



CENTRO DE INVESTIGACION Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

UNIDAD ZACATENCO

DEPARTAMENTO DE

INGENIERÍA ELÉCTRICA

SECCIÓN DE ELECTRÓNICA DEL ESTADO SÓLIDO

Síntesis de tintas de Sb_2Se_3 para su aplicación en películas delgadas

TESIS

Que presenta

Manuel Fabián Reséndiz Segovia

Para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS

EN LA ESPECIALIDAD DE

INGENIERÍA ELÉCTRICA

Director de Tesis:

Dr. Mauricio Ortega López

Ciudad de México

Noviembre, 2024

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a las personas que hicieron posible la realización de mi tesis. Sus contribuciones y apoyo fueron fundamentales. Al Dr. Mauricio Ortega López, mi asesor, cuya guía y dedicación han sido una fuente constante de inspiración y aprendizaje. Agradezco al Laboratorio Avanzado de Nanoscopía Electrónica (LANE) especialmente al Dr. Jorge Roque de la Puente, al M. en C. Adolfo Tavira Fuentes y al Téc. Álvaro Guzmán Campuzano de la Sección Electrónica del Estado Sólido (SEES), al Dr. José Ángel Guillem Cervantes del Departamento de Física y a todo el equipo por proporcionarme acceso a las instalaciones y por su colaboración en las caracterizaciones de mis muestras. Por último, mi gratitud al Dr. Esteban Díaz Torres por su apoyo en la etapa final del proyecto.

Además, no puedo dejar de expresar mi sincero agradecimiento a mi familia y amigos. Su amor incondicional y apoyo constante han sido mi mayor fortaleza durante este viaje académico. Quiero dedicar un agradecimiento especial a mis padres, cuyas palabras de aliento nunca dejaron de motivarme, y a mis amigos cercanos, quienes estuvieron a mi lado en los momentos más difíciles. También quiero reconocer a mis hermanas por su apoyo inquebrantable. Gracias, amigos Javier, David, Leo, Fernando, Diego, Fabián, Moisés y Ray. Su fe en mis capacidades y su aliento constante han sido fundamentales para mi éxito.

Por último, pero no menos importante, quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología (CONAHCYT) por la beca otorgada para la realización de mi maestría. Este apoyo financiero ha sido un pilar fundamental en mi camino académico y profesional, permitiéndome dedicar mi tiempo y esfuerzo al estudio y la investigación.

La confianza depositada en mí y en mi proyecto de investigación por parte de CONAHCYT ha sido una motivación constante para superar cada desafío y alcanzar mis objetivos académicos. Este reconocimiento no solo representa una ayuda económica, sino también un respaldo a mi trabajo y un estímulo para seguir adelante con mis metas.

Por todo esto, estoy profundamente agradecido con CONAHCYT. Su apoyo ha tenido un impacto significativo en mi vida y en mi carrera. Continuaré trabajando con dedicación y compromiso para hacer un uso valioso de esta oportunidad y contribuir a la ciencia y la sociedad.

¡Muchas gracias a todos por su apoyo y confianza!

RESUMEN

Esta tesis presenta los resultados de un estudio sobre el depósito de películas delgadas de seleniuro de antimonio (Sb_2Se_3) utilizando las técnicas de Rocío Químico Pirofítico y el Depósito por Giro. Como soluciones de partida, se emplearon, por un lado, dispersiones coloidales en medio poliol y por el otro, tintas moleculares compuestas por mezclas de un tiol y una amina de Sb_2Se_3 , respectivamente. Los resultados indicaron que ambas técnicas producen cristales de tamaño nanométrico que se auto-ensamblan para formar hilos 1D con sección transversal también nanométrica. La longitud de estos hilos dependió de la técnica utilizada. Las condiciones de depósito son cruciales para la formación y orientación de los cristales de Sb_2Se_3 , las cuales también dependen del tipo de sustrato utilizado.

En el caso del Rocío Químico Pirofítico, las películas de Sb_2Se_3 depositadas a partir de un coloide sintetizado con solvente de etanol formaron microestructuras en forma de hojuelas mediante el auto-ensamblaje de nanohilos. Por otro lado, las soluciones preparadas con los polioles glicerina y propilenglicol generaron nanohilos cristalinos de mayor tamaño. Sin embargo, controlar el ordenamiento de las nanoestructuras resultó difícil con este método.

Se obtuvieron también películas de Sb_2Se_3 mediante la síntesis de tintas y Depósito por Giro. En sustratos de vidrio, los nanohilos presentan una textura en los planos (220) y (130), con diámetros medios de 30-50 nm según imágenes SEM. En sustratos de ITO, predominan los planos (221) y (220) con diámetros de 40-80 nm, mientras que en sustratos de SnO_2 sobresalen los planos (041) y (130) con diámetros de 80-120 nm. Además, las propiedades ópticas indican que la absorción aumenta con cada capa depositada (desde 2 hasta 6), y el coeficiente de Seebeck es de $-800 \mu V/K$, clasificando al material como semiconductor tipo N.

