

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

VALENTINA MOSSOS PITRE

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

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

VALENTINA MOSSOS PITRE

Proyecto integral de grado para optar al título
de INGENIERO QUÍMICO

Director
César Augusto Quiñones Segura
Doctor en ciencias

FUDACIÓN 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., junio de 2020

DIRECTIVAS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la Universidad y Rector del Claustro

Dr. MARIO POSADA GARCÍA-PEÑA

Consejero 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 responsables 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 infinita bondad no
hubiera sido posible culminar esta
etapa de mi vida.*

*A mis padres, a quienes les debo la persona
en la que me he convertido gracias a
sus enseñanzas, esfuerzos y amor
infinito.*

*A mi hermano y mi primo Andrés por ser mis
compañeros de vida que me brindan todo
su cariño, consejos y apoyo siempre.*

*A mi abuela que diariamente me enseña que
con cuidados y cariño se forja un hogar.*

*Y a toda mi familia que siempre llevo en mi
corazón y de la cual me siento muy orgullosa.*

*“Cada uno de tus pensamientos es un objeto
real: una fuerza”*

Con todo mi amor, Valentina Mossos Pitre.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por regalarme en cada día una nueva oportunidad para cumplir mis metas y sueños, por poner personas en mi camino que me han ayudado a llegar hasta aquí, por llenarme de sabiduría para alcanzar este logro.

A mis padres Leonardo Mossos y Marieth Pitre por todo el sacrificio que me han dado entregando todo su amor, paciencia y enseñanzas para guiar mi camino, por darme la fortaleza para seguir y por brindarme su apoyo incondicional. Sin ellos no hubiese sido posible culminar con éxito.

A mi hermano Daniel que en la distancia se ha convertido en un apoyo absoluto, por retarme cada día a ser mejor persona y regalarme inolvidables momentos a su lado, y a mi primo Carlos Andrés, a quien considero mi hermano, por la compañía, los consejos y las risas que me brinda a diario. A mi familia que durante toda mi vida me han acompañado, mis primos, mis tías, y mi abuela porque en este camino han estado dándome consejos y motivación para seguir hasta el final.

A mi director, el Dr. Sc. César Quiñones por creer en mi capacidad y darme la oportunidad de trabajar en este proyecto, por la confianza que depositó en mi y los consejos que comparte conmigo.

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 y permitirme trabajar a su lado. A Edwin Ramírez, quien con su experiencia y paciencia me guió a lo largo del proyecto para completarlo satisfactoriamente.

A Daniel Sánchez por estar en las buenas y en las malas, por escucharme y entenderme, por el amor y por los momentos inolvidables que me regala, y a Luis Basto que me ha entregado su amistad incondicional durante todos estos años llenos de risas y cariño. Gracias por todo el apoyo que me brindaron, y por ser parte de mi familia.

A mis amigas Daniela Gracia, Camila Tacha y Mónica Celis por los momentos que hemos compartido y el apoyo que he recibido, porque ustedes hicieron de los momentos difíciles un recuerdo, pero sobre todo por el cariño que me brindan. Y finalmente al Grupo de Materiales Fotoactivos por enseñarme que el trabajo en equipo es mucho más ameno, por su disciplina, por las personas que conocí y las que considero mis amigos.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	20
OBJETIVOS	22
1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	23
1.1 SEMICONDUCTORES	23
1.1.1 Semiconductor intrínseco.	24
1.1.2 Semiconductor extrínseco.	25
1.2 CALCOSTIBITA	27
1.2.1 Generalidades de la estructura.	27
1.2.2 Aplicaciones del material.	28
1.3 TÉCNICAS DE CRECIMIENTO	28
1.3.1 Electrodeposición.	28
1.3.2 Evaporación térmica.	31
1.3.3 Pulverización catódica/Sputtering.	31
1.3.4 Deposición por baño químico (CBD).	32
1.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	33
1.4.1 Difracción de rayos x (DRX).	33
1.4.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de energía dispersiva de rayos x (EDX).	34
1.5 ANTECEDENTES	35
1.5.1 Parámetros iniciales para la deposición del cobre.	35
1.5.2 Parámetros iniciales para la deposición de antimonio.	37
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	38
2.1 ETAPA 1: ADECUACIÓN Y PREPARACIÓN DE PELÍCULAS PARA LA SÍNTESIS	38
2.1.1 Selección del vidrio-sustrato.	38
2.1.2 Limpieza del sustrato.	39
2.1.3 Recubrimiento del sustrato con Mo.	39
2.1.4 Limpieza del sustrato recubierto con Mo.	40
2.2 ETAPA 2: SELECCIÓN DE TÉCNICA DE DEPOSICIÓN Y MONTAJE	40
2.2.1 Selección del método de deposición.	40
2.2.2 Montaje para la síntesis.	42
2.3 ETAPA 3: PARÁMETROS DE SÍNTESIS PARA LA DEPOSICIÓN DE COBRE SOBRE SUSTRATO DE Mo	42
2.3.1 Evaluación de la temperatura.	43
2.3.2 Evaluación del voltaje.	43

2.3.3	Evaluación de la solución-electrolito.	44
2.3.4	Evaluación del tiempo con respecto al espesor.	44
2.4	ETAPA 4: PARÁMETROS DE SÍNTESIS PARA LA DEPOSICIÓN DE ANTIMONIO SOBRE EL SISTEMA Mo/Cu	44
2.4.1	Evaluación de la solución-electrolito.	45
2.4.2	Evaluación del tiempo máximo de deposición.	45
2.4.3	Evaluación de los pulsos utilizados.	45
2.4.4	Evaluación del tiempo con respecto al espesor.	45
2.5	ETAPA 5: CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DEL COMPUESTO CuSbS ₂	46
2.5.1	Deposición de la bi-capa.	46
2.5.2	Sulfurización de la bi-capa.	46
2.5.3	Caracterización de la bi-capa.	47
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	48
3.1	ESTUDIO DE LOS PARÁMETROS DE SÍNTESIS DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE COBRE	48
3.1.1	Variación de la temperatura para la síntesis de la capa de Cu.	48
3.1.2	Variación del voltaje para la síntesis de la capa de Cu.	49
3.1.3	Variación de la concentración para la síntesis de Cu.	50
3.1.4	Variación del tiempo con respecto al espesor.	51
3.1.5	Parámetros finales para la deposición del cobre.	51
3.2	ESTUDIO DE LOS PARÁMETROS DE SÍNTESIS DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE ANTIMONIO	52
3.2.1	Variación de la concentración.	52
3.2.2	Variación del tiempo.	53
3.2.3	Variación de pulsos.	53
3.2.4	Variación del tiempo con respecto al espesor.	54
3.2.5	Parámetros finales para la deposición del antimonio.	55
3.3	RESULTADOS DE LA CARÁCTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DEL COMPUESTO CuSbS ₂	56
3.3.1	Deposición de la bi-capa.	56
3.3.2	Caracterización de la bi-capa.	57
4.	CONCLUSIONES	62
5.	RECOMENDACIONES	63
	BIBLIOGRAFIA	64
	ANEXOS	69

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Diferencia entre conductor, semiconductor y aislante.	24
Figura 2. Esquema de un material extrínseco.	25
Figura 3. Ejemplo del semiconductor Si, dopado con Arsénico (As)	26
Figura 4. Esquema de un semiconductor tipo p.	27
Figura 5. Estructura general de la calcostibita.	28
Figura 6. Esquema general de los fenómenos en la superficie de un electrodo.	29
Figura 7. Modelo de la doble capa eléctrica en condición de adsorción específica.	30
Figura 8. Pulverización catódica: a) Esquema físico, b) Sistema de deposición.	32
Figura 9. Esquema de la ley de Bragg.	34
Figura 10. Etapas del desarrollo experimental.	38
Figura 11. Fases para la adecuación del sustrato.	38
Figura 12. Esquema de la técnica PDC.	42
Figura 13. Resultado de la variación de voltaje en la película de Cu.	50
Figura 14. Resultados de la variación de concentración correspondientes a: a). 0,03 M b). 0,015 M c). 0,0075 M	50
Figura 15. Película de antimonio depositada con una concentración de 0,1 M.	52
Figura 16. Resultado de la evaluación de tiempo máximo.	53
Figura 17. Resultados de la deposición de la bica-capa de las muestras: a) M2_0403 b) M3_0403 y c) M1_0403.	56
Figura 18. Imágenes SEM de la película depositada con CuSbS ₂ .	60
Figura 19. Imágenes SEM compuesto desarrollado por Septina.	61

LISTA DE GRÁFICAS

	pág.
Gráfica 1. Espesor de la película de cobre con respecto al tiempo.	51
Gráfica 2. Espesor de la película de antimonio con respecto al tiempo.	55
Gráfica 3. Difractograma de la muestra con el compuesto CuSbS_2 .	57
Gráfica 4. Difractograma del compuesto CuSbS_2 .	58
Gráfica 5. Resultado del análisis EDX.	59

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Energía de brecha prohibida para algunos semiconductores.	24
Tabla 2. Parámetros iniciales para la síntesis de deposición de Cu.	36
Tabla 3. Parámetros iniciales para la síntesis de deposición del Cu.	36
Tabla 4. Parámetros iniciales de síntesis para la solución de Sb.	37
Tabla 5. Parámetros iniciales para la síntesis de deposición del Sb.	37
Tabla 6. Tipos de vidrios y sus características.	39
Tabla 7. Técnicas de deposición de películas delgadas.	41
Tabla 8. Experimentación de la evaluación del voltaje.	43
Tabla 9. Concentración de cada una de las muestras.	44
Tabla 10. Cambio de pulsos.	45
Tabla 11. Toma de muestras según espesores.	46
Tabla 12. Resultado de la variación de temperatura del cobre.	49
Tabla 13. Resultados de la variación del voltaje.	49
Tabla 14. Parámetros finales del cobre para la deposición.	52
Tabla 15. Resultados de la variación de pulsos.	54
Tabla 16. Parámetros finales del antimonio para la deposición.	56
Tabla 17. Tabla de espesores según estequiometría.	56
Tabla 18. Composición de la película.	59

LISTA DE ECUACIONES

	pág.
Ecuación 1. Ley de Bragg.	33
Ecuación 2. Ecuación de la gráfica de calibración de espesores de Cu.	51
Ecuación 3. Ecuación de la gráfica de calibración de espesores de Sb.	55

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Protocolo de lavado de vidrios de borosilicato	70
Anexo B. Protocolo de lavado de vidrio recubierto con mo.	71
Anexo C. Preparación de la solución de cobre.	72
Anexo D. Preparación de la solución de antimonio.	73

SIMBOLOS

°	Grados
°C	Grados centígrados
A	Amperios
A	Amperios
Å	Ángstrom
AFM	Microscopía de fuerza atómica
As	Arsenio
CBD	Deposición por baño químico
CBD	Deposición por baño químico
Cm	Centímetros
cm	Centímetros
Cm ²	Centímetros cuadrados
Cm ³	Centímetros cúbicos
Cu	Cobre
d	Distancia interplanar
DRX	Difracción de rayos X
e ⁻	Electrón/Vacante
EDX	Espectroscopía de energía dispersiva de rayos x
Eg	Gap de energía
eV	Electrón voltio
g	Gramos
Ge	Germanio
h ⁺	Huecos
I	Corriente
I _{limit}	Límite de corriente
kV	Kilovoltios
kX	Kiloaumentos
M	Molar
mA	Microamperios
mbar	Milibar
ml	Mililitros
ml	Mililitros
Mo	Molibdeno
Mo	Molibdeno
ms	Milisegundos
ms	Milisegundos
n	Orden de difracción
nm	Nanómetros
PDC	Corriente directa pulsante
P _{off}	Pulsos apagados
P _{on}	Pulsos encendidos
rpm	Revoluciones por minuto

Rpm	Revoluciones por minuto
S	Azufre
Sb	Antimonio
SEM	Microscopía electrónica de barrido
Si	Silicio
SIN	Sistema interconectado nacional
t	Tiempo
t_a	Tiempo anódico
t_c	Tiempo catódico
T_{sol}	Temperatura de solución
UPME	Unidad de planeación minero-energética
V	Voltios
V_a	Voltaje anódico
V_c	Voltaje catódico
δ	Espesor
θ	Theta
λ	Longitud de onda

GLOSARIO

ABSORBANCIA: medida de la atenuación de una radiación al atravesar una sustancia, se expresa como el logaritmo de la relación entre la intensidad saliente y la entrante.

BANDA DE CONDUCCIÓN: hace referencia al espacio ocupado por aquellos electrones que se encuentran desligados de sus átomos y tienen la facilidad de desplazarse, los cuales se denominan “electrones libres” y son responsables de conducir la corriente eléctrica.¹

BANDA DE ENERGÍA PROHIBIDA: aquella zona responsable de la separación de la banda de conducción y la banda de valencia, en la cual no es permitida la presencia de electrones.²

BANDA DE VALENCIA: se refiere al espacio ocupado por aquellos electrones situados en el último nivel energético de los átomos, denominados “electrones de valencia” y son los encargados de generar enlaces entre los átomos, más no intervienen en la conducción eléctrica.³

CELDA SOLAR: dispositivos capaces de convertir energía solar en electricidad.⁴

CORRIENTE ELÉCTRICA: flujo de carga eléctrica que se presenta sobre una superficie por unidad de tiempo.⁵

DIFERENCIA DE POTENCIAL O VOLTAJE (V): diferencia entre el potencial que presentan dos lugares dentro de un circuito con cierta concentración de cargas.

ELECTRODO DE REFERENCIA: electrodo adicional, capaz de medir el potencial del electrodo de trabajo de forma colateral y posee relativamente una gran superficie.

ELECTRODO DE TRABAJO: responsable de la caracterización de la reacción en equilibrio, en él se presentan procesos REDOX y posee una amplia superficie.

ELECTROLITO: aquella sustancia que permite la formación de iones tras disolverse en el agua.

¹ CABRERA MACÍAS, César Alejandro. Preparación y caracterización de películas delgadas de Bi₂S₃ y CuSbS₂ con potencial aplicación en el diseño de celdas solares. Trabajo de grado para optar para la maestría en ciencias con especialidad en química de los materiales. Nuevo León, México: Universidad Autónoma de Nuevo León. 2014. p.3. [Consultado:15 de agosto de 2019]. Disponible en: <http://eprints.uanl.mx/4324/1/1080253746.pdf>

² Ibid., p. 14.

³ Ibid., p.15.

⁴ REAL ACADEMIA ESPAÑOLA: *Diccionario de la lengua española*, 23.^a ed., [versión 23.3 en línea]. <<https://dle.rae.es>> [Consultado: 12 de enero 2020]

⁵ VIRGÚEZ AMAYA, Ophyr. Evaluación del efecto de la relación FA/MA Sobre las propiedades de películas delgadas del compuesto FA_xMA_(1-x)PbI₃ crecido con estructura perovskita para ser usada como capa activa en celdas solares híbridas. Trabajo de grado para optar para el título de Ingeniera química. Bogotá, Colombia: Fundación universidad de América. Facultad de ingeniería. 2019. p 20.

ESPESOR: hace referencia al grosor propio de un material sólido, o en caso de un fluido, gas o masa, se describe a través de su densidad o condensación.⁶

EXCITACIÓN: momento en el cual un electrón es capaz de saltar de la órbita característica de su estado fundamental a una órbita exterior, la cual se encuentra más alejada del núcleo.

NUCLEACIÓN: se refiere al proceso de generación de los fragmentos iniciales de una nueva fase más estable a partir de una fase metaestable previa, los cuales tienen la capacidad de desenvolverse espontáneamente en fragmentos más grandes de la fase estable.

RESISTENCIA (R): oposición presentada por un componente dentro de un circuito al flujo de carga que se encuentra en el sistema.

⁶ Ibid., p.21.

RESUMEN

En este proyecto de grado se desarrollaron películas delgadas del compuesto ternario CuSbS_2 el cual posee una estructura calcostibita depositadas secuencialmente. De esta manera, se realizaron estudios a escala laboratorio sobre los parámetros de cada solución empleada para la elaboración de estas películas, las cuales se dividen en dos capas de diferente material y fueron depositadas por la técnica de electrodeposición secuencialmente con dos electrodos, la primera capa de cobre y la segunda de antimonio en un sistema sustrato/Mo, posteriormente se realizó la sulfurización de la bicapa obteniendo el compuesto sulfuro de cobre y antimonio. Para ello se evaluaron diferentes variables como voltaje, concentración, temperatura y pulsos, según el compuesto en torno al crecimiento de la película, su uniformidad y su composición. Para realizar la bicapa se prepararon soluciones ácidas con potencial fijo, con ayuda de la técnica de corriente pulsante (PDC).

A partir de las capas se realizaron caracterizaciones estructurales y morfológicas de las películas y se encontraron los parámetros necesarios para formar la capa de cobre y seguido la capa de antimonio, la relación de espesores que deben tener las capas que es igual a 2,72 y la relación que deben tener luego de la sulfurización para crear el compuesto CuSbS_2 . Con ayuda de la técnica de caracterización de microscopía electrónica de barrido (SEM) se observa una película con un tamaño de grano uniforme a lo largo de la misma para los dos electrodos evaluados y anteriormente descritos, y gracias al estudio con las técnicas de dispersión de rayos X (XRD) y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX) se pudo comprobar la composición estructural del compuesto CuSbS_2 .

Este trabajo de investigación se realizará con el semillero de Materiales Semiconductores & Energía Solar de la Universidad Nacional, que en conjunto con su director el Dr. Ref. Nat. Gerardo Gordillo Guzmán, serán responsables del proceso de deposición de molibdeno y sulfurización de las películas.

