



# BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA “LUIS RIVERA TERRAZAS”

“ESTUDIO DEL EFECTO DE LOS PARÁMETROS DE  
DEPÓSITO EN LAS PROPIEDADES FÍSICAS DE  
PELÍCULAS DELGADAS SEMICONDUCTORAS DE  
SELENIURO DE COBRE ( $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ )”

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE MATERIALES)

PRESENTA

**CARLOS DANIEL SOLÍS MANZANAREZ**

DIRECTORAS DE TESIS

**DRA. MA. ESTELA CALIXTO RODRIGUEZ**

**DRA. CAROLINA JANANI DILIEGROS GODINES**

No. de CVU: 1147273

NOVIEMBRE 2023

©2023 – Carlos Daniel Solís Manzanarez

Derechos Reservados

## Agradecimientos

Agradezco a la Dra. Ma. Estela Calixto Rodríguez por su apoyo y orientación al compartir sus conocimientos durante el trabajo de esta tesis, por permitirme colaborar con ella y la confianza brindada, sin dicho sostén la elaboración de esta investigación no hubiera sido posible.

A la Dra. Carolina Janani Diliegros Godines por el apoyo y conocimiento brindados durante el trayecto de este trabajo, sin su asesoría la realización de este proyecto habría sido inalcanzable.

Al Instituto de Física, por todas las facilidades otorgadas y por permitirme realizar este trabajo.

Al Dr. Ulises Salazar Kuri, por su apoyo para la caracterización de difracción de rayos-X de este trabajo.

Al Dr. N. Rutilo Silva González, por facilitarme el acceso al Laboratorio de Análisis de Superficies y a la M.C. Alexandra Bustamante Camacho por su apoyo en las mediciones de SEM/EDS de las películas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ .

A la Dra. Laura Elena Serrano de la Rosa por el acceso al Laboratorio Central del IFUAP y apoyo en las mediciones.

A mis pequeñas compañeras de vida, por siempre brindarme su compañía y apoyo emocional.

A mi padre, por su apoyo incondicional.

A mis amigos Fernando y Arturo, por su apoyo y motivación.

Al CONACYT por la beca y el apoyo económico proporcionado.

A VIEP por la beca otorgada a través del proyecto VIEP 2022 y VIEP 2023, y por el apoyo recibido para asistencia a congresos.

Al proyecto CONACYT de Ciencia Básica No. A1-S-22706 cuya responsable es la Dra. Ma. Estela Calixto Rodríguez

*Con todo mi amor y cariño, este trabajo es dedicado  
para las personas que nunca permitieron que me  
rindiera para lograr este objetivo, que por más oscura  
que pareciera la situación siempre lograban  
brindarme un brillo de esperanza, por apoyarme y ser  
mi motor para poder llegar a la meta, a ustedes por  
siempre mi agradecimiento y mi corazón:*

*Mi madre Paty  
Mi pareja Lesly  
Mi tía Leti*

## Participaciones en eventos

- Póster: *Síntesis y caracterización de películas delgadas semiconductores de  $Cu_3Se_2$  para aplicaciones en celdas solares*, C.D. Solís, M.E. Calixto, C.J. Diliegros Godines y E. López Cruz, XI Reunión Anual de la División de Estado Sólido (2023), Xicotepec, México, 2023.
  
- Póster: *Electrodeposition of  $Cu_3Se_2$  thin films for solar cell applications*, Carlos Daniel Solís Manzanarez, Ma. Estela Calixto y Carolina Janani Diliegros Godines, Advanced in Semiconducting Materials Symposium, XX International Materials Research Congress, Cancun, México, 2023.

<b>Índice</b>	
<b>Participaciones en eventos</b> .....	6
<b>Índice de Figuras</b> .....	9
<b>Índice de tablas</b> .....	12
<b>Resumen</b> .....	13
<b>Abstract</b> .....	14
<b>Capítulo 1. Introducción</b> .....	15
<b>Capítulo 2. Antecedentes y Marco teórico</b> .....	19
<b>2.1 Antecedentes</b> .....	20
<b>2.2 Seleniuro de cobre</b> .....	23
<b>2.2.1 Estructura y composición</b> .....	24
<b>2.2.2 Propiedades físicas</b> .....	24
<b>2.3 Métodos de depósito de Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub></b> .....	25
<b>2.4 Depósito electroquímico o Electrodepósito</b> .....	25
<b>2.4.1 Proceso de electrodepósito</b> .....	28
<b>Capítulo 3. Materiales y técnicas de caracterización</b> .....	31
<b>3.1 Materiales</b> .....	32
<b>3.1.1 Preparación de disoluciones electrolíticas</b> .....	32
<b>3.2 Equipo de electrodepósito</b> .....	32
<b>3.2 Sustratos</b> .....	35
<b>3.2.1 Limpieza de sustratos</b> .....	36
<b>3.3 Parámetros de electrodepósito</b> .....	37
<b>3.3 Mecanismo de reacción del Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub></b> .....	38
<b>3.4 Técnicas de caracterización</b> .....	39
<b>3.4.1 Técnicas de caracterización electroquímica</b> .....	39
<b>3.4.2 Técnicas de caracterización de propiedades estructurales</b> .....	42
<b>3.4.3 Técnicas de caracterización de propiedades morfológicas</b> .....	44
<b>3.4.4 Técnicas de caracterización de propiedades ópticas</b> .....	47
<b>3.4.5 Técnicas de caracterización de propiedades eléctricas</b> .....	49
<b>Capítulo 4. Resultados y discusión</b> .....	51
<b>4.1 Electrodepósito de películas delgadas de Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub></b> .....	52
<b>4.1.1 Caracterización del sistema electrolítico a pH = 0.90</b> .....	52
<b>4.1.2 Caracterización del sistema electrolítico a pH = 1.10</b> .....	58

<b>4.1.3 Caracterización del sistema electrolítico a pH = 1.30</b> .....	63
<b>4.2 Espectroscopia Raman</b> .....	73
<b>4.3 Microscopia de fuerza atómica (AFM)</b> .....	74
<b>4.4 Perfilometría para medición de espesores</b> .....	76
<b>4.5 Propiedades ópticas</b> .....	78
<b>4.5.1 Espectroscopía UV-Vis</b> .....	78
<b>4.5.2 Espectroscopía elipsométrica</b> .....	79
<b>4.6 Propiedades eléctricas</b> .....	82
<b>Capítulo 5. Conclusiones</b> .....	87
<b>5.1 Conclusiones</b> .....	88
<b>5.2 Trabajo a futuro</b> .....	90
<b>Referencias</b> .....	91



## Índice de Figuras

Figura 1. Generación eléctrica en México en a) 2020(CENACE, 2021) b) 2021 (SENER, 2021).....	15
Figura 2. Diagrama de bandas de energía de una heterounión p-n (Marton, 1981). ....	20
Figura 3. Gráfica de las eficiencias de conversión más altas confirmadas para celdas solares (NREL, 2023). ....	21
Figura 4. Esquema de la sección transversal de una celda solar con una capa absorbente de CIGS (Tell & H. M. Kasper, 1971). ....	22
Figura 5. Esquema de la sección transversal de una celda solar candidata con una capa absorbente de $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ .....	23
Figura 6. Esquema de la sección transversal de una celda solar con una capa de transporte de electrones (Monjezi et al., 2019). ....	23
Figura 7. Celda unitaria de la Umangita ( $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ ). ....	24
Figura 8. Esquema de un sistema de electrodeposición de 3 electrodos (Ortiz A, 2011). ....	26
Figura 9. Representación del proceso de electrodeposición (Nasirpour, 2017). ....	29
Figura 10. Potenciostato utilizado en el sistema de electrodeposición. ....	33
Figura 11. Arreglo experimental para el electrodeposición de $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ . ....	34
Figura 12. Sustratos de vidrio de soda/lima con recubrimiento de FTO. ....	36
Figura 13. Representación de un estudio de voltametría cíclica de un sistema electrolítico genérico simple. (a) Se aplica un potencial inicial y un potencial fina, luego regresa al mismo potencial inicial. (b) Gráfica de potencial-corriente resultante, mostrando la dirección de barrido (Elgrishi et al., 2018). ....	40
Figura 14. a) Potencial constante aplicado en un experimento de electrodeposición en un sistema genérico y b) respuesta observada de la cantidad de carga en función del tiempo que está registrándose en el cátodo (electrodo de trabajo) (Elgrishi et al., 2018). ....	41
Figura 15. Diagrama energía-nivel de la dispersión Raman Stokes para una transición vibracional de $g_0$ a $g_1$ (Lewis I & Edwards H, 2001). ....	44
Figura 16. Esquema de la interacción de electrones y fotones durante el impacto del haz de electrones en la superficie de la muestra (Ohring M, 1992). ....	45
Figura 17. Esquema de medición óptica por Elipsometría (Fujiwara, 2007). ....	48
Figura 18. Esquema del principio del efecto Hall (Rodríguez & Camilo Jiménez, 2008)...	49
Figura 19. Voltametría Cíclica a un pH de 0.90 con barrido de 10 mV/s en un rango de -600 a 600 mV. ....	53
Figura 20. Cronocoulometría de películas delgadas depositadas a pH de 0.90 a diferentes potenciales de depósito indicados por los potenciales de reducción de la VC. ....	54
Figura 21. a) Difractogramas de rayos X y Micrografías SEM tomadas a 15Kx de películas de $\text{Cu}_x\text{Se}_y$ depositadas a 25°C por 3 minutos a partir de un baño electrolítico a un pH de 0.90 a un potencial aplicado de b) -149 mV, c) -50 mV y d) 52 mV. ....	56
Figura 22. Espectros EDS de las películas de $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ depositada a 25°C por 3 minutos a un pH de 0.90 con un potencial aplicado de a)-149 mV, b) -50 mV y c) 52 mV. ....	58
Figura 23. Voltametría Cíclica a un pH de 1.10 con barrido de 10 mV/s en un rango de -600 a 600 mV. ....	59

Figura 24. Cronocoulometría de películas delgadas depositadas a pH de 1.10 a diferentes potenciales de depósito indicados por los potenciales de reducción de la VC.....	60
Figura 25. a) Difractogramas de rayos X y Micrografías SEM tomadas a 15Kx de películas de $Cu_xSe_y$ depositadas a 25°C por 3 minutos a partir de un baño electrolítico a un pH de 1.10 a un potencial aplicado de b) -337 mV, c) -130 mV y d) 50 mV.....	61
Figura 26. Espectros EDS de las películas de $Cu_3Se_2$ depositada a 25°C por 3 minutos a un pH de 1.10 con un potencial aplicado de a)-337 mV, b) -130 mV y c) 50 mV.....	63
Figura 27. Voltametría Cíclica a un pH de 1.30 con barrido de 10 mV/s en un rango de -600 a 600 mV. ....	64
Figura 28. Cronocoulometría de películas delgadas depositadas a pH de 1.30 a diferentes potenciales de depósito indicados por los potenciales de reducción de la VC.....	65
Figura 29. a) Difractogramas de rayos X y Micrografías SEM tomadas a 15Kx de películas de $Cu_xSe_y$ depositadas a 25°C por 3 minutos a partir de un baño electrolítico a un pH de 1.30 a un potencial aplicado de b) -132 mV, c) -92 mV y d) 50 mV.....	66
Figura 30. Espectros de EDS las películas de $Cu_3Se_2$ depositada a 25°C por 3 minutos a un pH de 1.10 con un potencial aplicado de a) -132 mV, b) -92 mV y c) 104 mV.....	68
Figura 31. Difractograma de rayos X de películas delgadas de $Cu_3Se_2$ depositadas a pH 1.10 a 40°C a un potencial aplicado de -130 mV.....	70
Figura 32. a) Micrografía SEM tomadas a 15Kx y (b) Espectro de EDS de una película de $Cu_xSe_y$ depositada a 40°C por 3 minutos a partir de un baño electrolítico a un pH de 1.10 a un potencial aplicado de -130 mV.....	72
Figura 33. Espectros Raman de películas delgadas de $Cu_3Se_2$ depositadas a diferentes pH, potenciales y temperaturas.....	73
Figura 34. Imágenes AFM de una película delgada de $Cu_3Se_2$ a un pH de 1.30 con un potencial aplicado de: (a-b) -92 mV y (c-d) -132 mV.....	74
Figura 35. Imágenes AFM de una película delgada de $Cu_3Se_2$ a un pH de 1.10 a una temperatura de depósito de 25°C con un potencial aplicado de: (a-b) -337 mV y (c-d) -130 mV y a una temperatura de depósito de 40°C con un potencial de -130 mV (d-f). ....	75
Figura 36. Espesores de películas delgadas de $Cu_3Se_2$ a a)25°C y b)40°C a pH 1.30, 1.10 y 0.90 con distintos potenciales de depósito. ....	76
Figura 37. Micrografías de sección transversal de películas de $Cu_3Se_2$ depositadas a: pH a) 1.30 a 25°C a potenciales aplicados de -92 mV y b) -132 mV, c) pH 1.10 a 25°C a potenciales aplicados de -130 mV y d) -337 mV y e) pH 1.10 a 40°C potencial de -130 mV. ....	77
Figura 38. a) Grafica de porcentaje de transmitancia contra longitud de onda de una película de $Cu_3Se_2$ depositada a 25°C por 15 segundos a un pH de 1.10 con un potencial aplicado de -130 mV b) Coeficiente de absorción de una película depositada a 25°C por 15 segundos a un pH de 1.10 con un potencial aplicado de -130 mV, c) Diagrama de Tauc de película depositada a un valor de pH de 1.10 con un tiempo depósito de 15 segundos. ....	79
Figura 39. Esquema del modelo de múltiples capas usado para modelar las películas de $Cu_3Se_2$ depositadas por electrodeposición. ....	80
Figura 40. Valores experimentales y ajustados de $\psi$ y $\Delta$ . ....	80

Figura 41. Espectros de la función dieléctrica de la película delgada de $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ depositada a un tiempo de 15 segundos. ....	82
Figura 42. Gráfica de concentración de portadores p contra potencial de depósito de películas de $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ depositadas a distintos valores de pH, temperatura y potencial. ....	83
Figura 43. Gráfica de conductividad contra potencial de depósito de películas de $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ depositadas a distintos valores de pH, temperatura y potencial. ....	84
Figura 44. Gráfica de resistividad contra corriente de películas de $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ depositadas a distintos valores de pH, temperatura y potencial.....	85
Figura 45. Gráfica de movilidad de portadores p contra potencial de depósito de películas de $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ depositadas a distintos valores de pH, temperatura y potencial. ....	86

## Índice de tablas

Tabla 1. Relación de reactivos utilizados en las disoluciones para la preparación de películas delgadas de $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ por electrodeposición. ....	32
Tabla 2. Valores de parámetros de depósito. ....	38
Tabla 3. Coeficiente de textura para los planos (200), (220) y (311) de las películas depositadas a $\text{pH}=0.90$ . ....	57
Tabla 4. Tamaños de cristalito de películas delgadas de $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ depositadas a $\text{pH}$ de 0.90 a una temperatura de depósito de $25^\circ\text{C}$ . ....	57
Tabla 5. Coeficiente de textura para los planos (200), (220) y (311) de las películas depositadas a $\text{pH}=1.10$ . ....	62
Tabla 6. Tamaños de cristalito de películas delgadas de $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ depositadas a $\text{pH}$ de 1.10 a una temperatura de depósito de $25^\circ\text{C}$ . ....	62
Tabla 7. Coeficiente de textura para los planos (200), (220) y (311) de las películas depositadas a $\text{pH}=1.30$ . ....	67
Tabla 8. Tamaños de cristalito de películas delgadas de $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ depositadas a $\text{pH}$ de 1.30 a una temperatura de depósito de $25^\circ\text{C}$ . ....	67
Tabla 9. Coeficiente de textura para los planos (200), (220) y (311) de las películas depositadas a $\text{pH} = 1.10$ a temperatura de $40^\circ\text{C}$ . ....	71
Tabla 10. Tamaños de cristalito de película delgada de $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ depositada a $\text{pH}$ de 1.10 a una temperatura de depósito de $40^\circ\text{C}$ . ....	71
Tabla 11. Resultados obtenidos a partir del análisis de Elipsometría. ....	81
Tabla 12. Resultados del análisis de concentración de portadores de carga de películas de $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ depositadas a distintos valores de $\text{pH}$ , temperatura y potencial. ....	83
Tabla 13. Resultados del análisis de conductividad de películas de $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ depositadas a distintos valores de $\text{pH}$ , temperatura y potencial. ....	84
Tabla 14. Resultados del análisis de resistividad de películas de $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ depositadas a distintos valores de $\text{pH}$ , temperatura y potencial. ....	85
Tabla 15. Resultados del análisis de movilidad de portadores de carga de películas de $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ depositadas a distintos valores de $\text{pH}$ , temperatura y potencial. ....	86

# Estudio del efecto de los parámetros de depósito en las propiedades físicas de películas delgadas semiconductoras de Seleniuro de Cobre ( $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ )

## Resumen

El objetivo de esta investigación es la preparación de películas delgadas semiconductoras absorbedoras de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  sobre sustratos de vidrio/FTO mediante la técnica de electrodeposición. Se ha reportado que el  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  tiene una energía de banda prohibida entre 1.4 y 2.2 eV, un alto coeficiente de absorción y excelentes propiedades ópticas, requisitos necesarios para ser utilizado en celdas solares. Como no existen estudios extensos sobre esta capa semiconductoras de seleniuro de cobre, se espera que los resultados de este trabajo proporcionen información importante para el campo de estudio. Para ello, se estudiarán sus propiedades físicas en función de la variación de algunos de los parámetros de depósito más importantes.

Los resultados de películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  preparadas a tres valores de pH, diferentes potenciales de reducción, indicados por voltamperometrías cíclicas, y usando diferentes temperaturas y tiempos de depósito, mostraron que, según la composición química, independientemente del potencial aplicado en el rango considerado, está muy cerca de la fórmula química  $\sim 60\%$  en Cu y  $\sim 40\%$  en Se. Los resultados SEM indican diferentes morfologías para las películas, además la forma y tamaño de la partícula depende del pH y el potencial aplicado, obteniendo morfologías deseables para las capas absorbentes, mientras que, las imágenes SEM de sección transversal revelaron una microestructura compacta con crecimiento columnar del grano. Los resultados de XRD indican que independientemente de las condiciones de depósito utilizadas, se obtienen películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  en la fase tetragonal PDF (47-1745) y que el cálculo del tamaño del cristal es  $\sim 30$  nm. Los espesores de las películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  son aproximadamente entre 1.5 y 6  $\mu\text{m}$ , esto en función de los parámetros de depósito, obtenidos a partir de imágenes SEM y por perfilometría mecánica. El coeficiente de absorción de luz de películas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  en un rango de longitud de onda de 400 a 700 nm tiene valores entre  $2 \times 10^5$  y  $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ . También se encontró que la energía de banda prohibida de las películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  era de  $\sim 2.2$  eV. Los resultados del efecto Hall mostraron que la concentración de portadores de carga tipo p es del orden de  $10^{22}$ , mientras que la movilidad de los portadores está en el rango de 0.78 a 1.05  $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , ambos a corrientes proporcionales de 5 a 20 mA. Se ha demostrado que es posible obtener películas delgadas semiconductoras de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  depositadas sobre sustratos de vidrio/FTO que cumplen con los requisitos para ser utilizadas en celdas solares:

- Morfología compacta con granos grandes
- Energía de banda prohibida de 1.4 - 2.2 eV
- Concentración de portadores de carga tipo p del orden de  $10^{22}$
- Movilidad de portadores de carga (huecos) de aproximadamente  $2.5 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$
- Coeficiente de absorción mayor a  $10^4 \text{ cm}^{-1}$

# Study of the effect of deposition parameters on the physical properties of copper selenide ( $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ ) semiconductor thin films

## Abstract

The aim of this research is the preparation of absorbing semiconductor  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  thin films on glass/FTO substrates using the electrodeposition technique. It has been reported that  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  has a bandgap energy between 1.4 and 2.2 eV, a high light absorption coefficient and excellent optical properties, requirements needed to be used in solar cells. As there are no extensive studies on this copper selenide semiconductor layer, it is expected that the results of this work will provide important information to the field of study. So that, its physical properties will be studied based on the variation of some of the most important deposition parameters.

Results of  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  thin films prepared at three pH values, different reduction potentials, indicated by cyclic voltammetry, and using different temperatures and deposition times, showed that according to the chemical composition, regardless of the potential applied in the considered range, is very close to the chemical formula  $\sim 60\%$  at Cu and  $\sim 40\%$  at Se. The SEM results indicate different morphologies for the films, in addition the shape and size of the particle depends on the pH and the applied potential, obtaining desirable morphologies for the absorbing layers, besides, the cross-section SEM images revealed a compact microstructure with columnar grain growth. The XRD results indicate that regardless of the deposition conditions used,  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  thin films are obtained in the tetragonal phase PDF (47-1745) and that the calculation of the crystal size is  $\sim 30$  nm. The thicknesses of the  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  thin films are approximately between 1.5 and 6  $\mu\text{m}$ , depending on the deposit parameters, as obtained from SEM images and by profilometry. The light absorption coefficient of  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  thin films in a wavelength range from 400 to 700 nm has values between  $2 \times 10^5$  and  $1 \times 10^5$   $\text{cm}^{-1}$ . The bandgap energy of  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  thin films was also found to be  $\sim 2.2$  eV. The Hall effect results showed that the concentration of p-type charge carriers is of the order of  $10^{22}$ , while the carrier mobility is in the range of 0.7 to 2.55  $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , both at proportionate currents of 5 to 20 mA. It has been demonstrated that it is possible to obtain  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  semiconductor thin films deposited on glass/FTO substrates that meet the requirements to be used in solar cells:

- Compact morphology with large grains
- Bandgap energy of 1.4 - 2.2 eV
- Concentration of p type charge carriers of the order of  $10^{22}$
- Mobility of charge carriers (holes) of approximately 2.5  $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$
- Absorption coefficient larger than  $10^4$   $\text{cm}^{-1}$

## Capítulo 1. Introducción

La necesidad de energía por parte de la industria es cada vez mayor, y la mayor parte de esa energía es producida a partir de combustibles fósiles, afectando con ello el medio ambiente. Por otro lado, la naturaleza de los procesos industriales, por necesidad o descuido, provoca que una cantidad considerable de energía consumida no sea aprovechada de forma productiva o su uso sea excesivo, creando así graves problemas, como por ejemplo, el aumento de la temperatura global y la concentración de dióxido de carbono.

Este tipo de problemas y la necesidad de disminuir el efecto invernadero han permitido explorar la generación de energía a partir de energías limpias y renovables capaces de crear un menor impacto al medio ambiente a nivel global. La Figura 1 muestra que México ha contribuido al desarrollo y generación de energía eléctrica a través del uso de fuentes de energía alternativas, mostrándose un aumento del 0.6% de 2020 a 2021 en la generación eléctrica a base de energías limpias, siendo la energía solar la de mayor interés en esta investigación (CENACE, 2021; SENER, 2021).

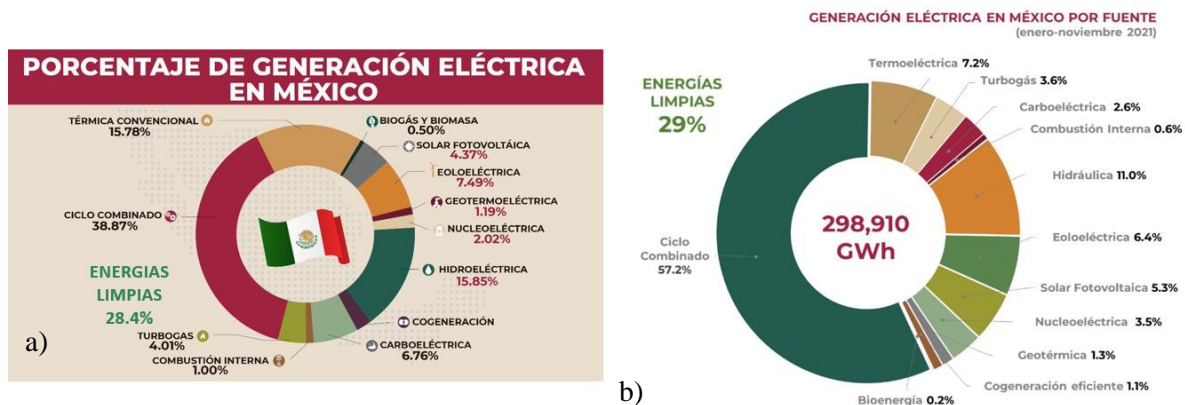


Figura 1. Generación eléctrica en México en a) 2020 (CENACE, 2021) b) 2021 (SENER, 2021).

Entre todas las fuentes de energía como son la térmica, geotérmica, biogás, eólica, nuclear, hidráulica, entre otras, la energía solar es la más abundante del planeta. Esto es debido al aprovechamiento de la gran cantidad de radiación solar incidente sobre la superficie de la Tierra, recibiendo una energía anual promedio de 1018 kWh proveniente del Sol, siendo aproximadamente la mitad de la producción per cápita de electricidad a nivel mundial (Observer, 2012).

Los dispositivos fotovoltaicos o celdas solares son los dispositivos mayormente utilizados para la conversión de energía solar en energía eléctrica. La conversión fotovoltaica de energía solar cuenta con ventajas importantes sobre otras tecnologías renovables, siendo que la mayor parte del planeta tiene capacidad para captar cierta cantidad de energía solar. La energía solar no contamina, no genera gases de efecto invernadero, como la energía derivada de combustibles fósiles, ni genera residuos que deban almacenarse, como la energía nuclear.

También es mucho más silenciosa de crear y aprovechar, reduciendo drásticamente la contaminación acústica necesaria para convertir la energía en una forma útil. A diferencia de otras fuentes de energía renovables, como la eólica o la hidráulica, los sistemas de energía solar para uso residencial tienen un impacto mínimo en el medio ambiente. Los paneles solares no tienen piezas móviles y requieren muy poco mantenimiento, además de una limpieza periódica. Sin piezas móviles que romper y sustituir, tras los costes iniciales de instalación de los paneles, los costes de mantenimiento y reparación son muy razonables.

También hay que señalar que los paneles solares fotovoltaicos son la única fuente considerada con potencial para satisfacer la demanda existente (Mohtasham, 2015). El principal problema del uso de la energía solar es su alto costo, ya que, a pesar de los avances tecnológicos, los paneles solares siguen teniendo un precio elevado. Incluso sin tener en cuenta el costo de los paneles, el sistema necesario para almacenar la energía para su uso también puede ser bastante costoso.

Las celdas solares pueden fabricarse a partir de materiales semiconductores absorbentes con una banda de energía comprendida entre las longitudes de onda de la luz visible e infrarroja (Cheraghizade et al., 2014). Actualmente, la gran mayoría de sistemas fotovoltaicos instalados son celdas solares de silicio cristalino (Si-c), conocidos como celdas solares de primera generación, y reportan eficiencias de conversión  $\sim 20\%$ , que son las más altas disponibles en el mercado. Sin embargo, también se tiene a las celdas solares basadas en película delgada, conocidas como celdas solares de segunda generación, que representan una alternativa a las celdas solares de Si-c. Estas celdas solares incluyen a las fabricadas con base al telurio de cadmio (CdTe), diseleniuro de cobre, indio y galio (CIGS) y silicio amorfo con eficiencias de 21%, 23.35% y 10.2%, respectivamente (Green et al., 2023). Lo anterior muestra que las celdas solares de CIGS son las que reportan una mayor eficiencia en la conversión de energía solar a energía eléctrica. Existen celdas solares con características similares a las del CIS/CIGS que pueden funcionar como sustituto para éstas, gracias a sus características similares, como lo es el caso de las películas delgadas semiconductoras a base de seleniuros metálicos, las cuales se han presentado como uno de los candidatos más adecuados para la conversión fotovoltaica debido a su energía de banda prohibida ( $E_g$ ) ajustable, alto coeficiente de absorción de luz y excelentes propiedades ópticas que concuerdan con el espectro de radiación solar (Aydın & Abacı, 2017). Uno de estos semiconductores es el seleniuro de cobre ( $Cu_xSe$ ), que tiene aplicaciones en diversos campos, como la catálisis, las baterías de iones de litio, los dispositivos electromagnéticos y termoeléctricos, las celdas solares, los conductores superiónicos, convertidores termoeléctricos, detectores ópticos, sensores de gas y filtros ópticos basados en propiedades optoelectrónicas (Chen et al., 2015). Respecto a esto, la síntesis del seleniuro de cobre ha resultado ser importante tanto desde el punto de vista científico como tecnológico, ya que los distintos métodos de síntesis proporcionan diversas composiciones estequiométricas, morfologías, estructuras cristalinas y valores de energía de banda prohibida. La energía de banda prohibida puede ser tan variable que los valores de  $E_g$  directo e indirecto del seleniuro



de cobre varían entre 1.4 y 2.2 eV. Este rango de  $E_g$  es apropiado para aplicaciones de celdas solares (Monjezi et al., 2019; Nouri et al., 2017).

Por todo lo anterior, en el presente trabajo se propone plantear el desarrollo de películas delgadas de  $Cu_3Se_2$  depositadas sobre sustratos de vidrio/FTO, para obtener películas delgadas semiconductoras como capa absorbente para su uso en celdas solares. Con este trabajo de tesis se estaría contribuyendo al estudio y desarrollo de este tipo de materiales preparados sobre sustratos de vidrio/FTO para su posible aplicación en celdas solares.