ABSTRACT

This thesis presents the results of a study on the deposition of antimony selenide (Sb_2Se_3) thin films using the Pyrolysis and Spin Coating. As starting solutions, colloidal dispersions in polyol medium and molecular inks composed of mixtures of a thiol and an amine of Sb_2Se_3 were used, respectively. The results indicated that both techniques produce nanometric-sized crystals that self-assemble to form 1D wires with a nanometric cross section. The length of these wires depended on the technique used. The deposition conditions are crucial for the formation and orientation of Sb_2Se_3 crystals, which also depend on the type of substrate used.

When it comes to Spray Pyrolysis, Sb_2Se_3 films deposited from a colloid synthesized with ethanol solvent formed flake-like microstructures through the self-assembly of nanowires. On the other hand, solutions prepared with the polyols glycerin and propylene glycol generated larger crystalline nanowires. However, controlling the ordering of the nanostructures proved difficult with this method.

Sb_2Se_3 films were also obtained through the synthesis of inks and Spin Coating. On glass substrates, the nanowires exhibit a texture in the (220) and (130) planes, with average diameters of 30-50 nm according to SEM images. On ITO substrates, the (221) and (220) planes predominate with diameters of 40-80 nm, while on SnO_2 substrates, the (041) and (130) planes stand out with diameters of 80-120 nm.

Additionally, the optical properties indicate that the absorption increases with each deposited layer (from 2 to 6), and the Seebeck coefficient is $-800 \mu V/K$, classifying the material as an N-type semiconductor.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS.....	I
RESUMEN.....	III
ABSTRACT.....	IV
ÍNDICE.....	V
Lista de Figuras.....	VII
Lista de Tablas.....	IX
Lista de Ecuaciones.....	X
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Antecedentes.....	1
1.2. Seleniuro de Antimonio como material fotovoltaico.....	2
1.3. Planteamiento del problema y soluciones.....	3
1.4. Justificación.....	3
1.5. Hipótesis.....	4
1.6. Objetivos.....	4
2. MARCO TEÓRICO.....	6
2.1. Teoría del crecimiento de los nanocristales.....	6
2.1.1. Soluciones y sobresaturación.....	7
2.1.2. Nucleación.....	7
2.1.3. Crecimiento.....	12
2.2. Propiedades físicas de los coloides.....	15
2.3. Autoensamblaje.....	19
2.3.1. Tipos de autoensamblaje.....	19
2.4. Propiedades Físicas del Sb_2Se_3	22
2.4.1. Estructura cristalina.....	24

2.5.	Métodos de preparación de películas para Sb_2Se_3	26
2.6.	Método de depósito por Rocío Químico Pirofítico.....	29
2.7.	Método de Depósito por Giro.....	31
3.	DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	35
3.1.	Síntesis de los materiales.....	35
3.1.1.	Síntesis de soluciones coloidales.....	36
3.1.2.	Síntesis de Tintas Sb_2Se_3	37
3.2.	Métodos de Depósito.....	39
3.2.1.	Rocío Químico Pirofítico.....	40
3.2.2.	Depósito por Giro.....	41
3.3.	Técnicas de caracterización de materiales.....	44
3.3.1.	Estructurales.....	45
3.3.2.	Morfológicas.....	48
3.3.3.	Composición.....	52
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	55
4.1.	Resultados de Depósito por Rocío Químico Pirofítico.....	55
4.1.1.	Soluciones Coloidales en Polvos.....	55
4.1.2.	Depósito por Rocío Químico Pirofítico de coloides sintetizados con distintos Polioles.....	58
4.2.	Resultados de Depósito por Giro.....	61
4.2.1.	Experimentos preliminares.....	62
4.2.2.	Variación de la morfología en función de numero de capas.....	63
4.2.3.	Depósito en distintos sustratos.....	68
4.3.	Discusión de Resultados.....	80
4.3.1.	Depósito por Rocío Químico Pirofítico.....	80

4.3.2.	Depósito por Giro	85
5.	CONCLUSIONES	93
5.1.	Conclusiones específicas de Rocío Químico Piroclítico	93
5.2.	Conclusiones específicas de Depósito por Giro	93
6.	TRABAJO FUTURO.....	95
7.	REFERENCIA.....	96

