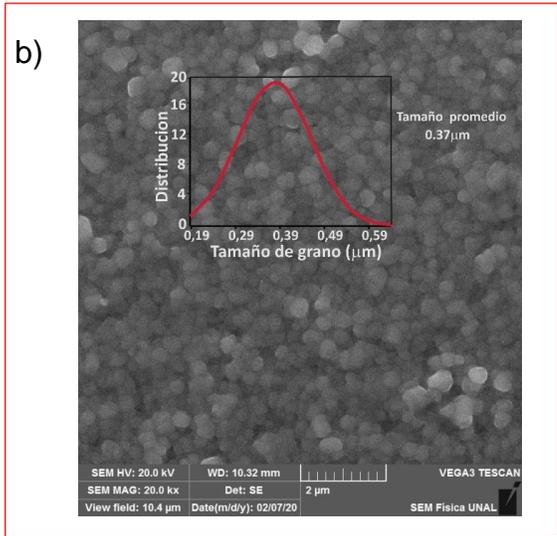
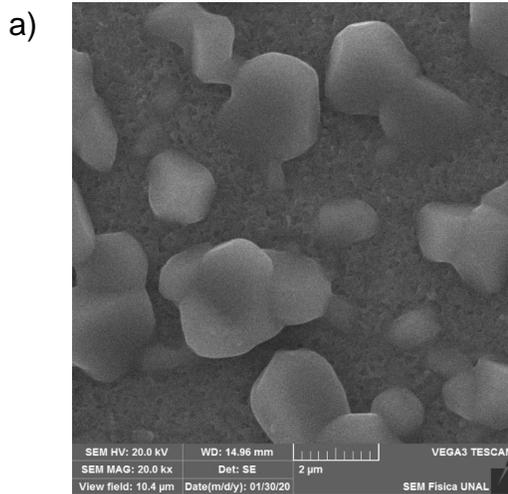
Se puede observar cómo la película se torna color gris oscuro después de que la Bi- capa CuSb es sometida a la etapa de sulfuración para la obtención del compuesto CuSbS₂. Con estos resultados se evidencia el cumplimiento del objetivo dos

3.3 EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES MORFOLÓGICAS DEL COMPUESTO TERNARIO USANDO LA TÉCNICA SEM

Teniendo en cuenta la morfología de las películas de CuSbS₂ (Forma y tamaño de grano, grado de recubrimiento de sustrato y formación de clusters) es una característica que al igual que la composición molar y estructural cristalina afectan el desempeño de los dispositivos, se realizó un estudio a la prueba que dio la fase calcostibita (S12_0403_1_3) y así establecer la forma como el proceso de sulfuración de la aleación precursora (Cu/Sb) afecta la morfología de las muestras de CuSbS₂ que resultan. Este estudio mostro que tanto la temperatura de recocido como la rampa de crecimiento de la temperatura usada afectan significativamente la morfología.

En la ilustración 18 se comparan las imágenes SEM de películas delgadas de CuSbS₂, depositadas bajo diferentes rutinas de sulfuración.

Ilustración 19. Imágenes SEM típicas de películas delgadas de CuSbS_2 , depositadas usando procesos de Sulfurización: a) bajas temperaturas de recocido ($\leq 300^\circ\text{C}$), b) temperatura de recocido de 345°C usando rampas de calentamiento lenta ($15^\circ\text{C}/\text{min}$) y c) temperatura de recocido de 345°C usando rampas de calentamiento rápida ($60^\circ\text{C}/\text{min}$). En los recuadros se puede observar la distribución estadística del tamaño de grano.



Fuente: elaboración propia

Las Imágenes de la ilustración 18 muestran que la morfología de las películas de CuSbS_2 es bastante afectada por la temperatura de recocido durante el proceso de sulfuración y por la forma como se realiza la sulfuración. En partículas, a

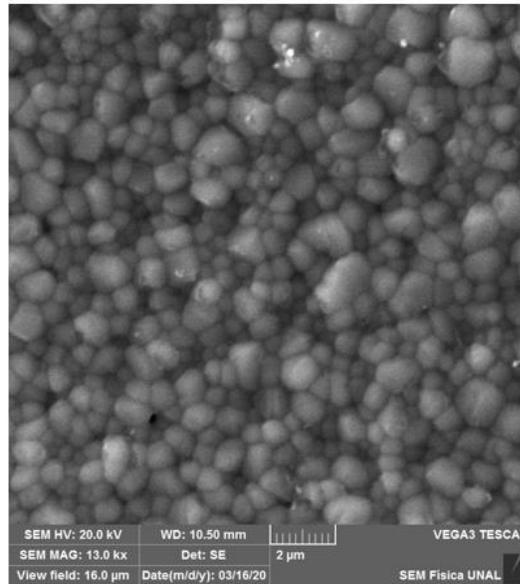
temperaturas de recocido $\leq 300^{\circ}\text{C}$, no se realiza una reacción química completa entre la aleación precursora de Cu/Sb y el azufre, dando lugar a una muestra con morfología caracterizada por clusters de gran tamaño y áreas grandes del sustrato no recubiertas, esto se debe a que el crecimiento de las películas cuenta con tres fases: la nucleación, el crecimiento y la coalescencia y con una temperatura por debajo de 354°C no tengo los puntos necesarios donde se forme una debida nucleación en la película por lo tanto hace que se formen granos de gran tamaño y no uniformes. De otro lado se encontró que a temperaturas de recocido $>350^{\circ}\text{C}$ se presenta reacción completa de los precursores, dando lugar a una película de CuSbS_2 con morfología caracterizada por granos compactos y un alto grado de recubrimiento del sustrato.