Palabras claves: Electrodeposición, electrodos, técnica PDC, CuSbS_2 , película delgada, relación de espesores, calcostibita.

INTRODUCCIÓN

Actualmente la demanda de energía a nivel global va en aumento debido a la población va creciendo por lo que se están buscando soluciones para satisfacer las necesidades de la población. Según la Unidad de Planeación Minero-Energética (UPME) en su informe del año 2016, reporta que alrededor del 3% de la población colombiana no forman parte del Sistema Interconectado Nacional (SIN), por lo que en sus casas no poseen el servicio de energía eléctrica. Hoy por hoy la matriz energética colombiana es la sexta matriz más limpia del mundo, y está compuesta en un 68,3% por energía hidráulica, 30,7% por energía térmica, 0,1% de energía eólica, 0,9% por cogeneradores y un 0,1% por energía solar.^{7 8} A pesar del bajo porcentaje en el marco de desarrollo de energías renovables en Colombia, la energía solar fotovoltaica se ha venido abriendo campo, teniendo un potencial de clase mundial⁹, ya que, según PROCOLOMBIA “Colombia cuenta con radiación solar todo el año, especialmente en departamentos como la Guajira, Atlántico, Antioquia, y Valle del Cauca y el efecto de esta energía dura alrededor de 12 horas al día, registrando una de las más altas del mundo”¹⁰. El desarrollo tecnológico alcanzado por la energía solar fotovoltaica es sorprendente, ya que, en los últimos años se han alcanzado una eficiencia de hasta el 20% a nivel industrial de la celda, energías como la energía fósil presenta actualmente un porcentaje de conversión energético de 30% neto, cifra que se proyecta superar con la energía fotovoltaica.¹¹ Actualmente cerca el 80% de la energía solar en la industria es dominada por la tecnología del silicio, esto se debe a que es la tecnología con más trayectoria en el mercado de energía solar, ofrece una buena estabilidad y una eficiencia de conversión energética aproximadamente de 25%, sin embargo, es una tecnología con costos elevados debido a los procesos de purificación del silicio.¹² Esta

⁷ UPME. Balance energético colombiano – BECO [en línea]. [Consultado: 20 de febrero de 2019]. Disponible en: <https://www1.upme.gov.co/InformacionCifras/Paginas/modelos-analiticos.aspx>

⁸ ALCOGEN. La energía que impulsa a Colombia: Generación eléctrica en Colombia 2020. Bogotá, Colombia. [Consultado: 18 de mayo de 2020]. Disponible en: <https://www.acolgen.org.co/>

⁹ PROCOLOMBIA. Colombia tiene un gran potencial para las fuentes de energías renovables: Colombia tiene un gran potencial de ‘clase mundial’ para las fuentes de energías renovables. Portal oficial de inversión en Colombia. [Consultado: 13 de febrero de 2020]. Disponible en: <https://investincolombia.com.co/news/987-colombia-has-great-potential-for-renewable-energy-sources.html#>.

¹⁰ Ibid., p. 2.

¹¹ MÁRTIL, Eduardo. Desarrollo tecnológico y eficiencia energética de la energía solar fotovoltaica [blog]. Cdecomunicaciones.net. 2017. [Consultado: 13 de junio de 2020]. Disponible en: <https://blogs.cdecomunicacion.es/ignacio/2017/02/27/desarrollo-tecnologico-y-eficiencia-energetica-de-la-energia-solar-fotovoltaica/>

¹² LORANCA-RAMOS, F. E., *et al.* Structural, optical and electrical properties of copper antimony sulfide thin films grown by a citrate-assisted single chemical bath deposition. *Applied Surface Science*. 2018, vol. 427, pp. 1099-1106

tecnología implica una afectación ambiental ya que para la purificación del silicio es necesario una temperatura elevada, además de procesos como refinado, granulado, que requiere una cantidad considerable de agua.¹³ Se han venido desarrollando materiales emergentes basados en la tecnología de película delgada, que pueden reemplazar la tecnología del silicio.

Los materiales emergentes como el sulfuro de cobre y antimonio han despertado un interés especial en los últimos años a la comunidad científica, debido a sus propiedades ópticas y eléctricas ideales en su aplicación fotovoltaica¹⁴. El sulfuro de antimonio y cobre (CuSbS_2) es un material absorbente que se vuelve interesante a la hora de hablar de energía fotovoltaica sostenible, rentable y escalable; ya que posee altos coeficientes de adsorción, una banda prohibida óptima (alrededor de 1,5 eV) y además son elementos que se encuentran en la tierra en grandes cantidades.¹⁵ Este material es una alternativa prometedora dentro de los materiales que han sido evaluados para reemplazar el silicio, como el cobre-indio-galio-selenio ($\text{CuIn}_x\text{Ga}_{12-x}\text{Se}_2$) también conocido como CIGS, y al telurio de cadmio (CdTe), ya que tiene composición menos tóxica ya que los procesos de purificación no requieren gran cantidad de recursos renovables para su implementación y los costos de los materiales constituyentes son más bajos.

Para que estas celdas sean ideales es necesario que su estructura sea cristalina,¹⁶ Sin embargo en la práctica este material crece con estructuras policristalinas y el objetivo de la síntesis es lograr un alto grado de cristalinidad. Una de las rutas que se utiliza para obtener un alto grado de cristalinidad es la electrodeposición, por lo tanto, se realizará esta síntesis variando el tiempo de deposición para estudiar la relación de tiempo con el espesor de la bicapa Cu/Sb, determinando sus características morfológicas y estructurales para generar reproducibilidad, para su posible estudio en celdas fotoactivas.

¹³ SUNFIELDS EUROPA. Fabricación de células fotovoltaicas: Obtención y purificación del silicio [en línea]. [Consultado: 10 de junio de 2020]. Disponible en: <https://www.sfe-solar.com/noticias/articulos/celula-fotovoltaica-obtencion-purificacion-del-silicio/>

¹⁴ WELCH, Adam W., *et al.* Trade-offs in thin film solar cells with layered chalcostibite photovoltaic absorbers. *Advanced Energy Materials*. 2017, p.1.

¹⁵ RATH, Thomas, *et al.* Structural, optical and charge generation properties of chalcostibite and tetrahedrite copper antimony sulfide thin films prepared from metal xanthates. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015, p.1.

¹⁶ HERNANDEZ CALLEJO, Luis; GALLARDO SAAVEDRA, Sara y ALONSO GÓMEZ, Víctor. A review of photovoltaic systems: Design, operation and maintenance. En: *Solar Energy*. España: Junio, 2019, vol. 188, p. 426-440. [Consultado: 15 de septiembre de 2019]. DOI <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.06.017>.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Desarrollar películas delgadas del compuesto ternario CuSbS_2 con estructura calcostibita depositadas secuencialmente.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Establecer los parámetros para la síntesis de películas delgadas de Cu por la técnica de electrodeposición.
- Depositar películas delgadas de cobre sobre sustrato de vidrio recubierto con Mo.
- Depositar películas delgadas de Sb sobre el sistema Mo/Cu variando la relación de espesores de Sb respecto a la de Cu.
- Determinar la relación de espesores de Cu:Sb para obtener el compuesto CuSbS_2 con estructura calcostibita sobre sustratos de molibdeno.

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 SEMICONDUCTORES

Los materiales semiconductores son aquellos que se comportan como conductor, es decir, que transmiten corriente, y además se comportan como aislante, que no trasmite corriente. Esto depende de algunos factores como el campo eléctrico o magnético, la radiación, la presión o la temperatura ambiente en la que se encuentren ubicados.

Para clasificar los semiconductores es importante tener en cuenta la brecha de energía que poseen, esta debe estar bien definida entre la banda de valencia y la de conducción. Poseen una banda de valencia completamente llena de electrones y la banda de conducción completamente vacía a temperatura cero grados kelvin, separados por una región angosta de energía prohibida, o por también conocida por su nombre en inglés bandgap, **E_g**. En la Tabla 1, se listan algunos semiconductores con sus respectivos valores de energía prohibida en ella se observa que hay un aumento en el valor de la brecha prohibida que no favorece el transporte de electrones de una banda a otra, se espera la brecha prohibida de energía menor para obtener un semi conductor que genere el salto de sus electrones con mayor facilidad.

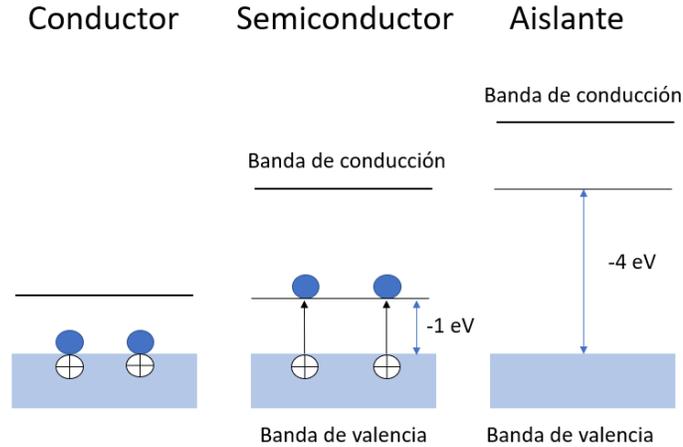
El comportamiento general eléctrico de un semiconductor se caracteriza por los siguientes fenómenos:

⇒ Los electrones libres son portadores de carga negativa y se dirigen hacia el polo positivo como se puede observar en la figura 1.

⇒ Los huecos son portadores de carga positiva y se dirigen hacia el polo negativo¹⁷

¹⁷ CABRERA MACÍAS, César Alejandro. Preparación y caracterización de películas delgadas de Bi₂S₃ y CuSbS₂ con potencial aplicación en el diseño de celdas solares. Trabajo de grado para optar para la maestría en ciencias con especialidad en química de los materiales. Nuevo León, México: Universidad Autónoma de Nuevo León. 2014. p.3. [Consultado:15 de agosto de 2019]. Disponible en: <http://eprints.uanl.mx/4324/1/1080253746.pdf>

Figura 1. Diferencia entre conductor, semiconductor y aislante.



Fuente: elaboración propia.

Tabla 1. Energía de brecha prohibida para algunos semiconductores.

Semiconductor	Banda prohibida de energías (eV)
CdTe	1.58
CdSe	1.73
ZnTe	2.25
CdS	2.42
ZnSe	2.70
ZnO	3.37
ZnS	3.60

Fuente: elaboración propia, con base en HENAO GRANADA, Verónica. Producción y caracterización de películas semiconductoras de ZnO sobre sustratos de vidrio por la técnica de baño químico (CBD). Trabajo de grado para optar por el título de magister en ciencias físicas. Universidad nacional de Colombia: Sede manizales. Facultad de ciencias exactas. Departamento de ingeniería. 2010. 8-9 p.

Los semiconductores se pueden clasificar según su conductividad eléctrica y se encuentran clasificados en semiconductores intrínsecos y extrínsecos.

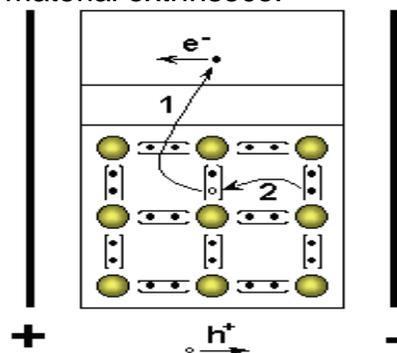
1.1.1 Semiconductor intrínseco. Son aquellos semi conductores que poseen una conductividad eléctrica fácil de controlar, dentro de sus aplicaciones están, interruptores, amplificadores o dispositivos de almacenamiento. Como ejemplo de semiconductores intrínsecos se considera los cristales puros de compuestos como el silicio (Si), el germanio (Ge) y el azufre (S). En la estructura cristalina del compuesto Si, los átomos se encuentran unidos entre sí mediante enlaces

covalentes, en la banda de valencia.¹⁸ Pero como se observa en la Figura 2 existen circunstancias en las que algunos electrones pueden absorber la energía necesaria para escapar de la banda de valencia y pasar a la llamada banda de conducción como se muestra en la.¹⁹

1.1.2 Semiconductor extrínseco. Son creados a partir de semiconductores intrínsecos, se forma mediante un proceso conocido como dopaje, el cual, consiste en la introducción de impurezas (dopantes) de forma controlada.²⁰ Cuando un semiconductor intrínseco es dopado con impurezas, y es convertido en extrínseco, la aparición de estas impurezas crea el diagrama de bandas que se observan en la figura 2 y nuevos niveles de energía.

Dependiendo de las impurezas introducidas en el material se clasifican en semiconductores tipo n y semiconductores tipo p.

Figura 2. Esquema de un material extrínseco.



Fuente: PADIAL, Juan. ¿Qué es un semiconductor extrínseco? [blog]. 17 de abril de 2017. [Consultado: 18 de agosto de 2019]. Disponible en: <https://curiosoando.com/que-es-un-semiconductor-extrinseco>.

1.1.2.1 Semiconductor tipo n. El semiconductor tipo n es aquel en el cual son introducidas sustancias dopantes de mayor valencia que el semiconductor intrínseco. En el caso del Si, tomado como ejemplo en la figura 3 de semiconductor

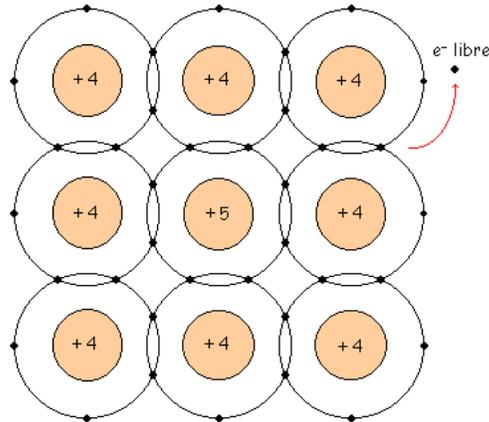
¹⁸ PADIAL, Juan. ¿Qué es un semiconductor extrínseco? [blog]. 17 de abril de 2017. [Consultado: 18 de agosto de 2019]. Disponible en: <https://curiosoando.com/que-es-un-semiconductor-extrinseco>.

¹⁹ Ibid., p. 2.

²⁰ PADIAL, Juan. ¿Qué es un semiconductor extrínseco? [blog]. 17 de abril de 2017. [Consultado: 18 de agosto de 2019]. Disponible en: <https://curiosoando.com/que-es-un-semiconductor-extrinseco>.

intrínseco tetravalente, es decir, que posee 4 electrones, se dopa con uno pentavalente, es decir, que se introducen 5 electrones de valencia de la columna V de la tabla periódica, por lo que cuatro de esos átomos de la sustancia dopante formarán enlaces covalentes con los vecinos de Si, y el quinto electrón se convierte en un electrón que no comparte enlaces, este será el electrón donado a la banda de conducción.

Figura 3. Ejemplo del semiconductor Si, dopado con Arsénico (As)



Fuente: ARANZABAL OLEA, Andrés. Dopado de un semiconductor. España. 2001. Departamento de electrónica y telecomunicaciones. [Consultado: 15 de abril de 2020]. Disponible en: http://www.sc.ehu.es/sbweb/electronica/el/ec_basica/tema2/Paginas/Pagina5.htm

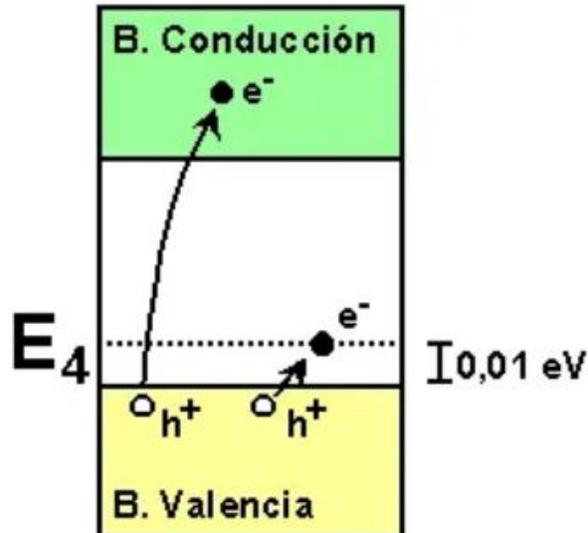
La conductividad del material tiene un gran aumento de hasta 24100 veces mayor añadiendo tan sólo un átomo donador por cada 1000 átomos de silicio.²¹

1.1.2.2 Semiconductor tipo p. Se obtiene dopando el material con ciertos átomos para así aumentar el número de portadores de carga libres positivos o huecos. Estas impurezas aportan vacantes, que son consecuencia del salto de un electrón, el cual posee una carga energética superior al de la banda de valencia por

²¹ PADIAL, Juan. ¿Qué es un semiconductor extrínseco? [blog]. 17 de abril de 2017. [Consultado: 18 de agosto de 2019]. Disponible en: <https://curiosoando.com/que-es-un-semiconductor-extrinseco>.

lo que los electrones saltarán con facilidad a la vacante que a la banda de conducción²². Este salto se puede observar en la figura 4.

Figura 4. Esquema de un semiconductor tipo p.



Fuente: MARIE CURIES NEWS [Sitio web]. Bogotá. Desarrollan células de silicio capaces de captar la radiación infrarroja del sol. 16 de marzo de 2014. [Consultado: 23 de febrero de 2020]. Disponible en: <https://mariecuriesnews.wordpress.com/tag/semiconductor-tipo-p/>.