En este trabajo de tesis se propone lograr la síntesis de  $Cu_3Se_2$  en forma de película delgada utilizando la técnica del depósito electroquímico, o electrodeposición, ya que cuenta con importantes ventajas sobre otras técnicas, siendo un proceso de bajo costo, permite que los depósitos sean en áreas pequeñas para después ser escalado a áreas mayores, pueden obtenerse a temperatura ambiente, se tiene un buen control en el espesor de la película delgada y debido a que la técnica de electrodeposición es autopurificante, se pueden utilizar reactivos químicos precursores de no muy alta pureza. Durante el proceso de preparación de películas delgadas de  $Cu_3Se_2$  es importante considerar que el espesor de las películas debe ser mayor a 2  $\mu m$ , así como también que la superficie del material debe ser homogénea, y finalmente, que la relación entre la concentración del cobre y la del selenio sea al menos de 2:1, para garantizar una razón Cu/Se 3:2 en la película. Por otro lado, se plantea establecer la metodología de preparación y variación de los parámetros experimentales para el depósito de las películas semiconductoras. Para concluir con la investigación, se propone realizar una caracterización completa de las propiedades físicas y químicas de este material, utilizando diferentes técnicas de caracterización de materiales como: la microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) para estudiar su morfología, la espectroscopía de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés) para conocer su composición química, la difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) para determinar su estructura cristalina, la microscopía por fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) para conocer a mayor detalle sus propiedades morfológicas, perfilometría para determinar espesores, transmitancia y absorbancia para conocer sus propiedades ópticas y calcular su valor de banda de energía prohibida, la espectroscopía Raman para obtener su composición química y estructural y de efecto Hall para determinar sus propiedades eléctricas y determinar el tipo y número de portadores de carga eléctrica.

El contenido de este trabajo de tesis se describe a continuación:

- Capítulo 1. Introducción: Se describe el marco teórico, la motivación y justificación para el desarrollo de este trabajo, la organización y una breve descripción de cada capítulo.
- Capítulo 2. Antecedentes y marco teórico: Se presentarán los antecedentes de este trabajo y los fundamentos teóricos sobre el desarrollo de las celdas solares de

películas delgadas que respaldan este trabajo de tesis. Además, se darán detalles del tipo de celdas solares basadas en  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  y su funcionamiento. También se describirán las características y propiedades físicas y químicas del  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ , así como los fundamentos de las técnicas de caracterización utilizadas en esta investigación.

- Capítulo 3. Materiales y técnicas de caracterización: Se darán los detalles experimentales de este trabajo de tesis para la obtención de las películas delgadas semiconductoras de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ , del sistema de electrodeposición y sus componentes, de los parámetros de depósito y de los reactivos utilizados. Finalmente, se dará una breve descripción de cada técnica de caracterización de materiales utilizada y la información que cada una de ellas puede aportar.
- Capítulo 4. Resultados y discusión: Se realizará el análisis y discusión de los resultados obtenidos de la síntesis y caracterización de las películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ , y se planteará tanto la metodología como los parámetros óptimos para la preparación de películas delgadas semiconductoras de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  con características físicas y químicas adecuadas para su aplicación en celdas solares.
- Capítulo 5. Conclusiones y trabajo a futuro: Finalmente, se presentarán las conclusiones obtenidas a partir de esta investigación, así como también se plantearán los trabajos a futuro para el mejoramiento de las propiedades de las películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ .

## Capítulo 2. Antecedentes y Marco teórico

En este capítulo se presentará una introducción de las celdas solares, el funcionamiento del seleniuro de cobre ( $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ ) en las celdas solares, así como las características de este material, y se realizará un análisis de la situación actual desde una perspectiva tecnológica de energías renovables. De igual manera, se describirán los métodos utilizados para el depósito de películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ , dando mayor relevancia al electrodepósito, técnica utilizada para esta investigación.

## 2.1 Antecedentes

En 1839 Alexandre Edmond Becquerel observó el efecto fotovoltaico a través de un electrodo en una solución conductora expuesta a la luz. El efecto fotovoltaico es aquel en el que se produce una corriente eléctrica por efecto de la interacción de un material semiconductor, que posea una unión n-p, con la radiación solar. Las celdas solares contienen en su estructura una unión n-p, en la región de la unión se genera un campo eléctrico debido a la migración del exceso de huecos del material tipo-p hacia el material tipo-n, así como la migración de los electrones hacia la región tipo-p. Cuando la luz solar incide sobre una unión n-p, los fotones con cierta energía son capaces de interactuar con los átomos contenidos en la región de unión y ser absorbidos, liberando así un electrón. Estos electrones libres se moverán hacia un estado de mayor energía hacia la banda de conducción, dejando un lugar disponible (hueco) en la banda de valencia, generando un par electrón-hueco. Los electrones excitados por los fotones son libres de moverse y disponibles para la generación de una corriente eléctrica. (Marton, 1981).

De 1839 a 1904 se consideran los años de descubrimiento del funcionamiento de las celdas solares, ocurriendo acontecimientos importantes durante estos años, como por ejemplo en 1877 Adams y Day observaron el efecto fotovoltaico en el selenio solidificado, mientras que en 1883 Charles Fritts desarrolló una celda solar que utiliza selenio sobre una fina capa de oro para formar un dispositivo con una eficiencia inferior al 1% y, finalmente en 1904, Hallwachs fabricó una celda solar de unión semiconductor con cobre y óxido de cobre (Fraas & O'Neill, 2023). Es importante señalar que desde los primeros años en el avance de las celdas solares comenzó el interés tanto en el cobre como en el selenio.

Las celdas solares pueden fabricarse a partir de materiales semiconductores absorbedores de calcogenuros metálicos con una banda de energía situada entre las longitudes de onda de la luz visible e infrarroja. En la Figura 2 se muestra una gráfica de las eficiencias de conversión más altas confirmadas para celdas solares, en la cual se observa que dentro de estas eficiencias se encuentra la celda solar basada en películas delgadas de CIGS (NREL, 2023), la cual se fabrica con una estructura de ensamblado de tipo sustrato que es fundamental para esta investigación.

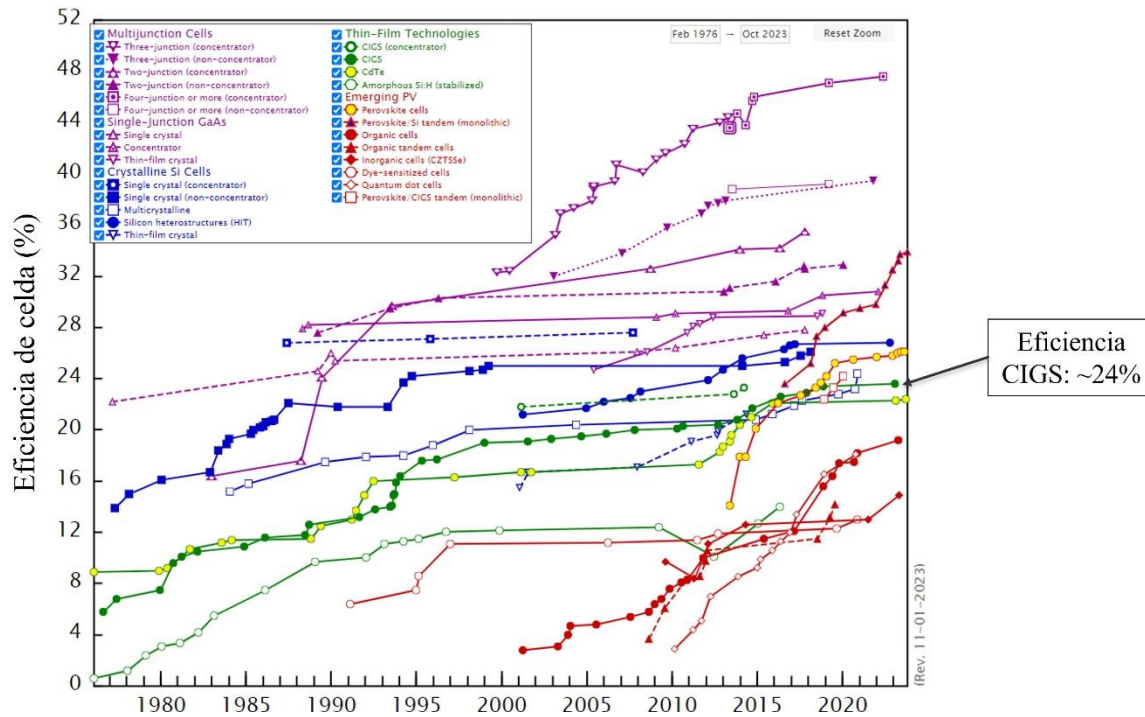


Figura 2. Gráfica de las eficiencias de conversión más altas confirmadas para celdas solares (NREL, 2023).

El CIGS es uno de los materiales más prometedores para dispositivos fotovoltaicos de película delgada por su adecuada energía de banda prohibida ( $E_g$ ) y su elevado coeficiente de absorción de la radiación solar (Wada et al., 2001).

Las celdas solares basadas en materiales tipo calcopirita, como el CIGS, han sido fabricados por diversos grupos de investigación en todo el mundo, utilizando una gran variedad de procesos, sin embargo, todas tienen la misma estructura básica en torno a la unión de  $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ .

En la Figura 3 se puede observar la estructura típica de este tipo de celdas solares de película delgada, la cual consiste de diversas películas que se depositan sobre un sustrato que sirve de soporte mecánico, usualmente un sustrato de vidrio soda-lima recubierto con una película metálica de molibdeno (Mo) de aproximadamente  $0.5\text{-}1\ \mu\text{m}$  de espesor, llamado contacto posterior. Se utiliza el Mo debido a que posee un coeficiente de expansión similar al del CIS. Luego la película de Molibdeno es recubierta con la capa semiconductor absorbidora de CIS tipo-p, de  $\sim 2\ \mu\text{m}$  de espesor. La hetero unión se forma mediante el depósito de una capa buffer semiconductor muy delgada tipo-n de CdS, con un espesor aproximado de 50 nm. Posteriormente se deposita una doble capa de óxido conductor transparente (TCO por sus siglas en inglés), normalmente ZnO de alta resistencia (HR)/ZnO de baja resistencia de  $0.6\ \mu\text{m}$  de espesor, que sirve como capa ventana. La estructura puede o no incluir el depósito de

una capa antirreflejante, generalmente de  $MgF_2$  para evitar pérdida de fotones por reflexión, y mejorar con ello la eficiencia. Finalmente, el dispositivo se completa con el depósito de una rejilla metálica recolectora de corriente de Ni/Al como contacto metálico frontal (Tell & Kasper, 1971).

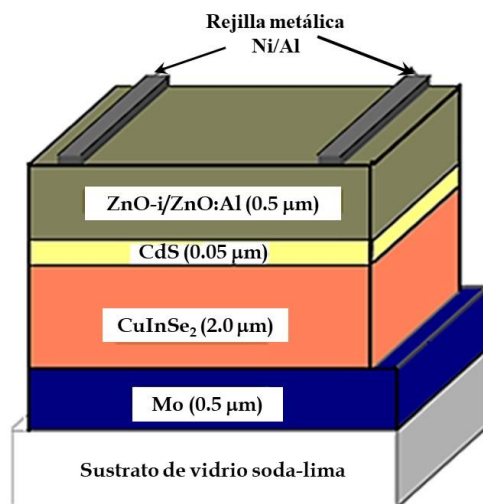


Figura 3. Esquema de la sección transversal de una celda solar con una capa absorbente de CIGS (Tell & Kasper, 1971).

Como se describió anteriormente, en los primeros avances de las celdas solares, las películas delgadas semiconductoras a base de selenio (Se) se han presentado como uno de los candidatos más adecuados para la conversión fotovoltaica, debido a su energía de banda prohibida ( $E_g$ ) ajustable, alto coeficiente de absorción de luz y excelentes propiedades ópticas que concuerdan con el espectro de radiación solar (Aydın & Abacı, 2017). Uno de los semiconductores basados en el Se es el seleniuro de cobre. La síntesis del seleniuro de cobre ha resultado ser importante tanto desde el punto de vista científico como tecnológico, ya que los distintos métodos de síntesis proporcionan diversas composiciones estequiométricas, morfologías, estructuras cristalinas y energía de banda prohibida. La energía de banda prohibida puede ser tan variable que los valores de  $E_g$  directo e indirecto del seleniuro de cobre varían entre 1.4 y 2.2 eV. Este rango de  $E_g$  es apropiado para aplicaciones de celdas solares (Monjezi et al., 2019; Nouri et al., 2017).

Gracias a la evidencia anterior, en esta investigación se desea desarrollar una metodología que permita la obtención de películas delgadas de  $Cu_3Se_2$  para así buscar sustituir la capa absorbente de CIGS por una capa absorbente de  $Cu_3Se_2$ . El diagrama de la Figura 4 presenta una estructura de celda solar tipo sustrato basada en  $CuInSe_2$  (o CIGS) modificada en la cual se plantea cambiar la capa absorbente de CIGS por una de  $Cu_3Se_2$ .

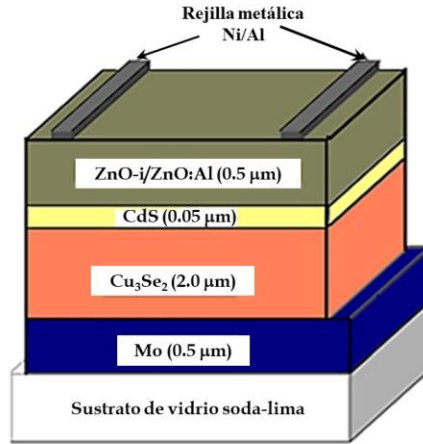


Figura 4. Esquema de la sección transversal de una celda solar candidata con una capa absorbente de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  (Adaptado de Tell & Kasper, 1971).

Existen otros diseños de celdas solares que involucran una película delgada de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ , siendo el caso en la cual se utiliza una capa de transporte de electrones (ETL por sus siglas en inglés), presentada en la Figura 5, en la cual puede utilizarse un sustrato de  $\text{SiO}_2$  con una capa de FTO, después la capa de transporte de electrones, la capa absorbente de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  y, por último, se le depositan los contactos metálicos de aluminio, mediante evaporación térmica resistiva (Monjezi et al., 2019).

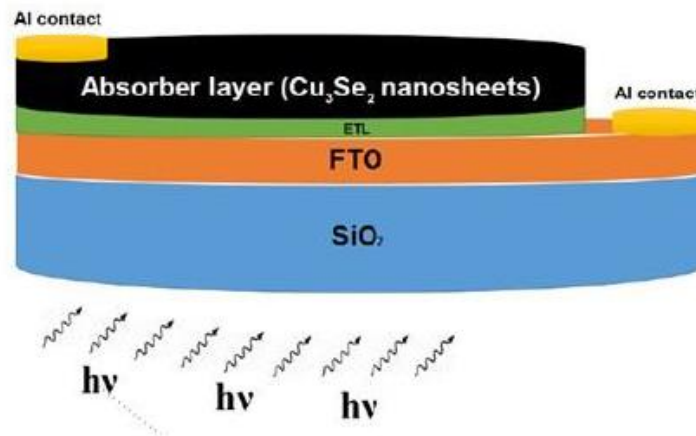


Figura 5. Esquema de la sección transversal de una celda solar con una capa de transporte de electrones (Monjezi et al., 2019).

## 2.2 Seleniuro de cobre

Se ha encontrado que los seleniuros de cobre muestran un gran potencial como contraelectrodos en celdas solares sensibilizadas por puntos cuánticos debido a su alta

actividad electrocatalítica, mejor estabilidad y conductividad eléctrica notablemente superior a la de los contraelectrodos basados en  $\text{Cu}_x\text{S}$ /latón. Los elementos azufre (S) y selenio (Se) pertenecen al mismo grupo principal; en comparación con los sulfuros de cobre, los seleniuros de cobre presentan una estructura similar pero una mayor conductividad (Zhou et al., 2018).

### 2.2.1 Estructura y composición

Los seleniuros de cobre presentan varias fases cristalográficas, como la monoclinica, la cúbica, la tetragonal y hexagonal (Zhou et al., 2018). Cuenta con una estructura estable conocida como Umangita, con una celda unitaria presentada en la Figura 6. Forma parte del grupo espacial  $P -4 2_1 m$ , sus parámetros de red son  $a = 6.406 \text{ nm}$ ,  $b = 6.406 \text{ nm}$ ,  $c = 4.279 \text{ nm}$ , con ángulos de  $90^\circ$  en  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ .

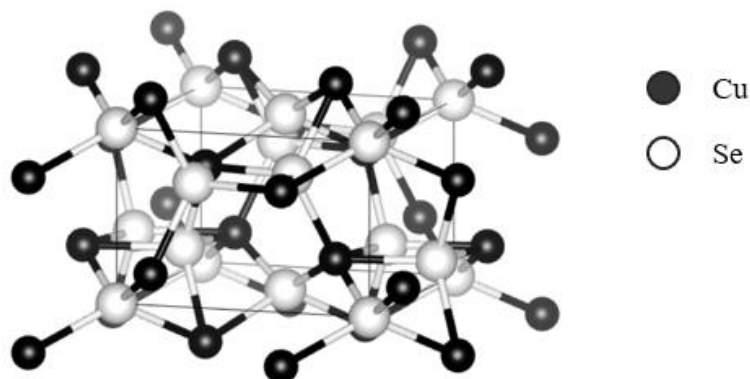


Figura 6. Celda unitaria de la Umangita ( $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ ).

### 2.2.2 Propiedades físicas

El seleniuro de cobre es un semiconductor compuesto extrínseco tipo p, el cual existe en diferentes composiciones estequiométricas ( $\text{CuSe}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{CuSe}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ ,  $\text{Cu}_5\text{Se}_4$ ) y no estequiométricas ( $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ). Este material usualmente existe en dos formas, como seleniuro de cobre I ( $\text{Cu}_2\text{Se}$  o  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ) o seleniuro de cobre II ( $\text{CuSe}$  o  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ ), siendo el seleniuro de cobre I el utilizado como material para aplicaciones termoeléctricas y como superconductor iónico, mientras que el seleniuro de cobre II se recomienda utilizarlo como semiconductor tipo p, es decir, como material absorbente en celdas solares (Lakshmi et al., 2001). Este material se dice que tiene un alto potencial para sustituir al silicio en dispositivos electrónicos y particularmente en celdas solares por sus propiedades ópticas, eléctricas y estructurales.

Particularmente destaca la energía de banda prohibida, la cual puede variarse cambiando la composición química. La variación de la energía de banda prohibida se ha calculado



previamente mediante el cambio de estequiometría, con los valores de  $E_g$  directo alrededor de 2.2 eV y para indirecto con valor de 1.4 eV (Jimenez E, 2018; Saeed et al., 2021). El seleniuro de cobre ( $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ ) es uno de los calcogenuros metálicos con propiedades únicas para nuevas aplicaciones optoelectrónicas con un alto coeficiente de absorción en las regiones UV a IR (superior a  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) (Zargarpour et al., 2021). Se ha reportado que el seleniuro de cobre con diferente estequiometría como, por ejemplo,  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{CuSe}$  y  $\text{Cu}_7\text{Se}_4$ , ha mostrado conductividad tipo p, que se sabe que surge de la deficiencia de cobre en cualquier composición dada. Se ha descrito anteriormente una alta conductividad eléctrica,  $\sigma = 5000 (\Omega \text{ cm})^{-1}$  en películas evaporadas de  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ . Se han descrito movilidades de huecos de  $\mu_h \approx 2.5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  y concentraciones de portadores p  $\sim 1.2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  para distintas películas (García et al., 1999). También se ha reportado, que las películas delgadas de seleniuro de cobre tienen un valor de índice de refracción casi constante ( $\sim 2.6$ ) a diferentes energías de fotones, aunque el valor disminuye ligeramente a aproximadamente 1.7 con el aumento de la energía de fotones para muestras sometidas a tratamiento térmico (Offiah et al., 2012).

### **2.3 Métodos de depósito de $\text{Cu}_3\text{Se}_2$**

Se han reportado unos cuantos métodos que pueden ser utilizados para el depósito de películas delgadas semiconductoras de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ , por ejemplo: (Pejova & Grozdanov, 2001), presentan la fabricación de películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  por depósito por baño químico (CBD por sus siglas en inglés). El crecimiento de las películas se basa en la descomposición del selenosulfato en una solución alcalina que contiene una sal de cobre (II) y un agente complejante adecuado. (Zhou et al., 2018) reportaron la obtención de películas delgadas de seleniuro de cobre de alta cristalinidad depositadas directamente sobre sustratos conductores mediante la técnica de electrodeposición. Posteriormente realizaron un tratamiento térmico para lograr la transformación de fase de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  tetragonal a  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  cúbico, este proceso conduce a un cambio morfológico notable de nanohojas dendríticas a redes conectadas y formas de partículas separadas para las muestras sometidas a tratamiento térmico y selenizadas, respectivamente. Entre los dos métodos de síntesis citados anteriormente la técnica de electrodeposición es la más interesante por los resultados presentados y por ser la técnica a utilizar en este trabajo de tesis.

### **2.4 Depósito electroquímico o Electrodeposición**

El depósito electroquímico o electrodeposición involucra generalmente el proceso de electrólisis en el que se depositan sólidos o materias condensadas en diferentes formas. El método de electrodeposición sólo es viable bajo la aplicación de una fuerza electromotriz suministrada por una fuente de alimentación externa.

El término general de electrólisis implica la producción de materiales sólidos o gaseosos bajo la ocurrencia de una reacción electroquímica de reducción. La producción de sólidos se

denomina generalmente como depósito (o electrodeposición) de sólidos o metales y la producción de gases se denomina evolución gaseosa.

Así pues, el electrodeposición puede controlarse mediante el potencial aplicado o la corriente aplicada, así como mediante los parámetros medidos registrados durante el proceso. Por lo tanto, en función del potencial o la corriente aplicados, es posible dividir las técnicas de electrodeposición en dos clases: (i) técnicas de potencial controlado, conocidas como técnicas de electrodeposición en modo potenciostático, y (ii) técnicas de corriente controlada, conocidas como técnicas de electrodeposición en modo galvanostático. En la primera clase, debe utilizarse una celda electroquímica convencional de tres electrodos, como la que se puede observar en la Figura 7, en la que se pueden observar las partes que conforman el sistema,

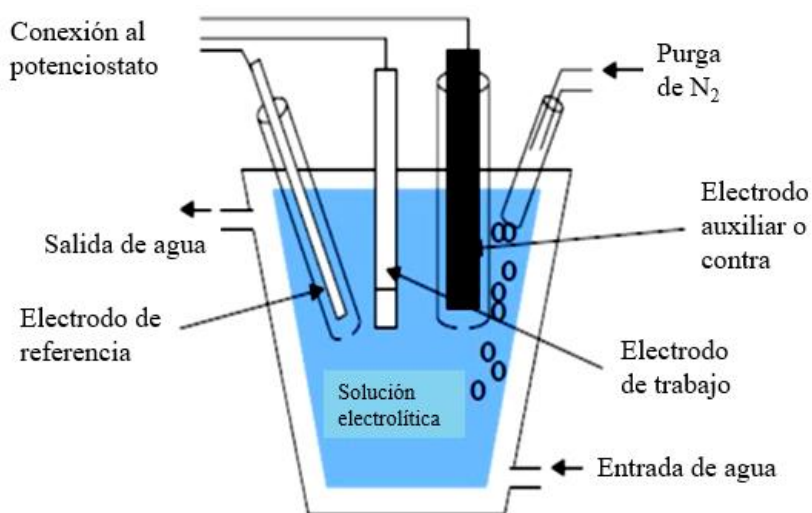


Figura 7. Esquema de un sistema de electrodeposición de 3 electrodos (Ortiz A, 2011).

en el cual los principales componentes son:

- Una celda electroquímica: que contiene la solución electrolítica a utilizar en el proceso de depósito.
- Un electrolito: Solución acuosa que contiene las especies iónicas activas de los elementos que se desean depositar.
- Un electrodo de trabajo (cátodo): Superficie donde se presenta la reacción de reducción.
- Un contraelectrodo o electrodo auxiliar (ánodo): Superficie donde se produce la reacción de oxidación. Éste puede ser un electrodo activo o inerte.
- Un electrodo de referencia: Electrodo que cuenta con un potencial de equilibrio estable y conocido. Se emplea para medir el potencial contra otros electrodos en una celda electroquímica.

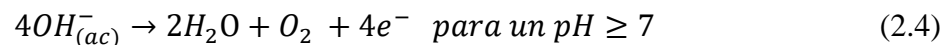
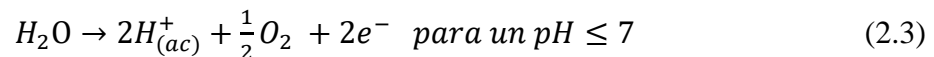
- Una fuente de poder externa (potenciostato): que permite la aplicación y control de la corriente eléctrica (modo galvanostático) o del potencial de depósito (modo potenciostático) (Ortiz A, 2011).

El potencial del electrodo de trabajo se mantiene constante con respecto a un electrodo de referencia. Para trabajos de investigación de ciencia básica, se prefieren las técnicas potenciostáticas debido a su capacidad para controlar el proceso de depósito y para asegurar la reproducibilidad de obtención de los materiales. En el método galvanostático, la corriente controlada que pasa a través de la celda se aplica en modos constantes o de pulso. La instrumentación de este modo de operación es más sencilla que en modo potenciostático.

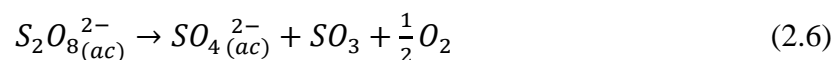
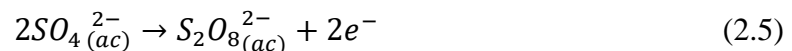
Existen dos tipos de celdas para el electrodeposición: celdas con ánodo soluble y con ánodo no soluble. Las primeras constan de ánodos metálicos o de aleación que se disuelven durante la semirreacción anódica. El electrodeposición de cobre a partir de una disolución de sulfato de cobre utilizando un ánodo de cobre es un buen ejemplo de esta categoría. Se requiere una tensión adecuada entre el ánodo y el cátodo para conducir una corriente a través de la celda. La semirreacción anódica incluye la disolución del cobre ecuación (2.1) y la semirreacción catódica es la reducción del cobre ecuación (2.2):



El electrolito de sulfato de cobre también se disocia en iones de cobre y sulfato. Los iones se transportarán por la acción del campo eléctrico entre los dos electrodos. Para los ánodos no solubles, el ánodo de cobre se sustituye por un metal inerte como el platino o el electrodo de grafito. La semirreacción catódica es similar a la reacción (2.2), sin embargo, la reacción anódica no es una reacción en estado sólido. Las reacciones anódicas auxiliares de base líquida dependen de la composición del electrolito y del pH. Algunos ejemplos son:



Usando el ejemplo anterior para la electrólisis a partir de soluciones de sulfato de cobre, también pueden tener lugar otras reacciones auxiliares en el ánodo:



Siendo evidente que las reacciones anódicas pueden influir en la composición y el pH del electrolito. Un electrolito típico está formado por los iones del material que se desea

depositar. Tradicionalmente, los electrolitos usados en el electrodeposición de materiales suelen basarse en electrolitos acuosos (Nasirpour, 2017).

#### 2.4.1 Proceso de electrodeposición

El depósito electroquímico de metales y aleaciones implica la reducción de iones metálicos de electrolitos acuosos, orgánicos y de sales fundidas. La reducción de iones metálicos  $M^{n+}$  en solución acuosa está representada por la ecuación (2.8).

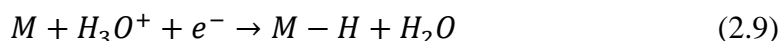


Esto se puede lograr, principalmente, por medio de un proceso de electrodeposición en el que se proporcionan electrones  $n$  ( $e^{-}$ ) mediante una fuente de alimentación externa.

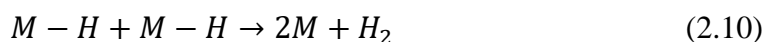
El proceso de electrodeposición, representado por la ecuación (2.8), es una reacción de partículas cargadas en la interfaz entre un electrodo de metal sólido y una solución líquida. Los dos tipos de partículas cargadas, un ion metálico y un electrón, pueden cruzar la interfaz (Paunovic & Schlesinger, 2006).

Existen reportes en la literatura que sugieren un mecanismo de varios pasos para la evolución del hidrógeno en un cátodo:

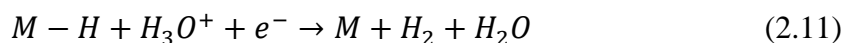
- i. Los protones acuosos en estado hidratado ( $H_{ac}^{+}$  o  $H_3O^{+}$ ) son transportados (muy probablemente por difusión o incluso migración) desde el electrolito hasta las proximidades de la doble capa eléctrica y transferidos a través de la doble capa.
- ii. Los iones de  $H_{ac}^{+}$  o  $H_3O^{+}$  serán absorbidos en el cátodo por la eliminación de su esfera de hidratación.
- iii. El proceso de transferencia de carga tiene lugar en el electrodo catódico, M. Una posible forma de la reacción de descarga de electrones puede ser:



- iv. Generación de moléculas diatómicas de hidrógeno a partir de los átomos de hidrógeno adsorbidos en los cátodos. Se han propuesto dos posibles reacciones de reducción de hidrogeno como:



O



- v. Desorción del gas hidrógeno en forma de burbujas (Nasirpour, 2017).