Las imágenes SEM de la ilustración 18, también muestra que la forma como se realiza la rampa de crecimiento de temperatura durante el recocido afecta el tamaño de grano. La muestra depositada usando rampa de temperatura rápida dio lugar a una película de CuSbS_2 con granos uniformes pero de tamaño variables, con un tamaño de grano promedio de $0.5\mu\text{m}$ (ver distribución en el recuadro de la Ilustración 18.c)), esto se debe a que al momento de estar en la fase de nucleación esta crece en diferentes puntos de la película pero al ser un crecimiento rápido no se terminan de formar algunos centros de nucleación; de otro lado, la rampa de temperatura lenta induce a una nucleación que se forma en varios puntos de la película creciendo de manera lenta, obteniéndose en este caso muestras uniformes con tamaños de grano promedio de $0.37\mu\text{m}$ (ver ilustración 18. b)).

Con los resultados de estas caracterizaciones se evidencia el cumplimiento del objetivo 3 ya que se analizó que a un tiempo de 7 minutos de deposición simultánea y una rutina de sulfuración a una temperatura de 354°C y una rampa de crecimiento de temperatura lenta, se logra obtener una fase calcostibita y estructura cristalina ortorrómbica del compuesto CuSbS_2 , la morfología que se escoge se logra comparar con otro estudio en el cual se realizó la electrodeposición de manera secuencial con el objetivo de sintetizar el mismo compuesto⁸³.

⁸³ MOSSOS, V. Op. Cit., p. 67

Ilustración20. Imagen SEM de la muestra depositada por electrodeposición secuencial



Fuente: MOSSOS, V. Desarrollo y caracterización de películas delgadas depositadas por la técnica de electrodeposición de la capa de Cobre/Antimonio en el compuesto ternario CuSbS_2 de manera secuencial. [en Línea]. Tesis. Universidad de América, Bogotá.: 2020. [Consultado 29, junio, 2020]. Disponible en: <https://repository.uamerica.edu.co/>.

4. CONCLUSIONES

- Se establecieron los parámetros claves para la síntesis del compuesto ternario CuSbS_2 mediante la deposición de los dos sistemas Cu/Mo y Sb/Mo obteniendo así un rango de voltajes, pulsos, temperatura y tiempos que se usaron como punto de partida para realizar la electrodeposición simultánea.
- Se realizó la electrodeposición simultánea para el desarrollo de la Bi-capa y posteriormente la sulfuración. Se determinó que es necesario un voltaje de 2,0 V, una Temperatura de 70°C, unas concentraciones de 0,01 M de SbCl_3 que es la sal que contiene los iones de Antimonio y 0,008 M de CuSO_4 que es la sal que contiene los iones de Cobre.
- Se estableció a partir de un análisis de las características estructurales y morfológicas de la película mediante las técnicas DRX, SEM y EDX, que es necesario un tiempo de 7 minutos para así lograr obtener la fase calcostibita que caracterizan estas películas ya que con un tiempo menor no se alcanza a obtener la fase y a un tiempo mayor se obtienen compuestos como los son sulfuros de antimonio y cobre los cuales impiden que se formen la estructura cristalina que se desea.
- La adición de trietanolamina (TEA) en el baño de deposición químico hizo que las películas delgadas del compuesto CuSbS_2 mejoraran y en consecuencia mostraran una estructura cristalina ortorrómbica que caracteriza la fase calcostibita a través del examen de imágenes SEM y patrones de difracción de rayos x.
- La síntesis de la película de CuSbS_2 como capa absorbente es un potencial compuesto ya que presento las propiedades estructurales y morfológicas correspondientes para ser usado como capa activa en celdas solares.

5. RECOMENDACIONES

A partir de los resultados obtenidos en el desarrollo del proyecto se recomienda para posteriores trabajos lo siguiente:

- Realizar pruebas ópticas: reflectancia difusa y evaluar el Band gap del material y así mismo verificar y confirmar que el uso de estos compuestos ternarios logra cumplir con la función de una capa activa de una celda solar
- Desarrollar la celda fotovoltaica incorporando el material, usando los parámetros de solución y electrodeposición seleccionados en el trabajo, realizando estudios de estabilidad, resistencia, eficiencia y su posible implementación a gran escala.

BIBLIOGRAFÍA

ACCIONA. Energía solar fotovoltaica. [sitio Web]. Madrid. [Consultado 21, febrero, 2020]. Disponible en: <https://www.acciona.com/es/energias-renovables/energia-solar/fotovoltaica/>

ACUÑA, R., GARCIA, M. Manual para la preparación de muestras para su análisis por microscopía electrónica y difracción de rayos x. [en Línea]. México D.F.: 2017. [Consultado 11, abril, 2020]. Disponible en: <http://erecursos.uacj.mx/bitstream/handle/20.500.11961/3857/manual%20para%20preparacion%20de%20muestras%20para%20su%20 analisis.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

ANTONIO, V. M. Efecto de la temperatura, la concentración de sulfato de cobre ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) y ácido sulfúrico (H_2SO_4) en el electrolito, sobre la electrodeposición de cobre en cátodos de acero inoxidable 316L. [en Línea]. Universidad Nacional de Trujillo, Perú.: 2016. [Consultado 11, abril, 2020]. Disponible en: <http://dspace.unitru.edu.pe/handle/UNITRU/9301>

APERADOR, William, et. al. Caracterización morfológica de películas delgadas de CU/CD obtenidas por electrodeposición. Revista Respuestas. 2007, Vol.12, Nro.1, p11. ISSN 0122820X.