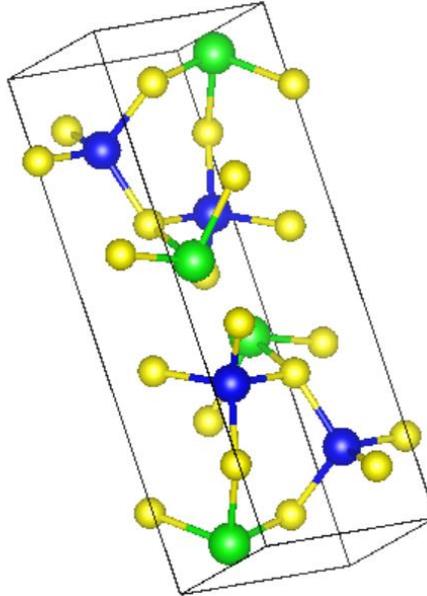
1.2 CALCOSTIBITA

1.2.1 Generalidades de la estructura. La calcostibita tiene como fórmula química: CuSbS_2 , es un mineral de sulfuro de cobre y antimonio con estructura cristalina ortorrómbica, opaco. Fue identificado por primera vez en Wolfsberg Australia, en las montañas Hartz en el año 1847. Su nombre se deriva del griego “Chakos” que significa cobre y “Stibi” cuyo significado es antimonio²³. En la figura 5 se muestra la estructura general de la calcostibita donde las esferas amarillas representan la presencia de azufre en el compuesto, y en el centro de la estructura se encuentra el cobre de color azul y antimonio de color verde.

²² MARIE CURIES NEWS [Sitio web]. Bogotá. Desarrollan células de silicio capaces de captar la radiación infrarroja del sol. 16 de marzo de 2014. [Consultado: 23 de febrero de 2020]. Disponible en: <https://mariecuriesnews.wordpress.com/tag/semiconductor-tipo-p/>.

²³ MINDAT ORG. Chalcostibite. (s.f). [Consultado: 17 de septiembre de 2019]. Disponible en: <https://www.mindat.org/min-983.html>

Figura 5. Estructura general de la calcostibita.



Fuente: HOFMANN W. Strukturelle und morphologische Zusammenhaenge bei Erzen vom Formeltyp ABC2. Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie. 1977. Ed. 84. p. 177-203.

1.2.2 Aplicaciones del material. Actualmente este material es usado como capa absorbente en aplicaciones como celdas fotovoltaicas, gracias a sus propiedades morfológicas, ópticas y estructurales.²⁴ Su estudio se ha realizado a escala laboratorio por lo que se espera industrializar la técnica para obtener celdas comerciales con la tecnología de película delgada emergente.

1.3 TÉCNICAS DE CRECIMIENTO

Se realiza una revisión del crecimiento de las películas delgadas por medio de la técnica de electrodeposición, evaporación térmica, pulverización catódica y deposición por baño químico, con ayuda del fundamento teórico y características de cada técnica, esto permitirá una comprensión mejor de la metodología utilizada.

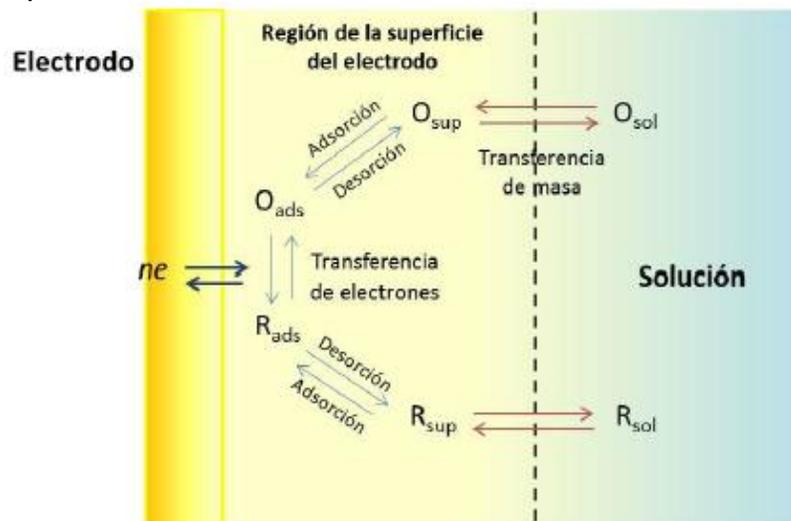
1.3.1 Electrodeposición. Es una técnica revestimiento, y cubrimiento de metales de manera rápida y con bajos costos. Es usada para revestir piezas de grandes

²⁴ MESSINA FERNANDEZ, Sarah Ruth; HERNANDEZ ROSALES, Irma Paz y PEÑA MENDEZ, Yolanda. SEMICONDUCTING THIN FILMS OF CUSBS2. <http://eprints.uanl.mx/2595/>. 2011. [Consultado: 20 de agosto de 2019]. Disponible en: <http://dspace.uan.mx:8080/jspui/handle/123456789/2112>

dimensiones y tiene la posibilidad de cambiar las propiedades metálicas con revestimiento metálico.²⁵ Es posible depositar una capa de un metal sobre un sustrato escogido. El principio fundamental que rige este fenómeno es la electrólisis de un material. En estos sistemas se evalúan los procesos y los factores que afectan el transporte de carga, esto se realiza a través de un interfaz entre fases químicas, como lo es, por ejemplo, entre un conductor electrónico (electrodo) y un conductor iónico (electrolito).²⁶ Esta deposición implica un proceso de reducción, es decir, una disminución del estado de oxidación (ganancia de electrones) y una deposición del metal sobre la superficie conductora.²⁷

En la deposición se dan a lugar dos procesos que se realizan en los electrodos, uno de ellos se basa en que los electrones, son transferidos a través del interfaz metal-solución en la cual ocurre una transferencia de electrones que causan la oxidación o la reducción del compuesto como se muestra en la figura 6.

Figura 6. Esquema general de los fenómenos en la superficie de un electrodo.



Fuente: SALGE FERRO, Manuel. Capítulo 2: *El principio arcóntico del patrimonio*. 1ª ed. Universidad de los Andes, Colombia, 2018. pp. 39

²⁵ NAVA HERNANDEZ, Diego Uriel. Electrodeposición y caracterización de recubrimientos de Ni-P [en línea] Centro de investigación u desarrollo tecnológico en electroquímica. p. 19.

²⁶ SALGE FERRO, Manuel. Capítulo 2: *El principio arcóntico del patrimonio*. 1ª ed. Universidad de los Andes, Colombia, 2018. pp. 39

²⁷ CORDERO URETA, Janet Rossanna. Estudio de la conductividad de películas delgadas de cobre (CU) mediante electrodeposición [En línea]. Monografía técnica para optar el título profesional de licenciado en física. Lima, Perú: Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Facultad de ciencias físicas. Escuela profesional de física. 2018.p 26. [Consultado: 16 de marzo de 2020].

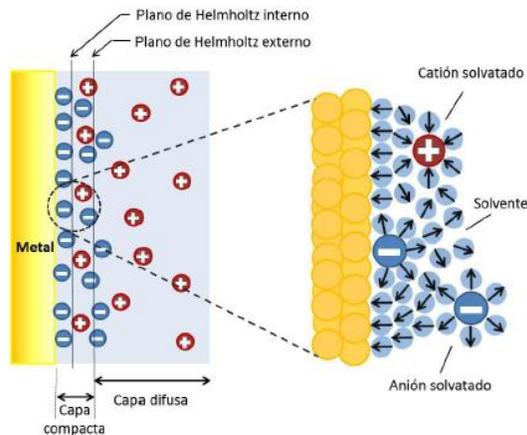
Cabe aclarar que también pueden ocurrir procesos como adsorción o desorción y esta interfaz cambia según el potencial de deposición o de la composición de la solución.

Estas reacciones están dominadas por la ley de Faraday, que indica que la cantidad de reacción química causada por el flujo de corriente es directamente proporcional a la cantidad de electricidad circulada y tienen como nombre procesos farádicos. Para la oxidación del cobre los iones de la solución se oxidan, dando paso a iones de Cobre cargados ++, lo que significa que cede 2 electrones, como lo muestra la siguiente reacción.²⁸



Las interfaces electrodo /electrolito muestran una distribución de iones del lado de la solución conocido como el modelo de la doble capa (véase la figura 7), la cual se encuentra compuesta por la capa de Helmholtz (capa de iones y solvente en contacto físico con el electrodo) y la capa difusa (capa de iones sitiada cerca al electrodo, cuya concentración desvía de la concentración de la zona centro).²⁹

Figura 7. Modelo de la doble capa eléctrica en condición de adsorción específica.



Fuente: SALGE FERRO, Manuel. Capítulo 2: *El principio arcóntico del patrimonio*. 1ª ed. Universidad de los Andes, Colombia, 2018. pp. 39

Las etapas³⁰ para realizar el proceso de electrodeposición de un metal que se encuentra en forma iónica en la solución son:

²⁸ CORDERO, Op. Cit., p.27.

²⁹ SALGE, Op. Cit., p. 12.

³⁰ CORDERO, Op. Cit., p 29-30.

- Migración de ion: en esta etapa el ion cargado eléctricamente emigra desde el electrolito (zona central) hasta la región catódica donde a través de la doble capa irá a la superficie metálica catódica.
- Absorción del ion y electronación: en esta etapa el catión, apenas depositado en la capa de Helmholtz, atraviesa lo que conocemos como la interfaz electrodo-disolución, esto ocurre gracias a una reacción de “transferencia de carga” permitiendo el paso de uno o varios electrones, posteriormente se adhiere sobre la superficie del cátodo, sin embargo, este se adhiere completamente cuando el complejo ion-agua haya tenido una deformación.
- Difusión o deshidratación del ad-ion: en esta etapa para terminar la incorporación del ion, se inicia una difusión a través de esa superficie metálica, esto lo realiza recorriendo distintos puntos de la superficie.
- Descarga del ion: en esta etapa el ion tomará electrones de la superficie donde el cátodo metálico se incorpora a la red del cátodo.
- Electrocrystalización: es el proceso que controla la velocidad durante la descarga de un ion metálico el cual forma parte del depósito en formación.

1.3.2 Evaporación térmica. Esta técnica consiste en generar vapor por ebullición o sublimación de un material que actúa como fuente, es posible que ocurra en dos formas. La primera es evaporando un óxido (como SnO_2 , In_2O_3 ó Cd_2SnO_4), y la segunda forma consiste en realizar la evaporación térmica evaporando un material en presencia de oxígeno.³¹ En la técnica de evaporación térmica, el calentamiento del material se lleva a cabo por medio de diferentes métodos uno de ellos es el calentamiento mediante resistencia que utiliza como principio el efecto Joule, o la segunda técnica se basa en someter el material a un bombardeo intenso de electrones de alta energía, esta técnica es también conocida como calentamiento por haz de electrones.³²

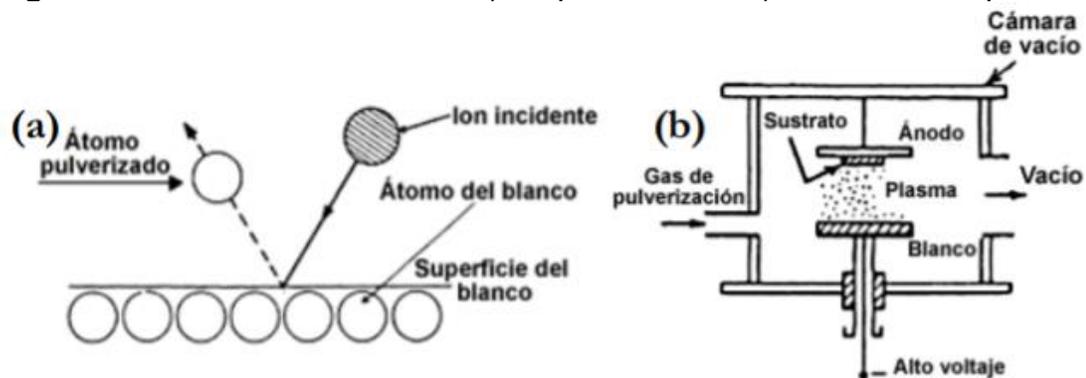
1.3.3 Pulverización catódica/Sputtering. “Es un proceso no térmico de evaporación en donde los átomos ubicados en la superficie de un material son expulsados de manera física, por medio de la transferencia de momento producida

³¹ NIETO E., *et al.* Películas delgadas: fabricación y aplicaciones [En línea]. *Boletín de la sociedad española cerámica y vidrio*. [Consultado: 26 de abril de 2020].

³² ALBELLA, J.M. Evaporación térmica en vacío [Página web]. Instituto de ciencia de materiales de Madrid: Consejo superior de investigaciones científicas. [Consultado: 4 de mayo de 2020]. Disponible en: <https://www.icmm.csic.es/fis/espa/evaporacion.html>

al hacer bombardear sobre un blanco partículas energéticas de tamaño atómico”³³ como se observa en la figura 8**Figura 8**. “Las partículas del material son usualmente iones gaseosos acelerados desde un plasma, mientras el material que se pulveriza, puede ser un elemento, una aleación, un material compuesto o una mezcla de varios elementos.”³⁴

Figura 8. Pulverización catódica: a) Esquema físico, b) Sistema de deposición.



Fuente: ALBELLA, J.M. Evaporación térmica en vacío [Página web]. Instituto de ciencia de materiales de Madrid: Consejo superior de investigaciones científicas. [Consultado: 4 de mayo de 2020]. Disponible en: <https://www.icmm.csic.es/fis/espa/evaporacion.html>

En la literatura se presentan diferentes tipos de mecanismos para depositar recubrimientos por pulverización catódica dependiendo del tipo de fuente, cámara y fenómeno utilizado en el proceso. Los siguientes son los tipos de pulverización catódica más mencionados: Sputtering por diodo, Bias Sputtering, Sputtering por haz de iones (ion-beam), Sputtering DC, Sputtering AC, Sputtering RF, Magnetron sputtering, Magnetron sputtering desbalanceado (unbalanced), Magnetron sputtering DC pulsado, entre otros.³⁵

1.3.4 Deposición por baño químico (CBD). En esta técnica se emplea un precursor líquido, es decir, la solución de reacción sufre un cambio químico en una superficie sólida llamado sustrato, por consiguiente, esto dejará una capa sólida del material sobre el sustrato.³⁶ Además, típicamente se utiliza un agente acomplejante,

³³ ANGARITA GUTIÉRREZ, Luis Guillermo. Síntesis de películas delgadas por la técnica de magnetron Sputtering a partir de blancos de renio y boro [En línea]. Tesis para optar al título de magíster en física aplicada. Medellín, Colombia: Universidad EAFIT. Departamento de ciencias físicas. Facultad de ciencias. 2017. p 4-6. [Consultado: 4 de mayo de 2020]. Disponible en: https://repository.eafit.edu.co/bitstream/handle/10784/11822/AngaritaGutierrez_LuisGuillermo_2017.pdf?sequence=2

³⁴ *Ibíd.*, p.5.

³⁵ ANGARITA GUTIÉRREZ, Luis Guillermo, *Op. Cit.*, p. 7-9.

³⁶ EZEKOYE, Benjamin, *et al.* Chemical Bath Deposition Technique of Thin Films: A Review. *International Journal of Scientific Research*. 2012, vol. 2, pp. 452-456

que puede ser un compuesto orgánico, que tiene como función de atrapar los iones metálicos en la reacción y liberarlos de manera paulatinamente. La deposición de iones metálicos de la película se lleva a cabo por la condensación de iones metálicos y calcogenuros sobre la capa inicial.³⁷

1.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Para estas películas se tiene como objetivo determinar las características estructurales y morfológicas, por medio de técnicas como difracción de rayos x (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva de rayos x (EDX).

1.4.1 Difracción de rayos x (DRX). Es una técnica morfológica aplicada al estudio de materiales cristalinos la cual, permite obtener de una forma no destructiva, información acerca de la composición de la película como lo son, fases secundarias del compuesto que se está sintetizando, tensiones residuales, micro-deformaciones y orientaciones cristalográficas.³⁸ La técnica requiere ondas electromagnéticas de alta frecuencia que interactúen con los átomos esto debido a la longitud de onda comparable con las distancias interatómicas, por lo que ocurre el fenómeno de difracción³⁹.

Es una técnica que los átomos de la muestra dispersan la luz hacia todas las direcciones posibles, y en ciertas direcciones específicas los rayos son dispersados en fases cumpliendo con la ley de Bragg formando los picos que se evidencian en el difractograma.

Ecuación 1. Ley de Bragg.

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

Fuente: GRUPO CRISTAL. Medición de distancias interplanares mediante difracción de ondas sonoras: Universidad Nacional Autónoma de México: 2015.

³⁷ CABRERA MACÍAS, César Alejandro. Preparación y caracterización de películas delgadas de Bi₂S₃ y CuSbS₂ con potencial aplicación en el diseño de celdas solares. Trabajo de grado para optar para la maestría en ciencias con especialidad en química de los materiales. Nuevo León, México: Universidad Autónoma de Nuevo León. 2014. p.3. [Consultado:15 de agosto de 2019]. Disponible en: <http://eprints.uanl.mx/4324/1/1080253746.pdf>

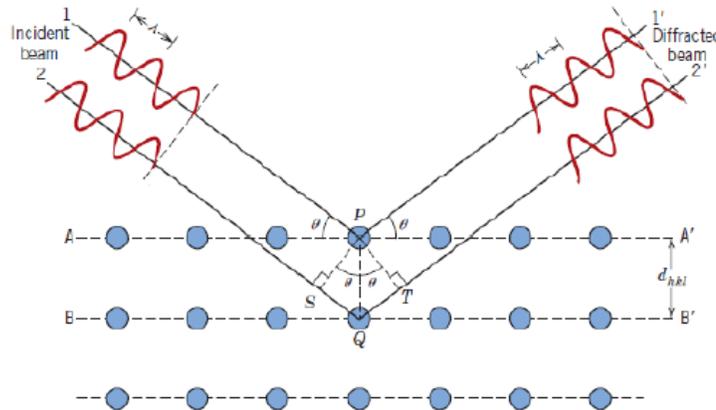
³⁸ HENAO GRANADA, Verónica. Producción y caracterización de películas semiconductoras de ZnO sobre sustratos de vidrio por la técnica de baño químico (CBD). Trabajo de grado para optar por el título de magister en ciencias físicas. Universidad nacional de Colombia: Sede manizales. Facultad de ciencias exactas. Departamento de ingeniería. 2010. 31-33 p.