Como uno de los métodos de depósito de materia condensada, la nucleación y el crecimiento de los materiales electrodepositados consta de varias etapas. Es posible dividir la nucleación y el crecimiento de un electrodeposición en dos procesos principales: (I) depósito y (II)

electrocristalización. Las etapas del proceso de electrodeposición se muestran esquemáticamente en la Figura 8, donde los números indican los pasos del proceso.

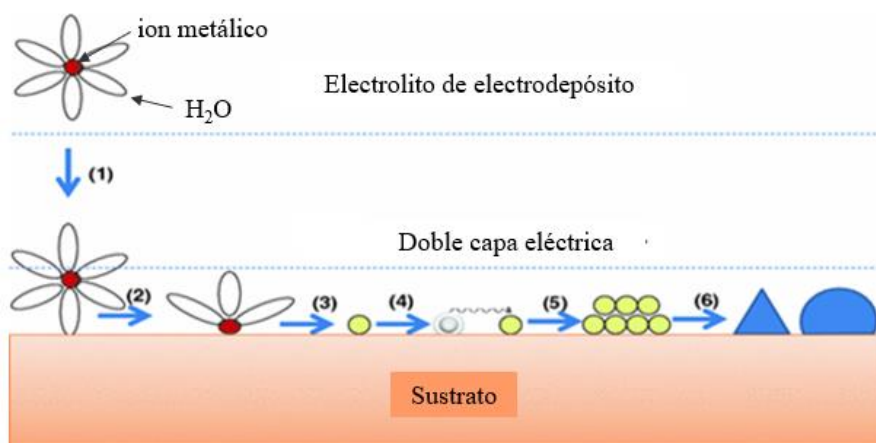


Figura 8. Representación del proceso de electrodeposición (Nasirpour, 2017).

El primer paso en el proceso de depósito es el movimiento de transporte de iones disueltos (en electrolitos acuosos iones hidratados) hacia el cátodo bajo mecanismos de transporte de masa, es decir, migración, difusión y convección. Durante esta etapa, los iones hidratados se aproximan al borde de la doble capa (etapa 1). A partir de este punto, comienza la etapa principal del proceso de depósito con el cruce de la interfaz electrificada. Un ion hidratado espera en la doble capa eléctrica. Antes de que este ion se condense en el sustrato, tiene que liberarse de su esfera de hidratación (etapa 2). Esto se denomina reacción de transferencia de carga. En este paso, la transferencia de carga se completa y los iones hidratados se adhieren a la superficie del cátodo del sustrato. Esta etapa da lugar a la formación de iones adsorbidos y, en consecuencia, de átomos adsorbidos (etapa 3). La formación de las especies de iones y átomos adsorbidos sigue un camino complicado que depende principalmente de la energía superficial del sustrato. Cuando un ion está parcialmente en contacto con la superficie del sustrato, primero, arriba a un sitio de la superficie del sustrato y se convierte en un ion adsorbido superficial. Este ion adsorbido todavía tiene algo de carga y, por lo tanto, algunas moléculas de agua de hidratación asociadas a él. Su carga es menor que la del ion en solución y, en consecuencia, debe estar rodeado por un número menor de moléculas de agua que cuando está hidratado en solución. A continuación, se acomodará en los sitios de crecimiento y el espacio restante a su alrededor podrá alojar moléculas de agua. Se trata de una etapa particular durante el electrodeposición (etapa 4) llamada difusión superficial que sería el movimiento de átomos adsorbidos en la superficie del sustrato. Un proceso de difusión aleatoria en dos dimensiones o difusión superficial es el responsable de los movimientos de los átomos adsorbidos en la superficie. El número de moléculas de agua alrededor de los iones varía en función de la categoría de los lugares de crecimiento, es decir, plano, pliegue, borde, etc. Es el número máximo de las moléculas de agua cuando un ion adsorbido está situado en la superficie plana. Este número disminuye progresivamente a medida que el ion

adsorbido se sitúa en un escalón, pliegue, vacancia y agujero. Así, si un ion cambia de sitio en la superficie, su entorno cambiará sustancialmente. Un mayor progreso sustituirá todas las moléculas de agua de hidratación por átomos metálicos de coordinación hasta su número de acomodación completo. Este proceso es ahora un ion de carga “cero” o un átomo adsorbido que podría ser incrustado en la red. Esto se denomina “sustitución escalonada” de moléculas de agua por iones metálicos y formación de átomos adsorbidos. La difusión superficial tiene lugar para la difusión de átomos adsorbidos de un sitio a otro, por ejemplo, de los sitios planos a los sitios escalonados, y después del sitio escalonado a un sitio cóncavo, y finalmente termina en la incorporación a la red. Esto da lugar a la nucleación de agrupaciones atómicas estables (etapa 5) y la incorporación irreversible de átomos adsorbidos en la red atómica, así como el establecimiento de una textura y morfología cristalográficas específicas o electrocristalización (etapa 6) (Nasirpouri, 2017).

### **Capítulo 3. Materiales y técnicas de caracterización**

En este capítulo se describen los procesos y materiales para la síntesis de las películas delgadas de seleniuro de cobre  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  por la técnica de electrodeposición. De igual forma, se describirán las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo.

### 3.1 Materiales

Para la obtención de las películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  el trabajo se dividió en varias etapas experimentales: (1) preparación de disoluciones electrolíticas madre con la concentración molar de especies iónicas activas de cobre y selenio seleccionadas previamente. (2) La limpieza de sustratos de vidrio de soda-lima/FTO, (3) la preparación de la disolución electrolítica con proporciones adecuadas de concentraciones molares de Cu/Se. (4) El electrodeposición de las películas delgadas de Cu-Se, y las variaciones de los parámetros de depósito a estudiar.

Para realizar el electrodeposición de las películas delgadas, es necesario llevar a cabo estudios previos de caracterización electroquímica del sistema Cu-Se tales como la voltametría cíclica, la cronoamperometría y la cronocoulometría. Estos se tratarán más adelante.

#### 3.1.1 Preparación de disoluciones electrolíticas

Para la obtención de películas delgadas semiconductoras de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  por electrodeposición se utilizaron los reactivos mostrados en la Tabla 1, como puede verse, esta técnica permite el uso de reactivos químicos de baja pureza debido a que la técnica es autopurificante. Así, se prepararon las disoluciones electrolíticas de Cu y Se.

*Tabla 1. Relación de reactivos utilizados en las disoluciones para la preparación de películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  por electrodeposición.*

Reactivo	Marca	Pureza
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	J. T. Baker	100%
$\text{H}_2\text{SeO}_4$	Alfa Aeser	97%

El agua desionizada empleada para las soluciones electrolíticas tiene una resistividad de 18.1  $\text{M}\Omega$ , proporcionada por un Desionizador E-pure, marca Barnstead, modelo D4631. Para ajustar el pH de la solución se utilizaron unas cuantas gotas de ácido sulfúrico concentrado.

### 3.2 Equipo de electrodeposición

Para el proceso de electrodeposición se utilizó un potentiostato/galvanostato/ZRA Reference 600 de Gamry, como fuente de corriente externa para el electrodeposición del  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ . El potentiostato está conectado a una computadora personal que cuenta con el software Framework Echem Analyst para estudios electroquímicos, el cual permite programar y controlar el tipo de experimento a realizar, ya sea voltametría cíclica, voltametría lineal, cronoamperometría, cronocoulometría, entre otros. Al mismo tiempo, éste permite guardar información específica sobre el tipo de experimentos, condiciones de la disolución electrolítica, además de seleccionar los valores de potencial, intervalo de barrido de potenciales, la velocidad de barrido, valor número de ciclos, etc. en una voltametría cíclica o



bien los valores de potencial para el proceso de electrodeposición como el potencial aplicado, tiempo de depósito, corriente aplicada, entre otras tal como se muestra en las Figura 9 y Figura 10.



*Figura 9. Potenciostato utilizado en el sistema de electrodeposición.*

El potenciostato se conecta eléctricamente a una celda electroquímica de tres electrodos: un electrodo de referencia de plata-cloruro de plata ( $\text{AgCl}$ ,  $E^0 = +0.197 \text{ V}$ ), un contraelectrodo (una malla de Platino) y un electrodo de trabajo (el sustrato de vidrio/FTO), en este último se realizará el depósito de los materiales en película delgada. La celda electroquímica es de doble enchaquetado, permitiendo así controlar la temperatura de trabajo, ya que la celda está conectada a un recirculador de circuito cerrado. La Figura 10 muestra el arreglo experimental utilizado.

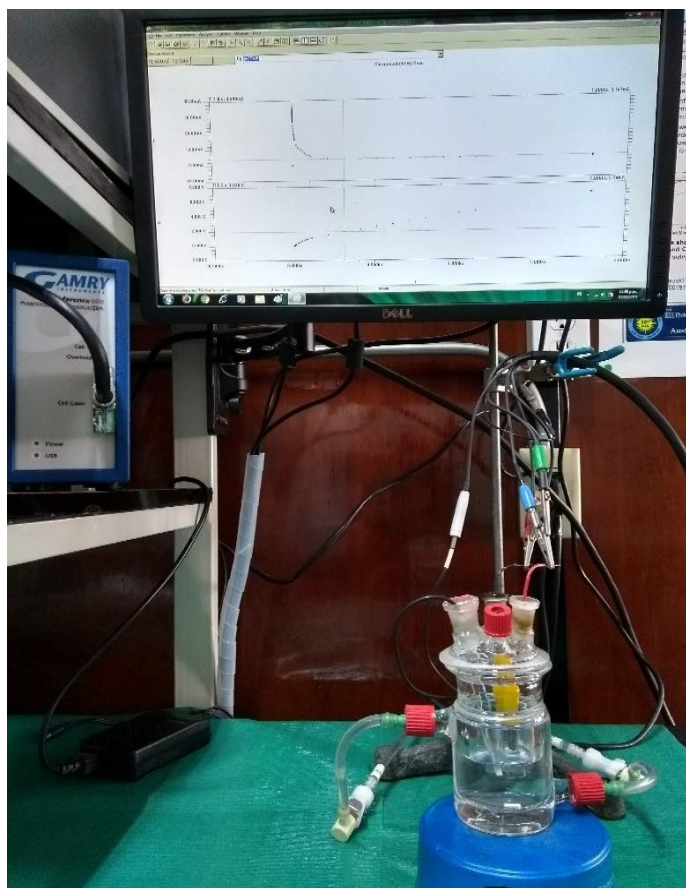
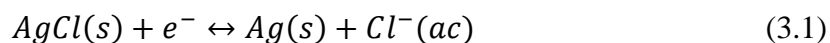


Figura 10. Arreglo experimental para el electrodeposito de  $Cu_3Se_2$ .

En la configuración de una celda electroquímica de tres electrodos, el potencial del electrodo de trabajo es monitoreado con respecto al potencial de referencia, sin embargo, la corriente pasa entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. Así, de esta forma el electrodo de referencia es el que se encarga de que el electrodo de trabajo se mantenga a un potencial constante compensando (aumentando o disminuyendo) la corriente que fluye en el sistema. Es importante señalar que también es posible seleccionar un valor de corriente máxima permitida en el sistema como protección para evitar problemas de sobrecorriente.

Los electrodos que se utilizaron para esta investigación fueron:

- Electrodo de referencia: Electrodo de plata/cloruro de plata ( $Ag/AgCl$ ). El electrodo de plata/cloruro de plata, que se basa en la reducción de  $AgCl$  a  $Ag$ :



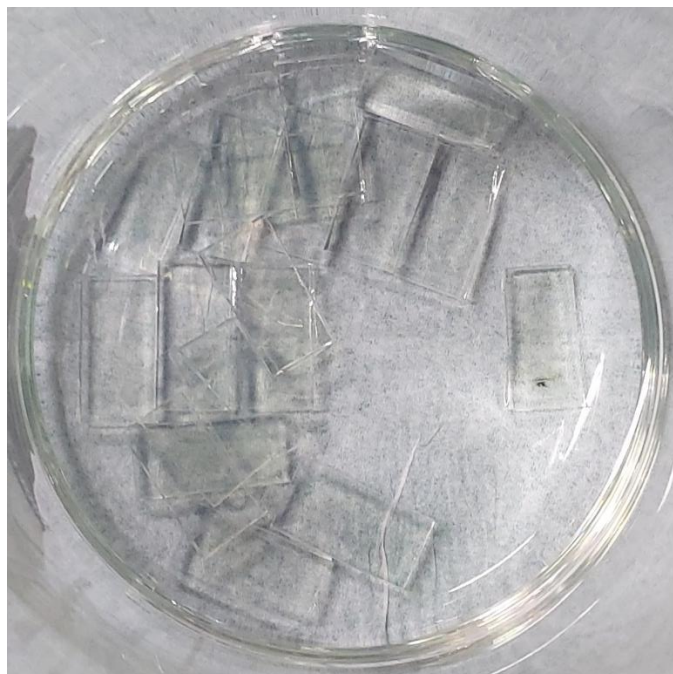
Cuando se prepara utilizando una solución saturada de  $KCl$ , el potencial del electrodo es de  $+0.197\text{ V}$  a  $25^\circ\text{C}$ . Como era de esperar, el potencial de un electrodo de  $Ag/AgCl$  que utiliza una solución saturada de  $KCl$  es más sensible a un cambio de temperatura

que un electrodo que utiliza una solución no saturada de KCl, esto debido a la cantidad de agua en la solución (Harvey D, 2013).

- Contraelectrodo: Malla de Platino. Funciona como conexión eléctrica con la solución electrolítica, permitiendo que la corriente pueda ser aplicada al electrodo de trabajo. El material seleccionado es un metal noble, siendo inerte químicamente, su función es equilibrar la corriente observada en el electrodo de trabajo sin intervenir en la formación de las películas, ya que los procesos de oxidación que ocurren sobre este electrodo no afectan los procesos de reducción que ocurren en el cátodo.
- Electrodo de trabajo: Son los sustratos de vidrio con recubrimiento de FTO, donde se depositará el material en película delgada. Funciona como cátodo, llevándose a cabo las reacciones de reducción sobre la superficie, permitiendo la formación y crecimiento de la película delgada de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ .

### 3.2 Sustratos

Los sustratos utilizados para este trabajo fueron sustratos de vidrio de soda-lima con un espesor de 3 mm, este tipo de vidrio es utilizado en las ventanas convencionales, son los sustratos rígidos más utilizados ya que están disponibles en grandes cantidades y son de bajo costo. El vidrio de soda lima tiene un coeficiente de expansión térmica de  $9 \times 10^{-6}/\text{K}$  (Boyd D et al., 1980). La composición química del vidrio de soda-lima suele incluir varios óxidos tales como  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , y  $\text{CaO}$  (Tell & Kasper, 1971). Los sustratos de vidrio de soda-lima tienen un recubrimiento de 500 nm de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  (FTO), marca Pilkinton ( $10 \Omega/\square$ ), en la Figura 11 se muestra una fotografía de estos sustratos.



*Figura 11. Sustratos de vidrio de soda/lima con recubrimiento de FTO.*

### **3.2.1 Limpieza de sustratos**

La limpieza de los sustratos se realizó de la siguiente manera:

- 1) Se realizó un lavado con gasa a cada sustrato pasando la gasa con agua y jabón de arriba hacia abajo (es decir con un movimiento en una sola dirección), aproximadamente 100 veces en la superficie del FTO.
- 2) Se colocaron los sustratos en un vaso de precipitado con agua desionizada y jabón líquido alcalino en agitación ultrasónica por aproximadamente 10 minutos. Después de finalizado el tiempo de lavado ultrasónico, se enjuagan con agua desionizada.
- 3) Posteriormente fueron colocados en un segundo baño con acetona por otros 10 minutos en agitación ultrasónica.
- 4) Una vez terminada la agitación ultrasónica en acetona, los sustratos fueron enjuagados y colocados en un tercer baño con etanol por aproximadamente 10 minutos en agitación ultrasónica.
- 5) Finalmente fueron extraídos del etanol y fueron secados con nitrógeno gaseoso ( $N_2$ ) antes de realizar el depósito. Si no se usan en el momento, pueden guardarse para el día siguiente en el mismo baño de etanol y cubrirse con parafilm para evitar la contaminación con el polvo del medio ambiente.

### 3.3 Parámetros de electrodeposición

En este trabajo se realizaron distintas variaciones en los parámetros de depósito, ya que estos parámetros pueden afectar el crecimiento de las películas delgadas, la composición química, la morfología, algunas veces la estructura cristalina y los espesores. Los parámetros que fueron variados son los siguientes:

- ❖ pH. Es una medida de acidez o alcalinidad de una disolución acuosa. El pH indica la concentración de iones de hidrógeno presentes en determinadas disoluciones. Este término fue acuñado por el bioquímico danés S. P. L. Sørensen (1868-1939), quien lo definió en 1909 como el opuesto del logaritmo de base 10 o el logaritmo negativo de la actividad de los iones de hidrógeno (Sgambato et al., 2011). Esto es definido en la ecuación (3.2):

$$pH = -\log_{10} a_{H^+} \quad (3.2)$$

En este trabajo se buscaron las diferencias en los depósitos obtenidos a partir de soluciones con pH de 0.90, 1.10 y 1.30, esto dependiente de la presencia de hidrógeno en la solución.

- ❖ Potencial de depósito. El potencial de depósito determina el tamaño y la forma de grano en la morfología de la película delgada. Este potencial de depósito es definido por los picos de reducción obtenidos a partir de la voltametría cíclica.
- ❖ Temperatura. La temperatura en los depósitos fue variada entre 25°C y 40°C. Utilizar mayores temperaturas suele generar una mayor cristalinidad en la estructura de la película delgada, así como mayores tamaños de grano, siendo una ventaja importante para la aplicación en celdas solares como capa absorbente. Sin embargo, el uso de altas temperaturas tiende a acelerar la evaporación de la solución (Bodegard M et al., 1994).  
El aumento de temperatura puede permitir una mayor velocidad de reacción en el crecimiento de películas delgadas, por lo tanto, puede permitir un mayor espesor en la película.
- ❖ Tiempo de depósito. El tiempo de depósito determina el grosor de la película delgada sobre la superficie del sustrato, así como la homogeneidad de la película. De igual manera puede determinar el tamaño de grano, este puede ser mayor al contar con un espesor de mayor tamaño.
- ❖ Concentración molar. La concentración molar puede determinar la distribución y espesor de la película, esto gracias a la cantidad de iones presentes en la solución en

espera de ser reaccionados, permitiendo que, entre mayor sea la cantidad de iones reaccionados, mayor será la cantidad de granos en la superficie.

La Tabla 2 muestra los parámetros variados para el electrodeposición de las películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  en este trabajo. Los potenciales de depósito son definidos a partir de las voltametrías cíclicas. Se tomó la decisión de no incluir la variación de concentración molar dentro de los parámetros de depósito, esto debido a que no habría cambios significativos debido a que la concentración es una propiedad extensiva.

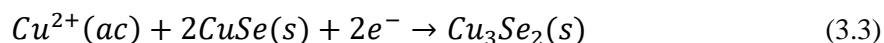
Tabla 2. Valores de parámetros de depósito.

Variación de parámetros		
pH	Temperatura (°C)	Tiempo de depósito (seg)
0.90	25	180
	40	
1.10	25	180
	40	
1.30	25	180
	40	

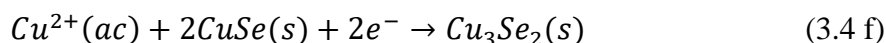
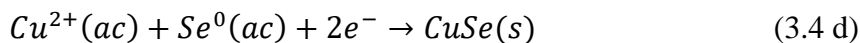
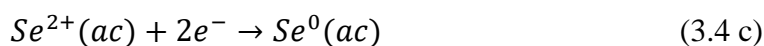
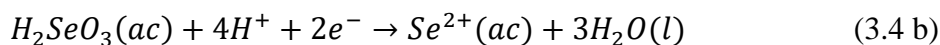
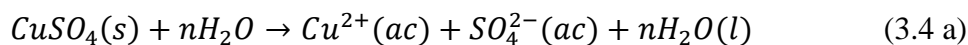
### 3.3 Mecanismo de reacción del $\text{Cu}_3\text{Se}_2$

La fase  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  se obtiene por la reacción del selenio depositado con los iones  $\text{Cu}^{2+}$  de la solución.

La electrorreducción de esta fase de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ , permite que más iones de  $\text{Cu}^{2+}$  que reaccionan con selenio depositado produzcan más  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ , y si la solución tiene un valor de pH más alcalino aumentará la formación de OH. La reacción general se observa en la ecuación (3.3):



A continuación, se presenta el mecanismo de reacción propuesto, el cual presenta una serie de reacciones consecutivas que involucran la formación de selenio elemental y la fase de  $\text{CuSe}$ , los cuales permiten la formación del  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ , observado en las ecuaciones (3.4).



El mecanismo se divide en dos pasos principales: (1) la disolución del precursor, formando iones de  $Cu^{2+}$ ; (2) los iones de  $Cu^{2+}$  (parcialmente reducidos a partir del  $CuSO_4$ ) reaccionan con  $Se^0$ , formando la película delgada de  $Cu_3Se_2$  (Wang et al., 2019).

### 3.4 Técnicas de caracterización

Se realizaron diferentes estudios electroquímicos del sistema electrolítico de Cu-Se, para ellos se utilizaron dos diferentes disoluciones una con una muy baja concentración molar y otra con una concentración molar alta.

#### 3.4.1 Técnicas de caracterización electroquímica

##### Voltametría Cíclica

La voltametría cíclica (VC) es la técnica de mayor uso en sistemas electroquímicos debido a que proporciona información cualitativa sobre las reacciones electroquímicas que ocurren en el electrodo de trabajo y permite una identificación rápida de los potenciales característicos de las especies electroactivas presentes en la disolución electrolítica. Además, el voltamperograma resultante ayuda a entender la termodinámica del proceso redox, la cinética de reacción y la adsorción en la superficie del electrodo.

Para determinar el valor de potencial de depósito requerido para el sistema electrolítico Cu-Se, que permita el depósito de películas delgadas con una composición química cercana a la de la fórmula química del material de interés,  $Cu_3Se_2$ , se realizaron experimentos de Voltametría Cíclica (VC). Esta técnica consiste en realizar barridos de potenciales en un intervalo específico, en el que se consideren los potenciales de reducción estándar del  $Cu^{2+}$  ecuación (3.5) y del Se ecuación (3.6), contra el electrodo estándar de hidrógeno (SHE por sus siglas en inglés):



y a una velocidad de barrido elegido previamente tomando en cuenta el electrodo de trabajo a utilizar para el depósito. La velocidad de barrido del experimento controla la rapidez con la que se examina el potencial aplicado. Velocidades de barrido más rápidas provocan una disminución del tamaño de la capa de difusión; como consecuencia, se observan corrientes más altas (Elgrishi et al., 2018).

La disolución utilizada para los experimentos de VC se decidió que fuera de una concentración molar 1:100 veces menor que la disolución utilizada para el depósito de las películas. Lo anterior se debió a que, si se utilizaba la misma concentración molar para la VC y para los depósitos, la respuesta de la VC era más bien similar a la respuesta lineal de un sistema óhmico (I-V), debido a la alta conductividad iónica del electrolito. Esto se sabe que puede ocurrir debido a que las propiedades de las especies iónicas son intensivas, es decir que no dependen de la cantidad de materia. Por otro lado, al usar una concentración molar iónica muy pequeña permite que los procesos de reducción y oxidación se definan mejor en las gráficas de corriente-potencial. El estudio se hace en condiciones estándar a 25°C, y sin agitación de la disolución. En este barrido de potencial se mide la corriente generada, como resultado de esta medición se obtiene un voltamperograma, como se ve en la representación de la Figura 12.

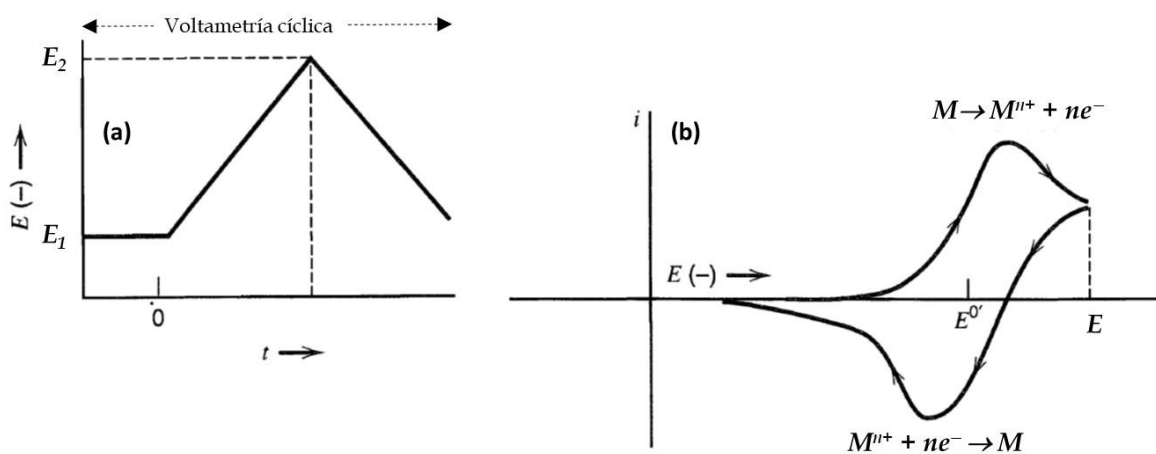


Figura 12. Representación de un estudio de voltametría cíclica de un sistema electrolítico genérico simple. (a) Se aplica un potencial inicial y un potencial final, luego regresa al mismo potencial inicial. (b) Gráfica de potencial-corriente resultante, mostrando la dirección de barrido (Elgrishi et al., 2018).

En esta figura se ha representado la gráfica de la VC en la convención de la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Es importante resaltar, que en la figura se indican los dos procesos redox;

- Reducción:  $M^{n+} + ne \rightarrow M$
- Oxidación:  $M \rightarrow M^{n+} + ne$



El mínimo observado en la Figura 12, proporciona el potencial al cual ocurre la reacción de reducción, es decir, es el valor al cual deberán realizarse los depósitos de los materiales en estudio. Además, también permite establecer los valores máximo y mínimo de potenciales durante el experimento de barrido de potenciales debido a la aparición de la señal de evolución de hidrógeno gaseoso, caracterizada por un aumento abrupto en la corriente eléctrica y la observación literal de pequeñas burbujas de H<sub>2</sub> en el cátodo, esto ocasionado por el solvente, en este caso el agua del electrolito (disolución acuosa).

### Cronocoulometría

La cronocoulometría mide la cantidad de carga depositada en el sustrato en función del tiempo debida al estímulo aplicado, es decir, el potencial. El experimento consiste en la aplicación de un potencial inicial, E<sub>1</sub> donde no se presenta ninguna reacción, el cual cambia a un potencial E<sub>2</sub> en donde ocurren las reacciones de reducción sobre el electrodo de trabajo, es decir, comienza la transferencia de masa debida a la difusión de las especies electroactivas a la superficie del electrodo. La ecuación que describe este proceso es la ecuación de Cottrell (3.7)

$$i = FnAC^b \left( \frac{D}{\pi t} \right)^{1/2}, \quad (3.7)$$

donde  $F$  es la constante Faraday,  $n$  es el número de electrones transferidos,  $A$  es el área del electrodo (cm<sup>2</sup>),  $C^b$  es la concentración de las especies electroactivas en la disolución electrolítica,  $D$  es el coeficiente de difusión (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) y  $t$  es el tiempo durante el cual se aplica el potencial. El comportamiento de la cronocoulometría se describe en la Figura 13.

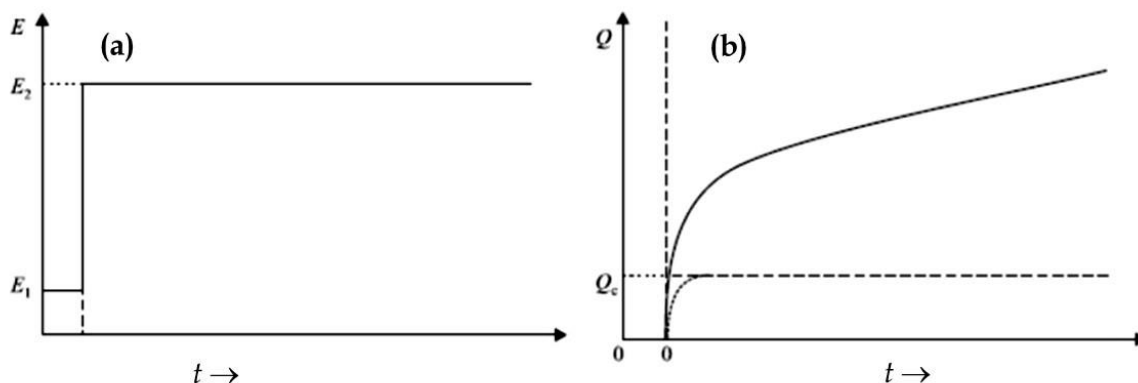


Figura 13. a) Potencial constante aplicado en un experimento de electrodeposición en un sistema genérico y b) respuesta observada de la cantidad de carga en función del tiempo que está registrándose en el cátodo (electrodo de trabajo) (Elgrishi et al., 2018).