AYA, Hugo. Aspectos del desarrollo de heteroestructuras semiconductoras usadas en electrónica de alta frecuencia y optoelectrónica. Revista Ingeniería. 1999, Vol. 5, Nro.2, p. 6. ISSN-e 0121-750X

AZUFRE SDS. [Sitio web]. Bogotá: MERCK, Material Safety Data Sheet or SDS for Azufre 107983 [12-08-2020]. Disponible en: https://www.merckmillipore.com/CO/es/product/msds/MDA_CHEM-107983

BANU, Shahara, et al. Fabrication and characterization of cost-efficient CuSbS₂ thin film solar cells using hybrid inks. Revista Solar Energy Materials and Solar Cells. 2016. Vol. 151. p.10

BEZERRA, S. Preparação e caracterização de pós e filmes finos cerâmicos de titânio de chumbo e estrôncio obtidos por método químico. [en Línea]. Tesis de investigación. Universidad Federal de São Carlos, Sao Carlos.: 2006. [Consultado 10, abril, 2020]. Disponible en: <https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/6073/TeseSHBSL.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

COLOMBIA, MINISTERIO DE SALUD Y PROTECCION SOCIAL DE COLOMBIA. Resolución No. 482. (22, febrero, 2018). Por la cual se reglamenta el uso de equipos generadores de radiación ionizante, su control de calidad, la prestación de servicios

de protección radiológica y se dictan otras disposiciones. En: Ministerio de salud y protección social. Bogotá D.C. 2018. 46 p.

DELOITTE INSIGHTS. Tendencias globales de las energías renovables: Las energías solar y eólica se convierten en las tecnologías de generación con mayor atractivo de inversión. [Sitio Web]. República Dominicana: Deloitte. [Consultado 11, abril, 2020]. Disponible en: <https://www2.deloitte.com/content/dam/Deloitte/es/Documents/energia/Deloitte-ES-tendencias-globales-energias-renovables.pdf>

ELSHORBAGY, M, et al. A monolithic nanostructured perovskite/silicon tandem solar cell: feasibility of light management through geometry and materials selection. *Revista Scientific Reports*. 2020, Vol. 10, Nro. 2271, p. 8.

GARCIA, M, et al. Métodos modernos para la caracterización de películas y recubrimientos comestibles. *Revista BioTecnología*. 2018, Vol. 22, No. 1, p. 18.

GASSOUMI, A, et al. The investigation of crystal structure, elastic and optoelectronic properties of CuSbS₂ and CuBiS₂ compounds for photovoltaic applications. *Revista Journal of Alloys and Compounds*. 2017, Vol. 725, p. 9

GOMES, S & SORIA, E. Análisis electroquímico. *Revista de Diagnóstico Biológico*. 2002, Vol. 51, No.1, p. 10. ISSN 0034-7973.

GONZALEZ, J. [Sitio web]. Guadalajara: Foro de mineralogía formativa. [04-10-19]. Disponible en: <https://www.foro-minerales.com/forum/viewtopic.php?p=136555#136555>

GUARGUATI, C. Trabajo de electrólisis. [Sitio web]. Docsity. [Consultado 21, febrero, 2020]. Disponible en: <https://www.docsity.com/es/electrolisis-y-ejercicios/5586564/#:~:text=Conceptos%20y%20definici%C3%B3n,Electr%C3%B3lisis%20o%20Electrolisis%20proceso%20que%20separa%20los%20elementos%20de,por%20medio%20de%20la%20electricidad.&text=Esta%20celda%20es%20un%20circuito,o%20por%20las%20disoluciones%20electrol%C3%ADticas>.

GUTIÉRREZ L.G. Síntesis de películas delgadas por la técnica de magnetron sputtering a partir de blancos de renio y boro. [en Línea]. Tesis. Universidad EAFIT, Medellín.: 2017. Disponible en: <https://repository.eafit.edu.co/bitstream/handle/10784/11822/>

HERNANDEZ, D. U. Electrodeposición y caracterización de recubrimientos de Ni-P. [en Línea]. Tesis. Centro de investigación y desarrollo tecnológico en electroquímica, México.: 2013. [Consultado 10, octubre, 2019]. Disponible en: <https://cideteq.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1021/291/1/Electrodeposi>

ci%C3%B3n%20 y%20caracteriza ci%C3%B3n% 20derecubrimientos%20de%20 Ni-P.pdf

HONSBURG, C & BOWDEN, S. PVEducation [Sitio web]. Sídney. [Consultado 20, febrero, 2020]. Disponible en: <https://www.pveducation.org/es/fotovoltaica/dispositivossemiconductores/bandaprohibida#:~:text=La%20banda%20prohibida%20de%20un,permite%20participar%20en%20la%20conducci%C3%B3n.&text=Una%20vez%20que%20el%20electr%C3%B3n,y%20participar%20en%20la%20conducci%C3%B3n>.