³⁹ SOLANO MAZO, Cristian Adolfo. Caracterización óptica y estructural de películas delgadas de TiO_x con impurezas de Zn y V. Trabajo de grado para optar para el título de Maestría en física aplicada. Barranquilla, Colombia: Universidad del Norte. Grupo de Física Aplicada. División de ciencias básicas. 2016. 49-53 p.

En donde d corresponde a la distancia interplanar, n es el orden de difracción y λ es la longitud de onda de los rayos X.

El esquema de la ley de Bragg se encuentra en la siguiente figura:

Figura 9. Esquema de la ley de Bragg.



Fuente: VIRGÜEZ AMAYA, Ophyr. 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. Trabajo de grado para optar para el título de Ingeniera química. Bogotá, Colombia: Fundación universidad de América. Facultad de ingeniería. 2019. p 64.

1.4.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de energía dispersiva de rayos x (EDX). Estas técnicas son de análisis topográfico, estructural y composicional, son usadas para el estudio de semiconductores, nanopartículas, modificación de productos comerciales etc.⁴⁰ Según Clavijo la lectura funciona de la siguiente manera: “genera un haz de electrones de alta energía y se usa un sistema de lentes para focalizar el haz y hacerlo incidir sobre la muestra, la cual generará, a su vez, electrones (llamados secundarios y retro dispersados con siglas SE y BSE, respectivamente) [...] esta respuesta es detectada mediante dispositivos *Everhart-Thorneley* y *SED (Solid State Detector)* que convierten esta señal digital en una “imagen” aunque no se usen fotones.”

La técnica de microscopia electrónica de barrido se fundamenta en la implementación de electrones en lugar de una luz incidente con el fin de formar una imagen. De esta manera, el microscopio electrónico de barrido cuenta con un dispositivo denominado “filamento”, el cual es el encargado de originar un haz de electrones que iluminarán la muestra a estudiar y, así, con diferentes detectores se

⁴⁰ CLAVIJO PENAGOS, Josué Itsman. Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM). *Elementos*. 2013, vol. 3, nro. 3. pp. 133-146.

pretende recoger los electrones producidos gracias a la interacción con la superficie de la misma para finalmente crear una imagen que logra reflejar las características superficiales que la muestra posee, otorgando información de la composición química, formas y texturas que constituyen a la misma.⁴¹

1.5 ANTECEDENTES

Para el desarrollo del trabajo de grado, se tomaron en cuenta artículos científicos de investigación en el tema a tratar, y la información se utiliza como punto de partida para el desarrollo experimental del proyecto de grado. Se investigaron los parámetros iniciales del cobre y los parámetros iniciales del antimonio.

1.5.1 Parámetros iniciales para la deposición del cobre. Los parámetros que se tienen en cuenta inicialmente para la síntesis y deposición del cobre en la capa son: la solución electrolito y la concentración de cada compuesto a utilizar para que los iones que se obtengan sean los del compuesto, el pH, la temperatura, los pulsos de voltaje, el voltaje fijo que se va a manejar y el tiempo.

En la tabla 2 se puede observar cada uno de los compuestos que conforman la solución-electrolito y por la cual se basa en esta investigación, mientras que en la tabla 3 se evidencian los parámetros que usa el autor para la síntesis.

⁴¹ SCAI. Microscopía Electrónica de Barrido. 2016. [Consultado: 20 de marzo de 2019]. Disponible en: <http://www.scai.uma.es/areas/micr/sem/sem.html>.

Tabla 2. Parámetros iniciales para la síntesis de deposición de Cu.

SOLUCIÓN Cu	
Compuesto	Concentración
CuSO ₄	0,03 M
H ₂ SO ₄	0,3 M
Na ₂ SO ₄	0,5 M

Fuente: Elaboración propia basada en ZOU, Y, JIANG, J. Colloidal synthesis of chalcocite copper antimony sulfide nanocrystals. *Materials Letters* .15 de mayo de 2014. vol. 123, p. 66-69. [Consultado: 21 de septiembre de 2019].

Tabla 3. Parámetros iniciales para la síntesis de deposición del Cu.

PARÁMETROS	
Voltaje (V)	0,35
I (mA)	3
I_{limit} (A)	0,3
P_{on}	500 ms
P_{off}	500 ms
t (min)	10
T_{sol}	20°C

Fuente: Elaboración propia basada en ZOU, Y, JIANG, J. Colloidal synthesis of chalcocite copper antimony sulfide nanocrystals. *Materials Letters* .15 de mayo de 2014. vol. 123, p. 66-69. [Consultado: 21 de septiembre de 2019].

En donde los parámetros reportados se describen con claridad a continuación:

I es la intensidad de corriente medido en microamperios.

I_{Limit} es la intensidad límite de corriente.

P_{on} Son los pulsos en encendido medido en microsegundos.

P_{off} Son los pulsos en apagado medido en microsegundos.

t es el tiempo que dura la deposición.

T_{sol} es la temperatura en la que se encuentra la solución.

1.5.2 Parámetros iniciales para la deposición de antimonio. Al igual que el cobre, para el antimonio se utilizaron parámetros iniciales para su correcta deposición.

En la tabla 4 se observa los compuestos que se utilizan para realizar la solución-electrolito, al igual que su concentración en la deposición. en la tabla 5 se evidencian parámetros como voltaje, temperatura, pulsos, tiempo, entre otros. cada uno de los datos tiene como fin, tener datos iniciales para la síntesis del antimonio.

Tabla 4. Parámetros iniciales de síntesis para la solución de Sb.

SOLUCIÓN	
Compuesto	Concentración
SbCl ₃	0,2 M
HCl	0,12 M
NaCl	0,3 M

Fuente: Elaboración propia basada en SEPTINA, Wilman, et al. Thin film solar cell based on CuSbS₂ absorber fabricated from an electrochemically deposited metal stack. Thin Solid Films. 2014, vol. 550, p. 703. [Consultado: 25 de agosto de 2019]

Tabla 5. Parámetros iniciales para la síntesis de deposición del Sb.

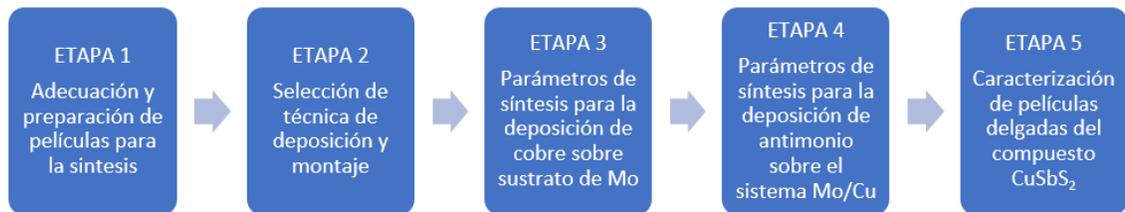
PARÁMETROS	
Voltaje (V)	2,5
I (mA)	2
I_{limit} (A)	0,04
P_{on}	500 ms
P_{off}	500 ms
t (min)	5
T_{sol}	20°C

Fuente: Elaboración propia basada en SEPTINA, Wilman, et al. Thin film solar cell based on CuSbS₂ absorber fabricated from an electrochemically deposited metal stack. Thin Solid Films. 2014, vol. 550, p. 703. [Consultado: 25 de agosto de 2019].

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental de este proyecto de grado se realizó en 5 etapas globales como se muestra en la figura 10 las cuales se explicarán a lo largo del documento:

Figura 10. Etapas del desarrollo experimental.

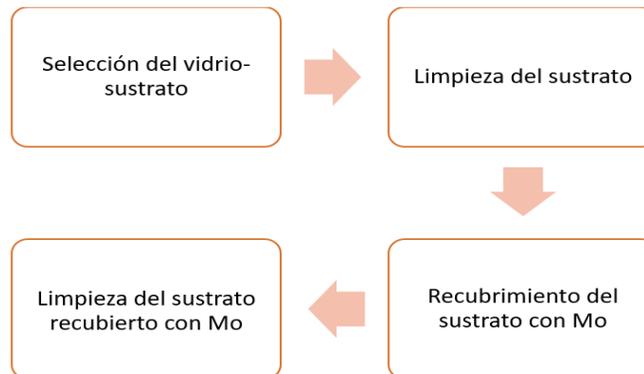


Fuente: elaboración propia.

2.1 ETAPA 1: ADECUACIÓN Y PREPARACIÓN DE PELÍCULAS PARA LA SÍNTESIS

Para el estudio de la síntesis de película delgada es necesario disponer adecuadamente del sustrato en el cual se van a depositar las películas mencionadas anteriormente, por lo que esta etapa se divide en 4 fases fundamentales para la adecuación de dicho sustrato, la figura 11 muestra la secuencia a seguir.

Figura 11. Fases para la adecuación del sustrato.



Fuente: elaboración propia.

2.1.1 Selección del vidrio-sustrato. Con el fin de que la deposición pueda llevarse a cabo, se debe tener en cuenta una condición primordial, la cual consiste en que el sustrato de vidrio no debe cambiar su estructura ni física ni química al someterse a condiciones que presenten altas temperaturas, ya que esto puede traer consecuencias indeseadas como lo es la alteración de la composición de la película. En adición, debe tener una superficie lisa y limpia, ya que estas características son

responsables de que sea posible una adherencia uniforme. Por último, este sustrato no debe formar reacciones indeseadas con los compuestos que se van a depositar. En la industria se presentan diferentes opciones para utilizar como sustrato, tres de ellas se evaluaron para la selección, las características de cada uno se encuentran registradas en la tabla 6.⁴²

Tabla 6. Tipos de vidrios y sus características.

Tipo de vidrio	Temperatura Max. (°C)	Densidad (g/cm ³)	Índice de refracción
Soda-lime	700	2,52	1.518
Esmerilado	500-520	2,5	1.52
Borosilicatado	800	2,23	1.51-1.54

Fuente: elaboración propia basada en SAINT-GOBAIN. Propiedades del vidrio: propiedades mecánicas. [Consultado: 6 de abril de 2020]. Disponible en: <https://www.saint-gobain-sekurit.com/es/glosario/propiedades-del-vidrio>

Como se evidencia el vidrio Borosilicatado, resiste mayores temperaturas antes de deformarse, es por esto que para la síntesis en las películas se decidió utilizar este tipo de vidrio.

2.1.2 Limpieza del sustrato. Es importante tener en cuenta que estos vidrios deben estar limpios y libres de cualquier elemento ya sea alcalino o grasa, esto con el fin de evitar la posible presencia del proceso de difusión de especies, identificado como fenómeno indeseado ya que puede llegar a contaminar la solución.

De esta manera, se hace necesario un proceso de lavado que garantice la correcta eliminación de cualquier compuesto que no sea requerido, por lo cual, antes del proceso de deposición, se procede a realizar el protocolo de lavado de vidrios que se encuentra descrito con detalle en el ANEXO A.

2.1.3 Recubrimiento del sustrato con Mo. El Mo ha logrado posicionarse como el material de contacto de una celda desde hace mucho tiempo, esto se presenta gracias a una serie de características propias del material que se basan en sus altos niveles de efectividad y, además, la facilidad que presenta para llevar a cabo el proceso de deposición de forma eficaz; asimismo, este material presenta una baja resistencia con la capa absorbente, que en este caso se trata de la capa formada con el compuesto CuSbS₂, y al mismo tiempo, el contacto se caracteriza por ser

⁴² MARTÍN TOVAR, Enrique Adrián de Atocha. Preparación y caracterización de películas delgadas de ZnO para su uso en estructuras vidrio/ITO/ZnO/CdS [en línea]. Tesis de grado para obtener el grado de maestro en ciencias. Yucatán, México: Centro de investigación y estudios avanzados del instituto politécnico nacional. Departamento de ciencia aplicadas. 2013. 4 p. [Consultado: 1 de abril de 2020]. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/317453477_Preparacion_y_caracterizacion_de_películas_delgadas_de_ZnO_para_su_uso_en_estructuras_vidrioITOZnOCdS

estable en condiciones requeridas para su adecuada utilización y, por el contrario, no logra desencadenar una serie de reacciones secundarias con la solución y con el compuesto seleccionados. Por añadidura, esta capa logra alcanzar una muy buena adherencia con el sustrato, alta reflectancia óptica y alta estabilidad, las cuales son características primordiales durante el proceso de crecimiento de la capa absorbente en condiciones que incluyen altas temperaturas.⁴³

Es por esto que se realiza la deposición de Mo sobre el sustrato de vidrio, esta deposición se hace utilizando la técnica de deposición de Sputtering, se realiza a una temperatura de sustrato de 180°C y una presión de vacío cerca de 1×10^{-2} mbar.

2.1.4 Limpieza del sustrato recubierto con Mo. El Mo, es un metal que además, al ser sometido a un ambiente con presencia de oxígeno presenta como consecuencia el proceso de oxidación, por consiguiente, es de gran importancia lograr mantenerlos limpios de este óxido, esto debido a que en estas películas que se pretenden desarrollar, se hace necesario realizar un protocolo de lavado de vidrios especial (véase en el anexo b) el cual, permite retirar con éxito el posible óxido formado como consecuencia de la oxidación y, de paso cualquier impureza que se haya presentado y adquirido en el momento de la deposición, de manera que, este proceso descrito anteriormente deberá realizarse cada vez que se inicie la deposición de las películas.

2.2 ETAPA 2: SELECCIÓN DE TÉCNICA DE DEPOSICIÓN Y MONTAJE

Para la segunda etapa del proceso se realiza la selección del método de deposición, seguido del montaje que se utilizará para la deposición de ambos compuestos.

2.2.1 Selección del método de deposición. Para realizar la selección de la técnica de deposición se evalúan parámetros importantes como temperatura, dificultad de ejecución, costos de producción y la disponibilidad en el laboratorio, estos parámetros se muestran en la tabla 7 evaluados.

⁴³ RASHID, Haroon, *et al.* Physical and Electrical Properties of Molybdenum Thin Films Grown by DC Magnetron Sputtering for Photovoltaic Application. En: Results in Physics [en línea]. Beijing, China: Cong-Feng Qiao, septiembre, 2019, vol. 14, p.102515. [Consultado: 2 de marzo de 2020]. DOI <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102515>.

Tabla 7. Técnicas de deposición de películas delgadas.

	Evaporación	Sputtering	CBD	Electrodeposición
Disponibilidad	Si	Si	Si	Si
Temperatura	200°C	180°C	50°C	70°C
Dificultad	Alta	Alta	Media	Baja
Costos	Alto	Medio	Bajo	Bajo

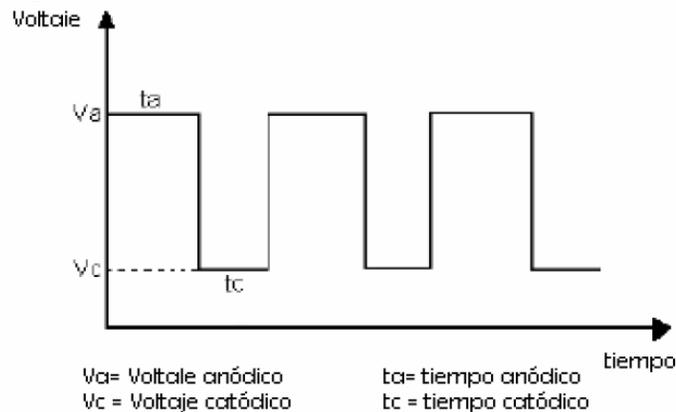
Fuente: elaboración propia con base a VIRGÜEZ AMAYA, Ophyr. Evaluación del efecto de la relación FA/MA Sobre las propiedades de películas delgadas del compuesto $\text{FAXMA}(1-x)\text{PbI}_3$ crecido con estructura perovskita para ser usada como capa activa en celdas solares híbridas. Trabajo de grado para optar para el título de Ingeniera química. Bogotá, Colombia: Fundación universidad de América. Facultad de ingeniería. 2019. p 27.

Como se observa, la técnica de electrodeposición es una técnica que no presenta dificultad para realizar y se encuentra disponible en el laboratorio, maneja una temperatura manejable y puede realizarse a escala laboratorio, y el proceso de deposición puede darse a condiciones de bajo costo aproximadamente US\$1,3 por película realizada en el laboratorio.

2.2.1.1 Programación de la técnica de electrodeposición. El proceso de deposición por esta técnica requiere un potencial fijo por lo que, para esto se empleó una fuente de poder Gw instek PSP-405, que cuenta con una corriente de salida de 0 a 40V o de 0 a 5A, dependiendo el caso en el que se requiera, en ella es posible realizar la programación de los límites de corriente, potencia y voltaje que sean demandados. En este proceso se programa la técnica de corriente pulsante (PDC), esta técnica se caracteriza por ser un proceso en el cuál la corriente es aplicada por un periodo de tiempo en específico con el fin de que sea posible realizar el proceso de deposición (P_{on}) deseado, y luego es llevada a un valor específico en el que éste no tiene la posibilidad de desarrollarse durante otro lapso (P_{off})⁴⁴, estos periodos de tiempo dentro del proceso de denominan como “pulsos”. El diagrama característico de la técnica PDC que se utiliza en la deposición se puede observar con mayor claridad en la figura 12 en ella se muestra 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 .