La respuesta de cronocoulometría es muy importante ya que con ésta se puede monitorear el espesor de la película depositada sobre el sustrato y puede utilizarse para realizar

experimentos (depósito de películas delgadas) de manera reproducible, siempre y cuando se consideren áreas de depósito similares y mismo tipo de sustratos.

### 3.4.2 Técnicas de caracterización de propiedades estructurales Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica experimental muy importante que se ha utilizado para abordar todas las cuestiones relacionadas con la estructura cristalina de los sólidos en bulto, incluidas las constantes de red y la geometría, la identificación de materiales desconocidos, la orientación de los monocristales y la orientación preferida de los policristales, los defectos, las tensiones, etc. La extensión de los métodos de difracción de rayos X a las películas delgadas no se ha llevado a cabo con vigor por el gran poder de penetración de los rayos X, significando que, con los ángulos de incidencia típicos, la longitud de su trayectoria a través de las películas es demasiado corta para producir haces difractados de intensidad suficiente. En tales condiciones, el sustrato, en lugar de la película, domina la señal de rayos X dispersa; por lo tanto, los picos de difracción de las películas requieren largos tiempos de recuento. No obstante, los métodos de rayos X tienen ventajas porque no son destructivos y no requieren una preparación elaborada de la muestra ni la retirada de la película del sustrato.

Lo que se necesita para que el método de rayos X funcione es hacer que la película parezca más gruesa al haz de rayos de lo que es en realidad. Esto puede lograrse empleando un ángulo de incidencia de rozamiento. La geometría de difracción Seeman-Bohlin se emplea con el punto focal de la fuente de rayos X, el espécimen de la película y la rendija del detector situados en la circunferencia de un gran círculo. Cada uno de los picos difractados (en diferentes ángulos) se barren secuencialmente a medida que el detector de rayos X se mueve a lo largo de la circunferencia. Mientras tanto, un servomotor hace girar el detector para mantenerlo orientado hacia la muestra y preservar la geometría de enfoque global. Esto da lugar a haces emitidos fácilmente detectables de alta intensidad a lo largo de ciertas direcciones cuando los rayos X incidentes inciden en ángulos de difracción críticos ( $\theta$ ). En estas condiciones se cumple la relación de Bragg

$$n \lambda = 2 a \text{ sen} \theta \quad (3.8)$$

donde  $n$  es un número entero (Ohring M, 1992).

Para determinar la dirección preferencial de crecimiento dentro de un patrón de difracción en las direcciones resultantes es necesario realizar un cálculo de coeficiente de textura (CT), el cual está dado por:

$$CT_{hkl} = \frac{I_{(hkl)}/I_{R(hkl)}}{\frac{1}{n} \sum_i^n \left( \frac{I_{(hkl)}}{I_{R(hkl)}} \right)} \quad (3.9)$$

donde  $I_{R(hkl)}$  es la intensidad estándar del plano,  $I_{(hkl)}$  es la intensidad obtenida del plano  $(hkl)$  y  $N$  es el número de picos de difracción. De igual forma, los patrones de difracción pueden dar información suficiente para conocer el tamaño de cristalito, el cual está definido por la fórmula de Scherrer:

$$D_{(hkl)} = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.10)$$

donde  $D_{(hkl)}$  es el tamaño de cristalito calculada del pico  $(hkl)$ ,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación utilizada,  $\theta$  es la posición del pico de difracción y  $\beta$  es el ancho medio a la altura media (FWHM) del pico de difracción (Sastré, 2014).

Para la difracción de rayos X se utilizó un difractómetro PANALYTICAL – EMPYREAN para identificar las fases presentes del material en las películas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ , así como la cristalinidad en la película delgada, el tamaño de grano y el coeficiente de textura.

### **Espectroscopia Raman**

La dispersión Raman es un evento de dos fotones. En este caso, la propiedad implicada es el cambio en la polarizabilidad de la molécula con respecto a su movimiento vibracional. La interacción de la polarizabilidad con la radiación entrante crea un momento dipolar inducido en la molécula, y la radiación emitida por este momento dipolar inducido contiene la dispersión Raman observada. La luz dispersada por el dipolo inducido de la molécula consiste tanto en dispersión Rayleigh como en dispersión Raman. La dispersión Rayleigh corresponde a la luz dispersada a la frecuencia de la radiación incidente, mientras que la radiación Raman se desplaza en frecuencia, y por tanto en energía, de la frecuencia de la radiación incidente por la energía vibracional que se gana o se pierde en la molécula. La polarizabilidad es un tensor con dos componentes cartesianas; una está asociada al fotón incidente y la otra al fotón disperso. Los dos fotones están conectados por un único proceso mecánico cuántico, un suceso coherente, que diferencia la dispersión Rayleigh y Raman de los dos sucesos monofotónicos de absorción seguida de emisión.

En la Figura 14 se muestra un diagrama de niveles de energía que ilustra la dispersión Raman. El estado inicial es el nivel vibracional cero del estado electrónico ( $g_0$ ) y el estado final es el primer nivel vibracional del estado electrónico ( $g_1$ ). En la Figura 14 también se indican los estados vibracionales excitados de la molécula etiquetados  $ev$  para el nivel vibracional  $v$ -ésimo del estado electrónico  $n$ -ésimo. Si la molécula gana energía vibracional, la dispersión se denomina Stokes Raman, mientras que si la molécula pierde energía vibracional (partiendo de un nivel vibracional elevado), el proceso se conoce como dispersión anti-Stokes Raman (Lewis I & Edwards H, 2001).

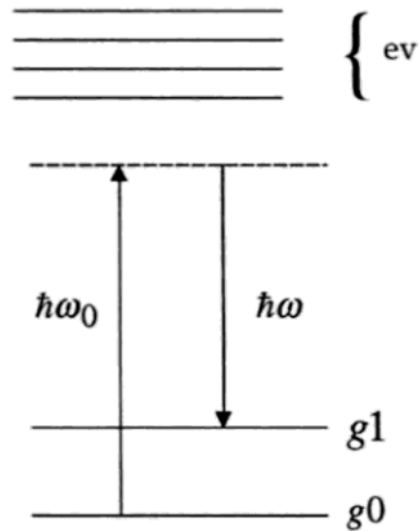


Figura 14. Diagrama energía-nivel de la dispersión Raman Stokes para una transición vibracional de  $g_0$  a  $g_1$  (Lewis I & Edwards H, 2001).

La Espectroscopía Raman se realizó para identificar los modos vibracionales presentes en la estructura cristalina de las películas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ , utilizando un espectroscopio de micro Raman Horiba – LabRAM.

### 3.4.3 Técnicas de caracterización de propiedades morfológicas Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La caracterización por SEM consiste en electrones emitidos térmicamente por un filamento catódico de tungsteno, los cuales son atraídos hacia un ánodo, enfocados por dos lentes condensadores sucesivos en un haz con un tamaño de punto muy fino ( $\sim 50 \text{ \AA}$ ). Pares de bobinas de barrido situadas en la lente del objetivo desvían el haz linealmente o en forma de trama sobre un área rectangular de la superficie de la muestra. Se utilizan haces de electrones con energías comprendidas entre unos pocos miles y 50 keV, siendo 30 keV un valor común. Al incidir sobre la muestra, los electrones primarios se desaceleran y, al perder energía, la transfieren inelásticamente a otros electrones atómicos y a la red. A través de continuos eventos de dispersión aleatoria, el haz primario se propaga eficazmente y llena un volumen de interacción en forma de lágrima con una multitud de excitaciones electrónicas. El resultado es una distribución de electrones que consiguen salir de la muestra con un espectro de energía. Además, se emiten rayos X en el blanco y se producen otras señales como luz, calor y corriente de la muestra, cuyas fuentes de origen pueden visualizarse con los detectores adecuados. El modo de formación de imágenes más común se basa en la detección de esta porción muy inferior de la distribución de energía emitida. Su bajísima energía significa que se originan a una profundidad subsuperficial no superior a varios angstroms. La señal es captada por un detector formado por una combinación de centelleador y fotomultiplicador, y

la salida sirve para modular la intensidad de un CRT, que se rasteriza en sincronismo con el haz primario rasterizado. Las especificaciones de resolución citadas en los SEM de calidad de investigación son de  $\sim 50 \text{ \AA}$ . La gran profundidad de enfoque permite obtener imágenes de gran calidad tridimensional a partir de superficies no planas. Las superficies inclinadas producen un mayor rendimiento de electrones secundarios porque la porción del volumen de interacción proyectada sobre la región de emisión es mayor que en una superficie plana. Del mismo modo, los bordes aparecerán aún más brillantes. A través de continuos eventos de dispersión aleatoria, el haz primario se propaga eficazmente y llena un volumen de interacción en forma de lágrima con multitud de excitaciones electrónicas, como se observa en la Figura 15 (Ohring M, 1992).

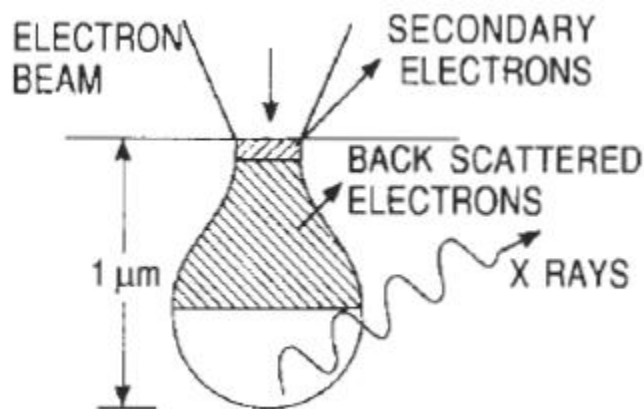


Figura 15. Esquema de la interacción de electrones y fotones durante el impacto del haz de electrones en la superficie de la muestra (Ohring M, 1992).

La microscopía electrónica de barrido se realizó con la ayuda de un microscopio de emisión de campo JSM-7800F (Jeol) para analizar la morfología de las películas a partir de un análisis superficial. Además, se realizó un análisis de sección transversal para conocer el espesor de las películas.

### **Análisis de espectroscopia por dispersión de energía (EDS)**

La espectroscopia por dispersión de energía se ocupa para la detección de la composición elemental de las sustancias mediante el microscopio electrónico de barrido. El EDS es capaz de detectar elementos que poseen un número atómico superior al del boro y estos elementos pueden detectarse en concentraciones de al menos el 0,1%. La aplicación del EDS incluye la evaluación e identificación de materiales, la identificación de contaminación, el análisis de detección puntual de regiones de hasta 10 cm de diámetro, el cribado de control de calidad y otros. Al colisionar con el haz de electrones en un SEM típico, las muestras interactúan con el haz y producen rayos X característicos. Debido al principio de que ninguno de los elementos tiene el mismo espectro de emisión de rayos X, es posible diferenciarlos y medir su concentración en la muestra. Los rayos X son el resultado de la interacción del haz

primario de electrones con el núcleo del átomo de la muestra. El haz primario de electrones excitará el electrón en el núcleo de un átomo, expulsándolo del núcleo y creando un agujero electrónico. Un electrón de la capa exterior (de mayor energía) del átomo sustituirá al electrón expulsado que falta y liberará los rayos X superfluos. Los rayos X emitidos consisten en rayos X continuos (generados por la desaceleración del electrón) y rayos X característicos (generados como resultado de que el electrón de la capa superior llene el hueco del electrón en la capa del núcleo) (Abd Mutalib et al., 2017).

El análisis de espectroscopia por dispersión de energía de rayos X se usó para hacer la identificación de la composición química de las películas y verificar la presencia de los elementos de Cu y Se, utilizando el mismo microscopio de emisión de campo mencionado para SEM.

### **Perfilometría mecánica**

La perfilometría mecánica o de contacto es una técnica de análisis superficial 2D, basada en el desplazamiento horizontal de una punta ó aguja sobre la superficie de una película con escalón que se utiliza para medir el espesor de ésta. Esta técnica consiste en el movimiento vertical controlado, de la punta de diamante de 12.5  $\mu\text{m}$  de diámetro, conectada a un sensor de fuerza graduable, tipo LVDT (Transformador Diferencial de Variación Lineal), mientras se realiza un desplazamiento horizontal sobre la superficie de la muestra, la fuerza aplicada a la punta es constante. La realización de mediciones sucesivas y paralelas permite obtener un mapa bidimensional en el eje vertical con resolución nanométrica (Póndigo E, 2009).

Se realizó un análisis de perfilometría mecánica con un perfilómetro Bruker - Dektak 150, esto con el objetivo de conocer los espesores promedios de las películas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ .

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

El microscopio de fuerza atómica, también denominado microscopio de fuerza de barrido (SFM por sus siglas en inglés), forma parte de una familia más amplia de instrumentos denominados microscopios de sonda de barrido (SPM por sus siglas en inglés). El factor común en todas las técnicas de SPM es el uso de una punta muy afilada, que se escanea a través de una superficie de interés, con las interacciones entre la punta y la superficie que se utiliza para producir una imagen de muy alta resolución de la muestra, potencialmente a escala sub-nanométrica, dependiendo de la técnica y la nitidez de la punta. En el caso del AFM, la punta es un palpador que interactúa directamente con la superficie, sondeando las fuerzas de repulsión y atracción que existen entre la punta y la superficie de la muestra para producir una imagen topográfica tridimensional de alta resolución de la superficie (Johnson et al., 2009).

Para realizar el análisis de microscopía por fuerza atómica se utilizó el microscopio de fuerza atómica Bruker- Dimension Edge para observar la morfología de las películas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ .

#### **3.4.4 Técnicas de caracterización de propiedades ópticas**

##### **Espectroscopía UV-Vis**

La espectroscopia UV-Vis está relacionada con la excitación de los electrones más externos de los átomos que intervienen en la formación de moléculas, por lo que a menudo se denomina ‘espectroscopia electrónica’. Las mediciones en la región UV-Vis suelen realizarse en los modos de transmitancia, reflectancia y fotoluminiscencia (fluorescencia y fosforescencia). Las mediciones de transmitancia y reflectancia deben registrarse con respecto a un material de referencia, mientras que las adquisiciones de fotoluminiscencia pueden considerarse mediciones absolutas. Las radiaciones ultravioleta y visible que inciden sobre una superficie pueden interactuar con la materia de diferentes formas: pueden transmitirse, transmitirse de forma difusa, reflejarse (de forma especular y difusa), absorberse, absorberse y emitirse como fotoluminiscencia (fluorescencia y fosforescencia), o difundirse lateralmente a longitudes de onda diferentes de las de la radiación monocroma incidente (difusión o efecto Raman). Si la frecuencia de la radiación incidente corresponde a la diferencia de energía de una transición entre dos niveles de energía esa frecuencia específica es absorbida por el material provocando una excitación de resonancia que genera una variación en la distribución de la densidad electrónica (espectroscopia electrónica). En general, cuando la materia absorbe parte de la radiación incidente y se excita a niveles de energía superiores, este estado no es estable y la especie vuelve a su equilibrio inicial. Este estado básico puede alcanzarse mediante procesos de ‘desactivación’ que pueden tener lugar de varias formas: sin emisión de radiación, con emisión espontánea de radiación con una energía inferior a la de la radiación absorbida, con procesos fotoquímicos, etc. Dependiendo del entorno molecular y del proceso de ‘desactivación’, los estados de excitación pueden existir durante  $10^{-13}$ - $10^{-3}$  s. Lambert y Beer desarrollaron una relación que correlaciona la intensidad de una absorción con la concentración y el espesor de la especie absorbente. De igual forma, esta técnica permite conocer la energía de banda prohibida propia del material (Picollo et al., 2019).

El coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) se determina mediante la ley de Beer-Lambert:

$$I = I_0 e^{-\alpha \cdot d} \quad (3.11)$$

donde  $I_0$  es la intensidad de la luz entrante,  $I$  la intensidad de la luz que permanece después de atravesar el medio con un espesor  $d$  (Weingartner et al., 2003).

La determinación de la energía de banda prohibida se obtiene mediante la ecuación de Tauc:

$$E_g = (\alpha h\nu)^n \quad (3.12)$$

donde  $h\nu$  es la energía del fotón,  $E_g$  es la energía de banda prohibida,  $n = 1/2$  para la transición directa permitida y  $n = 2$  para la transición indirecta permitida (Anil et al., 2014).

Para realizar el análisis de transmitancia se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Varian-Agilent-Cary 5000 para conocer las propiedades ópticas del material.

## Elipsometría

La elipsometría mide los cambios de la luz polarizada que se refleja en la superficie de la muestra; dichos cambios pueden utilizarse para deducir los parámetros ópticos de la muestra. Entre las técnicas ópticas, la elipsometría es una de las herramientas más potentes para la caracterización de propiedades ópticas, incluyendo la determinación de espesores de película e índices de refracción con un alto grado de precisión. Un enfoque importante para la elipsometría de imagen es el uso de la técnica de medición fotométrica, que captura varias imágenes de intensidad en diferentes ángulos de los elementos de polarización para deducir la distribución elipsométrica de la muestra, requiriendo la rotación de los elementos de polarización, con los cuales es capaz de obtener los resultados deseados (Zhu & Cui, 2017).

En este contexto la elipsometría es una técnica de medición óptica que caracteriza la reflexión (o transmisión) de la luz de las muestras, su característica clave es que mide el cambio en la luz polarizada al reflejarse en una muestra (o la transmisión de luz por una muestra); su nombre proviene del hecho de que la luz polarizada a menudo se vuelve "elíptica" al reflejarse. Esta técnica mide los valores de  $\psi$  y  $\Delta$ , estos representan la relación de amplitud ( $\psi$ ) y la diferencia de fase ( $\Delta$ ) entre las ondas de luz conocidas como ondas de luz polarizadas p y s, como se muestra en la Figura 16, estos difieren significativamente debido a la diferencia en la radiación del dipolo.

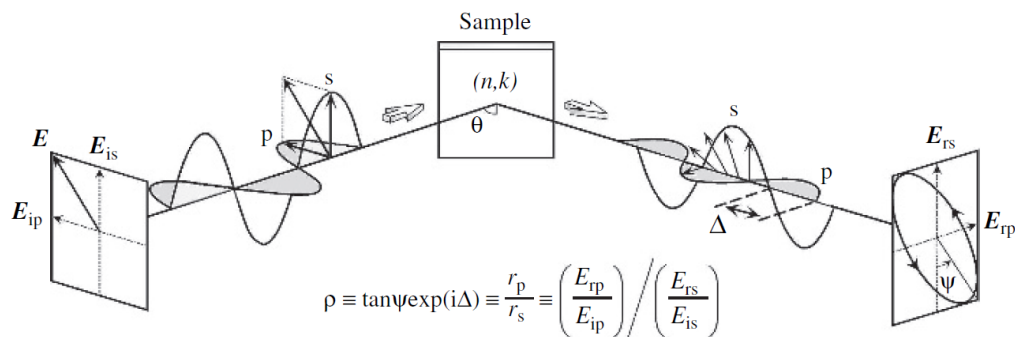


Figura 16. Esquema de medición óptica por Elipsometría (Fujiwara, 2007).



Los resultados de la caracterización óptica se corroboraron con la técnica de elipsometría, utilizando un elipsómetro espectroscópico Horiba–UVISEL y obteniendo valores de energía de banda prohibida muy similares.

### 3.4.5 Técnicas de caracterización de propiedades eléctricas

#### Efecto Hall

La caracterización de materiales por efecto Hall es una técnica ampliamente utilizada para determinar propiedades eléctricas como concentración de portadores, tipo de portador, movilidad etc., en metales y semiconductores. La corriente eléctrica es el movimiento de portadores de carga (electrones o huecos) en una dirección preferencial dentro de un material, ya sea conductor o semiconductor por la acción de un campo eléctrico externo. Estos portadores de carga experimentan una fuerza eléctrica,

$$\vec{F} = q\vec{E} \quad (3.13)$$

donde  $q$  es la carga y  $\vec{E}$  es el campo eléctrico aplicado a la muestra por una fuente de corriente externa.

Como se observa en la Figura 17, si el conductor se encuentra en presencia de un campo magnético externo  $\vec{B}$  perpendicular a la dirección de la corriente, los portadores de carga experimentan una desviación perpendicular a sus trayectorias debido a la fuerza de Lorentz:

$$\vec{F}_m = q\vec{v} \times \vec{B} \quad (3.14)$$

donde  $\vec{v}$  es la velocidad de la carga y  $\vec{B}$  es el vector inducción magnética. Como resultado de esta desviación de los portadores, se produce una acumulación de carga hacia los lados del conductor creando un voltaje transversal a la dirección de la corriente, conocido como voltaje Hall  $U_H$  (Rodríguez & Camilo, 2008).

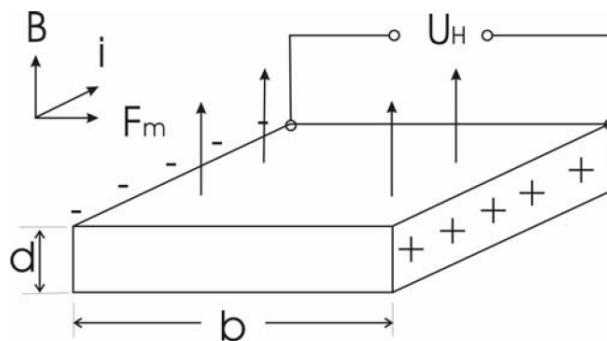


Figura 17. Esquema del principio del efecto Hall (Rodríguez & Camilo, 2008).

Se realizó la caracterización por efecto Hall para conocer las propiedades eléctricas de las películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ , tales como la concentración de portadores de carga, la

conductividad, la resistividad y la movilidad de portadores de carga, utilizando un sistema de medición de efecto Hall HMS-5000.

## Capítulo 4. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la síntesis y caracterización de películas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  depositadas sobre sustratos de soda-lima con un recubrimiento de  $\text{SnO}_2$  dopado con Flúor (FTO) por el método de electrodeposición. A lo largo del capítulo se abordará tanto la caracterización electroquímica necesaria para la síntesis de las películas, como la caracterización estructural, morfológica, óptica y eléctrica para cada pH usado en la solución electroquímica.

#### **4.1 Electrodeposición de películas delgadas de $\text{Cu}_3\text{Se}_2$**

Para obtener las condiciones de depósito de películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  se realizó la caracterización de la disolución electrolítica del sistema Cu-Se. Para ello se lleva a cabo la voltametría cíclica (VC) de la solución precursora, a través de la cual es posible conocer el potencial electroquímico donde ocurren las reacciones de reducción que dan lugar al depósito de los compuestos de Cu-Se buscados. Este potencial dependerá del electrodo de trabajo, su conductividad y su condición superficial, además de la concentración molar de las especies iónicas activas presentes en el electrolito. Esta caracterización se llevó a cabo para los distintos valores de pH en la solución que se estudiaron en esta tesis.

##### **4.1.1 Caracterización del sistema electrolítico a pH = 0.90**

###### **Resultados de voltametría cíclica**

La Figura 18 muestra la respuesta de voltametría cíclica de la disolución electrolítica que contiene 0.002 M de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y 0.001 M de  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  a un pH de 0.90, a 25 °C en un intervalo de potenciales de barrido de + 600 a - 600 mV a una velocidad de barrido de 10 mV/s. De acuerdo con esta figura, el ciclo 1 muestra un pico de reducción muy pronunciado en -149 mV y una corriente de casi 1.5 mA, el cual indica la formación directa del  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ . Mientras que el ciclo 2 muestra 2 picos igualmente pronunciados en +52 mV y -316 mV, respectivamente, aunque a una corriente menor a 0.75 mA.

La diferencia en la respuesta de la VC entre el ciclo 1 y el ciclo 2 puede entenderse al considerarse que durante el primer ciclo se inicia el barrido de valores de potencial expresamente sobre la superficie del sustrato de vidrio/FTO, sin embargo, al finalizar este ciclo, se registra un depósito de  $\text{Cu}_x\text{Se}_y$  sobre la superficie. Por lo que al iniciar el ciclo 2, éste realmente no se realiza sobre la superficie del vidrio/FTO sino más bien sobre la superficie modificada del sustrato de vidrio/FTO/ $\text{Cu}_x\text{Se}_y$ , que implicaría un mecanismo de formación de las películas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  más complejo, el cual involucra la combinación de una reacción química y una reacción tipo redox, por ello se observa esa diferencia en la respuesta entre ambos ciclos. Con base en estos resultados, se decidió realizar el depósito de las películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  a los siguientes valores de potencial: +52, -149 y -316 mV vs Ag/AgCl.

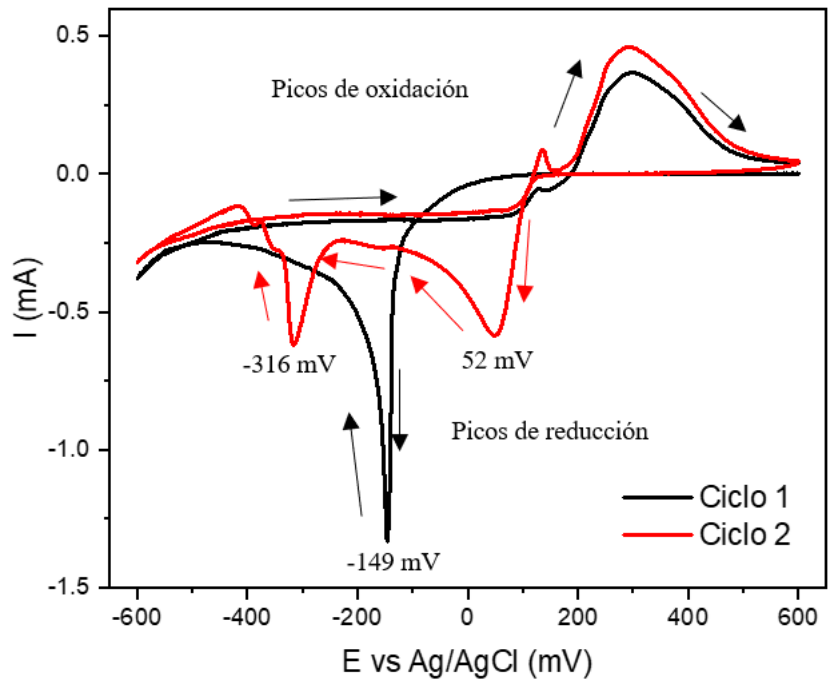


Figura 18. Voltametría Cíclica a un pH de 0.90 con barrido de 10 mV/s en un rango de -600 a 600 mV.

### Resultados de cronocoulometría

La Figura 19 muestra los resultados de cronocoulometría durante el proceso de electrodeposición de las películas delgadas de  $\text{Cu}_x\text{Se}_y$ , obtenidas a: +52, -50, -149 y -316 mV vs Ag/AgCl. Cabe mencionar que durante el proceso de depósito las películas obtenidas a -316 mV presentaron delaminación posterior al lavado realizado postdepósito, por lo que se decidió explorar el potencial de depósito de -50 mV. De la Figura 18, es posible observar que, para el depósito realizado a +52 mV, en 3 minutos se alcanzan casi 3 C, mientras que para una película depositada a un potencial de -50 mV se registran aproximadamente 8 C en el mismo tiempo. Mientras que para una película depositada a un potencial de -149 mV se observan aproximadamente 6.5 C y finalmente para una película depositada a un potencial de -316 mV se registran aproximadamente 10 C. Es decir, que el número de coulombs es menor a potenciales positivos, y aumenta a valores de potencial más negativos, a excepción del potencial aplicado de -149 mV. Por otro lado, el comportamiento lineal de la carga (número de coulombs) en el tiempo mostrado en la gráfica, indica que el espesor de la película se puede controlar muy fácilmente controlando el número de coulombs depositados sobre el sustrato, lo cual permitiría garantizar la reproducibilidad de espesores en cada experimento.

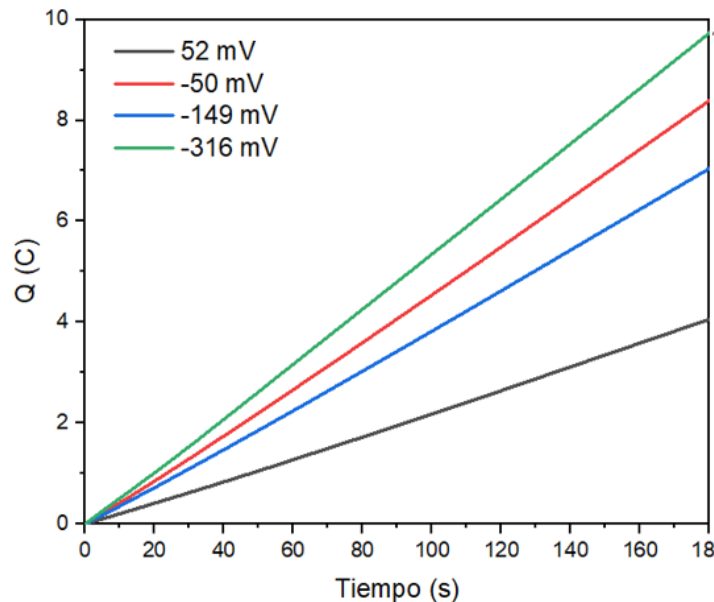


Figura 19. Cronocoulometría de películas delgadas depositadas a pH de 0.90 a diferentes potenciales de depósito indicados por los potenciales de reducción de la VC.