HÜBSCHEN, Gerhard, et al. X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. En: *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*. Alemania.: woodhead publishing, 2016, p. 320, ISBN 9780 081000403.

HUDSON INSTITUTE OF MINERALOGY. [Sitio Web]. Inglaterra: Mindat.org. [04-10-19]. Disponible en: <https://www.mindat.org/min-983.html>

HURTADO, M. Síntesis y caracterización de películas delgadas del semiconductor Cu_2ZnSnS_4 y su uso como capa absorbente en celdas solares. [en Línea]. Tesis. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.:2014. [Consultado 12, abril, 2020]. Disponible en: <http://bdigital.unal.edu.co/46438/1/01198067.2014.pdf>

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Compendio de normas para trabajos escritos. NTC-1486-6166. Bogotá D.C. El instituto, 2018 ISBN 9789588585673 153 p

INSTITUTO DE CIENCIAS DE MATERIALES DE MADRID. [Sitio Web]. Madrid: Consejo superior de investigaciones científicas. [10-04-20]. Disponible en: https://www.icmm.csic.es/fis/espa/evaporacion_resistencia.html

IPOHORSKI, M., & BOZZANO, P. Microscopia electronica de barrido en la caracterizacion de materiales. Revista Ciencia e Investigacion. 2013. Vol 63. No 3. p. 10

JOCELYN, D. [Sitio Web]. Prezi: Evaporación termica. [10-02-20]. Disponible en: <https://prezi.com/p/-ozdn31mvp4l/evaporacion-termica/>

JUANG, X; WANG, F and SHANG, Y. Ultra-high open-circuit voltage of tin perovskite solar cells via an electron transporting layer design. Revista Nature Communication. 2020, Vol 11, Nro. 1245, p. 7

LOPEZ, L. A. Síntesis y caracterización de nanopartículas y películas delgadas por métodos físicos a partir de aleaciones con efecto de memoria de forma. [en Línea]. Tesis de investigación. Universidad Autonoma de Nuevo Leon, Mexico.: 2011.

[Consultado 10, abril,2020]. Disponible en: <http://eprints.uanl.mx/2534/1/1080090516.pdf>

LOPEZ, R. Semiconductores. [sitio web]. SlideShare. [Consultado 20, febrero, 2020]. Disponible en: <https://es.slideshare.net/raullopezgonzales39/semiconductores-4-8147980>

LOREDO, S. L. Diseño de celdas solares en película delgada usando CuInS_2 , CuInSe_2 y AgInS_2 como capas absorbedoras. [en línea]. Tesis de investigación. Universidad Autónoma de Nuevo León, México.: 2014. [Consultado 3, octubre,2019]. Disponible en: <http://eprints.uanl.mx/4097/1/1080253588.pdf>

LOZADA, w. a. Desarrollo de materiales fotovoltaicos usados como ventana óptica en celdas solares. [en Línea]. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.: 2011. [Consultado 3, octubre, 2019]. Disponible en: <https://core.ac.uk/download/pdf/11054251.pdf>. Modificado por la autora

MACIAS, C. A. Preparación y Caracterización de películas delgadas de Bi_2S_3 y CuSbS_2 con potencial aplicación en el Diseño de Celdas Solares. [en Línea]. Tesis de investigación. Universidad Autónoma de Nuevo León, México.: 2014. [Consultado 4, octubre, 2019]. Disponible en: <http://eprints.uanl.mx/4324/1/1080253746.pdf>

MATSUMURA, M, et al. Thin Film solar cell based on CuSbS_2 absorber fabricated from an electrochemically deposited metal stack. Revista Thin Solid Film. 2014, Vol 550, Nro. 1, p. 4

MAZUELAS, A. Caracterización por difracción de rayos X de Heteroestructuras de semiconductores III-V. Aplicación al diseño de superredes tensadas para epitaxias de GaAs/Si . [en Línea]. Tesis. Universidad Complutense de Madrid, Madrid.: 1992. [Consultado 13, abril, 2020]. Disponible en: <https://eprints.ucm.es/1895/>

MEDINA, E. et al. Diseño y fabricación de un aparato para el depósito de películas delgadas por el método de rotación. Revista Investigacion y Ciencia. 2009, Vol. 17, Nro.45, p. 7. ISSN: 1665-4412

MELGAEJO, J, et al. Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera. Boletín de la sociedad Geologica Mexicana. 2010, Vol. 62. Nro. 1, p. 21, ISSN 1405-3322

MERA, M. A. Síntesis por sol-gel de películas delgadas en el sistema $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ depositadas por spin-coating. [en Línea]. Tesis de investigación. Universidad de Nariño, Nariño.: 2012. [Consultado 10, abril,2020]. Disponible en: <http://biblioteca.udenar.edu.co:8085/atenea/biblioteca/85577.pdf>

MOLINA, N. I. Aplicación de técnicas de electrodeposición mediante pulsos de corriente para la obtención de recubrimientos metálicos. [en Línea]. Tesis de investigación. Universidad de Barcelona, España.: 2013. [Consultado 10, abril, 2020]. Disponible en: <http://diposit.ub.edu/dspace/handle/2445/51203>