⁴⁴ APERADOR, William, *et. al.* Caracterización morfológica de películas delgadas de CU/CD obtenidas por electrodeposición. En: *Respuestas* [en línea]. Vol. 12, 2007. p 7-11. [Consultado: 8 de marzo de 2020]. Disponible en <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=5484682> ISSN 0122-820X, ISSN-e 2422-5053.

Figura 12. Esquema de la técnica PDC.



Fuente: APERADOR, William, *et. al.* Caracterización morfológica de películas delgadas de CU/CD obtenidas por electrodeposición. En: *Respuestas* [en línea]. Vol. 12, 2007. p 7-11. [Consultado: 8 de marzo de 2020]. Disponible en <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=5484682> ISSN 0122-820X, ISSN-e 2422-5053.

Al programar esta técnica dentro del proceso de deposición hace que sea posible la variación de las propiedades que presentan las películas, ya que, los parámetros de pulsos involucrados afectan directamente los fenómenos de nucleación y crecimiento de los cristales de las películas⁴⁵.

2.2.2 Montaje para la síntesis. La celda se realizó con dos electrodos, en primer lugar, se trata del electrodo de trabajo que se identificará como el ánodo, y el segundo consiste en el electrodo de referencia determinado como el cátodo. A partir de esto, en el caso del electrodo de referencia es necesario utilizar una lámina de platino, y el electrodo de trabajo empleado durante el proceso que se utilizó se trata del sustrato recubierto con Mo.

Con el fin de mantener los electrodos estáticos se utilizó una tapa hecha de teflón, la cual cuenta con tres orificios claves dentro del proceso, ya que en dos de ellos se posicionaron dos portas electrodos hechos especialmente en acero quirúrgico. Para alcanzar las condiciones requeridas, se utilizó un reactor con características de 2,5 cm de radio y con un volumen de 100 ml de la marca Boeco Germany.

2.3 ETAPA 3: PARÁMETROS DE SÍNTESIS PARA LA DEPOSICIÓN DE COBRE SOBRE SUSTRATO DE Mo

En esta sección se pretende describir con claridad los parámetros seleccionados para el proceso de deposición del cobre, parámetros como la temperatura, concentración de la solución y tiempo, con el fin de obtener el compuesto deseado.

⁴⁵ *Ibíd.*, p.6.

Estos parámetros mencionados son apropiados para la deposición de la primera capa del compuesto, por lo que, para el caso de la deposición empleada en el caso del cobre se parte de datos bibliográficos estudiados previamente ya que este trabajo se realiza de manera teórico experimental, y, al ser llevados a la práctica, requirieron una serie de ajustes a medida que la experimentación avanzaba para alcanzar el correcto procedimiento. Para escoger los parámetros de cada evaluación se toma en cuenta datos cualitativos, como el color sobre el sustrato, adherencia sobre el sustrato y homogeneidad de la película. A partir de esta etapa cada una de las muestras obtenidas serán nombradas por la fecha en la que fue tomada, junto con el número de la muestra que corresponda.

2.3.1 Evaluación de la temperatura. Para que la capa creciera en la película es necesario que la temperatura aumentara en el sustrato, para favorecer el crecimiento de la película en ella, así que se realizó un ajuste de temperatura para mejorar el crecimiento.

Para estas pruebas se incorpora una plancha de agitación que nos ayudará al movimiento de iones por toda la solución y hará que durante la deposición los iones se encuentren en movimiento previamente, además, ayuda a que, al momento de elevar la temperatura, se llegue a esta deseada en el menor tiempo posible, se utiliza una agitación magnética de 100 rpm, ya que, es necesario homogeneizar la deposición. Es importante tener en cuenta que aumentar la velocidad de agitación, provocaría vórtices en la solución, generando turbulencia en los iones desfavoreciendo la deposición de las películas.

2.3.2 Evaluación del voltaje. Para realizar el estudio del voltaje necesario para que la película se deposite favorablemente, se parte del valor encontrado en la bibliografía y posteriormente se procede a ajustar este valor para obtener la capa de cobre exitosamente.

Se realiza una variación de voltaje experimentalmente con el objetivo de alcanzar un aumento de la corriente y con esto, fuera posible aumentar el paso de los iones de la solución al sustrato y así, lograr que se depositara correctamente la película. Los experimentos se encuentran ordenados en la tabla 8.

Tabla 8. Experimentación de la evaluación del voltaje.

Muestra	Voltaje (V)
M1_2410	0,5
M1_3010	0,75
M2_3010	1
M3_3010	2

Fuente: elaboración propia.

2.3.3 Evaluación de la solución-electrolito. En segundo lugar, fue necesario evaluar la solución-electrolito establecida que es empleada en el proceso de deposición. Con el fin de llevar a cabo esta evaluación, se requiere la implementación del sulfato de cobre (CuSO_4), el cual consiste en ser el compuesto cuya composición contiene el metal en forma iónica, fenómeno deseado; por otro lado, el compuesto iónico que tiene como finalidad su descomposición para así, pasar la corriente eléctrica se trata del sulfato de sodio (Na_2SO_4), y finalmente, el ácido encargado de disminuir los valores del pH de la solución-electrolito, hace referencia al ácido sulfúrico (H_2SO_4), el proceso de la preparación de la solución se encuentra detallado en el anexo c.

Al variar la concentración se parte de una concentración de 0,03 M y posterior a esto se reduce a la mitad para encontrar la menor concentración, es decir, se prepara una solución con una concentración de 0,015 M de CuSO_4 , otra con una concentración de 0,0075 M y por último una con 0,00375 M. Estas concentraciones anteriormente descritas se muestran en la Tabla 9. Estas deposiciones se realizan a un tiempo de 5 minutos para evaluar el crecimiento con menor tiempo.

Tabla 9. Concentración de cada una de las muestras.

Muestra	Concentración
M1_2410	0,03 M
M1_3010	0,015 M
M2_3010	0,0075 M
M3_3010	0,00375 M

Fuente: elaboración propia.

2.3.4 Evaluación del tiempo con respecto al espesor. Por último, En el momento en que esta capa se obtenga con las condiciones favorables, se procede a variar el tiempo de deposición para lograr la determinación de la relación de espesores, para esto se varía el tiempo de deposición cada minuto y con ayuda de un perfilómetro de la marca Veeco DEKTAK 150, se mide el espesor en 5 puntos diferentes de cada una de la película y gracias al software DEKTAK disponible en el laboratorio, se procede a evaluar la gráfica obtenida en la cual, de cada medida se extraen 10 mediciones, con estos datos se realiza un promedio que da como resultado el espesor de la capa reduciendo el error en la medición. Posteriormente se varía el tiempo de deposición para así obtener una gráfica de espesor con respecto al tiempo.

2.4 ETAPA 4: PARÁMETROS DE SÍNTESIS PARA LA DEPOSICIÓN DE ANTIMONIO SOBRE EL SISTEMA Mo/Cu

En esta sección se describe como se llegó a los parámetros necesarios para realizar la segunda capa que se va a depositar, en este caso, se deben tener en cuenta los referentes iniciales para el antimonio, ya que esta capa es depositada

posteriormente sobre el sistema Mo/Cu preparado previamente. La concentración de la solución, el tiempo en el que se realiza la deposición y los pulsos utilizados. Para hacer la evaluación de estos parámetros se deposita la capa primero en sustratos recubiertos con Mo, para después ajustarlos al sistema Mo/Cu previamente realizado.

2.4.1 Evaluación de la solución-electrolito. Se debe considerar que para realizar la solución-electrolito para esta capa es necesario utilizar tricloruro de antimonio (SbCl_3); por otro lado, la sal que favorece el traspaso de iones en la solución de antimonio se trata del cloruro de sodio (NaCl), y en el caso de regular el pH, se adiciona ácido clorhídrico (HCl), la preparación de la solución se encuentra detallada en el anexo d.

Esta solución se disuelve en un medio de etilenglicol, esto gracias a que el antimonio y el agua presentan una reacción instantánea de hidrólisis al entrar en contacto, esto se ve ya que la solución pasa de ser una solución transparente (color característico del agua) a presentar un color blanco (precipitado) y de igual forma, los iones libres de antimonio se consumen en la reacción generada.

2.4.2 Evaluación del tiempo máximo de deposición. Para realizar esta capa, se parte de los parámetros iniciales, sin embargo, el tiempo en el que se realiza la deposición no es favorable para el compuesto. Es por esto que realiza un análisis cualitativo de la película para determinar el tiempo máximo de deposición.

2.4.3 Evaluación de los pulsos utilizados. Para la deposición es importante tener en cuenta los pulsos encendidos, y los pulsos apagados es por esto que se realiza una variación de pulsos en busca de obtener una película uniforme y con buena adherencia. Se realiza el cambio de pulsos de la siguiente manera:

Tabla 10. Cambio de pulsos.

Muestra	P_{on} (ms)	P_{off} (ms)
M1_1412	500	500
M1_1712	400	620
M2_1712	250	720

Fuente: elaboración propia

2.4.4 Evaluación del tiempo con respecto al espesor. Finalmente, del mismo modo que en el caso del cobre, se desarrolla un estudio de espesores en el equipo de perfilometría del laboratorio, se realiza variando el tiempo de deposición con el fin de obtener la relación de espesores. Esta relación se evalúa con una gráfica en la cual se espera una gráfica exponencial que mostrará que a medida que se aumenta el tiempo se aumenta el espesor de la película. Con esta gráfica se obtiene su respectiva ecuación que se desarrolla para la deposición de la bi-capas.

2.5 ETAPA 5: CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DEL COMPUESTO CuSbS_2

Para la quinta etapa del proceso se realiza la bi-capa del compuesto, además busca detallar el proceso de caracterización de las películas delgadas elaboradas previamente, estas películas presentan una particularidad la cual se trata de su carácter de tipo calcostibita, en consecuencia, se caracterizaron con el propósito de evaluar el efecto que tienen los parámetros dentro del proceso de síntesis, y, asimismo, verificar si efectivamente fue posible la formación del compuesto con la estructura adecuada y con él se estudian características morfológicas y estructurales de la película formada.

2.5.1 Deposición de la bi-cap. Luego de tener los parámetros de cada una de las capas evaluados y correctamente ajustados, se procede a realizar la deposición de la bi-cap. Para el desarrollo de este proyecto se plantea realizar este paso por medio de una deposición secuencial, es decir, que una vez se deposita la capa de cobre, se cambia la solución y parámetros para depositar la capa de antimonio. Esto con el fin de obtener el compuesto para la sulfurización.

Para la deposición de las capas se tiene en cuenta el espesor de cada una, este espesor se relaciona directamente con el número de átomos presentes en cada una de las capas para obtener el compuesto deseado. Luego de realizar esta relación y obtener el espesor deseado en cada una de las capas, se procede a determinar el tiempo en el cual el compuesto deposita la capa en este espesor, esto se realiza con ayuda de la ecuación de cada una de las gráficas.

Para realizar el muestreo se realizan tres muestras con diferentes relaciones de espesores para encontrar cuál es la relación adecuada para que el compuesto se forme con las características morfológicas y estructurales deseadas. Se realizó la toma de muestras como se indica en la tabla 11.

Tabla 11. Toma de muestras según espesores.

Muestra	Relación espesores
M2_0403	2:1
M3_0403	1:2
M1_0403	1:1

Fuente: elaboración propia.

Para conocer el tiempo necesario para que la capa de cada uno de los compuestos se forme con el espesor que esperamos, se utiliza la gráfica de cada uno, con eso se obtiene la relación de cada muestra.

2.5.2 Sulfurización de la bi-cap. Lo siguiente a realizar es la sulfurización, la cual, fue realizada por integrantes del semillero de investigación. Esta sulfurización se realiza en fase sólida en atmósfera de azufre por medio de una sulfurización en

un horno de recocidos en dos pasos, el primer paso consta de realizar un precalentamiento a la película conocido como soft annealing, en el que se calienta la muestra a una temperatura de 250°C, a una presión de vacío de -100 mbar en una atmósfera con 95% de Argón y 5% hidrógeno y una rampa de tiempo de 50°C/min durante 5 min y posterior se mantiene esa temperatura por 30 min. Este primer paso permite cambiar las propiedades de las películas. El segundo paso de la sulfurización consta en la adición del azufre (50 g) mediante evaporación en rampa lenta, esta se realiza a una temperatura de 375°C a una tasa aproximada de 3°C/min por 120 min, manteniendo la temperatura constante por 20 min, esta sulfurización permite que el antimonio no se evapore y se mantenga en la película.

2.5.3 Caracterización de la bi-capa. Por último, se realiza la caracterización a las muestras. Para la caracterización y como primera medida se toma una muestra estructural del material para tener una idea de qué muestra refleja el mejor resultado, y con esta información se procede a realizar las siguientes pruebas.

2.5.3.1 Propiedades estructurales. Para medir las propiedades estructurales de las películas delgadas del compuesto CuSbS_2 con estructura calcostibita, se realizó un estudio por medio del método de caracterización denominado “técnica de difracción de rayos X”, el cual fue llevado a cabo en un rango 2θ de 10° a 60°, en este rango fue posible identificar las fases presentes en las películas, para lograrlo se utilizó el instrumento de medición difractómetro Philips X’Pert ProPANalytical con una corriente característica de 40 mA, una radiación $\text{Cu-K}\alpha$ (1,540598 Å) y un voltaje de aceleración de 40kV. Para determinar una composición aproximada de los compuestos del material, se realiza la medida de EDX característicos en el equipo FEI Nova NanoSEM230, con un voltaje de 20,0kV.

2.5.3.2 Propiedades morfológicas. Para realizar el estudio de las propiedades morfológicas, se emplea la técnica de caracterización de microscopía electrónica de barrido (SEM), con ayuda de esta es posible determinar con mayor claridad la configuración y forma que presentan los granos del compuesto dentro de la estructura propia de la película, en este caso, se empleó el equipo FEI Nova NanoSEM230, con un voltaje de 20,0kV y el método de detección de electrones secundarios (SE).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se evaluarán los datos obtenidos de la variación de parámetros del desarrollo experimental y se determina si estos parámetros corresponden acertadamente al compuesto deseado.

3.1 ESTUDIO DE LOS PARÁMETROS DE SÍNTESIS DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE COBRE

En esta sección se van a exponer los parámetros evaluados, esto con el fin de encontrar los parámetros adecuados para la deposición del cobre en el sustrato.

3.1.1 Variación de la temperatura para la síntesis de la capa de Cu. Inicialmente, el proceso de deposición se empezó en un medio que se encontraba a temperatura ambiente, esta temperatura fue de aproximadamente 20°C.

Sin embargo, al iniciar la deposición y luego de 10 minutos, fue posible observar que no se logró depositar la película en el sustrato como se esperaba, así pues, al realizar un estudio se pudo confirmar que si el sustrato se encuentra a alta temperatura será favorable para la deposición, además que los iones de cobre que se encuentran disueltos en la solución estudiada, al someterse a aumentos de temperatura, son favorecidos, de manera que, se presenta un mejoramiento significativo en el transporte de la solución al sustrato⁴⁶.

Por esta razón, se procede a aplicar un aumento de temperatura de manera experimental hasta llegar al límite máximo para evitar que la solución alcanzara su respectiva evaporación y que, al mismo tiempo, lograra favorecer el transporte de iones ya que es un fenómeno positivo dentro del proceso de síntesis, de forma que, se empleó una temperatura equivalente a 75°C. En la tabla 12 se evidencia estos resultados.

⁴⁶ BROITMAN, Esteban D. Propiedades estructurales, eléctricas y mecánicas de películas delgadas obtenidas por métodos de evaporación asistidos por plasma [en línea]. Doctor en ciencias físicas. Buenos Aires, Argentina: Universidad de Buenos Aires. Facultad de ciencias exactas y naturales. 1997. p 9-10. [Consultado: 01 de abril de 2020]. Disponible en: https://bibliotecadigital.exactas.uba.ar/download/tesis/tesis_n2926_Broitman.pdf

Tabla 12. Resultado de la variación de temperatura del cobre.

Muestra	Temperatura (°C)	Observaciones
M1_1410	20	No deposita la película
M2_1410	75	Deposita la película, la solución no se evapora.

Fuente: elaboración propia.

Se procede a evaluar el voltaje de la deposición para encontrar el potencial mínimo para la deposición del cobre.

3.1.2 Variación del voltaje para la síntesis de la capa de Cu. Para realizar estos experimentos, los parámetros como temperatura, área, concentración y pulsos se mantuvieron constantes. Los resultados de los experimentos se encuentran reportados en la tabla 13.

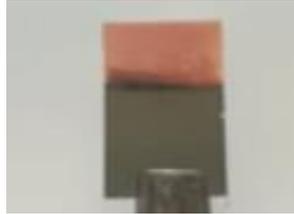
Tabla 13. Resultados de la variación del voltaje.

Muestra	Voltaje (V)	Corriente (mA)	Observaciones
M1_2410	0,5	2	No se depositó la película, el flujo de carga es muy bajo.
M1_3010	0,75	3	No se depositó la película, el flujo de carga es muy bajo.
M2_3010	1	4	La película depositó, sin embargo, no tuvo adherencia y se calló.
M3_3010	2	9	La película depositó correctamente

Fuente: elaboración propia.

La evaluación de este experimento se realizó de manera cualitativa, debido a que las películas se diferencian por su color característico según el material en este caso cobre y con esto se evidencia que el voltaje apropiado que se utiliza para la deposición es 2V, ya que, como resultado de ésta se observa la figura 13.

Figura 13. Resultado de la variación de voltaje en la película de Cu.