### Difracción de Rayos X y SEM

Mediante la técnica de difracción de rayos X, se realizó el estudio de las propiedades estructurales de las diferentes películas obtenidas de baños electrolíticos a diferentes valores de pH y potenciales de depósito. Como se mencionó anteriormente en el capítulo 3, los espectros de difracción de rayos X, proporcionan información con la cual es posible identificar la fase del material en estudio, la estructura cristalina, los parámetros de red, si el material depositado es monocristalino, policristalino o amorfo, esto se determina de acuerdo a la forma e intensidad de los picos de difracción. O si el material ha crecido con una textura determinada, es decir, que tenga una dirección de crecimiento preferencial o si su crecimiento es aleatorio. Además, con los resultados experimentales se puede calcular el tamaño de grano. A continuación, se muestran los resultados de caracterización por difracción de rayos X y SEM de películas depositadas a pH 0.90 a 25°C.

La Figura 20 a) muestra los difractogramas de rayos X de las películas depositadas a 25°C por 3 minutos a pH de 0.90, con potenciales aplicados de +52, -50 y -149 mV, respectivamente. En esta figura se observan picos de alta intensidad, bien definidos, y estrechos localizados en las posiciones angulares 27.9, 31.1, 39.8, 44.7, 47.5, y 49.7 correspondientes a los planos (200), (210), (220), (310), (301) y (311), respectivamente para la fase tetragonal del  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  de acuerdo a la ficha de referencia PDF 47-1745 de la International Center of Diffraction Data (ICDD). La alta intensidad de los picos y que sean muy estrechos indican que el material obtenido es de naturaleza policristalina, es decir que

presentan una alta cristalinidad. En la parte inferior de la Figura 20 a), se muestran los patrones estándar de las cartas #47-1745 del  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  y de la carta #30-1375 del FTO que corresponde al sustrato usado.

El análisis realizado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), permite conocer la morfología característica de las películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  obtenidas a diferentes potenciales de depósito. Para ello se utilizó un voltaje de aceleración igual a 5 keV, el cual se considera un voltaje bajo, esto con el objetivo de evitar problemas de acumulación de carga que impidan realizar la toma de una buena imagen de electrones secundarios, la amplificación seleccionada fue de 15,000x para ver más detalles de la morfología superficial y a una distancia de trabajo de 10 mm.

De igual forma, la Figura 20 muestra las imágenes del FESEM obtenidas de películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  depositadas por 3 minutos a un pH de 0.90 con potenciales aplicados de -149 mV, -50 mV y 52 mV, respectivamente. Se puede observar que para los potenciales -149 mV (Figura 20 b)) y 50 mV (Figura 20 d)) se desarrolla el crecimiento y morfología superficial de las películas con una microestructura porosa con partículas en forma de “microflakes” o “microhojuelas” con anchuras un poco diferentes y longitudes entre 1 y 3  $\mu\text{m}$ , para ambos potenciales de depósito. En el caso de las películas depositadas a un potencial de -50 mV (Figura 20 c)), la microestructura porosa exhibe una morfología superficial homogénea con partículas en forma de “espigas de trigo” con longitudes cercanas a 3  $\mu\text{m}$ . Claramente se observa que la morfología superficial es afectada de manera directa por el potencial de depósito.

Es evidente que ninguna de estas características morfológicas de este grupo de películas delgadas podría aplicarse en la fabricación de celdas solares en la estructura y configuración propuesta, éstas tal vez podrían utilizarse para otro tipo de aplicaciones, como por ejemplo para aplicaciones fotocatalíticas (Flores-Rojas et al., 2020), donde se requiere de semiconductores con una muy alta área superficial, o bien para la fabricación de electrodos para aplicaciones en baterías o supercapacitores (Malavekar et al., 2020). Aunque, además de las características morfológicas tendrían que cumplirse algunos criterios más para dichas aplicaciones.

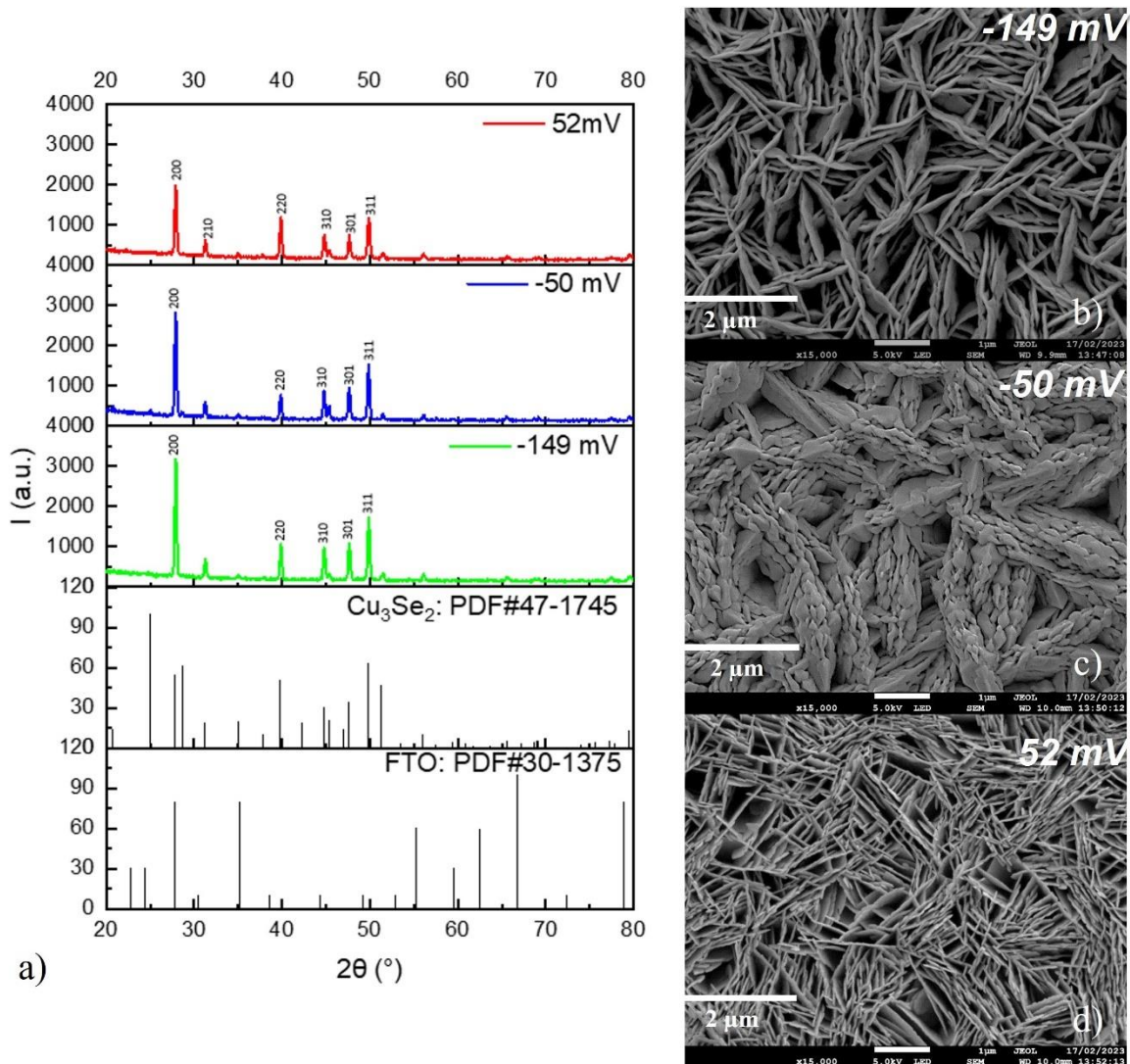


Figura 20. a) Difractogramas de rayos X y Micrografías SEM tomadas a 15Kx de películas de  $Cu_xSe_y$  depositadas a  $25^\circ C$  por 3 minutos a partir de un baño electrolítico a un pH de 0.90 a un potencial aplicado de b)  $-149\text{ mV}$ , c)  $-50\text{ mV}$  y d)  $52\text{ mV}$ .

Por otro lado, es importante señalar que, a pesar de que la posición de los picos de difracción coincide con las posiciones angulares del patrón de referencia, para los tres potenciales de depósito, no coinciden con las intensidades reportadas en la carta #17-1745. Por esta razón, se decidió realizar el cálculo del coeficiente de textura (CT) con la ecuación antes mencionada. Así será posible determinar si hay o no una dirección de crecimiento preferencial y en caso de que la hubiera determinar en qué dirección de crecimiento ocurre.

En la Tabla 3 se muestran los valores de coeficiente de textura para los distintos planos. En donde es posible observar una ligera orientación preferencial en el plano (311) para las películas depositadas a  $pH=0.90$ .



Tabla 3. Coeficiente de textura para los planos (200), (220) y (311) de las películas depositadas a pH=0.90.

CT				
pH	Potencial / (hkl)	(200)	(220)	(311)
0.90	52 mV	0.835	0.914	1.251
	-50 mV	0.859	---	1.155
	-149 mV	0.813	---	1.147

Por otro lado, como se mencionó anteriormente, también es posible realizar el cálculo del tamaño de grano de las películas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  a partir de los resultados experimentales de difracción de rayos X de la Figura 20. Para ello, se realizó el cálculo del tamaño de cristalito empleando la fórmula de Scherrer, indicada anteriormente.

Para realizar el cálculo del FWHM se llevó a cabo la deconvolución Gaussiana de los picos más intenso del difractograma (200), (220), (311). En la Tabla 4 se muestran los valores de tamaño de cristalito para las distintas muestras, obteniendo un valor entre 30 - 35 nm.

Tabla 4. Tamaños de cristalito de películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  depositadas a pH de 0.90 a una temperatura de depósito de 25°C.

Tamaño de cristalito				
pH	Potencial (mV)	$D_{(200)}$ (nm)	$D_{(220)}$ (nm)	$D_{(311)}$ (nm)
0.90	52	29.9	33.9	30.3
	-50	29.9	---	34.7
	-149	29.9	---	35

### Composición química por EDS

Los resultados de EDS de las películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  nos permiten poder identificar la presencia de los átomos que corresponden al material de interés. En este sentido, el estudio de la composición química es fundamental ya que no solo podemos reconocer los átomos del material, sino que la cuantificación en porcentaje atómico (% at). El estudio de composición

química por EDS se realizó utilizando un potencial de aceleración de 10 keV a una amplificación de 1000x.

La Figura 21 muestra los espectros EDS de las películas depositadas a pH = 0.90. De esta figura, es posible observar que las películas están compuestas únicamente por los elementos cobre y selenio, con porcentaje atómico (% at.) de cobre de 61.37%, 61.65%, 61.96% y de selenio de 38.63%, 38.35%, 38.04%, para las películas depositadas a -149 mV, -50 mV y 52 mV, respectivamente. De manera general, todas las películas poseen una composición química muy cercana a la estequiométrica del  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  que es de 60%at Cu y 40%at Se.

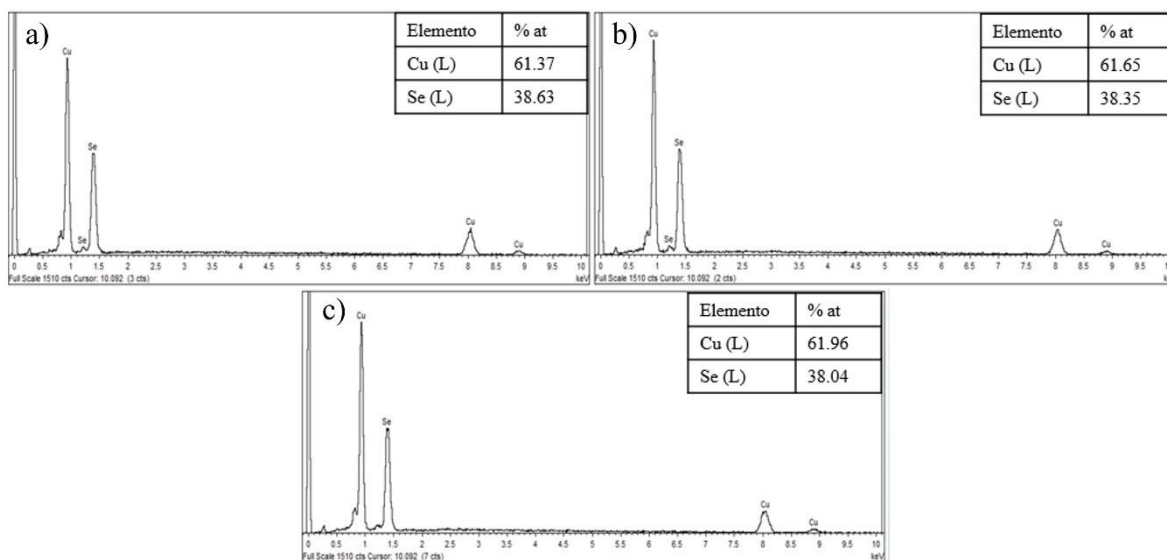


Figura 21. Espectros EDS de las películas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  depositada a 25°C por 3 minutos a un pH de 0.90 con un potencial aplicado de a)-149 mV, b) -50 mV y c) 52 mV.

#### 4.1.2 Caracterización del sistema electrolítico a pH = 1.10

##### Resultados de voltametría cíclica

De manera similar, se realizó el estudio del sistema electrolítico de Cu-Se, pero ahora a un valor de pH=1.10, 25 C, en un intervalo de potenciales de barrido de + 600 a - 600 mV a una velocidad de barrido de 10 mV/s, igual que en el caso anterior. La Figura 22 muestra los resultados de la VC, en esta figura se observan claramente tres picos de reducción localizados a +50, -130 y -337 mV. Estos valores indican que el intervalo de depósito para las películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  bajo estas condiciones de depósito se encuentra definido por la ventana electroquímica ubicada entre +50 y -337 mV. Estos valores serán los que se utilizarán para realizar la síntesis de estos materiales.

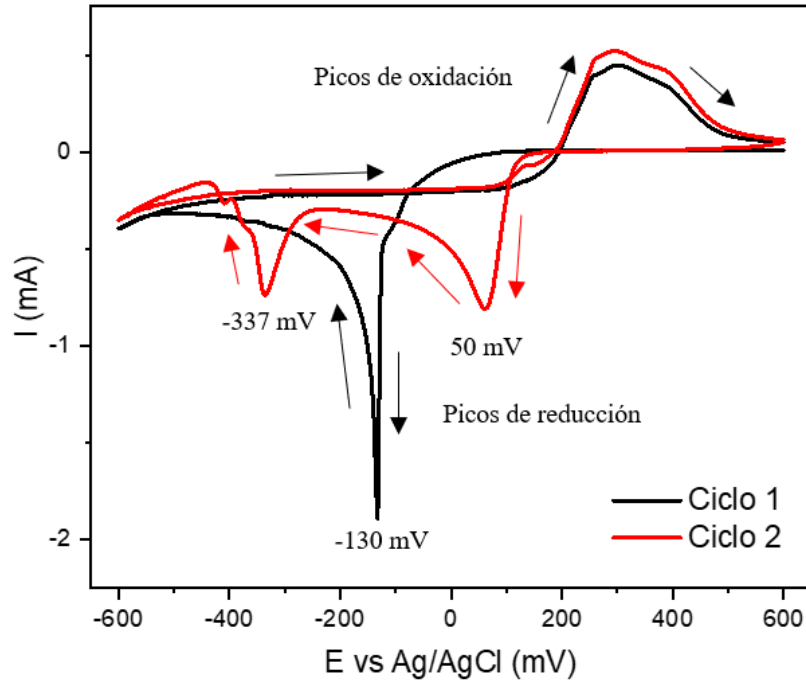


Figura 22. Voltametría Cíclica a un pH de 1.10 con barrido de 10 mV/s en un rango de -600 a 600 mV.

### Resultados de cronocoulometría

En la Figura 23 se muestra la gráfica de cronocoulometría, observada durante el proceso de electrodeposición de las películas a: +50, -130 y -337 mV vs Ag/AgCl. De esta figura se aprecia que del depósito realizado a +50 mV, se depositan en 3 minutos casi 4 C, mientras que para una película depositada a un potencial de -130 mV se registran casi 10 C en el mismo tiempo y finalmente para una película depositada a un potencial de -337 mV se registran poco más de 11 C, determinando que el número de coulombs es menor a potenciales positivos, y aumenta a valores de potencial más negativos. Observando que el comportamiento lineal de la carga es similar al ocurrido en el depósito a pH = 0.90.

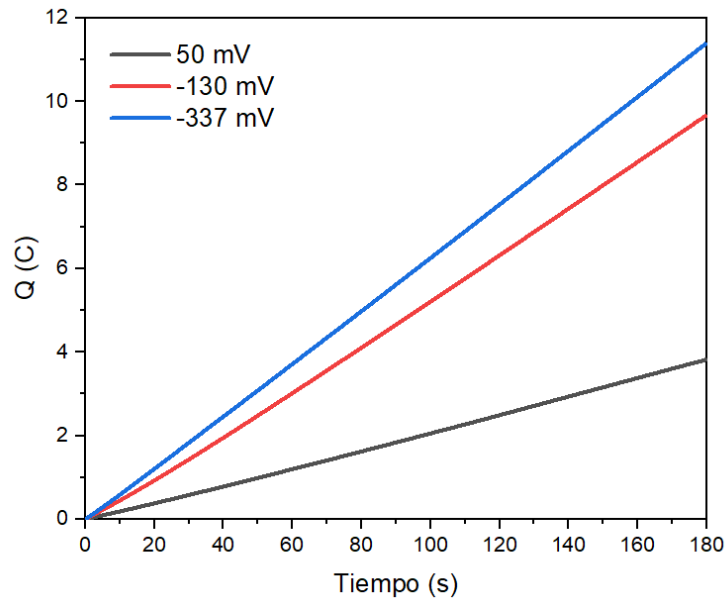


Figura 23. Cronocoulometría de películas delgadas depositadas a pH de 1.10 a diferentes potenciales de depósito indicados por los potenciales de reducción de la VC.

### Difracción de Rayos X y SEM

En la Figura 24 a) se observan los difractogramas de rayos X de las películas depositadas a 25°C por 3 minutos a pH de 1.10, con potenciales aplicados de -337, -130 y 50 mV, respectivamente. En esta figura se observan picos de alta intensidad, bien definidos, y estrechos localizados en las posiciones angulares 27.9, 31.2, 39.8, 44.7, 47.9, y 49.8 correspondientes a los planos (200), (210), (220), (310), (301) y (311), respectivamente para la fase tetragonal del  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  de acuerdo a la ficha de referencia antes mencionada. En el caso de estas películas delgadas, igualmente se presenta una alta cristalinidad. En la parte inferior de la Figura 24 a) se muestran los patrones estándar de las cartas del  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  y del FTO.

Nuevamente se realizó el análisis estructural FESEM, por lo que en la Figura 24 se presentan las imágenes obtenidas de películas a un pH de 1.10 con potenciales aplicados de -337 mV, -130 mV y 50 mV, para las cuales se aprecian diferentes morfologías; para el potencial -337 mV (Figura 24 b)) se cuenta con una microestructura compacta con partículas tipo pirámide truncada con tamaños variados aproximados entre 1 y 3  $\mu\text{m}$ . Para el potencial -130 mV (Figura 24 c)) se puede observar una microestructura compacta con granos polimórficos con formas similares a “alpistes” con longitudes aproximadas entre 0.5 y 1.5  $\mu\text{m}$ . Finalmente, para el potencial 50 mV (Figura 24 d)) se tiene una microestructura porosa con partículas en forma de “microflakes” u “microhojuelas” muy delgadas con longitudes aproximadas de 1  $\mu\text{m}$ .

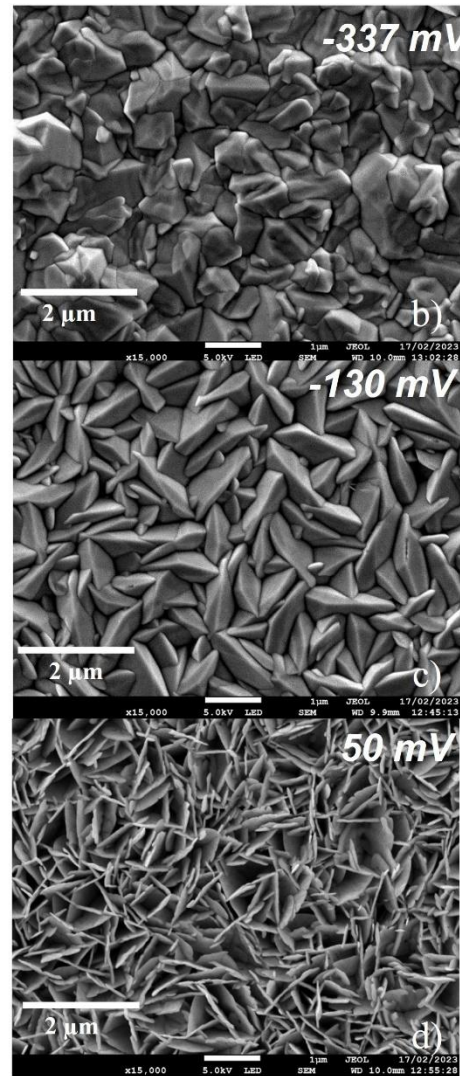
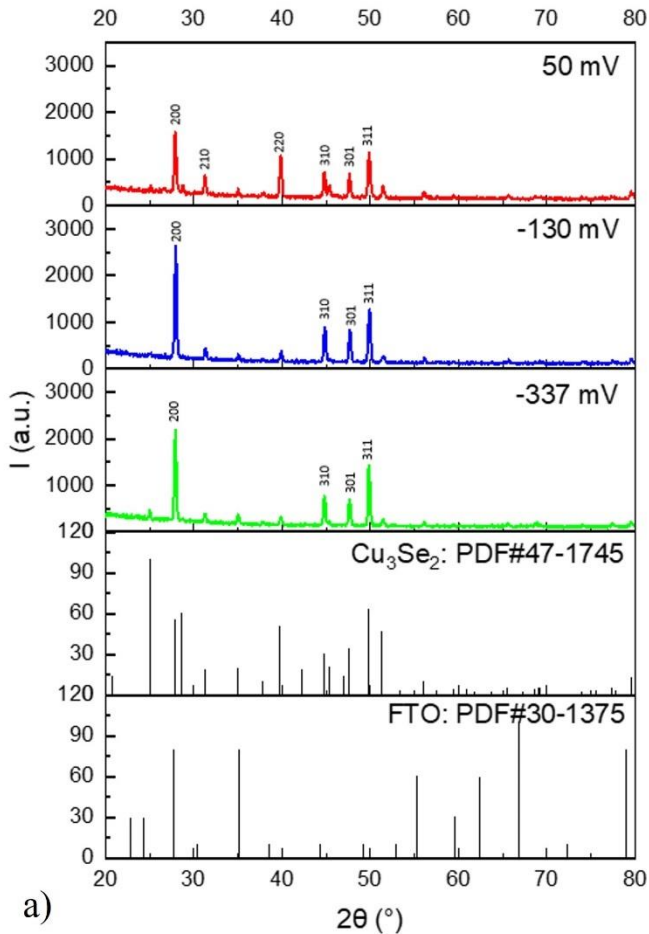


Figura 24. a) Difractogramas de rayos X y Micrografías SEM tomadas a 15Kx de películas de  $Cu_xSe_y$  depositadas a  $25^\circ C$  por 3 minutos a partir de un baño electrolítico a un pH de 1.10 a un potencial aplicado de b)  $-337\text{ mV}$ , c)  $-130\text{ mV}$  y d)  $50\text{ mV}$ .

De forma similar a lo realizado para las películas depositadas a pH de 0.90, se realizó el cálculo del coeficiente de textura (CT), mostrando los resultados para los planos resultantes en la Tabla 5, observando una orientación preferencial en el plano (311) para las películas depositadas a  $\text{pH} = 1.10$ , independientemente del potencial de depósito.

*Tabla 5. Coeficiente de textura para los planos (200), (220) y (311) de las películas depositadas a pH=1.10.*

<b>CT</b>				
<b>pH</b>	<b>Potencial / (hkl)</b>	<b>(200)</b>	<b>(220)</b>	<b>(311)</b>
<b>1.10</b>	50 mV	0.904	0.871	1.226
	-130 mV	1.076	---	1.183
	-337 mV	1.102	---	1.197

Del mismo modo, en la Tabla 6 se realizó el cálculo de tamaño de grano para los picos (200), (220) y (311) de las películas depositadas a pH de 1.10, obteniendo un valor en un rango de 32 a 40 nm.

*Tabla 6. Tamaños de cristalito de películas delgadas de  $Cu_3Se_2$  depositadas a pH de 1.10 a una temperatura de depósito de 25°C.*

<b>Tamaño de cristalito</b>				
<b>pH</b>	<b>Potencial (mV)</b>	<b>D<sub>(200)</sub> (nm)</b>	<b>D<sub>(220)</sub> (nm)</b>	<b>D<sub>(311)</sub> (nm)</b>
1.10	50	32.5	30.9	32.6
	-130	34.1	---	33.6
	-337	33.9	---	40.2

### **Composición química por EDS**

En la Figura 25 se presentan los espectros EDS de las películas depositadas a pH=1.10, en donde se observa que las películas están compuestas únicamente por los elementos cobre y selenio. Con porcentaje atómico (% at.) de cobre de 61.65, 61.77, 59.03% y de selenio de 38.35, 38.23, 40.97%, para las películas depositadas a -337 mV, -130 mV y 50 mV, respectivamente. De manera similar a lo observado para las películas de pH= 0.90, todas las películas poseen una composición aproximada de 60 %at Cu y 40 %at Se.

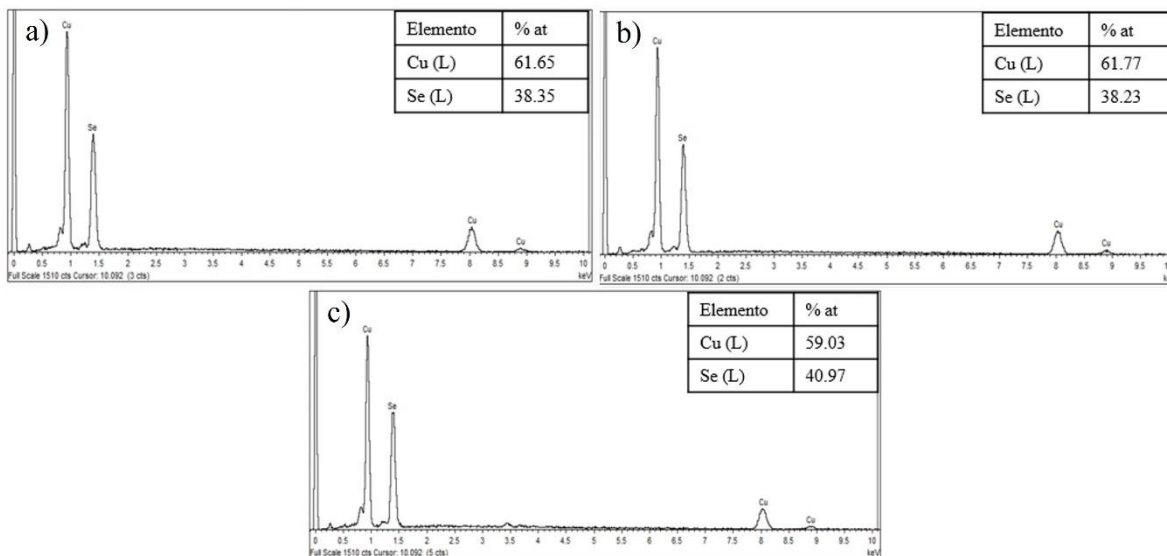


Figura 25. Espectros EDS de las películas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  depositada a  $25^\circ\text{C}$  por 3 minutos a un pH de 1.10 con un potencial aplicado de a) -337 mV, b) -130 mV y c) 50 mV.

#### 4.1.3 Caracterización del sistema electrolítico a pH = 1.30

##### Resultados de voltametría cíclica

En la Figura 26 se muestran los resultados de la VC considerando nuevamente dos ciclos de barrido en el intervalo de + 600 a - 600 mV a una velocidad de barrido de 10 mV/s. De acuerdo a los resultados mostrados en esta figura, se pueden observar una vez más la aparición de tres picos muy pronunciados ubicados a +100, -132 y -355 mV vs Ag/AgCl, correspondientes a los procesos de reducción de Cu-Se. Estos valores de potencial indican que bajo estas condiciones de acidez del electrolito, la ventana electroquímica se amplía desde +104 a - 355 mV Ag/AgCl. De igual forma, se indica que la obtención de las películas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ , bajo estas condiciones deberán realizarse precisamente dentro de ese intervalo de potenciales de depósito.