MOSSOS, V. Desarrollo y caracterización de películas delgadas depositadas por la técnica de electrodeposición de la capa de Cobre/Antimonio en el compuesto ternario CuSbS_2 de manera secuencial. [en Línea]. Tesis. Universidad de América, Bogotá.: 2020. [Consultado 29, junio, 2020]. Disponible en: <https://repository.uamerica.edu.co/>

NAGAOKA, A, et al. Growth of CuSbS_2 Single Crystal as an Environmentally Friendly Thermoelectric Material. Revista Advanced Science. 2019, Vol. 216, Nro. 15, p. 5

NATURALEZA NAZARÍ SL. [Sitio Web]. España: Granada Natural. [04-10-19]. Disponible en: http://www.gradanatural.com/ficha_mineral_es.php?cod=131

NAVA, D. U. Electrodeposición y caracterización de recubrimientos de Ni-P. [en Línea]. Tesis. Centro de investigación y desarrollo tecnológico en electroquímica, México.: 2013. [Consultado 11, abril, 2020]. Disponible en: <https://cideteq.repositoryoinstitucional.mx/jspui/bitstream/1021/291/1/Electrodeposici%C3%B3n%20y%20caracterizaci%C3%B3n%20derecubrimientos%20de%20Ni-P.pdf>

NREL. Best research-cell efficiencies. [en Línea]. U.S department of Energy [Consultado 30, junio, 2020]. Disponible en: <https://www.nrel.gov/pv/polycrystalline-thin-film-photovoltaics.html>

NOGUERA, O., PINTO, A., & VILLARREAL, E. The efficiency of the new photosensitive material used in the manufacture of solar panels. Revista Iteckne: Innovacion e Investigacion en Ingenieria. 2018, Vol. 15, Nro 1, p. 10, ISSN 1692-1798

OLIVERA, J. Crecimiento y caracterización de películas delgadas de $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$. [en Línea]. Tesis. Universidad Tecnológica de la Mixteca Instituto de física y matemáticas, Oaxaca.: 2019. [Consultado 13, abril, 2020]. Disponible en: http://jupiter.utm.mx/~tesis_dig/13802.pdf

OYOLA LOZANO, D., & ROJAS MARTÍNEZ, Y. Production and characterization of thin films of NdFeB system by sputtering. Revista Tumbaga. 2009, Vol. 1, Nro. 4, p. 6

RASTOGI ,A y JANARDHANA, N. Properties of CuSbS₂ thin films electrodeposited from ionic liquids as p-type absorber for photovoltaic solar cells. *Revista Thin Solid Films*. 2014, Vol. 565, p. 8

RATH, Thomas, *et al.* Structural, optical and charge generation properties of Chalcocite and tetrahedrite copper antimony sulfide thin films prepared from metal xanthates. *Revista Journal of Materials Chemistry*. 2015, Vol. 3, p.8.

RUDEN, A. Analisis estructural, superficial y tribologico de recubrimientos de Nitruro de Cromo (CrN) sintetizado por magnetron sputtering reactivo DC. [en Línea]. Tesis de investigación. Universidad Nacional De Colombia, Manizales.:2011. [Consultado 10, abril,2020]. Disponible en: <http://bdigital.unal.edu.co/4741/1/6705510.2011.pdf>

RUGELES, J. E. Síntesis y Caracterización de películas delgadas ZnO y WO₃ para ser usadas como ETL en celdas solares tipo perovskita. [en línea]. Tesis de investigación. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.: 2017. [Consultado 3, octubre,2019]. Disponible en: <http://bdigital.unal.edu.co/63934/1/Tesis%20MSc%20Jennifer%20Estrada%20repositorio.pdf>

SHUEN, Y, et al. Single-step electrodeposition of CIS thin films with the complexing agent triethanolamine. *Revista Applied Surface Science*. 2014, Vol. 299, p. 6

SLIDESHARE. Conductividad eléctrica de soluciones liquidas. [Sitio web]. Perú. [Consultado 21, febrero, 2020]. Disponible en: <https://es.slideshare.net/renatolachira/conductividad-electrica>

SOUZA, F y ZAKUTAYEV, A. Emerging Chalcocite absorbers for thin-film solar cells. *Revista APL Materials*. 2018, Vol. 6, Nro. 8, p. 9

VADEQUIMICA, Agente complejante [sitio web]. Barcelona. [Consultado 20, febrero, 2020]. Disponible en: [https://www.vadequimica.com/quimipedia/c/complejante/#:~:text=Un%20agente%20complejante%20es%20aquel,el%20%C3%A1cido%20clorh%C3%ADrico%20\(HCl\).](https://www.vadequimica.com/quimipedia/c/complejante/#:~:text=Un%20agente%20complejante%20es%20aquel,el%20%C3%A1cido%20clorh%C3%ADrico%20(HCl).)

VALLS, Rafael Martí. Obtención de estructuras Calcopirita (CIGS) y Kesterita (CZTS) como absorbentes para dispositivos fotovoltaicos de capa fina mediante métodos de síntesis de bajo coste. [en línea]. Tesis de doctorado. Universitat Jaume I De Castellón, España.: 2016. [Consultado 7, octubre, 2019]. Disponible en: https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/400856/2016_Tesis_Marti%20Valls_R_rafael.pdf?sequence=1

VEGA, N. A. Diseño, construcción y puesta en marcha de un equipo de electrodeposición de cromo para el laboratorio de Ingeniería Química. [en Línea].