Fuente: elaboración propia.

En cuanto a las películas que no depositaron, la corriente eléctrica es un factor que influye, ya que, este dará el flujo de carga suficiente que se presenta en una superficie, en este caso el sustrato recubierto con Mo, por unidad de tiempo, así que si es demasiado bajo no es suficiente para el transporte de iones.⁴⁷

3.1.3 Variación de la concentración para la síntesis de Cu. En la Figura 14 se observan 3 de las 4 pruebas, porque al bajar tanto la concentración (0,00375 M) no hay suficientes iones de cobre disueltos para formar una película en el sustrato, así que la concentración mínima para que se forme la capa es 0,0075 M.

Es importante tener este resultado ya que esto hará que a bajas concentraciones del metal los iones que se encuentran disueltos se depositen de manera más controlada y uniforme en las películas, y así se va a evitar el fenómeno de nucleación en un solo punto de la película, además que se reduce el costo de producción al tener menos cantidad del compuesto en solución.

Figura 14. Resultados de la variación de concentración correspondientes a: a). 0,03 M b). 0,015 M c). 0,0075 M

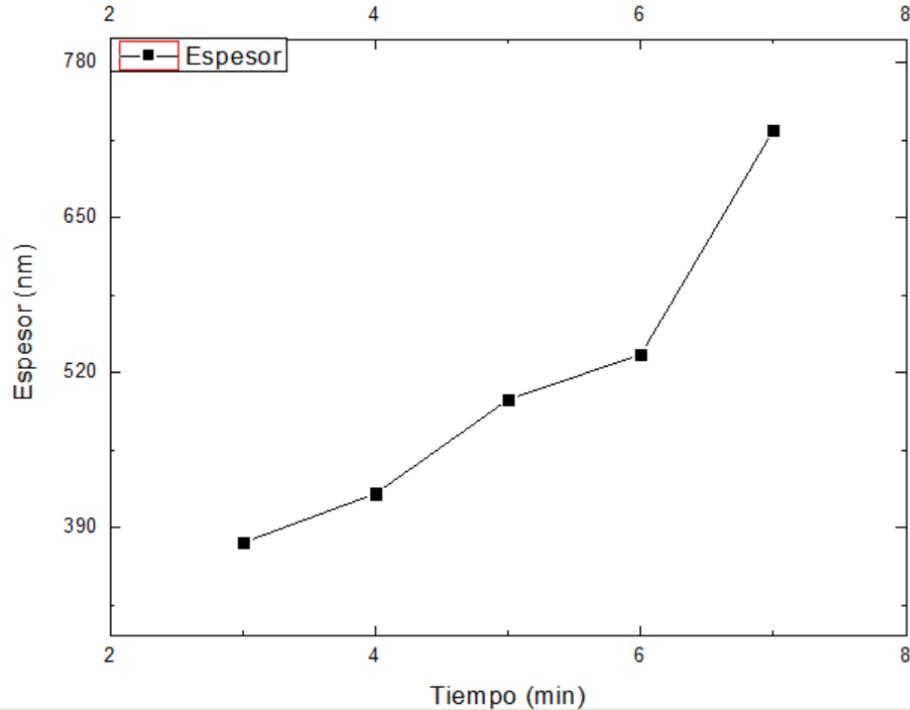


Fuente: elaboración propia.

⁴⁷ NAVA HERNANDEZ, Diego Uriel. Electrodeposición y caracterización de recubrimientos de Ni-P [en línea] Centro de investigación u desarrollo tecnológico en electroquímica. p. 20-21.

3.1.4 Variación del tiempo con respecto al espesor. Finalmente se realizó la variación del tiempo con respecto al espesor utilizando los parámetros de síntesis adecuados para que la película de cobre crezca en el sistema sustrato/Mo desarrollados anteriormente. Con los resultados del espesor de cada tiempo se realiza la gráfica 1. En la que se muestra una relación directamente proporcional del tiempo con el espesor. Con ese principio, se obtiene la ecuación de la gráfica que relaciona el espesor con el tiempo (véase en la ecuación 2).

Gráfica 1. Espesor de la película de cobre con respecto al tiempo.



Fuente: elaboración propia.

Ecuación 2. Ecuación de la gráfica de calibración de espesores de Cu.

$$\delta = 244,12 e^{1,444t}$$

En donde δ se refiere el espesor con respecto al tiempo t , esta ecuación ayuda a cambiar el tiempo de deposición con respecto a el espesor que se desea, y tiene como resultado del ajuste de la curva da un coeficiente de correlación igual a $R^2=0,9255$.

3.1.5 Parámetros finales para la deposición del cobre. Finalmente, en la tabla 14 se observan los parámetros finales de deposición de la capa de cobre que daría solución al primer y segundo objetivo específico.

Tabla 14. Parámetros finales del cobre para la deposición.

Voltaje (V)	Concentración CuSO ₄	Corriente (mA)	T (°C)	Pulsos (ms)		Agitación	pH	Área (cm ²)
				On	Off			
2	0,0075 M	9	75	500	500	100 rpm	1,3	0,72

Fuente: elaboración propia.

3.2 ESTUDIO DE LOS PARÁMETROS DE SÍNTESIS DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE ANTIMONIO

En esta sección se realiza el estudio de los parámetros de la segunda capa del compuesto. Se efectúa la variación de la solución-electrolito del antimonio, la evaluación del tiempo máximo de deposición, evaluación de pulsos para la deposición y finalmente se evalúa la relación del tiempo con respecto al espesor. Estos ajustes se realizan con valores de pH, temperatura, área y voltaje constantes.

3.2.1 Variación de la concentración. Para esta variación se tuvo en cuenta la investigación de S. Nineva, en donde evalúan una concentración de 0,1 M⁴⁸. Los demás parámetros (pH, área, pulsos, tiempo, etc.) se mantuvieron constantes en este experimento, el cual, dio como resultado la figura 15. Al igual que el cobre, la evaluación de la película se hace de manera cualitativa observando el color que representa cada material, en este caso presenta un color oscuro no deseado.

Figura 15. Película de antimonio depositada con una concentración de 0,1 M.



Fuente: elaboración propia

Este color empieza a surgir aproximadamente 3 minutos después de que comienza la deposición, y se presenta debido a que el tiempo en el que se realiza la deposición del material, gracias al potencial se oxida, así que los iones de antimonio se empiezan a consumir.

⁴⁸ NINEVA, S.; DOBROVOLSKA, TS. y KRASDEV I. Electrodeposition of Sb-In, Sb-Co and In-Co alloys. En: *Scientific paper*. p. 5. [Consultado: 20 de octubre de 2019]. UDC:620.197.5.

Por otro lado, la película si depositó en el sustrato, es por esto que, se procede a realizar una variación en el tiempo máximo de deposición con esta concentración.

3.2.2 Variación del tiempo. En la experimentación se evidenció que la deposición de la película empieza en el primer minuto, por lo que los iones del metal disueltos se depositan y posterior a esto se oxidan en los siguientes dos minutos, así que se valoró en qué momento los iones empiezan a oxidarse (la película empieza a tomar un color oscuro), y se encontró que entre el minuto 4 y 5 ocurre esta situación, así que las siguientes variaciones se realizaron con un tiempo máximo de 3 min. El resultado de la variación del tiempo máximo se muestra en la figura 16.

En ella se ve el sustrato recubierto con Mo, con una capa de antimonio en ella, como se mencionó anteriormente la evaluación de los parámetros se evalúan cualitativamente, en esta prueba se muestra que en el borde de la película se presenta un poco del óxido de antimonio (III), no deseado. Esto da un indicio de que la película no se está depositando uniforme y se presenta la deposición en primer momento en estos bordes.

Figura 16.
Resultado de la evaluación de tiempo máximo.



Fuente: elaboración propia.

Con este resultado, se inicia con la evaluación de pulsos para mejorar la deposición de la película.

3.2.3 Variación de pulsos. Se realiza para mejorar la uniformidad de la película y permite que en la deposición los iones se realicen de forma controlada para evitar centros de nucleación. En la tabla 15 se observan los resultados de la variación de pulsos para la deposición.

Tabla 15. Resultados de la variación de pulsos.

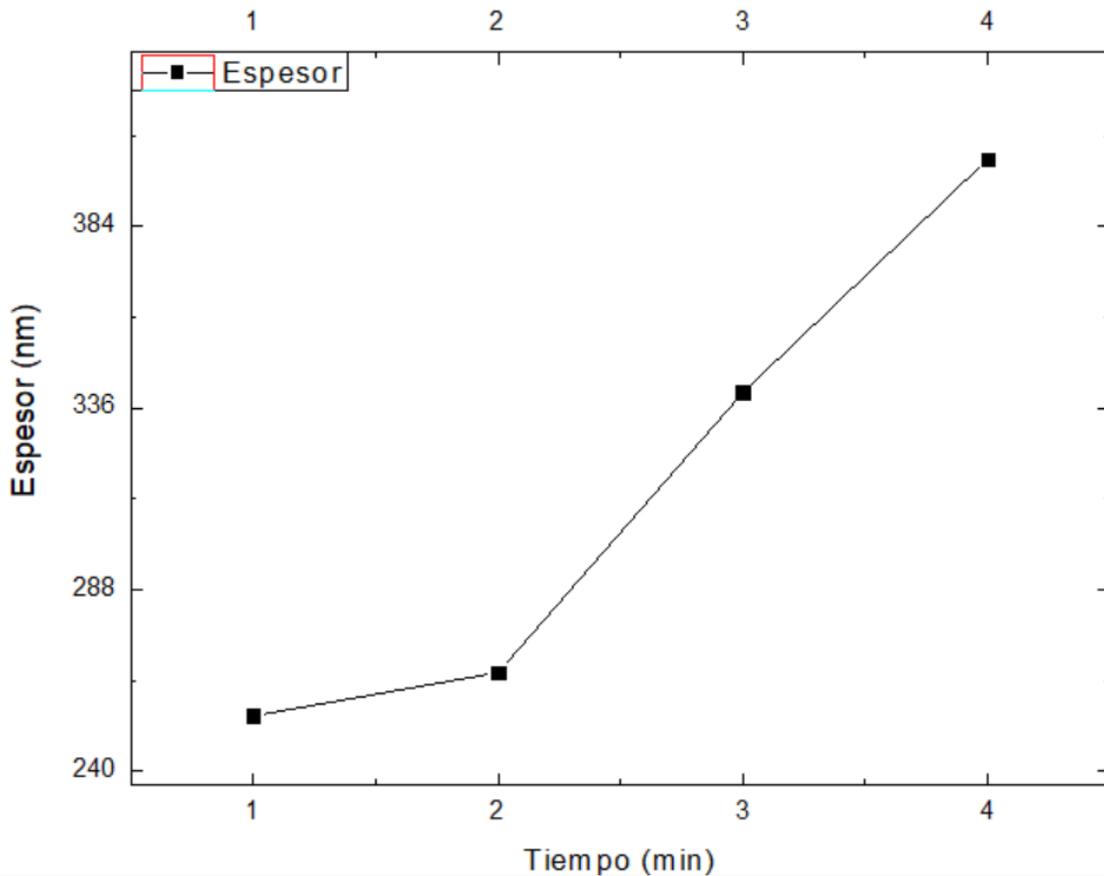
Muestra	P_{on} (ms)	P_{off} (ms)	Observaciones	Foto de la película
M1_1412	500	500	La película se muestra oscura en los bordes.	
M1_1712	400	620	El óxido en los bordes disminuye notoriamente.	
M2_1712	250	720	La película muestra una capa uniforme del material	

Fuente: elaboración propia.

Como se observa, a medida que el tiempo catódico disminuye, aumenta la uniformidad de la película, haciendo que los iones se depositen de manera sincronizada a lo largo del sustrato. Con los datos de deposición ajustados se realiza la evaluación del tiempo con respecto al espesor.

3.2.4 Variación del tiempo con respecto al espesor. Para esta sección se realiza el estudio del espesor con respecto al tiempo de deposición. Al igual que el cobre se realiza la medida del espesor registrándola en la gráfica 2 a continuación.

Gráfica 2. Espesor de la película de antimonio con respecto al tiempo.



Fuente: elaboración propia

Ecuación 3. Ecuación de la gráfica de calibración de espesores de Sb.

$$\delta = 226,03 e^{0,1115t}$$

Fuente: elaboración propia

En donde δ se refiere el espesor con respecto al tiempo t , esta ecuación ayuda a cambiar el tiempo de deposición de la capa de antimonio con respecto a el espesor que se desea, y tiene como resultado del ajuste de la curva da un coeficiente de correlación igual a $R^2= 0,9191$

3.2.5 Parámetros finales para la deposición del antimonio. Por último, en la tabla 16 se muestran los parámetros finales para la deposición de la capa de antimonio, una vez ajustados en el sustrato cubierto con molibdeno se procede a depositarlo en la capa de cobre. Esta tabla da resultado al objetivo específico número 3.

Tabla 16. Parámetros finales del antimonio para la deposición.

Voltaje (V)	Concentración SbCl ₃	Corriente (mA)	T (°C)	Pulsos (ms)		pH	Área (cm ²)
				On	Off		
2,5	0,1 M	5	20	250	720	1,3	0,72

Fuente: elaboración propia.

3.3 RESULTADOS DE LA CARÁCTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DEL COMPUESTO CuSbS₂

Por último, en esta sección se observan y se analizan los resultados de cada una de las técnicas, además de los resultados del perfilómetro en la deposición de la bi-capa.

3.3.1 Deposición de la bi-capa. Para la deposición de la bi-capa se realiza de manera secuencial por lo que es necesario tener en cuenta los parámetros obtenidos y la ecuación de relación de espesores para cada una de las capas previamente encontrados. En la tabla 17 se pueden ver los resultados de espesores utilizados en cada deposición según la disposición de muestras. Y posteriormente en la figura 17 se pueden ver las películas depositadas.

Tabla 17. Tabla de espesores según estequiometría.

Muestra	Espesor Cu (nm)	Espesor Sb (nm)
M2_0403	110	260
M3_0403	97	320
M1_0403	110	300

Fuente: elaboración propia.

Figura 17. Resultados de la deposición de la bica-capa de las muestras: a) M2_0403 b) M3_0403 y c) M1_0403.



Fuente: elaboración propia.

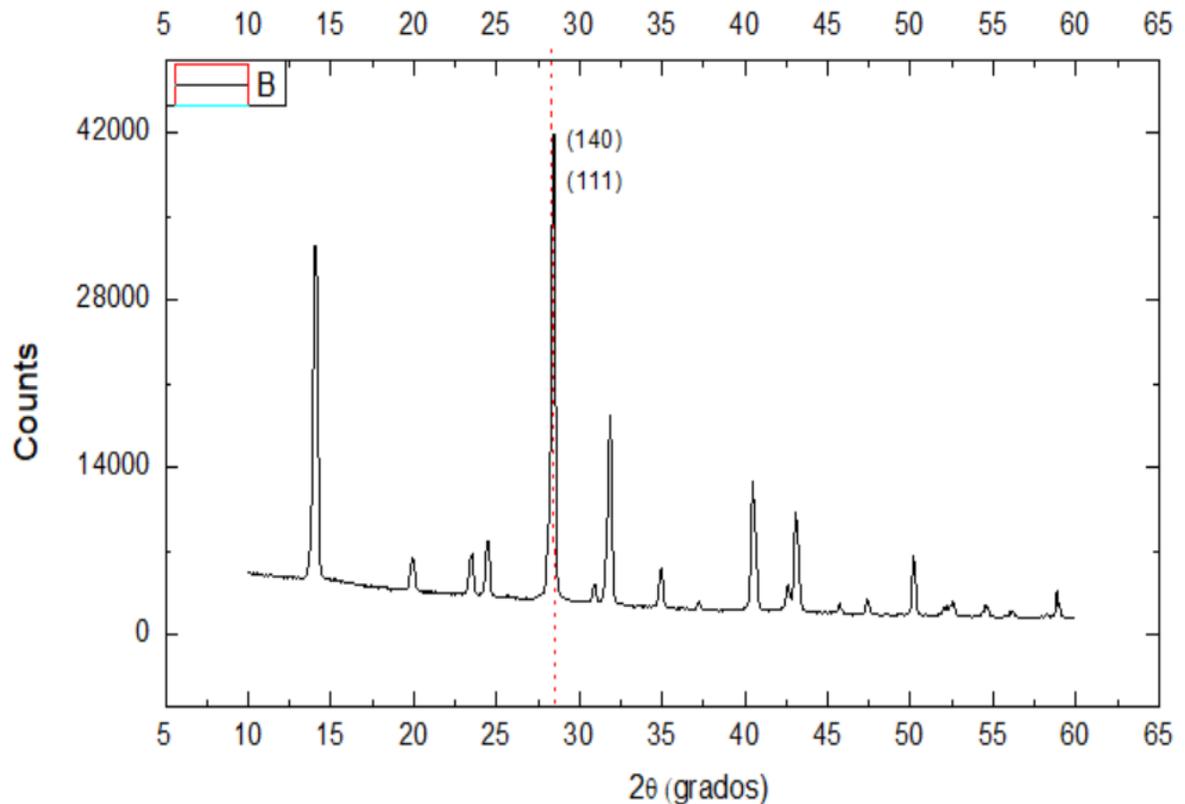
Posteriormente a las tres muestras se le realiza la sulfurización en fase sólida y se procede a caracterizarlas.

3.3.2 Caracterización de la bi-capa. Luego de tener las muestras con la bi-capa y sulfurizadas se realiza un estudio previo de difracción de rayos x, en la cual da como resultado que las muestras M2_0403 y M3_0403 presentan fases secundarias indeseadas, es decir, que se formaron compuestos adicionales sobre la película, que no presentó la muestra M1_0403, es por esto que se realiza la caracterización de esta prueba.