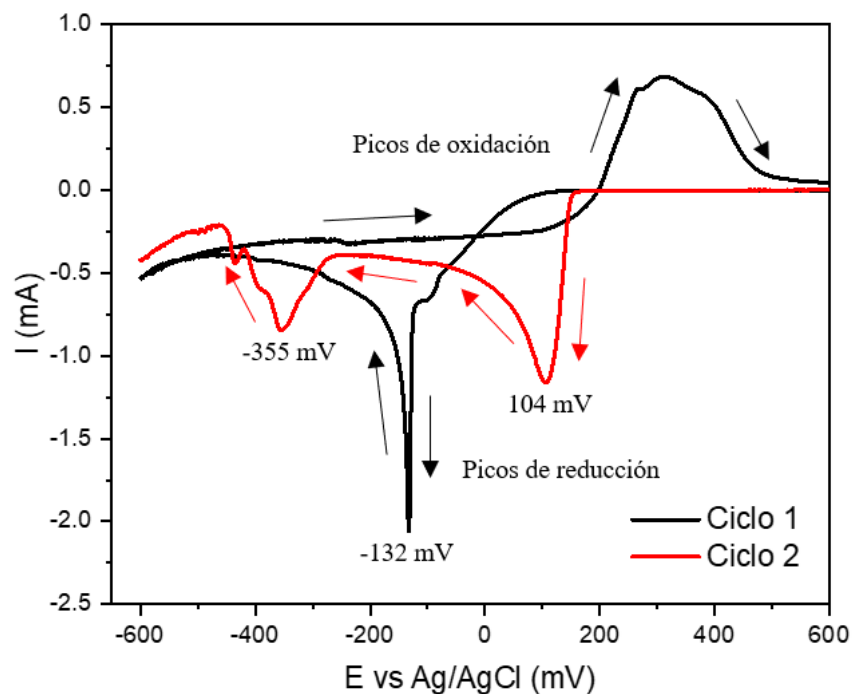


Figura 26. Voltametría Cíclica a un pH de 1.30 con barrido de 10 mV/s en un rango de -600 a 600 mV.

### Resultados de cronocoulometría

En la Figura 27 se muestra la gráfica de cronocoulometría durante el proceso de electrodeposición de las películas a: +104, -92 y -132 mV. De igual forma que en el caso de la síntesis a pH = 0.90, una vez finalizado el depósito de la película obtenida a -355 mV se presentó delaminación posterior al lavado realizado postdepósito, por lo que se buscó examinar el potencial de depósito de -92 mV. De esta figura se aprecia que del depósito realizado a +104 mV, se depositan en 3 minutos aproximadamente 3 C, mientras que para una película depositada a un potencial de -92 mV se registran aproximadamente 5.5 C en los 3 minutos de depósito, en cambio para una película depositada a un potencial de -132 mV se observan aproximadamente 6.5 C, es decir, que el número de coulombs es menor a potenciales positivos, y aumenta a valores de potencial más negativos. Es importante recordar que la corriente (número de coulombs) se relaciona directamente con la cantidad de material depositado en el sustrato, es decir con el espesor de la película obtenida. De forma similar que en lo ocurrido en los depósitos a pH = 0.90 y pH = 1.10, el comportamiento lineal de la carga permite que el espesor de la película pueda ser controlado fácilmente considerando el número de coulombs, siempre y cuando se consideren áreas de depósito similares.



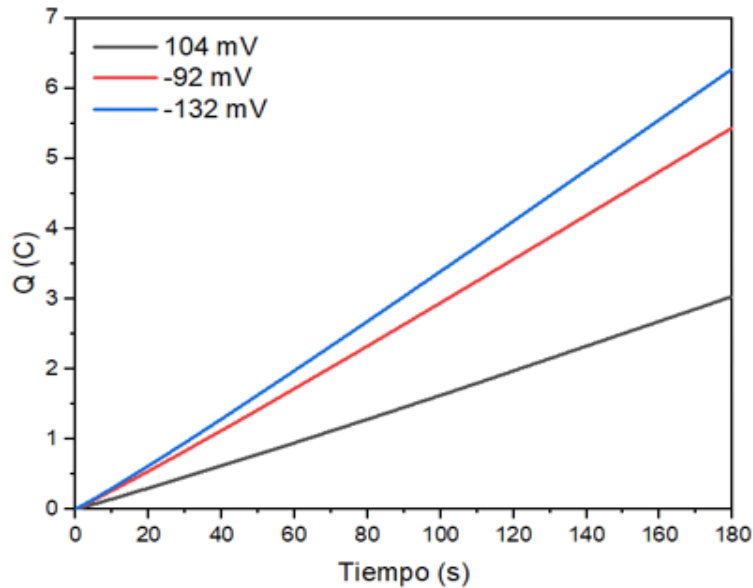


Figura 27. Cronocoulometría de películas delgadas depositadas a pH de 1.30 a diferentes potenciales de depósito indicados por los potenciales de reducción de la VC.

### Difracción de Rayos X y SEM

La Figura 28 a) presenta los difractogramas de rayos X de las películas depositadas a 25°C por 3 minutos a pH de 1.30, con potenciales aplicados de -132 mV, -92 mV y 104 mV. Como se presentó en el análisis de las películas anteriores, se muestran picos de alta intensidad, definidos, y estrechos localizados en las posiciones angulares 27.8, 31.1, 39.8, 44.8, 47.9, y 49.7 correspondientes a los planos (200), (210), (220), (310), (301) y (311), respectivamente para la fase tetragonal del  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  de acuerdo a la ficha de referencia PDF 47-1745. De forma similar a los análisis anteriores, se aprecia una alta cristalinidad para las películas estudiadas. Nuevamente, en la parte inferior de la Figura 28 a) se muestran los patrones estándar de las cartas del  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  y del FTO.

El análisis estructural FESEM para las películas depositadas a un pH de 1.10, es observado en la Figura 28, en la cual se muestran las imágenes obtenidas de películas depositadas a potenciales aplicados de -132 mV, -92 mV y 104 mV, presentando una microestructura compacta con partículas en forma de granos de arroz con tamaños aproximados 1  $\mu\text{m}$  para los potenciales -132 mV (Figura 28 b)) y -92 mV (Figura 28 c)), mientras que para el caso del potencial de 104 mV (Figura 28 d)) se observa una microestructura porosa con partículas en forma de “microhojuelas” muy delgadas con longitudes aproximadas de 1  $\mu\text{m}$ .

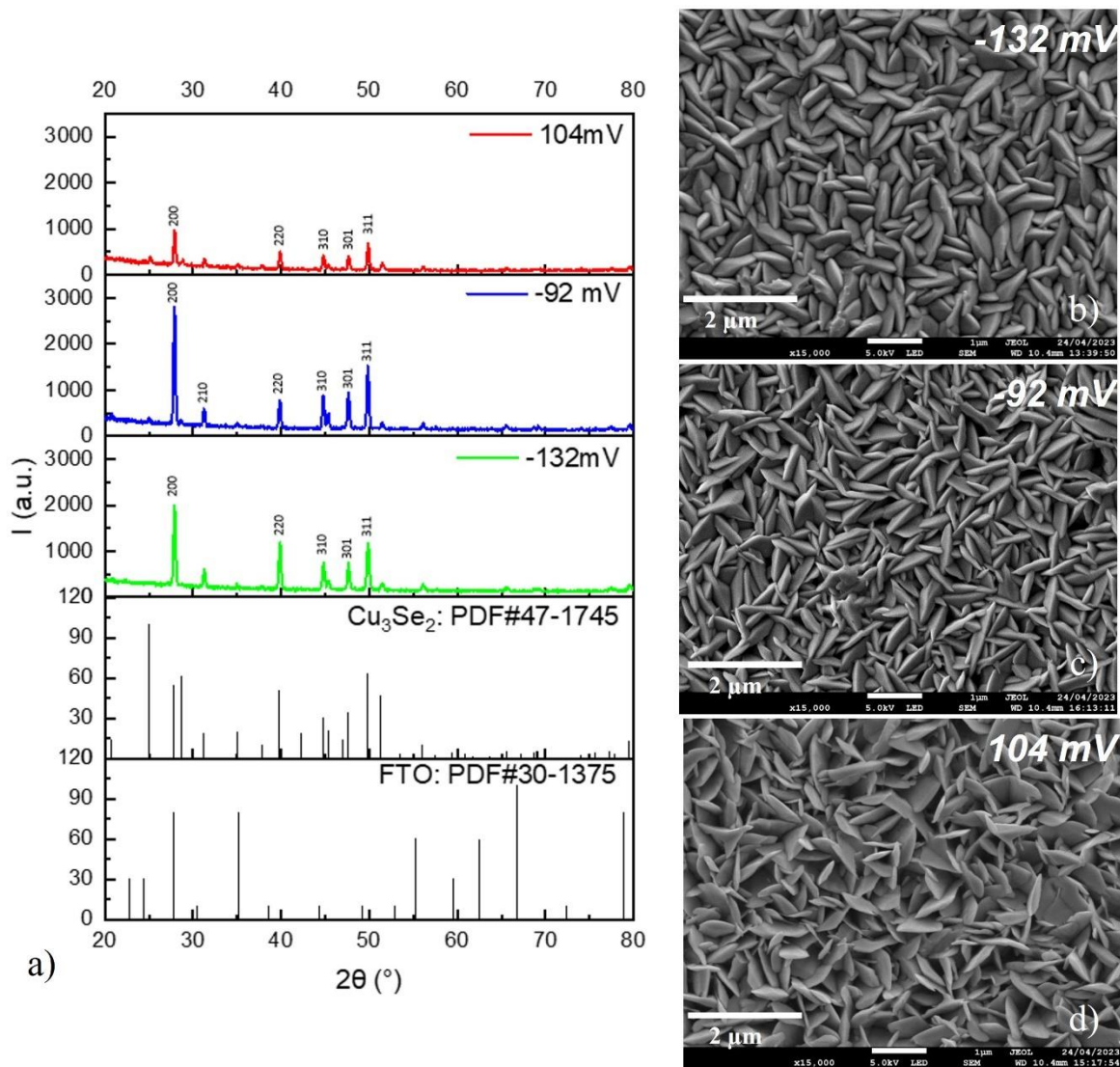


Figura 28. a) Difractogramas de rayos X y Micrografías SEM tomadas a 15Kx de películas de  $Cu_xSe_y$ , depositadas a  $25^\circ C$  por 3 minutos a partir de un baño electrolítico a un pH de 1.30 a un potencial aplicado de b) -132 mV, c) -92 mV y d) 50 mV.

Como anteriormente se realizó para las películas depositadas a pH de 0.90 y 1.10, se llevó a cabo el cálculo del coeficiente de textura (CT), mostrando los resultados para los planos, presentados en los difractogramas, en la Tabla 7, notando que se conserva la orientación preferencial en el plano (311), mientras que la película depositada a 104 mV tiene orientación preferencial en el plano (200).

Tabla 7. Coeficiente de textura para los planos (200), (220) y (311) de las películas depositadas a pH=1.30.

CT				
pH	Potencial / (hkl)	(200)	(220)	(311)
1.30	104 mV	1.309		1.049
	-92 mV	0.933		1.170
	-132 mV	0.848	0.926	1.226

Por otro lado, nuevamente se realizó el cálculo de tamaño de grano para los picos (200), (220) y (311) para el caso de las películas depositadas a pH de 1.30, obteniendo un valor de 30 a 35 nm, mostrado en la Tabla 8.

Tabla 8. Tamaños de cristalito de películas delgadas de  $Cu_3Se_2$  depositadas a pH de 1.30 a una temperatura de depósito de 25°C.

Tamaño de cristalito				
pH	Potencial (mV)	$D_{(200)}$ (nm)	$D_{(220)}$ (nm)	$D_{(311)}$ (nm)
1.30	104	29.9	---	32
	-92	35.2	---	34.5
	-132	33.1	33.9	30.6

### Composición química por EDS

La Figura 29 muestra los espectros EDS de las películas depositadas a pH=1.30, las películas están compuestas por porcentaje atómico (% at.) de cobre de 63.17%, 63.58%, 63.85% y porcentaje atómico de selenio de 36.83%, 36.42%, 36.17%, para las películas de -132 mV, -92 mV y 104 mV, respectivamente.

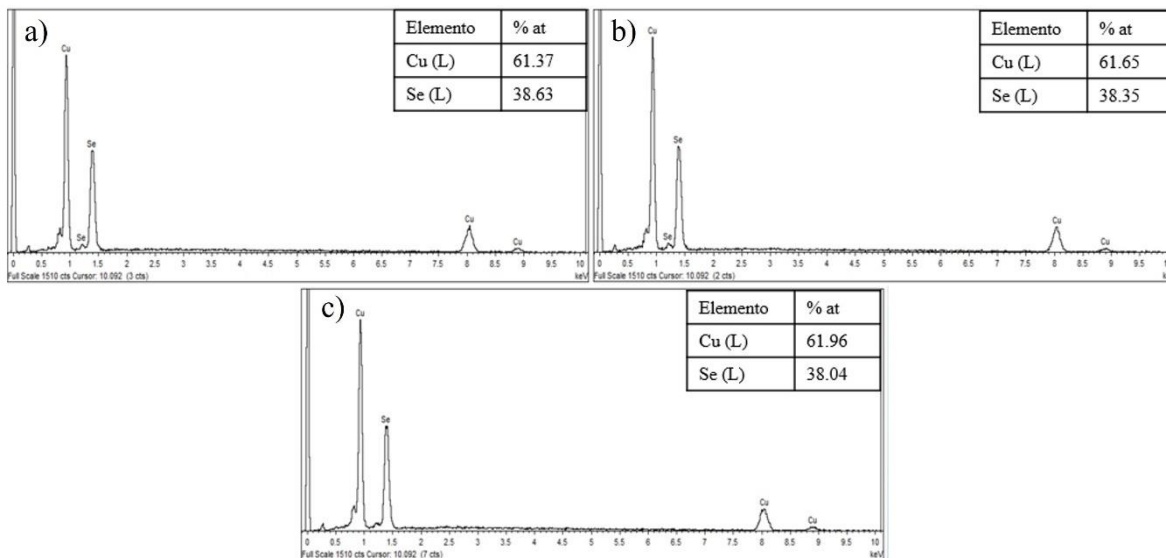


Figura 29. Espectros de EDS las películas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  depositada a  $25^\circ\text{C}$  por 3 minutos a un pH de 1.10 con un potencial aplicado de a)  $-132\text{ mV}$ , b)  $-92\text{ mV}$  y c)  $104\text{ mV}$ .

De los resultados de caracterización de propiedades morfológicas, estructurales y de composición química de las películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ , reportados en las figuras 16 a 27, puede observarse que para las películas obtenidas a partir de baños electrolíticos de pH = 0.90 y 1.10, independientemente del potencial de depósito, muestran una composición química de aproximadamente 60 %at de Cu y 40 %at de Se. Por otro lado, también puede observarse que para las películas obtenidas a partir de baños electrolíticos a pH = 1.30, la concentración de cobre aumenta ligeramente, mientras que el selenio disminuye también ligeramente, obteniéndose una composición química aproximadamente de 63 %at de cobre y 36% at de selenio, independientemente del potencial de depósito aplicado. Por lo que podría decirse que en cuanto a composición química no hay un efecto marcado debido al pH de la disolución electrolítica utilizada. Por otro lado, de los resultados de difracción de rayos X, tampoco se ve un cambio importante en las propiedades estructurales, ya que se puede observar que todos los difractogramas reportan la obtención del  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  en fase tetragonal, crecimiento de películas policristalinas con dirección de crecimiento preferencial en el plano (311) para las películas obtenidas a partir de baños electrolíticos de pH 0.90 y 1.10, independientemente del potencial de depósito. Mientras que para el caso de las películas obtenidas a partir de un baño electrolítico a pH = 1.30, al parecer, se combinan las condiciones tanto de pH y potencial aplicado para mostrar una dirección de crecimiento preferencial, es decir, para potenciales negativos se obtienen películas con dirección de crecimiento en el plano (311), como en los casos anteriores de pH 0.90 y 1.10. Sin embargo, para potenciales positivos se obtiene una película con dirección de crecimiento preferencial en la dirección (200).

En cuanto a las propiedades morfológicas de estas películas, puede observarse claramente que aquellas obtenidas a partir de baños electrolíticos a  $\text{pH} = 0.90$ , no podrían utilizarse para aplicaciones en celdas solares, en la configuración propuesta, debido a su morfología altamente porosa. Para el caso de los baños electrolíticos a  $\text{pH} 1.10$  y  $1.30$ , puede decirse que podrían utilizarse para aplicaciones en celdas solares de ese mismo tipo, sólo las películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  obtenidas a potenciales negativos, no aquellas obtenidas a potenciales positivos debido a que éstas muestran una morfología altamente porosa. Por todo lo anterior, se descartan todas aquellas películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  con morfología superficial altamente porosa y sólo se considerarán aquellas películas que cumplan con el requisito de mostrar una morfología homogénea y compacta para su aplicación en celdas solares.

Por otro lado, con el objetivo de estudiar la influencia de la temperatura de síntesis sobre las propiedades de las películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ , se realizaron depósitos a partir del mismo baño electrolítico con  $\text{pH} = 1.3$ , pero calentado la disolución a  $40^\circ\text{C}$  y utilizando los mismos valores de potenciales de depósito utilizados para  $25^\circ\text{C}$ . Los resultados obtenidos de la caracterización de sus propiedades estructurales se muestran a continuación.

### **Difracción de Rayos X para películas depositadas a $40^\circ\text{C}$**

La Figura 30 presenta el difractograma de rayos-X de películas depositadas a  $40^\circ\text{C}$  a un  $\text{pH}$  de  $1.10$  con potencial aplicado de  $-130$  mV. Es posible apreciar en la muestra la presencia de la fase tetragonal del  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  (PDF#47-1745). Es importante resaltar que, la película delgada de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  obtenida a partir de una disolución electrolítica de  $\text{pH} = 1.10$  y depositada a  $-130$  mV a una temperatura de  $40^\circ\text{C}$ , exhibe en general características similares que la depositada a  $25^\circ\text{C}$  con un potencial de  $50$  mV, ya que se observan los picos localizados en las posiciones angulares  $27.9$ ,  $31.2$ ,  $39.7$ ,  $44.7$ ,  $47.5$ , y  $49.8$  correspondientes a los planos (200), (210), (220), (310), (301) y (311), respectivamente. Sin embargo, es apreciable que no comparte mucha similitud a la depositada al mismo potencial a una temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , ya que la obtenida a  $40^\circ\text{C}$  presenta menor intensidad en los picos, resultando una menor cristalinidad en la estructura. Lo anterior indica que la temperatura y el potencial positivo de depósito tiene un efecto en la formación y crecimiento de las películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ , indicando posiblemente, un mejor crecimiento o granos más grandes a una temperatura ambiente de depósito. Lo anterior hace necesario realizar el cálculo del tamaño de grano también para esta película delgada.

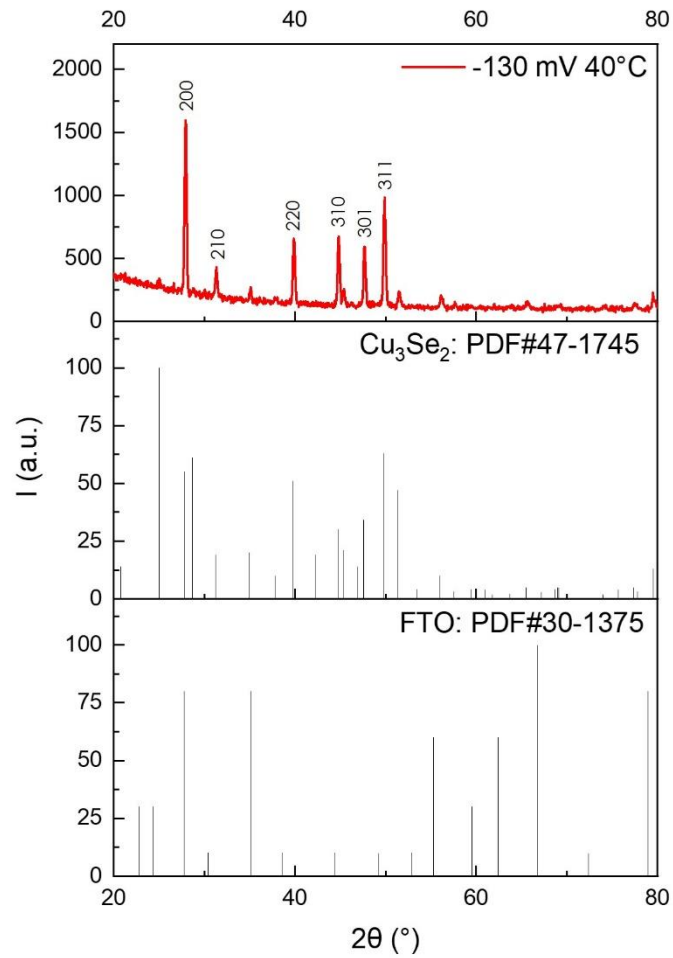


Figura 30. Difractograma de rayos X de películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  depositadas a pH 1.10 a 40°C a un potencial aplicado de -130 mV.

Se realizó el cálculo del coeficiente de textura, como se hizo con las películas depositadas a 25°C, mostrando los resultados en la Tabla 9 para los planos obtenidos en la Figura 30, resultando una orientación preferencial en el plano (311) para la película depositada a pH = 1.10 a 40°C.

*Tabla 9. Coeficiente de textura para los planos (200), (220) y (311) de las películas depositadas a pH = 1.10 a temperatura de 40°C.*

<b>CT</b>					
<b>pH</b>	<b>Potencial (mV)</b>	<b>(200)</b>	<b>(220)</b>	<b>(310)</b>	<b>(311)</b>
1.10	-130	0.839	0.765	0.396	0.998

De igual forma que para el caso de las películas depositadas a 25°C, el cálculo del FWHM se llevó a cabo con la deconvolución Gaussiana de los picos más intenso del difractograma (200), (220), (310), (311). En la Figura 9 se muestran los valores de tamaño de cristalito para la muestra a temperatura de 40°C.

*Tabla 10. Tamaños de cristalito de película delgada de Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> depositada a pH de 1.10 a una temperatura de depósito de 40°C.*

<b>Tamaño de cristalito</b>				
<b>Potencial (mV)</b>	<b>D<sub>(200)</sub> (nm)</b>	<b>D<sub>(220)</sub> (nm)</b>	<b>D<sub>(310)</sub> (nm)</b>	<b>D<sub>(311)</sub> (nm)</b>
-130	29.9	30.9	31.4	32.1

Se demuestra que el tamaño de cristalito tiene un valor de 30 – 32 nm, el cual es menor que el obtenido para las películas a 25°C.

### **Morfología y composición química para una película depositada a 40°C**

Se realizó la caracterización de las propiedades de morfología superficial y composición química de la película de Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> depositada a partir de un baño electrolítico a pH 1.10, a un potencial de -130 y a una temperatura de 40 °C. La Figura 31 muestra la imagen de SEM y el espectro de EDS de la composición química, de acuerdo a los resultados mostrados, se puede observar claramente que se recupera una morfología superficial compacta y homogénea, muy parecida a la imagen SEM de la Figura 24 c). Lo anterior indica que la temperatura no afecta en gran medida en las propiedades morfológicas y de composición química de las películas, prácticamente son idénticas.

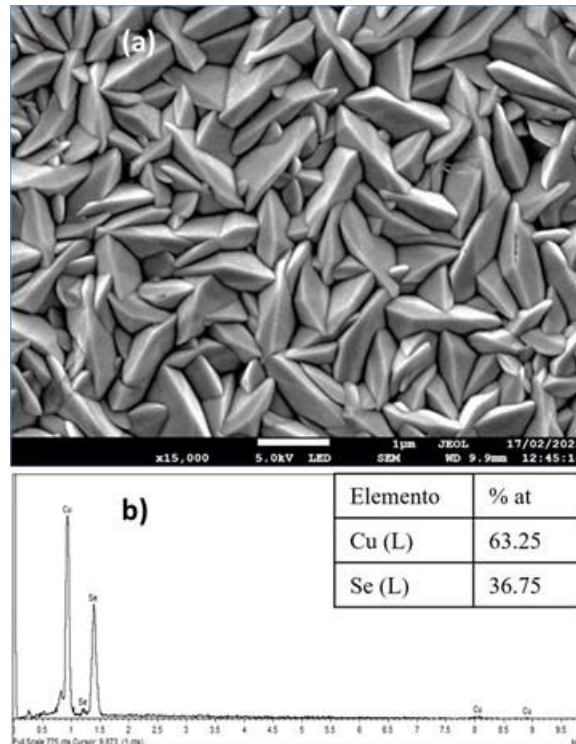


Figura 31. a) Micrografía SEM tomadas a 15Kx y (b) Espectro de EDS de una película de  $Cu_xSe_y$  depositada a  $40^\circ C$  por 3 minutos a partir de un baño electrolítico a un pH de 1.10 a un potencial aplicado de -130 mV.

En general, la microestructura en forma de microhojuelas, ha sido observada por otros autores para películas de  $Cu_3Se_2$  depositadas por electrodeposición. Sin embargo, al usar esta película en una estructura fotovoltaica, la eficiencia de la celda solar resultó muy baja del orden de 1% (Zhou et al., 2018). La baja eficiencia solar se puede atribuir a la morfología de la capa absorbente, donde una gran cantidad de fronteras de grano, puede dar lugar a una alta recombinación y por lo tanto baja eficiencia.

Con base en estos resultados, se seleccionaron 5 muestras que se considera tiene la microestructura que podría dar lugar una eficiente aplicación como capa absorbente en celdas solares: homogeneidad en la superficie de la película y mayores tamaños de grano. Estas muestras son: pH 1.30 a  $25^\circ C$  a potenciales aplicados de -92 mV y -132 mV, pH 1.10 a  $25^\circ C$  a potenciales aplicados de -130 mV y -337 mV y pH 1.10 a  $40^\circ C$  potencial de -130 mV.

A estas películas delgadas ya seleccionadas, se les realizarán caracterizaciones de propiedades físicas adicionales usando la Espectroscopia Raman, Microscopía de Fuerza Atómica, imágenes de SEM de sección transversal, además de realizar estudios específicos sobre sus propiedades ópticas y eléctricas. A continuación, se muestran dichos resultados.



## 4.2 Espectroscopia Raman

En la Figura 32 se observan los espectros Raman de las muestras a pH 1.30 a 25°C a potenciales aplicados de -92 mV y -132 mV, a pH 1.10 a 25°C a potenciales aplicados de -130 mV y -337 mV y pH 1.10 a 40°C potencial de -130 mV.

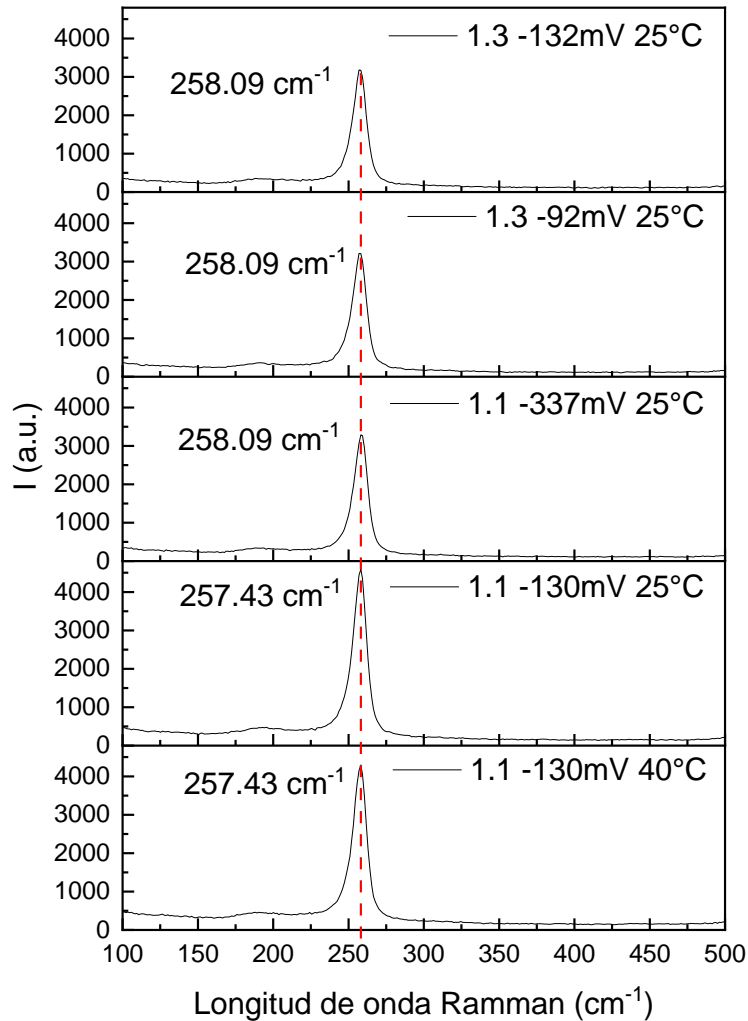


Figura 32. Espectros Raman de películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  depositadas a diferentes pH, potenciales y temperaturas.

En esta grafica se puede observar la aparición de un solo pico de alta intensidad, lo cual es un indicativo de que se tiene un material en película delgada policristalina, con un tamaño de grano grande y definido. Después de realizar el análisis, es posible observar que para todas las muestras se observa un solo modo de vibración alrededor de  $260 \text{ cm}^{-1}$ .

Se observa que los resultados del análisis de la espectroscopia Raman obtenidos en este trabajo concuerdan con los obtenidos en la literatura, en el cual se presenta un modo activo Raman de vibración óptica en aproximadamente  $260 \text{ cm}^{-1}$  (Astam et al., 2016).