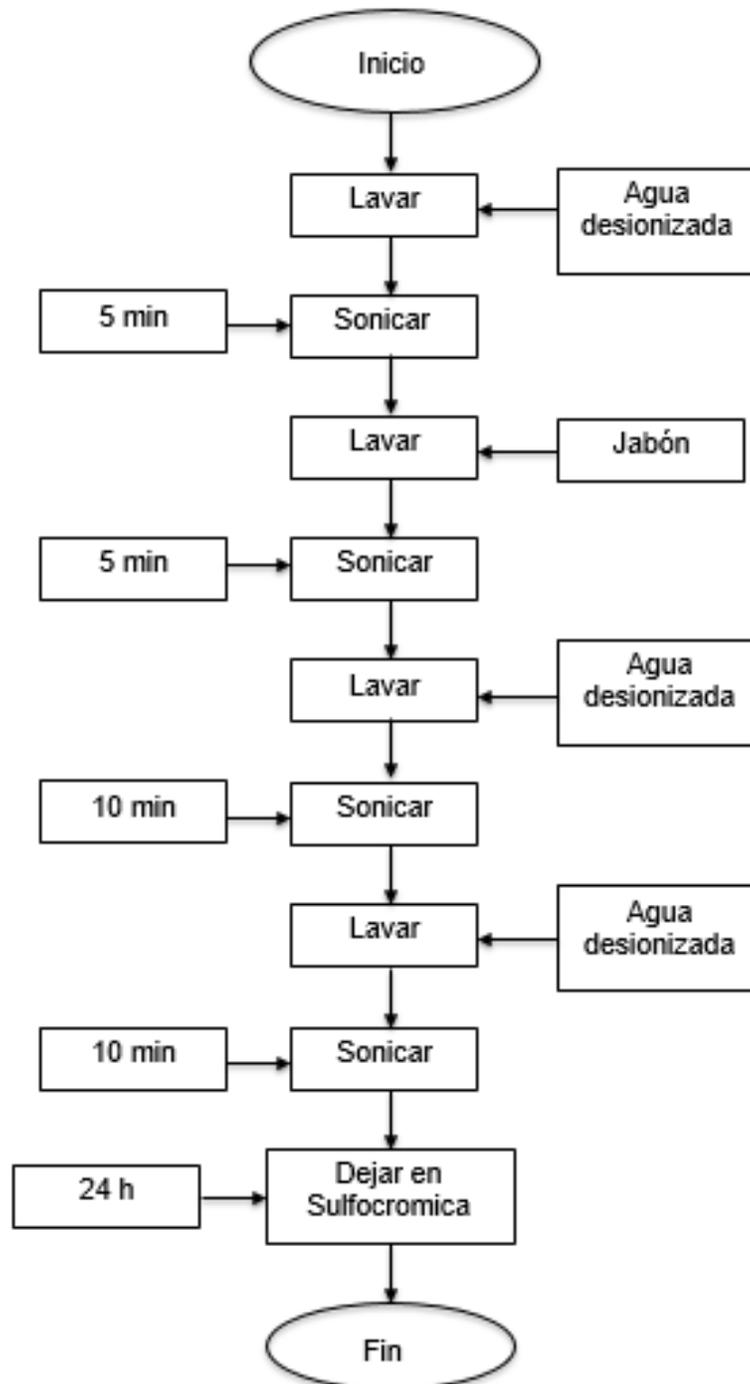
Tesis. Universidad de Costa Rica, Costa Rica.: 2008. [Consultado 11, abril, 2020]. Disponible en: <http://repositorio.sibdi.ucr.ac.cr:8080/xmlui/handle/123456789/968>

VIRGUEZ, O. Evaluación del efecto de la relación FA/MA sobre las propiedades de películas delgadas del compuesto $\text{FxAxMA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ crecido con estructura perovskita para ser usada como capa activa en celdas solares híbridas. [en Línea]. Tesis. Universidad de América, Bogotá.: 2019. [Consultado 14, abril, 2020]. Disponible en: <https://repository.uamerica.edu.co/handle/20.500.11839/7435>

ZOU, Y. Colloidal synthesis of Chalcostibite copper antimony sulfide nanocrystals. *Revista Materials letters*. 2014, Vol. 123, p. 3