3.3.2.1 Propiedades estructurales.

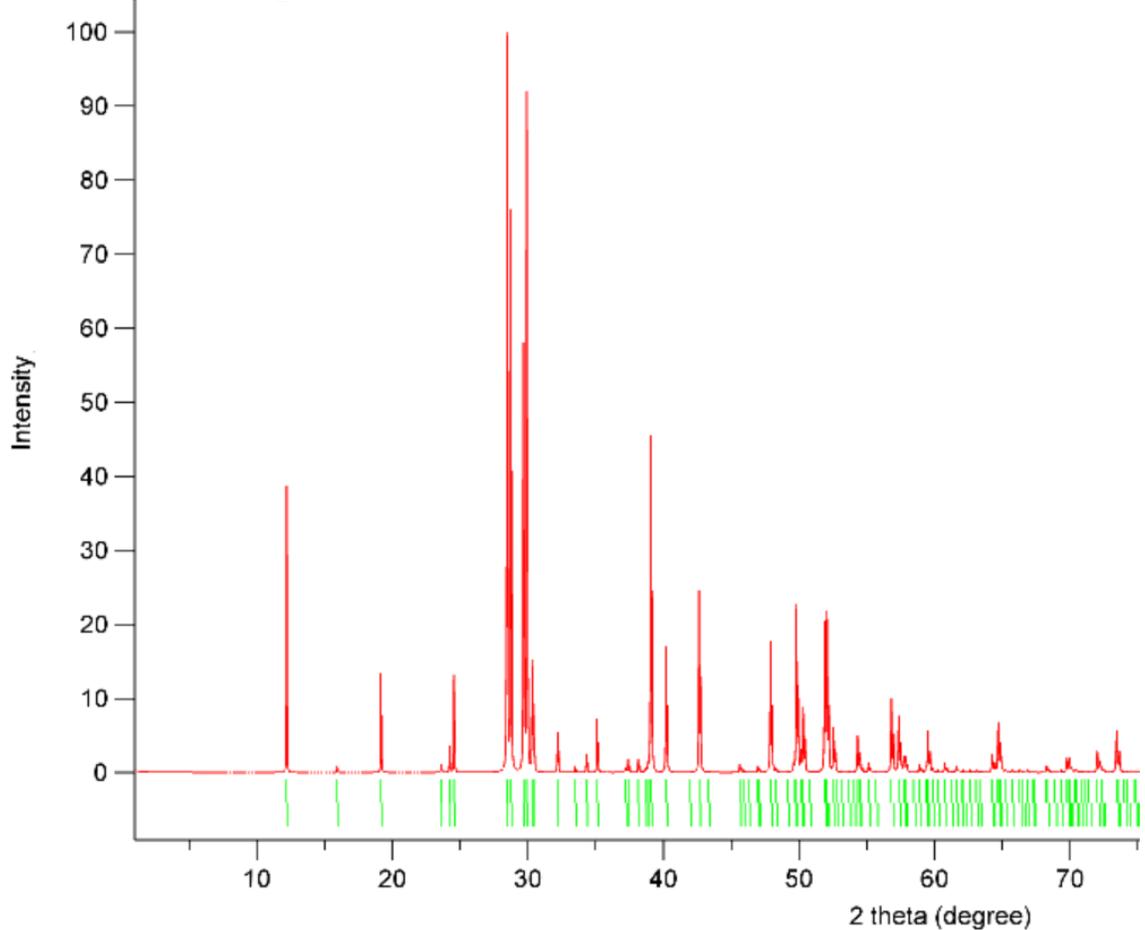
- **Difracción de rayos x.** Para la muestra M1_0403 se realizó la prueba de caracterización por difracción de rayos x, en la gráfica 3 se observa el difractograma correspondiente a la muestra, en él se evidencian los índices de Miller correspondientes al pico formado con el ángulo de mayor incidencia del material. Con el fin de comparar los resultados y demostrar con esto que la síntesis del material fue exitosa, se evidencia la gráfica 4 en la que se nota que estos picos coinciden con los ángulos de mayor incidencia, estos ángulos se encuentran ubicados en $2\theta=28,681^\circ$, $30,064^\circ$ y $12,358^\circ$.

Gráfica 3. Difractograma de la muestra con el compuesto CuSbS_2 .



Fuente: elaboración propia.

Gráfica 4. Difractograma del compuesto CuSbS₂.



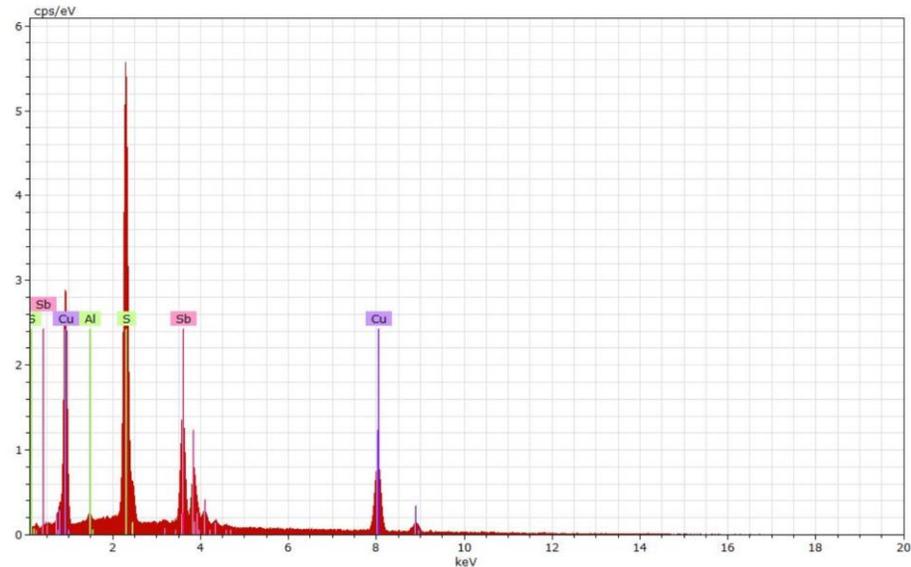
Fuente: KYONO, A.; KIMATA, M. Crystal structures of chalcostibite (CuSbS₂) and emplectite (CuBiS₂): Structural relationship of stereochemical activity between chalcostibite and emplectite. *American Mineralogist*, 2005, 90, p. 162-165.

En adición, la prueba de DRX muestra parámetros estructurales del material, la cual para la película en mención su estructura cristalina es ortorrómbica, con un grupo espacial Pnma y parámetros de red $a=6,0100 \text{ \AA}$, $b= 14,4600 \text{ \AA}$ y $c= 3,7800 \text{ \AA}$ lo que indica que la estructura es la deseada⁴⁹

- **Espectroscopia de energía dispersiva de rayos x (EDX).** El resultado que arrojó esta técnica se refleja en la gráfica 5 que muestra qué elementos se encuentran presentes y en la tabla 12 una aproximación de la composición de la muestra.

⁴⁹ GASSOUMI A., *et. Al.* The investigation of crystal structure, elastic and optoelectronic properties of CuSbS₂ and CuBiS₂ compounds for photovoltaic applications, *Journal of Alloys and Compounds* .2017. doi: 10.1016/ j.jallcom.2017.07.141.

Gráfica 5. Resultado del análisis EDX.



Fuente: Elaboración propia basada en los resultados obtenidos mediante el equipo FEI Nova NanoSEM230 con un voltaje de 20 kV.

Tabla 18. Composición de la película.

ELEMENTO	% ATÓMICO
Cu	23,01
S	53,70
Sb	21,58
Al	1,71

Fuente: elaboración propia con base en los resultados obtenidos mediante el equipo FEI Nova NanoSEM230 con un voltaje de 20 kV.

La composición de la película se dice que comparados con valores teóricos⁵⁰ son favorables para que la película sea utilizada como capa absorbadora para celdas solares de tercera generación.

En la composición de la película existe un porcentaje de 1,71% de aluminio, esto se debe a que la película durante la deposición se encuentra en contacto directo con el porta-electrodo, en consecuencia, algunos iones del material alcanzan a depositar en la película. Este porcentaje no es suficiente para alterar significativamente las propiedades de las películas, sin embargo, un porcentaje

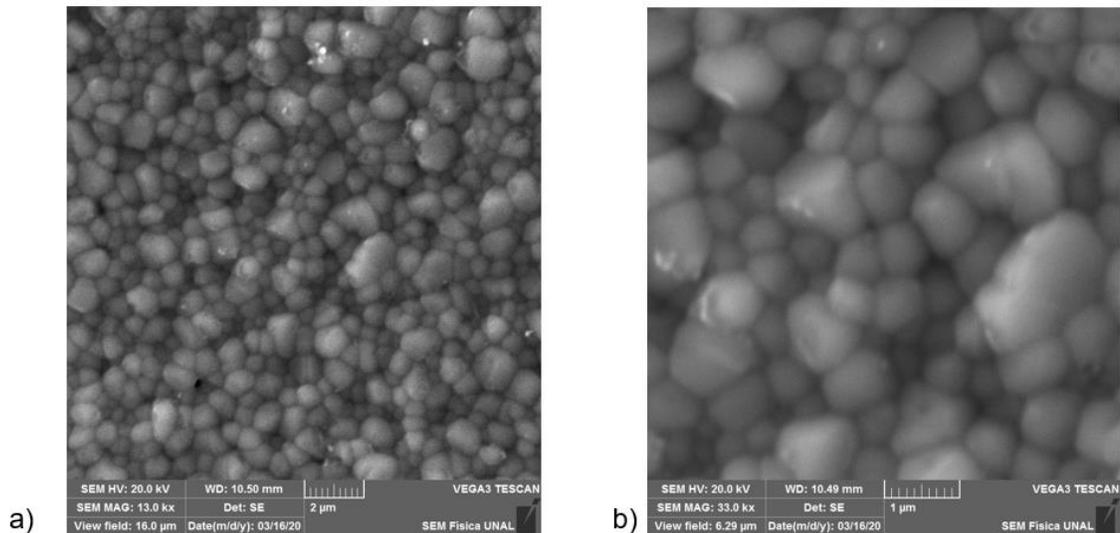
⁵⁰ RATH, Thomas, *et al.* Structural, optical and charge generation properties of chalcostibite and tetrahedrite copper antimony sulfide thin films prepared from metal xanthates. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015, vol. 3, nro. 47. pp. 24155-24162.

mayor (aproximadamente 5%) de aluminio significaría la formación de fases secundarias en el material indeseadas, es importante tener en cuenta esto ya que, al presentar estas fases secundarias, las propiedades para la capa absorbidora podría cambiar. En cuanto a la composición estequiométrica se observa que la relación se mantiene luego de la sulfurización, otorgando las propiedades anteriormente mencionadas

3.3.2.2 Propiedades morfológicas.

- **Microscopía electrónica de barrido (SEM).** Por otro lado, se realizó la caracterización morfológica del material con la técnica de caracterización SEM, esta medición muestra una imagen microscópica de la película (Figura 18), en ella se presenta granos de la estructura a un aumento de 13kX con un tamaño de grano promedio de 1,295 μm , además, muestra una superficie uniforme y con cristales compactos.

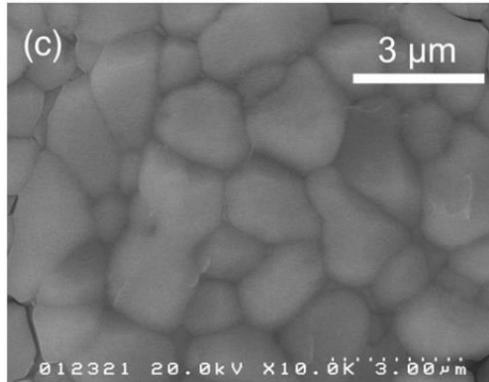
Figura 18. Imágenes SEM de la película depositada con CuSbS_2 .



Fuente: elaboración propia.

El resultado de esta prueba confirma que el compuesto formado es el planteado a lo largo de la investigación, esto se comprueba con las pruebas de la investigación realizada por Septina, en ella muestra la figura 19 de las pruebas de SEM del mismo compuesto desarrollado, en la que también muestra una estructura compacta con un tamaño de grano de 1 μm aproximadamente.

Figura 19. Imágenes SEM compuesto desarrollado por Septina.



Fuente: SEPTINA, Wilman, et al. Thin film solar cell based on CuSbS2 absorber fabricated from an electrochemically deposited metal stack. Thin Solid Films. 2014, vol. 550, p. 700-704. [Consultado: 25 de agosto de 2019].

3.3.2.3 Propiedades ópticas.

- **Reflectancia difusa.** Según los resultados obtenidos en las pruebas anteriores, se evalúan las propiedades ópticas mediante la revisión bibliográfica previamente realizada. En ella se observa que para los resultados que se obtuvieron se esperaría una banda de brecha prohibida de 1,48 eV este valor es indicado si su uso es como capa absorbente ya que con ese valor puede alcanzar el máximo porcentaje de eficiencia de conversión energética.

Con estas pruebas se da como cumplido el objetivo específico número 4.

4. CONCLUSIONES

- Se establecieron los parámetros clave para la síntesis de películas delgadas de cobre, mediante la experimentación con dos electrodos. Se determinó que es necesario un voltaje=2V, temperatura=70°C y una concentración de 0,0075 M para que la película se deposite en el sistema Sustrato/Mo, llevando a cabo esta deposición con éxito.
- Se establecieron los parámetros de síntesis para la deposición del antimonio en el sistema Mo/Cu, el voltaje hallado para que ocurra la deposición de antimonio tiene un valor de 2,5 V, en un tiempo máximo de 4 min, con pulsos encendidos 250 ms y apagados 750 ms, el solvente de la solución es etilenglicol y la concentración de la sal de antimonio es 0,1M. Estos parámetros permitieron la deposición de la capa con éxito.
- Se determinó la relación del espesor con el tiempo, con esto se estableció que la relación de espesores de la capa de antimonio con respecto a la de cobre para formar el compuesto es de 2,72 en una relación estequiométrica 1:1.
- Se evaluaron características morfológicas y estructurales con las técnicas de DRX, SEM y EDX, con ellas se estableció que el compuesto depositado con la relación 1:1 corresponde al compuesto deseado CuSbS_2 depositado secuencialmente por medio de la técnica de electrodeposición.
- Se determinó que la técnica PDC colabora en la deposición y la implementación favoreció el crecimiento de las películas en el sustrato.

5. RECOMENDACIONES

A partir de los resultados obtenidos por medio de la experimentación se recomienda para futuras investigaciones lo siguiente:

- Realizar pruebas adicionando agentes complejantes y evaluar su favorabilidad en el crecimiento de las películas.
- Realizar la deposición utilizando un potenciostato de 3 electrodos.
- Evaluar propiedades ópticas con los parámetros presentados en el trabajo de investigación para determinar el bandgap óptico del material.
- Desarrollar celdas fotovoltaicas a escala laboratorio usando los parámetros expuestos en este trabajo, realizando estudios de resistencia, estabilidad, eficiencia y su implementación a gran escala.

BIBLIOGRAFIA

ALBELLA, J.M. Evaporación térmica en vacío [Página web]. Instituto de ciencia de materiales de Madrid: Consejo superior de investigaciones científicas. [Consultado: 4 de mayo de 2020]. Disponible en: <https://www.icmm.csic.es/fis/espa/evaporacion.html>

ALCOGEN. La energía que impulsa a Colombia: Generación eléctrica en Colombia 2020. Bogotá, Colombia. [Consultado: 18 de mayo de 2020]. Disponible en: <https://www.acolgen.org.co/>

APERADOR, William, *et. al.* Caracterización morfológica de películas delgadas de CU/CD obtenidas por electrodeposición. En: *Respuestas* [en línea]. Vol. 12, 2007. p 7-11. [Consultado: 8 de marzo de 2020]. Disponible en <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=5484682> ISSN 0122-820X, ISSN-e 2422-5053.

ARANZABAL OLEA, Andrés. Dopado de un semiconductor. España. 2001. Departamento de electrónica y telecomunicaciones. [Consultado: 15 de abril de 2020]. Disponible en: http://www.sc.ehu.es/sbweb/electronica/elec_basica/tema2/Paginas/Pagina5.htm

BROITMAN, Esteban D. Propiedades estructurales, eléctricas y mecánicas de películas delgadas obtenidas por métodos de evaporación asistidos por plasma [en línea]. Doctor en ciencias físicas. Buenos Aires, Argentina: Universidad de Buenos Aires. Facultad de ciencias exactas y naturales. 1997. p. 218. [Consultado: 01 de abril de 2020]. Disponible en: https://bibliotecadigital.exactas.uba.ar/download/tesis/tesis_n2926_Broitman.pdf

CABRERA MACÍAS, César Alejandro. Preparación y caracterización de películas delgadas de Bi₂S₃ y CuSbS₂ con potencial aplicación en el diseño de celdas solares. Trabajo de grado para optar para la maestría en ciencias con especialidad en química de los materiales. Nuevo León, México: Universidad Autónoma de Nuevo León. 2014. p.3. [Consultado: 15 de agosto de 2019]. Disponible en: <http://eprints.uanl.mx/4324/1/1080253746.pdf>

CLAVIJO PENAGOS, Josué Itsman. Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM). *Elementos*. 2013, vol. 3, nro. 3. pp. 133-146.

CORDERO URETA, Janet Rossanna. Estudio de la conductividad de películas delgadas de cobre (CU) mediante electrodeposición [En línea]. Monografía técnica para optar el título profesional de licenciado en física. Lima, Perú: Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Facultad de ciencias físicas. Escuela profesional de física. 2018.p 26. [Consultado: 16 de marzo de 2020].