### 4.3 Microscopia de fuerza atómica (AFM)

Se obtuvieron imágenes AFM de las muestras seleccionadas, para observar a escala micrométrica la microestructura de las muestras. En la Figura 33, se observa la superficie de las películas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  depositadas a un pH de 1.30 con un potencial aplicado de -92 mV y -132 mV. Es posible observar que la microestructura es similar al observada por SEM.

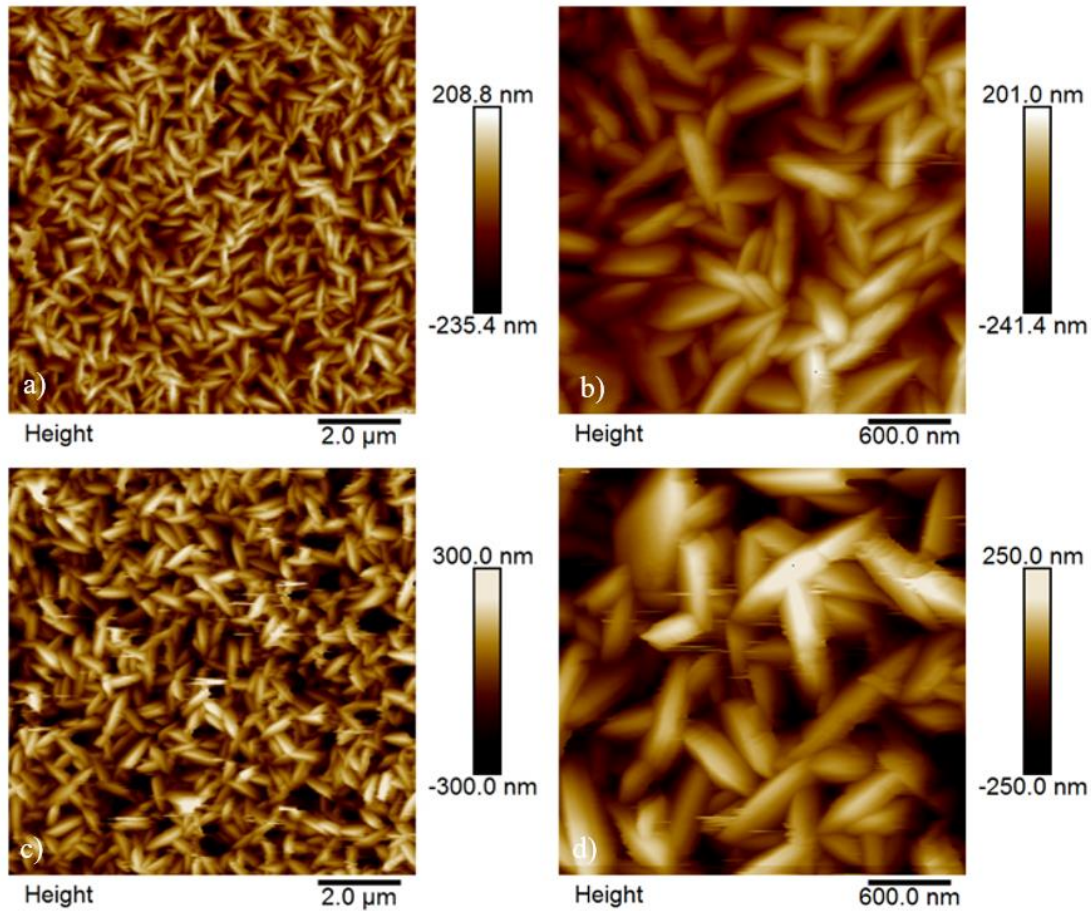


Figura 33. Imágenes AFM de una película delgada de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  a un pH de 1.30 con un potencial aplicado de: (a-b) -92 mV y (c-d) -132 mV.

En la Figura 34 se aprecian las imágenes AFM de películas depositadas a un pH de 1.10 con un potencial aplicado de -337 y -130 mV a temperaturas de 25°C y 40°C. En esta figura es posible apreciar de manera más clara la morfología tipo pirámide trunca de las muestras pH 1.10 y potencial -337 mV, el cual también se observó por SEM. Además, es posible observar que dichas pirámides están formadas por la aglomeración de varias estructuras de “microhojuelas” ensanchadas. Mientras que para las muestras a -130 mV la estructura de “microhojuelas” es casi idéntica, para ambas muestras.

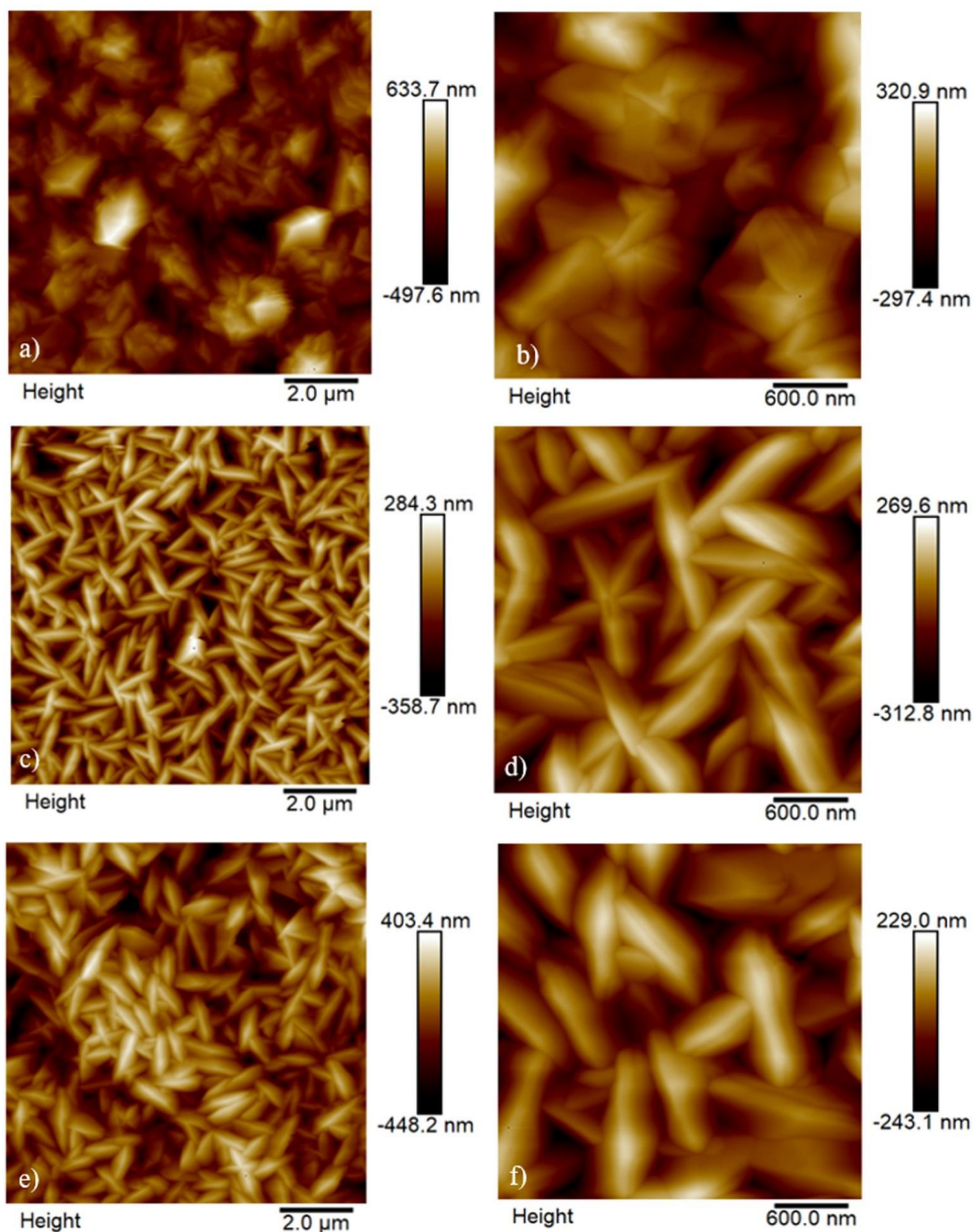


Figura 34. Imágenes AFM de una película delgada de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  a un pH de 1.10 a una temperatura de depósito de  $25^\circ\text{C}$  con un potencial aplicado de: (a-b)  $-337\text{ mV}$  y (c-d)  $-130\text{ mV}$  y a una temperatura de depósito de  $40^\circ\text{C}$  con un potencial de  $-130\text{ mV}$  (d-f).

#### 4.4 Perfilometría para medición de espesores

Un aspecto importante de las películas usadas como capas absorbentes es el espesor de las mismas. Por lo que se realizó un estudio de perfilometría de las películas delgadas depositadas a 25°C y 40°C, como se muestra en la Figura 35. Es posible observar que para ambas temperaturas los espesores aumentan a pH más ácidos en relación con los potenciales de depósito aplicados. Sin embargo, como se mostró en las micrografías de SEM las muestras depositadas a pH=1.10 y pH=1.30 son las que presentan una morfología más homogénea de granos grandes.

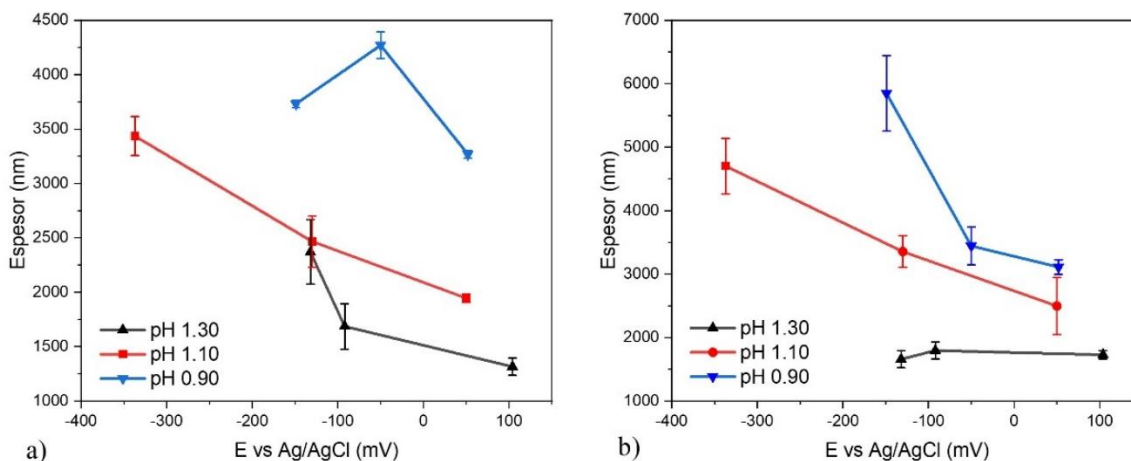


Figura 35. Espesores de películas delgadas de  $Cu_3Se_2$  a a) 25°C y b) 40°C a pH 1.30, 1.10 y 0.90 con distintos potenciales de depósito.

Para conocer a mayor profundidad el proceso de crecimiento de las muestras, se realizaron micrografías SEM de la sección transversal de las películas. La Figura 36 muestra la micrografía SEM de la sección transversal para las muestras seleccionadas. Se puede observar que las muestras depositadas a 25°C con pH 1.30 a potenciales aplicados de -92 mV y -132 mV y pH 1.10 a 130 mV se tiene una microestructura compacta con partículas con crecimiento columnar con ancho entre 0.5-1  $\mu m$  y 0.2-1  $\mu m$ , respectivamente.

Los espesores de todas las películas se encuentran indicados en las imágenes SEM de la Figura 36, los cuales son aproximados a los obtenidos por perfilometría mecánica.



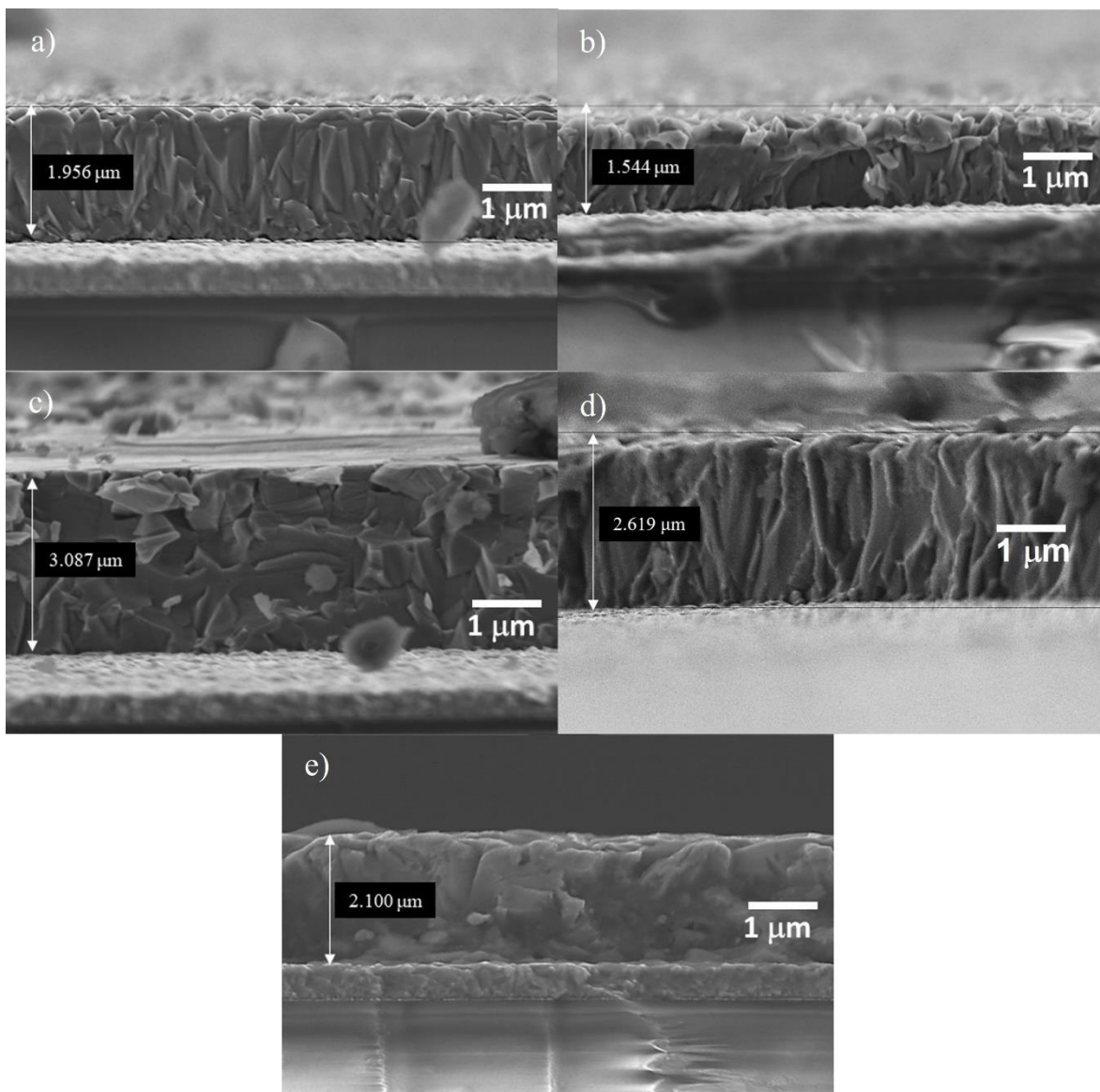


Figura 36. Micrografías de sección transversal de películas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  depositadas a: a) pH 1.30 a  $25^\circ\text{C}$  a potenciales aplicados de  $-92\text{ mV}$  y b)  $-132\text{ mV}$ , c) pH 1.10 a  $25^\circ\text{C}$  a potenciales aplicados de  $-130\text{ mV}$  y d)  $-337\text{ mV}$  y e) pH 1.10 a  $40^\circ\text{C}$  potencial de  $-130\text{ mV}$ .

La micrografía SEM de la película depositada a  $25^\circ\text{C}$  a un pH de 1.30 con un potencial aplicado de  $-132\text{ mV}$  (Figura 36 a)) muestra una microestructura compacta de tipo columnar, de granos más bien pequeños que van desde el fondo del sustrato hacia la superficie con crecimiento continuo de cada grano, también puede apreciarse una gran cantidad de fronteras de grano, lo cual puede ser observado de igual manera en la micrografía de la película depositada a  $25^\circ\text{C}$  a un pH de 1.10 con un potencial aplicado de  $-130\text{ mV}$  (Figura 36 d)), estas películas cuentan con espesores de  $1.956\text{ }\mu\text{m}$  y  $2.619\text{ }\mu\text{m}$  respectivamente. Para las películas depositadas  $25^\circ\text{C}$  a pH de 1.30 con un potencial aplicado de  $-92\text{ mV}$  (Figura 36 b)) y a pH de 1.10 con un potencial aplicado de  $-337\text{ mV}$  (Figura 36 c)) se puede observar una

microestructura compacta con crecimiento del tipo columnar, pero con tamaño de grano más grande y más compacto, con lo cual se infiere que poseen menores fronteras de grano. Lo anterior es muy importante para aplicaciones en celdas solares de película delgada, ya que lo que se busca es minimizar las pérdidas por recombinación de portadores de carga en la capa absorbadora. El espesor de estas películas es de 1.544  $\mu\text{m}$  y 3.087  $\mu\text{m}$ , respectivamente. En el caso de la película depositada a una temperatura de 40°C a un pH de 1.10 con un potencial aplicado de -130 mV (Figura 36 e)) se aprecia una microestructura muy compacta y homogénea, que no se aprecia la separación entre grano y grano en estas ampliaciones, lo cual indicará una mejor recristalización. De acuerdo a la imagen de SEM de la sección transversal se observa que la película tiene un espesor de 2.100  $\mu\text{m}$ , siendo muy similar a los espesores obtenidos por perfilometría.

#### 4.5 Propiedades ópticas

Para realizar la caracterización óptica de las películas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ , fue necesario realizar el depósito de películas con menor espesor, es decir a menor tiempo de depósito debido a que estos materiales poseen una alta absorbancia, se decidió utilizar películas depositadas a tiempos muy cortos desde 2 s hasta 60 s, después de una inspección visual, se decidió tomar como muestra una película depositada por 15 segundos a pH = 1.10, a 25°C, y a un potencial de depósito de -130 mV vs. Ag/AgCl. Para el estudio de sus propiedades ópticas se utilizaron la espectroscopía UV-VIS y la elipsometría, los resultados obtenidos se muestran a continuación.

##### 4.5.1 Espectroscopía UV-Vis

En la Figura 37 a) se muestra el espectro de T(%) a partir del cual se realizó el cálculo del coeficiente de absorción, Figura 37 b). Así también, se calcularon los valores de energía de banda prohibida ( $E_g$ ) a partir de la extrapolación de la porción lineal hasta interceptar el eje de la energía del fotón desde las gráficas de  $T_{auc} (ah\nu)^2$  vs  $h\nu$ , como se muestra en la Figura 37 c). Los espectros de transmitancia se obtuvieron usando como sustrato de referencia el vidrio /FTO para poder estudiar el efecto de la capa absorbente sin intervención del electrodo transparente.

El coeficiente de absorción para las películas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  es del orden de  $1 \times 10^5$  -  $2 \times 10^5$   $\text{cm}^{-1}$  en el rango del espectro visible, de 400 nm a 700 nm. Mientras que el  $E_g=2.2$  eV. Los valores de coeficiente de absorción y  $E_g$  son similares a los reportados en la literatura para  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ , y son consistentes a lo que se espera para una capa absorbente.

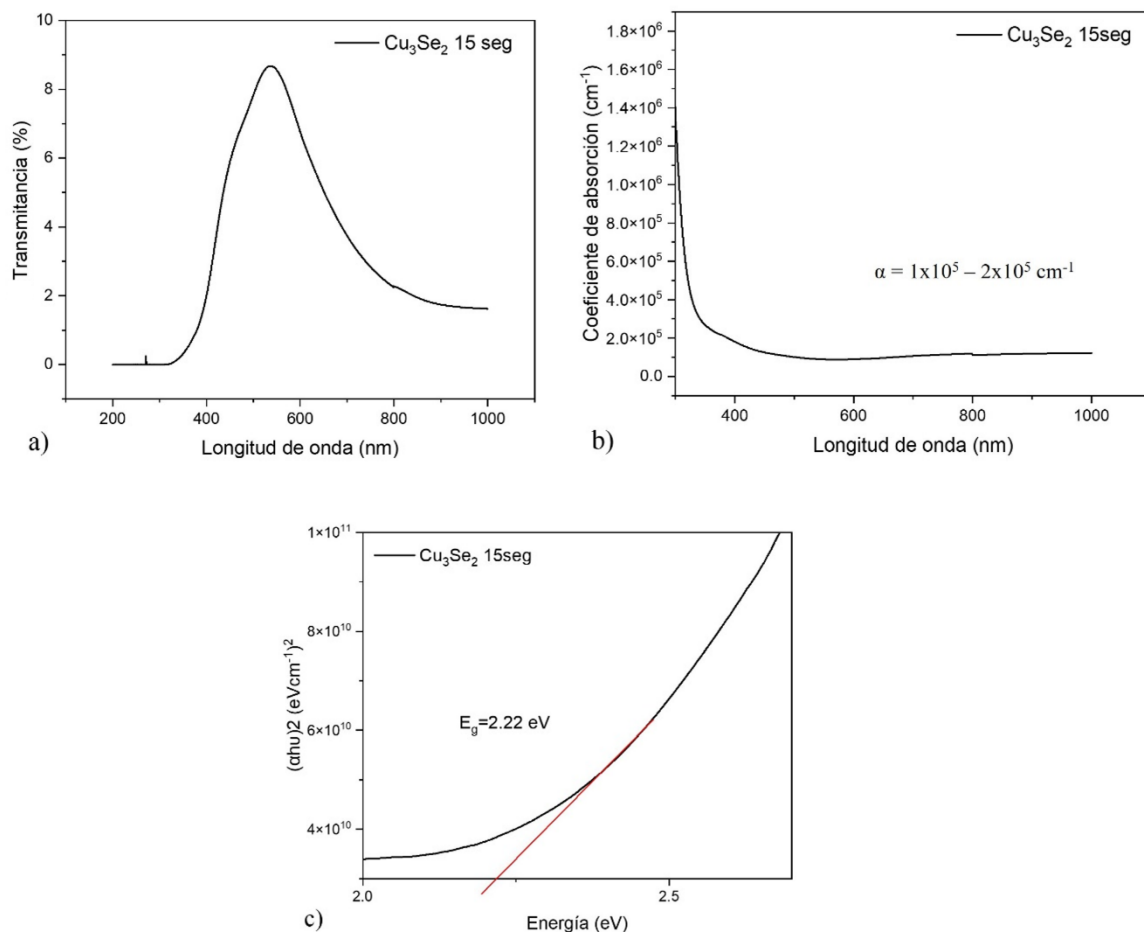


Figura 37. a) Gráfica de porcentaje de transmitancia contra longitud de onda de una película de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  depositada a  $25^\circ\text{C}$  por 15 segundos a un pH de 1.10 con un potencial aplicado de  $-130\text{ mV}$  b) Coeficiente de absorción de una película depositada a  $25^\circ\text{C}$  por 15 segundos a un pH de 1.10 con un potencial aplicado de  $-130\text{ mV}$ , c) Diagrama de Tauc de película depositada a un valor de pH de 1.10 con un tiempo depósito de 15 segundos.

#### 4.5.2 Espectroscopía elipsométrica

Por otro lado, se analizaron películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  por espectroscopía elipsométrica o mejor conocida como elipsometría para corroborar los resultados del valor de la banda de energía prohibida.

Para realizar la medida experimental de las muestras se utilizó un equipo Horiba, modelo UVISEL en un rango espectral de 1.5 - 4.7 eV a un ángulo de incidencia de  $70^\circ$ . Para el análisis de los resultados se utilizó el software DeltaPsi2.

Para realizar el modelado de los resultados de  $\psi$  y  $\Delta$  obtenidos experimentalmente fue necesario usar un modelo de múltiples capas como el que se muestra en la Figura 38,

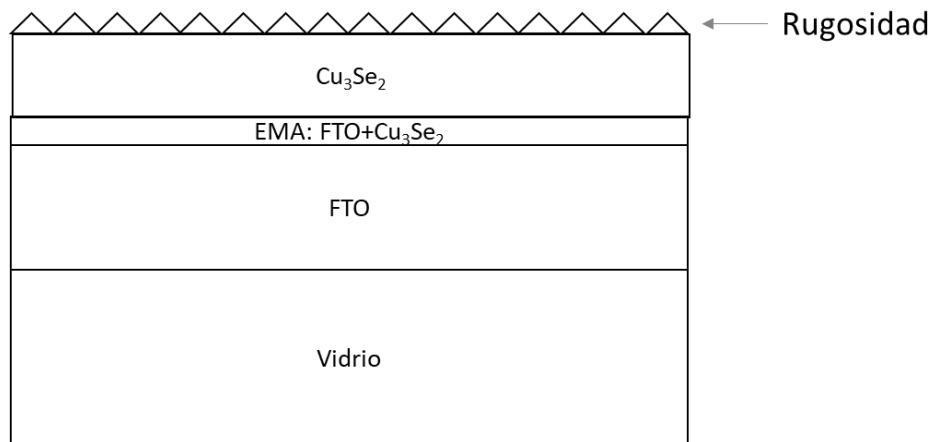


Figura 38. Esquema del modelo de múltiples capas usado para modelar las películas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  depositadas por electrodeposición.

en donde el sustrato de vidrio/FTO fue modelado por separado usando un doble oscilador Tauc-Lorentz. Posteriormente se modeló el sistema multicapa dejando fijos los valores del FTO y ajustando el material  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  con una combinación de Oscilador general + Drude + Tauc-Lorentz. La rugosidad de la película fue modelada usando la teoría del medio efectivo considerando 50% vacío + 50%  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ .

Los valores de las variables de los osciladores ajustados a los valores experimentales obtenidos se muestran en la Tabla 11. El ajuste de los valores de  $\psi$  y  $\Delta$  con los obtenidos experimentalmente se muestran en la Figura 39.

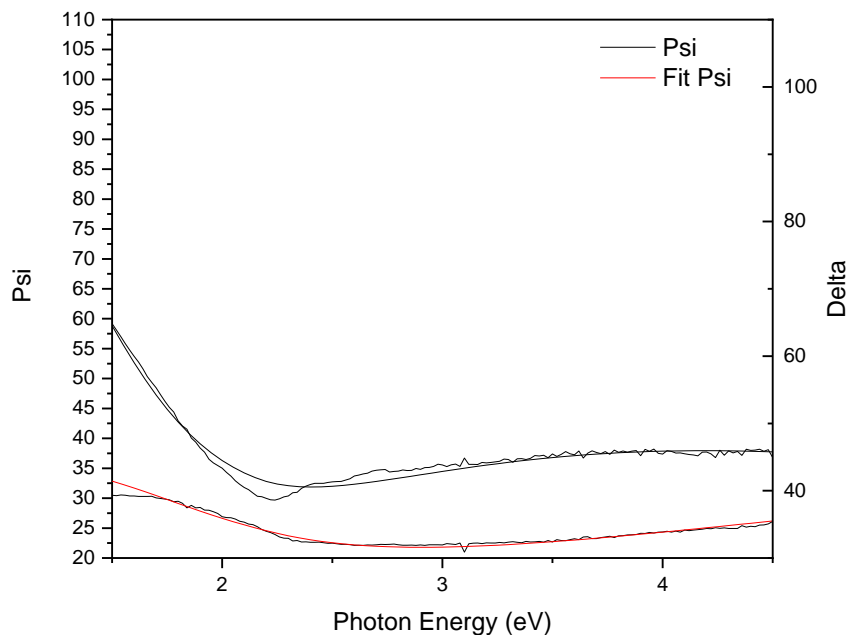


Figura 39. Valores experimentales y ajustados de  $\psi$  y  $\Delta$ .



Tabla 11. Resultados obtenidos a partir del análisis de Elipsometría.

<b>Muestra Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> 15 segundos de depósito</b>	
Espesor (nm)	173.35
Rugosidad (nm)	29.661
$\epsilon_{\infty}$	1.0865270
$E_g$ (eV)	2.12
$\chi^2$	0.4264
<b>Oscilador</b>	
$\epsilon_s$	4.191875
$\omega t$	5.2930880
$\Gamma_0$	3.2732590
<b>Drude</b>	
$\omega p$	6.2817750
$\Gamma_t$	0.2898091
<b>Tauc Lorentz</b>	
A	55.8183900
E	0.4510086
C	2.8382150

La diferencia entre la respuesta óptica predicha por un modelo óptico y los datos medidos define la calidad del ajuste definida como  $\chi^2$ . Cuanto menor sea el valor de  $\chi^2$ , más cerca estarán los datos generados a partir de un modelo de los datos experimentales. En este trabajo la  $\chi^2$  se mantuvo menor a 0.4. Utilizando un modelo de dispersión general que obedece a la relación de Kramers-Kronig se extraen los parámetros ópticos de la película. En la Figura 40 se muestran los espectros de la función dieléctrica de la película delgada de Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>, obteniendo un valor de índice de refracción aproximado a 2.