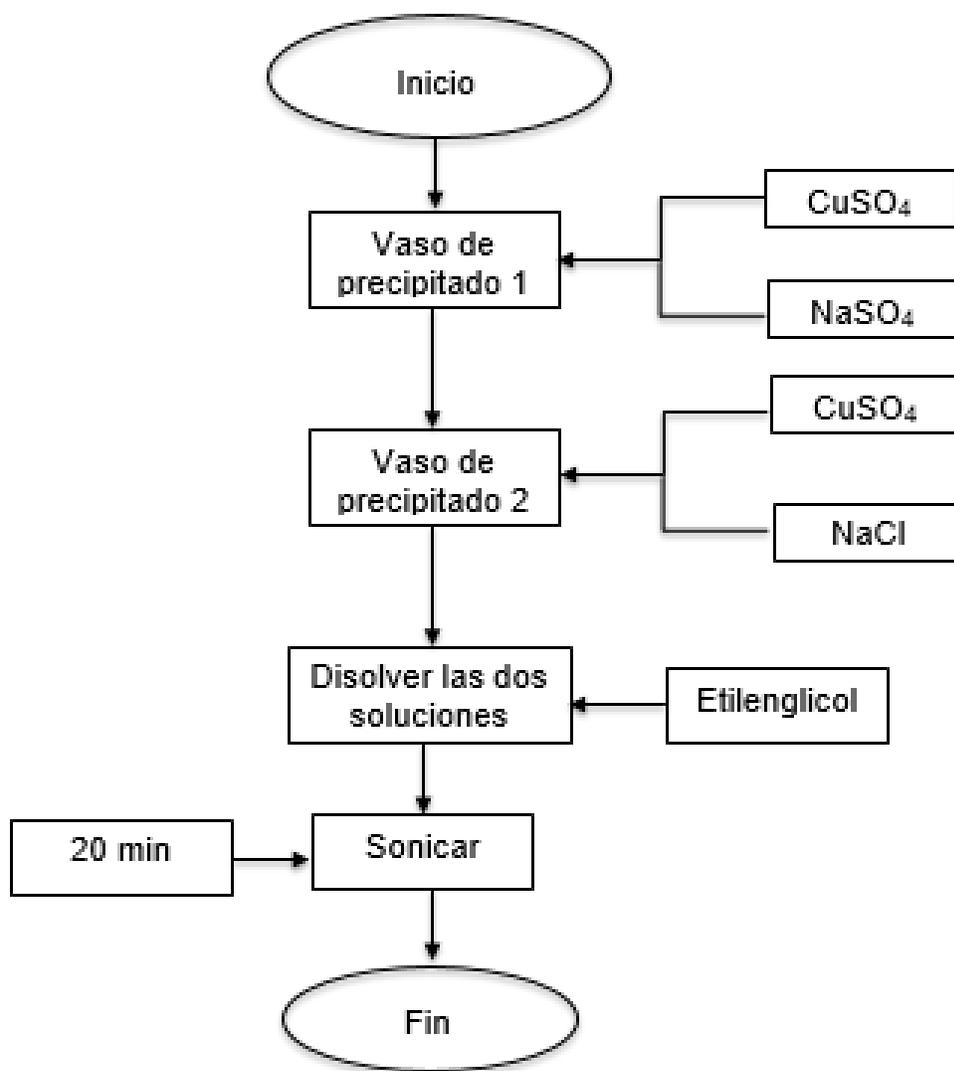
ANEXOS

ANEXO A
PROTOCOLO DE LAVADO DE VIDRIOS⁸⁴

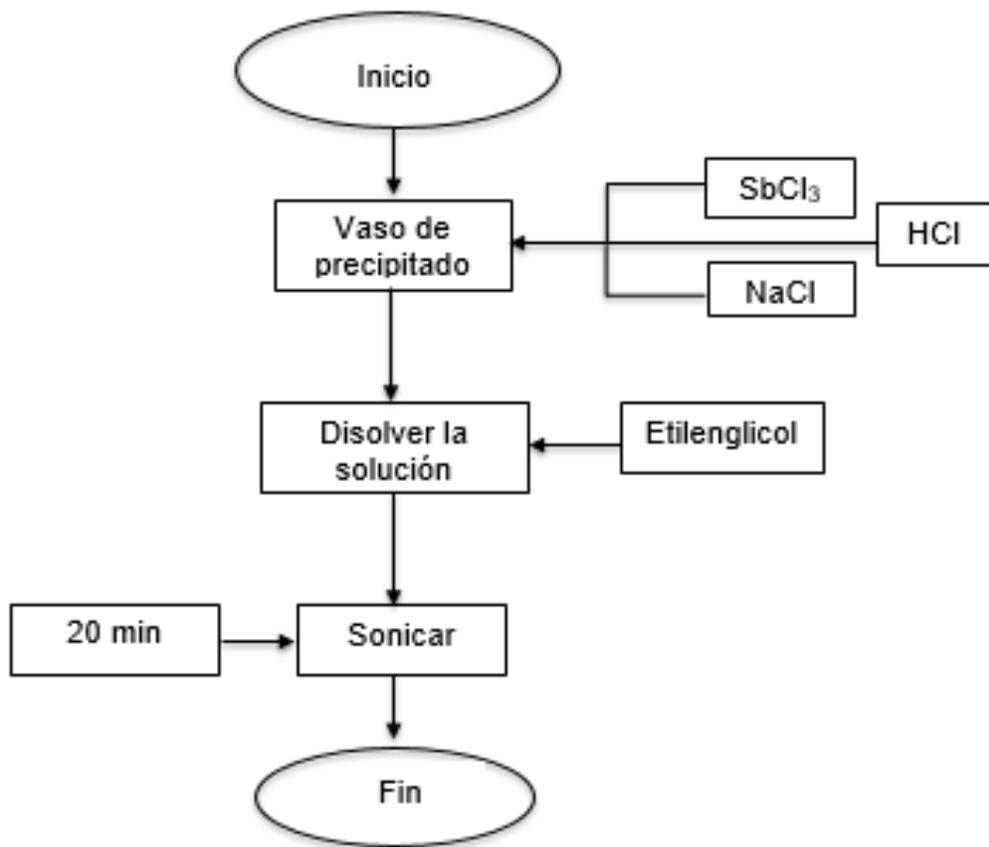


⁸⁴ GRUPO DE MATERIALES SEMICONDUCTORES & ENERGÍA SOLAR DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA. Protocolo de lavado de vidrios. [0]: 2019