DYOS, G. Handbook of Electrical Resistivity - New Materials and Pressure Effects. Handbook of Electrical Resistivity - New Materials and Pressure Effects. Institution of Engineering and Technology. pp. 1-74. [Consultado: 14 de abril de 2020].

GASSOUMI A., *et. al.* The investigation of crystal structure, elastic and optoelectronic properties of CuSbS₂ and CuBiS₂ compounds for photovoltaic applications, *Journal of Alloys and Compounds* .2017. doi: 10.1016/j.jallcom.2017.07.141.

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

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

HENAO GRANADA, Verónica. Producción y caracterización de películas semiconductoras de ZnO sobre sustratos de vidrio por la técnica de baño químico (CBD). Trabajo de grado para optar por el título de magister en ciencias físicas. Universidad nacional de Colombia: Sede manizales. Facultad de ciencias exactas. Departamento de ingeniería. 2010. 7-30 p.

HERNANDEZ CALLEJO, Luis; GALLARDO SAAVEDRA, Sara y ALONSO GÓMEZ, Víctor. A review of photovoltaic systems: Design, operation and maintenance. En: Solar Energy. España: Junio, 2019, vol. 188, p. 426-440. [Consultado: 15 de septiembre de 2019]. DOI <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.06.017>.

HOFMANN W. Strukturelle und morphologische Zusammenhaenge bei Erzen vom Formeltyp ABC₂. Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie. 1977. Ed. 84. p. 177-203.

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.

KYONO, A.; KIMATA, M. Crystal structures of chalcostibite (CuSbS₂) and emplectite (CuBiS₂): Structural relationship of stereochemical activity between chalcostibite and emplectite. *American Mineralogist*, 2005, 90, p. 162-165

LORANCA-RAMOS, F. E., *et al.* Structural, optical and electrical properties of copper antimony sulfide thin films grown by a citrate-assisted single chemical bath deposition. *Applied Surface Science*. 2018, vol. 427, pp. 1099-1106

MARIE CURI NEWS [Sitio web]. Bogotá. Desarrollan células de silicio capaces de captar la radiación infrarroja del sol. 16 de marzo de 2014. [Consultado: 23 de febrero de 2020]. Disponible en: <https://mariecuriesnews.wordpress.com/tag/semiconductor-tipo-p/>.

MARTÍN TOVAR, Enrique Adrián de Atocha. Preparación y caracterización de películas delgadas de ZnO para su uso en estructuras vidrio/ITO/ZnO/CdS [en línea]. Tesis de grado para obtener el grado de maestro en ciencias. Yucatán, México: Centro de investigación y estudios avanzados del instituto politécnico nacional. Departamento de ciencia aplicadas. 2013. 76 p. [Consultado: 1 de abril de 2020]. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/317453477_Preparacion_y_caracterizacion_de_pelculas_delgadas_de_ZnO_para_su_uso_en_estructuras_vidriolTOZnOCdS

MESSINA FERNANDEZ, Sarah Ruth; HERNANDEZ ROSALES, Irma Paz y PEÑA MENDEZ, Yolanda. SEMICONDUCTING THIN FILMS OF CUSBS₂. . 2011. [Consultado: 20 de agosto de 2019]. Disponible en: <http://dspace.uan.mx:8080/jspui/handle/123456789/2112>

MINDAT ORG. Chalcostibite. (s.f). [Consultado: 17 de septiembre de 2019]. Disponible en: <https://www.mindat.org/min-983.htm>

NIETO E., *et al.* Películas delgadas: fabricación y aplicaciones [En línea]. *Boletín de la sociedad española cerámica y vidrio*. [Consultado: 26 de abril de 2020].

NINEVA, S.; DOBROVOLSKA, TS. y KRASSTEV I. Electrodeposition of Sb-In, Sb-Co and In-Co alloys. En: *Scientific paper*. p. 5. [Consultado: 20 de octubre de 2019]. UDC:620.197.5.

PADIAL, Juan. ¿Qué es un semiconductor extrínseco? [blog]. 17 de abril de 2017. [Consultado: 18 de agosto de 2019]. Disponible en: <https://curiosoando.com/que-es-un-semiconductor-extrinseco>.

PAZ PARRA, Alejandro. Retos para la integración de energía eléctrica proveniente de fuentes no convencionales en el sistema de potencia colombiano. Cali, 2015. Trabajo de investigación. Pontificia Universidad Javeriana. Ciencias.

PÉREZ, María. El Microscopio: Equipo fundamental en el Laboratorio de Biología. [0]. [Consultado el 15 de marzo de 2020]. Disponible en: <https://www.uaeh.edu.mx/scige/boletin/prepa3/n1/m9.html>

PROCOLOMBIA. Colombia tiene un gran potencial para las fuentes de energías renovables: Colombia tiene un gran potencial de 'clase mundial' para las fuentes de

energías renovables. Portal oficial de inversión en Colombia. [Consultado: 13 de febrero de 2020]. Disponible en: <https://investincolombia.com.co/news/987-colombia-has-great-potential-for-renewable-energy-sources.html#>.

RASHID, Haroon, *et al.* Physical and Electrical Properties of Molybdenum Thin Films Grown by DC Magnetron Sputtering for Photovoltaic Application. En: Results in Physics [en línea]. Beijing, China: Cong-Feng Qiao, septiembre, 2019, vol. 14, p.102515. [Consultado: 2 de marzo de 2020]. DOI <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102515>.

RATH, Thomas, *et al.* Structural, optical and charge generation properties of chalcostibite and tetrahedrite copper antimony sulfide thin films prepared from metal xanthates. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015, vol. 3, nro. 47. pp. 24155-24162.

REAL ACADEMIA ESPAÑOLA: *Diccionario de la lengua española*, 23.^a ed., [versión 23.3 en línea]. <<https://dle.rae.es>> [Consultado: 12 de Enero 2020]

SAINT-GOBAIN. Propiedades del vidrio: propiedades mecánicas. [Consultado: 6 de abril de 2020]. Disponible en: <https://www.saint-gobain-sekurit.com/es/glosario/propiedades-del-vidrio>

SALGE FERRO, Manuel. Capítulo 2: *El principio arcóntico del patrimonio*. 1^a ed. Universidad de los Andes, Colombia, 2018. pp. 39

SECRETARIA DE ENERGÍA. Energías renovables 2008- Energía solar. Buenos Aires. Dirección general de cooperación y asistencia financiera. [Consultado: 13 de febrero de 2020].

SEPTINA, Wilman, *et al.* Thin film solar cell based on CuSbS₂ absorber fabricated from an electrochemically deposited metal stack. *Thin Solid Films*. 2014, vol. 550, p. 700-704. [Consultado: 25 de agosto de 2019].

SOLANO MAZO, Cristian Adolfo. Caracterización óptica y estructural de películas delgadas de TiO_x con impurezas de Zn y V. Trabajo de grado para optar para el título de Maestría en física aplicada. Barranquilla, Colombia: Universidad del Norte. Grupo de Física Aplicada. División de ciencias básicas. 2016. 6-20 p.

SUNFIELDS EUROPA. Fabricación de células fotovoltaicas: Obtención y purificación del silicio [en línea]. [Consultado: 10 de junio de 2020]. Disponible en: <https://www.sfe-solar.com/noticias/articulos/celula-fotovoltaica-obtencion-purificacion-del-silicio/>

VIRGÜEZ AMAYA, Ophyr. Evaluación del efecto de la relación FA/MA Sobre las propiedades de películas delgadas del compuesto FA_xMA_(1-x)PbI₃ crecido con estructura

perovskita para ser usada como capa activa en celdas solares híbridas. Trabajo de grado para optar para el título de Ingeniera química. Bogotá, Colombia: Fundación universidad de América. Facultad de ingeniería. 2019. p 64.

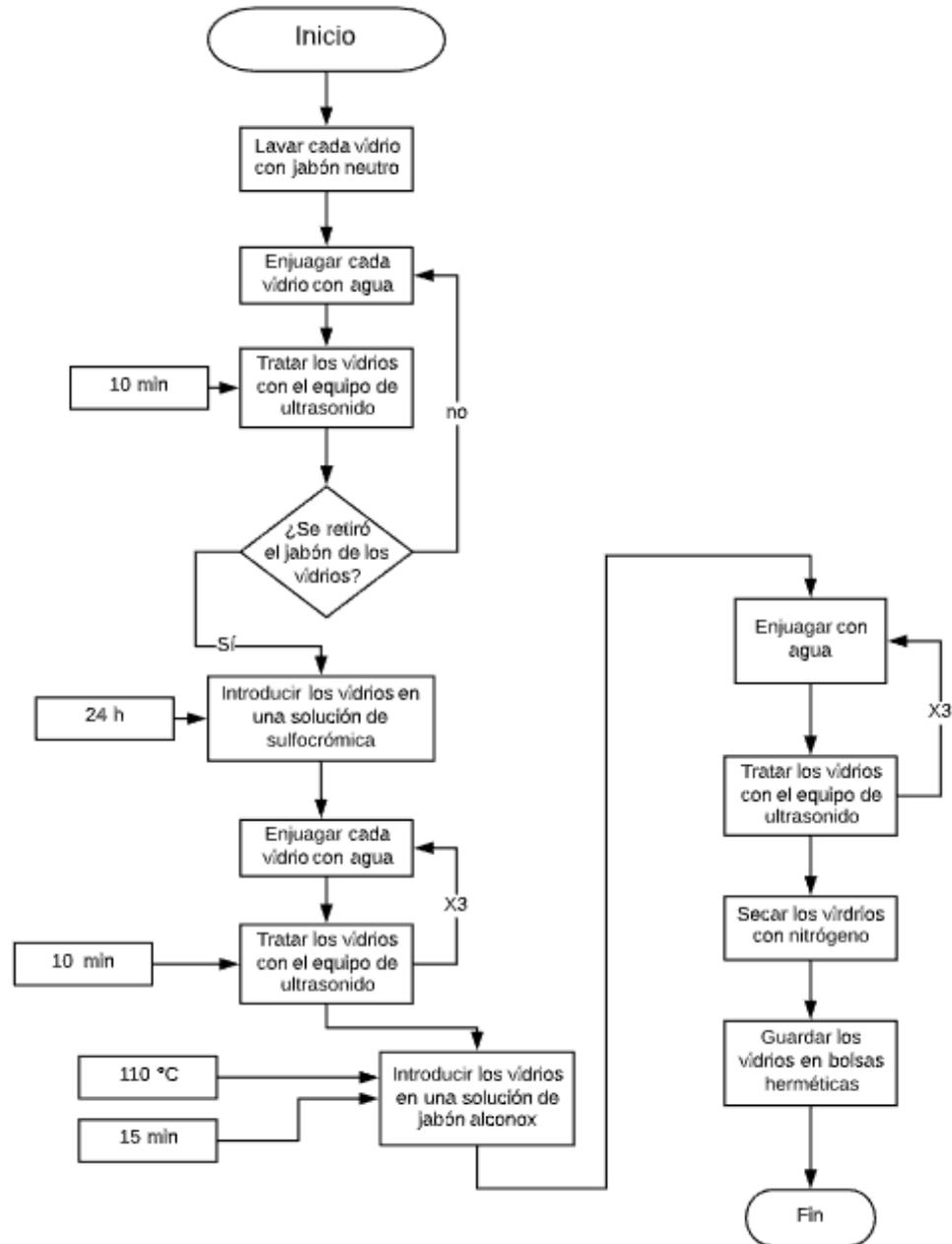
WELCH, Adam W., *et al.* Trade-offs in thin film solar cells with layered chalcostibite photovoltaic absorbers. *Advanced Energy Materials*. 2017, vol. 7, nro. 11. pp. 1601935

ZHANG, Y., *et al.* Antimony Nanowire Arrays Fabricated by Pulsed Electrodeposition in Anodic Alumina Membranes. *Advanced Materials*. 2002, vol. 14, nro. 17. pp. 1227-1230.

ZOU, Y, JIANG, J. Colloidal synthesis of chalcostibite copper antimony sulfide nanocrystals. *Materials Letters* .15 de mayo de 2014. vol. 123, p. 66-69. [Consultado: 21 de septiembre de 2019]

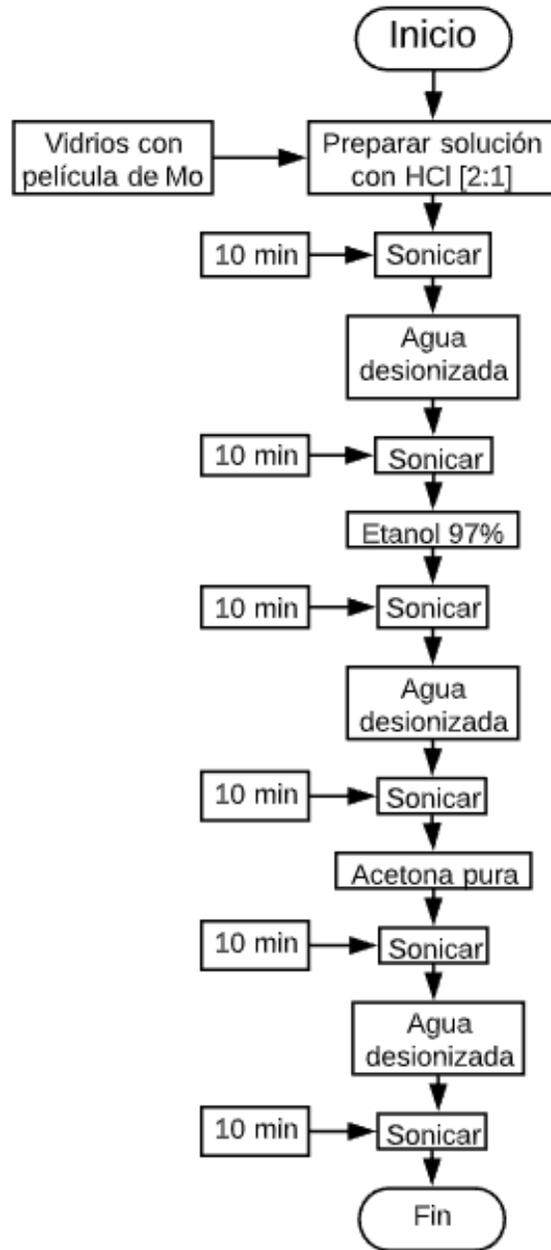
ANEXOS

**ANEXO A.
PROTOCOLO DE LAVADO DE VIDRIOS DE BOROSILICATO⁵¹**



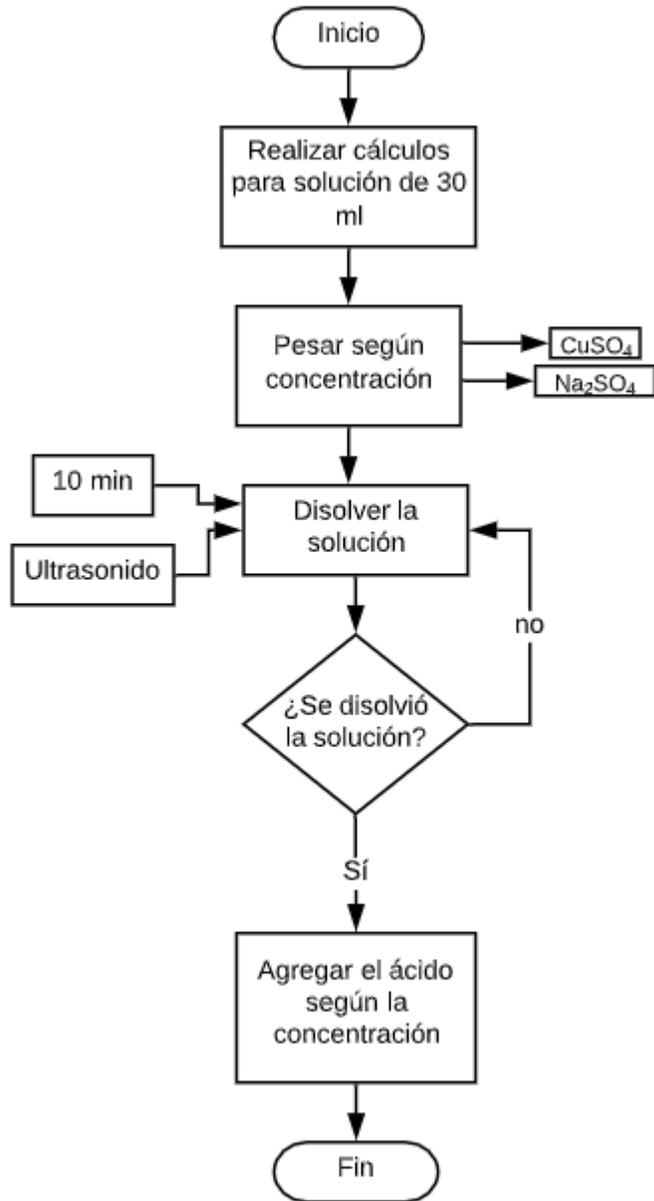
⁵¹ GRUPO DE MATERIALES SEMICONDUCTORES & ENERGÍA SOLAR DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA. Protocolo de lavado de vidrios de borosilicato. [0]:2019

ANEXO B.
PROTOCOLO DE LAVADO DE VIDRIO RECUBIERTO CON Mo⁵².



⁵² GRUPO DE MATERIALES SEMICONDUCTORES & ENERGÍA SOLAR DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA. Protocolo de lavado de vidrios recubiertos con molibdeno. [0]:2019

**ANEXO C.
PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE COBRE.**



**ANEXO D.
PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE ANTIMONIO.**