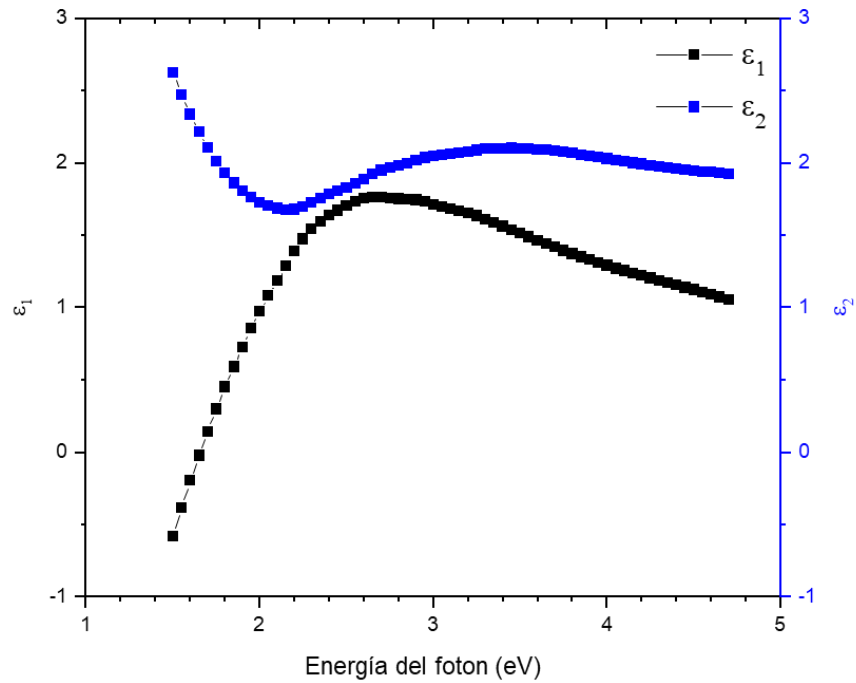


Figura 40. Espectros de la función dieléctrica de la película delgada de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  depositada a un tiempo de 15 segundos.

#### 4.6 Propiedades eléctricas

Se realizó un análisis de las propiedades eléctricas por efecto Hall a las películas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ . Como se puede observar en la Figura 41 y en la Tabla 12, las películas depositadas a diferentes valores de pH, potencial y temperatura cuentan con una concentración de portadores de carga p en el orden de  $1.5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  -  $6.74 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ .

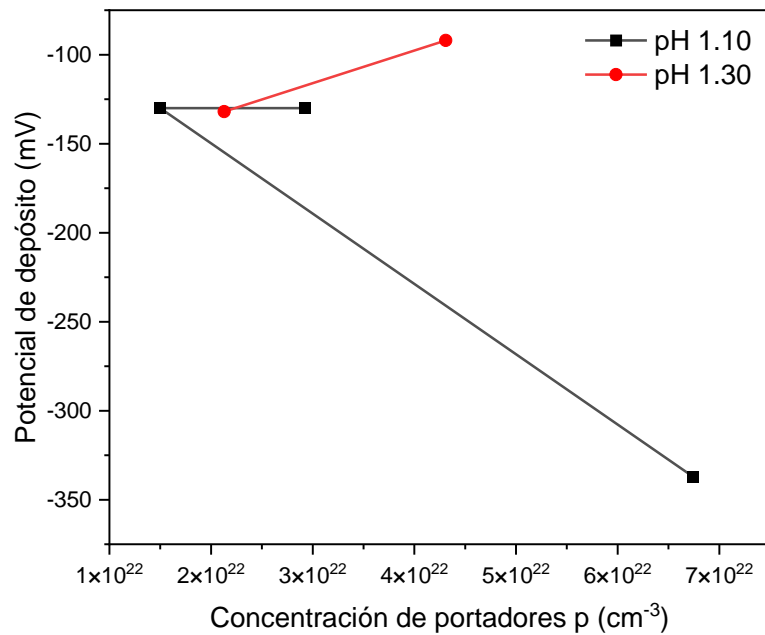


Figura 41. Gráfica de concentración de portadores p contra potencial de depósito de películas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  depositadas a distintos valores de pH, temperatura y potencial.

Tabla 12. Resultados del análisis de concentración de portadores de carga de películas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  depositadas a distintos valores de pH, temperatura y potencial.

pH	Potencial (mV)	Temperatura (°C)	Concentración de portadores p (cm <sup>-3</sup> )
1.10	-337	25	6.74x10 <sup>22</sup>
	-130		1.5 x10 <sup>22</sup>
	-130	40	2.92x10 <sup>22</sup>
1.30	-92	25	4.31x10 <sup>22</sup>
	-132		2.13x10 <sup>22</sup>

La Figura 42 muestra el análisis de conductividad de películas depositadas a diferentes pH y potenciales, de igual forma la Tabla 13 indica que los valores de conductividad van de  $5.25 \times 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  a  $1.05 \times 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ .

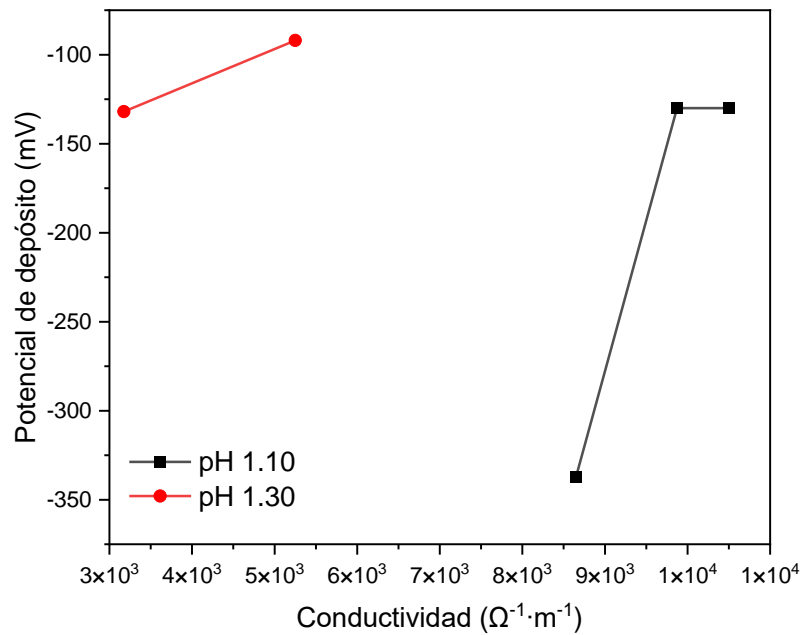


Figura 42. Gráfica de conductividad contra potencial de depósito de películas de  $Cu_3Se_2$  depositadas a distintos valores de pH, temperatura y potencial.

Tabla 13. Resultados del análisis de conductividad de películas de  $Cu_3Se_2$  depositadas a distintos valores de pH, temperatura y potencial.

pH	Potencial (mV)	Temperatura (°C)	Conductividad (Ω⁻¹·m⁻¹)
1.10	-337	25	8.65x10³
	-130		9.87x10³
	-130	40	1.05x10⁴
1.30	-92	25	5.25x10³
	-132		3.17 x10³

En la Figura 43 se aprecia el análisis de resistividad para las películas estudiadas, mientras que en la Tabla 14 se presentan los resultados obtenidos, los cuales van de  $9.52 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$  a  $3.14 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$ .

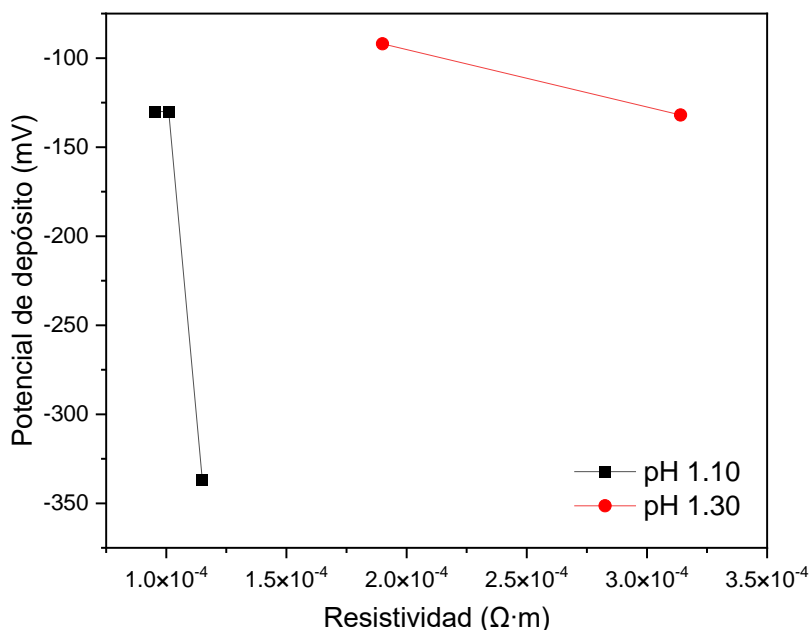


Figura 43. Gráfica de resistividad contra corriente de películas de  $Cu_3Se_2$  depositadas a distintos valores de pH, temperatura y potencial.

Tabla 14. Resultados del análisis de resistividad de películas de  $Cu_3Se_2$  depositadas a distintos valores de pH, temperatura y potencial.

pH	Potencial (mV)	Temperatura (°C)	Resistividad (Ω·m)
1.10	-337	25	1.15x10 <sup>-4</sup>
	-130		1.01x10 <sup>-4</sup>
	-130	40	9.52x10 <sup>-5</sup>
1.30	-92	25	1.9x10 <sup>-4</sup>
	-132		3.14 x10 <sup>-4</sup>

En la Figura 44 se observa el análisis de movilidad de portadores de carga tipo p realizado para las películas de  $Cu_3Se_2$  depositadas a diferentes pH, potenciales y temperaturas, contando con una movilidad de portadores de carga tipo p en el rango de 0.78  $cm^2/(V\cdot s)$  - 1.05  $cm^2/(V\cdot s)$ , mostrados en la Tabla 15.

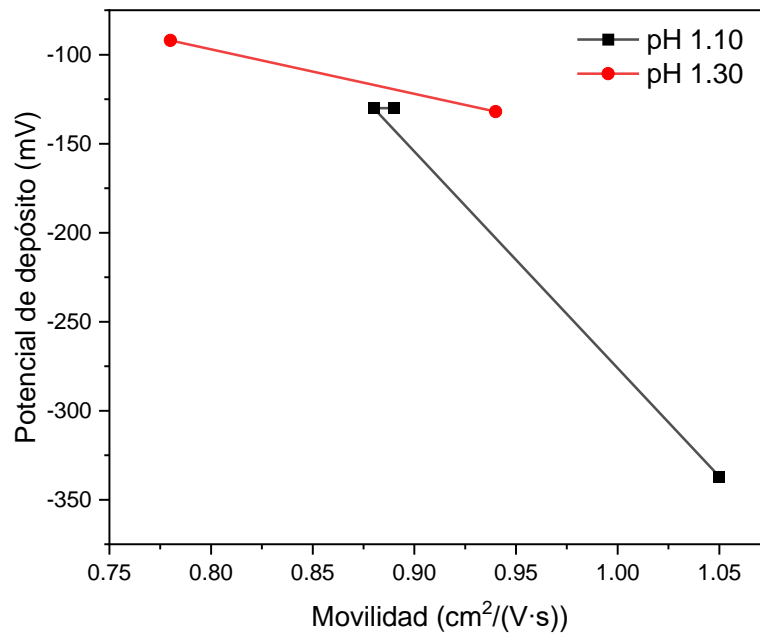


Figura 44. Gráfica de movilidad de portadores p contra potencial de depósito de películas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  depositadas a distintos valores de pH, temperatura y potencial.

Tabla 15. Resultados del análisis de movilidad de portadores de carga de películas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  depositadas a distintos valores de pH, temperatura y potencial.

pH	Potencial (mV)	Temperatura (°C)	Movilidad de portadores p (cm <sup>2</sup> /(V·s))
1.10	-337	25	1.05
	-130		0.88
	-130	40	0.89
1.30	-92	25	0.78
	-132		0.94

Los resultados obtenidos de la caracterización de Efecto Hall para las propiedades eléctricas de las películas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ , demuestran que, tanto para la concentración de portadores de carga tipo p, como para la conductividad, la resistividad y la movilidad de portadores p, son superiores a los reportados en la literatura, a excepción de los obtenidos en la movilidad de portadores huecos (García et al., 1999; Offiah et al., 2012; Saeed et al., 2021; Zargarpour et al., 2021).

Finalmente, después de analizar todos los resultados aquí mostrados, se puede llegar a las conclusiones que se muestran a continuación.

## **Capítulo 5. Conclusiones**

Conclusiones y trabajo a futuro.

## 5.1 Conclusiones

Se logró la síntesis de películas delgadas semiconductoras de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  sobre sustratos rígidos de vidrio soda/lima con un recubrimiento de FTO implementando el método de electrodeposición, esto con distintas variaciones en la temperatura de depósito, tiempo de depósito, pH de la disolución electrolítica y el potencial aplicado, logrando la optimización de dichos parámetros y obteniendo una buena reproducibilidad en la fabricación de la película delgada con características adecuadas para su aplicación en celdas solares. Las condiciones de depósito que permitieron obtener estas películas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  son:

- ✓ Concentraciones molares de 0.2 M de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y 0.1 M de  $\text{H}_2\text{SeO}_3$
- ✓ Tiempo de depósito: 3 minutos
- ✓ Potenciales aplicados: -337 mV, -132 mV, -130 mV y -92 mV (vs. Ag/AgCl)
- ✓ pH: 1.10 y 1.30
- ✓ Temperatura: 25°C

De acuerdo a los resultados de la caracterización de las propiedades tanto físicas como químicas realizadas a las películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  se tiene:

- **Morfología.** Se observó que las películas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  a potenciales de depósito bajos son homogéneas y con una superficie hidrofóbica de un color azul oscuro, con granos en forma de “granos de arroz” y pirámides truncadas muy compactos entre sí, con espesores en tamaño micrométrico, de acuerdo a las imágenes de SEM y AFM. Las imágenes SEM de sección transversal comprueban una morfología compacta en las películas delgadas.
- **Composición Química.** Los resultados de la composición química por EDS indican que independientemente del potencial aplicado, el pH de la solución y la composición molar de la solución, la composición química es similar a la fórmula química ~ 60% at Cu y ~ 40% at Se.
- **Análisis Estructural.** Los resultados de XRD indican que independientemente de las condiciones de depósito empleadas se obtienen películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  en la fase tetragonal ICDD (47-1745) y que el cálculo del tamaño de cristal ~ 30 nm. Considerando las altas intensidades y los anchos de pico puede concluirse que éstas son de alta cristalinidad, por lo que no es necesario aplicar un tratamiento térmico posterior. De igual forma, el coeficiente de textura indica que en la mayoría de las



películas delgadas la dirección de crecimiento preferencial es en (311). Por otro lado, el análisis por espectroscopia Raman no presentan diferencias notables entre las películas delgadas a diferente pH de solución y potenciales de depósito, observando que los modos activos Raman de vibración óptica se encuentran en aproximadamente  $258\text{ cm}^{-1}$  en todas las películas delgadas estudiadas, en acuerdo a lo reportado en la literatura.

- **Espesores.** Los espesores obtenidos de las imágenes SEM de sección transversal son similares a los obtenidos por perfilometría, teniendo espesores que van desde 1.5 a 3  $\mu\text{m}$  para las películas depositadas a  $25^\circ\text{C}$ . El análisis por perfilometría mecánica presenta que las películas depositadas a  $40^\circ\text{C}$  cuentan con espesores en un rango de 1.5 – 6  $\mu\text{m}$ .
- **Propiedades ópticas.** El análisis de espectroscopia UV-Vis demostró que el coeficiente de absorción de luz de las películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  en un rango de longitudes de onda de 400 a 700 nm, cuenta con valores entre  $2 \times 10^5$  y  $1 \times 10^5\text{ cm}^{-1}$ . La energía de banda prohibida de las películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  es  $\sim 2.2\text{ eV}$ . El índice de refracción resultante es aproximado a 2.
- **Propiedades eléctricas.** El análisis realizado por efecto Hall para conocer las propiedades eléctricas de las películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  demuestra que la concentración de portadores de carga de las películas semiconductoras cuenta con valores en el orden de  $10^{22}\text{ cm}^{-3}$  en un rango de corriente de 5 - 20 mA. Las películas delgadas cuentan con una conductividad optima entre los valores aproximados de  $8.65 \times 10^3$  y  $1.05 \times 10^4\ \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  en un rango de corriente de 5 - 20 mA. De igual forma, en este mismo rango de corrientes, se cuentan con valores de resistividad entre  $1 \times 10^{-4}$  y  $3 \times 10^{-4}\ \Omega \cdot \text{m}$  aproximadamente. En el estudio de movilidad de portadores de carga tipo p se obtuvieron valores entre 0.78 y 1.05  $\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$  en un rango de corriente de 5-20 mA. Se demuestra que estos resultados son superiores a los descritos en la literatura.

Finalmente, en este trabajo se logró obtener películas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  por electrodeposición sobre sustratos de vidrio soda/lima con un recubrimiento de FTO, que cumplen con los principales requisitos para su empleo de celdas solares como capa absorbente. Estos requisitos son:

- ✓ Espesores de 1 a 3  $\mu\text{m}$ .
- ✓ Morfología compacta y homogénea.
- ✓ Granos de gran tamaño y muy compactos entre sí.

## **5.2 Trabajo a futuro**

Al haber finalizado la investigación se obtuvieron películas semiconductoras de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  sintetizadas a partir del electrodepósito, las cuales y de acuerdo a los resultados obtenidos pueden ser utilizadas como capa absorbente en aplicaciones de celdas solares.

Como trabajo a futuro se propone la implementación de estas películas delgadas semiconductoras de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  para la fabricación de celdas solares y se analicen los parámetros fotovoltaicos, para determinar la calidad de las películas, la cual se verá traducida en función de la eficiencia de conversión de energía solar a energía eléctrica. Se propone utilizar la configuración de una celda solar tipo sustrato con una capa absorbente de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ , esto para conocer cuál sería la eficiencia de la celda solar con la película en cuestión bajo condiciones ambientales adecuadas. Para ello, los depósitos de las películas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  se deberán realizar sobre sustratos de vidrio con un recubrimiento de Mo, siguiendo la estructura propuesta de la celda solar de la Figura 4.

## Referencias

- Abd Mutalib, M., Rahman, M., Othman, M., Ismail, A., & Jaafar, J. (2017). Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy. En *Membrane Characterization* (pp. 161–179). Elsevier Inc.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00009-7>
- Anil, T., Naidu, K. L., & Raju, J. (2014). Band gap determination using Tauc's plot for LiNbO<sub>3</sub> thin films. *International Journal of ChemTech Research*, 6(6), 3353–3356.
- Astam, A., Akaltun, Y., & Yildirim, M. (2016). Conversion of SILAR deposited Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> thin films to Cu<sub>2-x</sub>Se by annealing. *Materials Letters*, 166, 9–11.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.12.030>
- Aydın, Z. Y., & Abacı, S. (2017). Synthesis and characterization of Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> nanofilms by an underpotential deposition based electrochemical codeposition technique. *Solid State Sciences*, 74, 74–87. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.10.011>
- Bodegard M, Stolt L, & Hedström J. (1994). Photovoltaic Solar Energy Conversion. *12th Euro*, 1743.
- Boyd D, Thompson D, & Kirk-Othmer. (1980). *Encyclopedia of Chemical Technology* (3rd ed., Vol. 11). John Wiley.
- CENACE. (2021). *La nueva política energética del Gobierno de México avanza para garantizar al pueblo la electricidad y los combustibles*.  
<https://www.gob.mx/sener/articulos/la-nueva-politica-energetica-del-gobierno-de-mexico-avanza-para-garantizar-al-pueblo-la-electricidad-y-los-combustibles?idiom=es>
- Chen, X., Li, Z., Yang, J., Sun, Q., & Dou, S. (2015). Aqueous preparation of surfactant-free copper selenide nanowires. *Journal of Colloid and Interface Science*, 442, 140–146. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.11.052>
- Cheraghizade, M., Yousefi, R., Jamali-Sheini, F., Saáedi, A., & Ming Huang, N. (2014). Large-scale and facial fabrication of PbS nanorods by sulfuration of a Pb sheet. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 21(1), 98–103.  
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.01.009>
- Elgrishi, N., Rountree, K., McCarthy, B., Rountree, E., Eisenhart, T., & Dempsey, J. (2018). A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95(2), 197–206. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>
- Flores-Rojas, E., Samaniego-Benítez, J., Serrato, R., García-García, A., Ramírez-Bon, R., & Ramírez-Aparicio, J. (2020). Transformation of nanostructures Cu<sub>2</sub>O to Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> through different routes and the effect on photocatalytic properties. *ACS Omega*, 5(32), 20335–20342. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02299>

- Fraas, L. M., & O'Neill, M. J. (2023). History of Solar Cell Development. En *Low-Cost Solar Electric Power* (pp. 1–12). Springer International Publishing.  
[https://doi.org/10.1007/978-3-031-30812-3\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-031-30812-3_1)
- Fujiwara, H. (2007). *Spectroscopic Ellipsometry Principles and Applications* (Vol. 5). John Wiley & Sons, Ltd.
- García, V. M., Guerrero, L., Nair, M. T. S., & Nair, P. K. (1999). *Effect of thermal processing on optical and electrical properties of copper selenide thin films*.  
<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=94200956>
- Green, M., Dunlop, E., Yoshita, M., Kopidakis, N., Bothe, K., Siefert, G., & Hao, X. (2023). Solar cell efficiency tables. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 31(7), 651–663. <https://doi.org/10.1002/pip.3726>
- Harvey D. (2013). *Electrodos de Referencia*. DePauw University.  
[https://espanol.libretexts.org/Quimica/Qu%C3%ADmica\\_Anal%C3%ADtica/An%C3%A1lisis\\_Instrumental\\_\(LibreTextos\)/23%3A\\_Potenciometr%C3%ADa/23.01%3A\\_Electrodos\\_de Referencia](https://espanol.libretexts.org/Quimica/Qu%C3%ADmica_Anal%C3%ADtica/An%C3%A1lisis_Instrumental_(LibreTextos)/23%3A_Potenciometr%C3%ADa/23.01%3A_Electrodos_de Referencia)
- Jimenez E. (2018). *Síntesis y caracterización de nanoestructuras tipo cobre-selenio obtenidas mediante las técnicas de microondas y mecano-síntesis*. Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
- Johnson, D., Hilal, N., & Bowen, W. R. (2009). Basic Principles of Atomic Force Microscopy. En *Atomic Force Microscopy in Process Engineering: An Introduction to AFM for Improved Processes and Products* (pp. 1–30). Elsevier.  
<https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-517-3.00001-8>
- Lakshmi, M., Bindu, K., Bini, S., Vijayakumar, K. P., Sudha Kartha, C., Abe, T., & Kashiwaba, Y. (2001). Reversible Cu<sub>2-x</sub>Se $\leftrightarrow$ Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> phase transformation in copper selenide thin films prepared by chemical bath deposition. *Thin Solid Films*, 386, 127–132. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01783-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01783-1)
- Lewis I, & Edwards H. (2001). *Handbook of Raman Spectroscopy: From the Research Laboratory to the Process Line*. Marcel Dekker.
- Malavekar, D. B., Kale, S. B., Lokhande, V. C., Patil, U. M., Kim, J. H., & Lokhande, C. D. (2020). Chemically Synthesized Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>Film Based Flexible Solid-State Symmetric Supercapacitor: Effect of Reaction Bath Temperature. *Journal of Physical Chemistry C*, 124(52), 28395–28406. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c08454>
- Marton, C. (1981). *Advances in electronics and electron physics* (Vol. 56). Academic Press.
- Mohtasham, J. (2015). Review Article-Renewable Energies. *Energy Procedia*, 74, 1289–1297. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.774>

- Monjezi, F., Jamali-Sheini, F., & Yousefi, R. (2019). Ultrasound-assisted electrodeposition of Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> nanosheets and efficient solar cell performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 780, 626–633. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.267>
- Nasirpour, F. (2017). Electrodeposition of Nanostructured Materials. En *Springer International Publishing* (Vol. 62). <https://doi.org/10.1007/978-3-319-44920-3>
- Nouri, M., Saray, A. M., Azimi, H. R., & Yousefi, R. (2017). High solar-light photocatalytic activity of using Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/rGO nanocomposites synthesized by a green co-precipitation method. *Solid State Sciences*, 73, 7–12. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.09.001>
- NREL. (2023). *Interactive Best Research-Cell Efficiency Chart*. <https://www.nrel.gov/pv/interactive-cell-efficiency.html>
- Observer, F. I. (Ed.). (2012). *Producción de Electricidad Global a partir de fuentes de energía renovable. Capítulo 3: Producción de electricidad a partir de fuentes de energía renovables, por región y por país*.
- Offiah, S., Ugwoke, P., Ezema, F., Ekwealor, A., & Osuji, R. (2012). COMPARATIVE STUDY OF CuxS and CuySe THIN FILMS GROWN BY CBD. *Chalcogenide Letters*, 9(5), 257–264.
- Ohring M. (1992). The Materials Science of Thin Films. En *Academic Press*. Academic Press.
- Ortiz A. (2011). *Preparación electroquímica de materiales binarios a base de níquel (Ni-Zn y Ni-Al2-03) y su aplicación en la generación electrolítica de hidrógeno*. CIDETEQ.
- Paunovic, M., & Schlesinger, M. (2006). *FUNDAMENTALS OF ELECTROCHEMICAL DEPOSITION SECOND EDITION*.
- Pejova, B., & Grozdanov, I. (2001). Chemical deposition and characterization of Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> and CuSe thin films. *Journal of Solid State Chemistry*, 158(1), 49–54. <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.9055>
- Piccollo, M., Aceto, M., & Vitorino, T. (2019). UV-Vis spectroscopy. *Physical Sciences Reviews*, 4(4). <https://doi.org/10.1515/psr-2018-0008>
- Póndigo E. (2009). *Obtención y Caracterización de Películas de Carbón Dopadas con Fósforo, Boro y Nitrógeno*. Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica.
- Rodríguez, H., & Camilo, L. (2008). UNIDAD PARA SUPERVISIÓN Y CONTROL DE MEDICIÓN DE EFECTO HALL CON LABVIEW ® UNIT FOR MONITORING AND CONTROLLING THE HALL EFFECT USING LABVIEW ®. *Universitas Scientiarum*, 13, 188–197.

- Saeed, M., Qayyum, A., Azam, S., Akbar, J., Irfan, M., Ul Haq, B., Muhammad, S., Ullah, S., & Laref, A. (2021). Structural, electronic, optical and thermodynamical properties of Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> and [Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>]:Zn compounds: Using DFT. *Journal of Solid State Chemistry*, 298, 122–125. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122125>
- Sastré, J. (2014). *Obtención y Caracterización de películas delgadas de CuInGaSe<sub>2</sub> por coevaporación y su aplicación en Celdas Solares*. IPN.
- SENER. (2021). *Nuestro Sistema Eléctrico Nacional garantiza la seguridad y el abasto de energía proveniente de diversas fuentes*. <https://www.gob.mx/sener/documentos/informe-sobre-la-participacion-de-las-energias-renovables-en-la-generacion-de-electricidad-en-mexico>
- Sgambato, F., Prozzo, S., Sgambato, E., Sgambato, R., & Milano, L. (2011). The 100th anniversary of pH (1909-2009). Negative logarithms for measuring hydrogen ions: Are they essential in medicine? Part I. *Italian Journal of Medicine*, 5(3), 147–155. <https://doi.org/10.1016/j.itjm.2011.02.009>
- Tell, B., & Kasper, H. (1971). Optical and Electrical Properties of AgGaS<sub>2</sub> and AgGaSe<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 4, 4455–4459. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.4.4455>
- Wada, T., Kohara, N., Nishiwaki, S., & Negami, T. (2001). Characterization of the Cu In,Ga Se rMo interface in CIGS 2 solar cells. *Thin Solid Films*, 387, 118122. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01846-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01846-0)
- Wang, W., Zhu, L., Lv, P., Li, J., & Zhao, X. (2019). Facile synthesis of Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>Se/Cu<sub>2</sub>O hollow microspheres by sacrificial template method at room temperature and excellent photodegradation activity. *Materials Research Bulletin*, 110, 190–197. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.10.029>
- Weingartner, E., Saathoff, H., Schnaiter, M., Streit, N., Bitnar, B., & Baltensperger, U. (2003). Absorption of light by soot particles: Determination of the absorption coefficient by means of aethalometers. *Journal of Aerosol Science*, 34(10), 1445–1463. [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(03\)00359-8](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(03)00359-8)
- Zargarpour, M., Jamali-Sheini, F., & Cheraghizade, M. (2021). Sonochemical synthesis of Fe-doped Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> nanoparticles: Correlation of the strain and electrical properties for optoelectronics applications. *Advanced Powder Technology*, 32(10), 3412–3424. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2021.07.020>
- Zhou, R., Huang, Y., Zhou, J., Niu, H., Wan, L., Li, Y., Xu, J., & Xu, J. (2018). Copper selenide (Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> and Cu<sub>2-x</sub>Se) thin films: electrochemical deposition and electrocatalytic application in quantum dot-sensitized solar cells. *Dalton Transactions*, 47(46), 16587–16595. <https://doi.org/10.1039/c8dt03791d>
- Zhu, J., & Cui, M. (2017). Multilayer Polarizer at the Energy of 50–1000 eV. En *Ellipsometry - Principles and Techniques for Materials Characterization*. InTech. <https://doi.org/10.5772/intechopen.70088>.