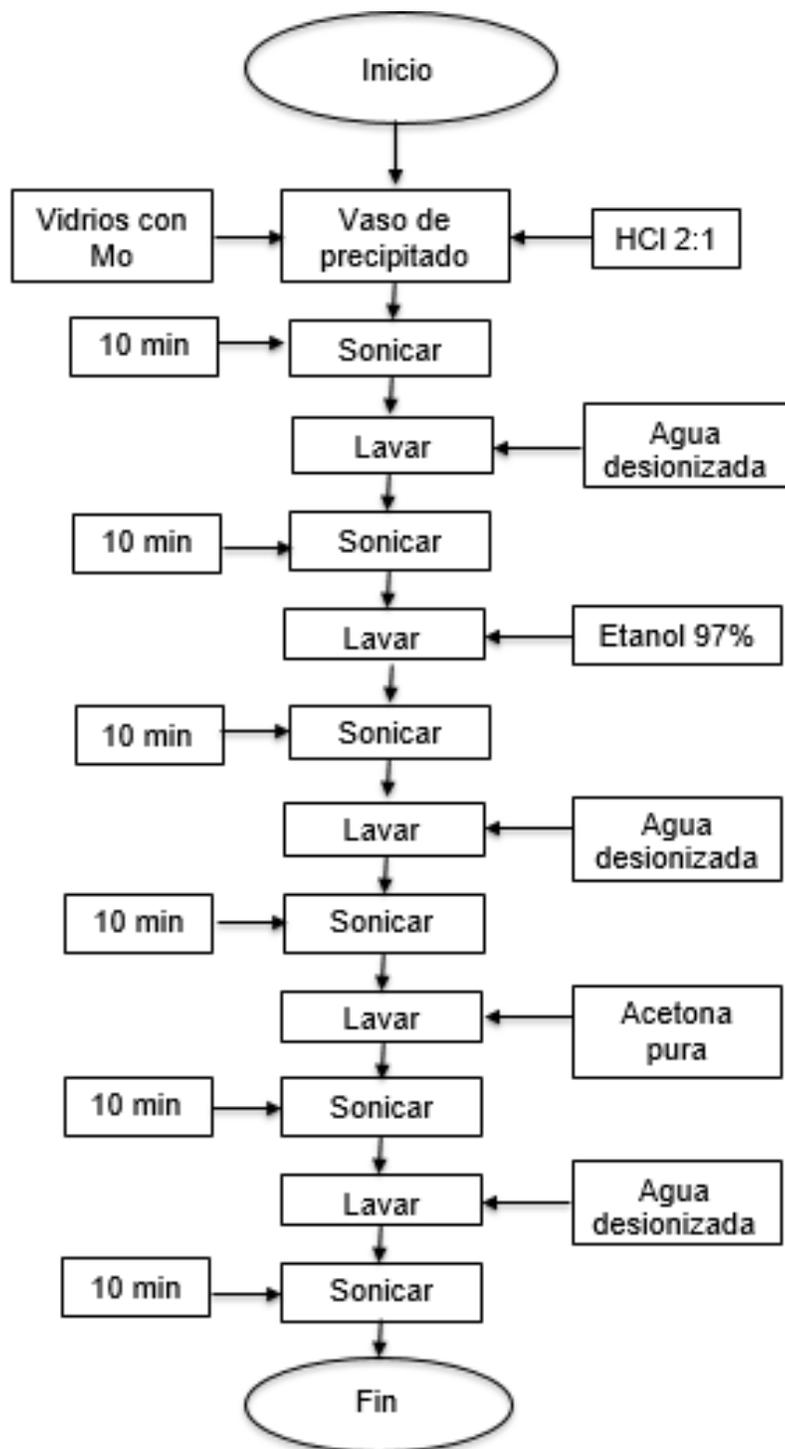
**ANEXO B
PREPARACIÓN SOLUCIONES DE COBRE**



ANEXO C
PREPARACIÓN SOLUCIÓN DE ANTIMONIO



ANEXO D
PROTOCOLO LAVADO DE VIDRIOS CON Mo⁸⁵



⁸⁵ GRUPO DE MATERIALES SEMICONDUCTORES & ENERGÍA SOLAR DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA. Protocolo de lavado de vidrios recubiertos con Molibdeno. [0]: 2019

ANEXO E
ESTUDIO DE PULSOS

ANTIMONIO		
PULSOS ON/OFF	OBSERVACIONES	FOTO
300/300	La Película se oxida por lo tanto se torna color negro	
300/500	La Película es casi Homogénea solo que se sigue oxidando en las esquinas	
500/500	La Película queda Homogénea y no se oxida en ningun momento	
500/750	La Película queda Homogénea sin embargo en las esquinas se observa como queda un poco oxidada	

COBRE		
PULSOS ON/OFF	OBSERVACIONES	FOTO
300/300	La Película se oxida despues de sacarla por lo tanto se torna opaca	
300/500	La Película no es completamente Homogénea	
500/500	La Película queda Homogénea y no se oxida en ningun momento	

ANEXO F
SOLUCIÓN DE SÍNTESIS PARA ELECTRODEPOSICIÓN SIMULTÁNEA