Lista de Figuras

Figura 1.	Representación Gráfica de los tipos de nucleación: (a) nucleación homogénea, (b) nucleación heterogénea y (c) Cambio de ΔG en función de r^* . Tomada de la referencia Fan et al. 2022 [12].....	11
Figura 2.	Procesos atómicos durante el crecimiento del cristal.	13
Figura 3.	Representación gráfica de la Celda Unitaria de A) Sb_2Se_3 B) $(Sb_4Se_6)_n$. Nota: Elaboración propia.	25
Figura 4.	Representación gráfica del método de Rocío Químico Piroclítico. Nota: Elaboración propia.	30
Figura 5.	Representación gráfica del proceso de depósito por giro.	33
Figura 6.	Representación gráfica del paso de secado.	33
Figura 7.	Representación gráfica: síntesis de las soluciones coloidales....	37
Figura 8.	Representación gráfica de la preparación de las tintas.	39
Figura 9.	Representación gráfica sobre la técnica de Rocío Químico Piroclítico.	40
Figura 10.	Representación esquemática del método de depósito por recubrimiento por giro.	41
Figura 11.	Representación esquemática del tratamiento térmico recocido.	42
Figura 12.	Representación gráfica de la generación de rayos X.....	45
Figura 13.	Representación gráfica de la difracción de rayos X.	46
Figura 14.	Diagrama esquemático de la técnica de SEM.	49
Figura 15.	Diagrama esquemático equipo, lentes y detectores del TEM. ..	51

Figura 16. Interacción física un haz de electrones con átomos de un cristal y señales generadas.....	52
Figura 17. Principio físico de técnica EDS.	53
Figura 18. Diagrama esquemático del detector de energía dispersiva de rayos X.....	54
Figura 19. Difracción de Rayos X de muestras de Sb_2Se_3 en polvo sintetizados con distintos polioles y patrón de referencia 00-015-0861 de Sb_2Se_3	56
Figura 20. Vista de la morfología superficial (SEM) de una muestra en polvo sintetizada con Glicerina en polvo.	57
Figura 21. Difracción de Rayos X de las películas depositadas para los distintos solventes Etanol, Glicerina y Propilenglicol.	58
Figura 22. Vista de la morfología superficial (SEM) de las películas depositadas con los distintos solventes; A) Etanol, B) Propilenglicol y C) Glicerina por RQP.....	60
Figura 23. Difracción de Rayos X de muestras MS1, MS2 y MS3.	62
Figura 24. Difracción de Rayos X de las muestras M0SbSe, M2SbSe, M4SbSe y M6SbSe.....	64
Figura 25. Vista de la morfología superficial (SEM) de los depósitos: A) M0SbSe, B) M2SbSe, C) M4SbSe y D) M6SbSe.	66
Figura 26. Coeficiente de Transmisión y E_g óptico calculado según la referencia Qasem et al. 2022, [71], para las muestras con diferente número de capas.	67
Figura 27. Patrón/Difractograma de Rayos X de las muestras M1SS, M2SS y M5SS de la tinta semilla depositadas sobre sustratos de vidrio, ITO y SnO_2 , así como el patrón de referencia 00-015-0861 de Sb_2Se_3	69
Figura 28. Patrón/Difractograma de Rayos X de las muestras M1SSF, M2SSF Y M5SSF de la T2 sobre las semillas (M1SS, M2SS y M5SS), así como el patrón de referencia 00-015-0861 de Sb_2Se_3	70
Figura 29. Vista de la morfología superficial (SEM) de las muestras A) M1SS, B) M3SS Y C) M5SS e histogramas de los tamaños de diámetro.	73

Figura 30. Vista de la morfología superficial (SEM) de las muestras A) M1SSF, B) M3SSF Y C) M5SSF e histogramas de los diámetros de los nanohilos.	74
Figura 31. Prueba de composición por EDS/EDX para las muestras: A) M1SS, B) M3SS, C) M5SS.	76
Figura 32. Espectros de Transmisión y Eg óptico calculado (recuadro) según la referencia Qasem et al. 2022, [71], para las muestras sobre distintos sustratos.	77
Figura 33. Coeficiente Seebeck de la muestra M3SSF.	78
Figura 34. Coeficiente Seebeck de la muestra M5SS.....	79
Figura 35. Representación esquemática del auto-ensamblaje de nanohilos de Sb_2Se_3 en nanovarillas de mayor tamaño.....	81
Figura 36. Representación gráfica de planos y direcciones para el crecimiento preferencial verticalmente de nanohilos de Sb_2Se_3	83
Figura 37. Representación gráfica de planos y direcciones para el crecimiento preferencial horizontalmente de cristales de Sb_2Se_3	84

Lista de Tablas

Tabla 1. Clasificación de los coloides.	16
Tabla 2. Métodos típicos de autoensamblaje.....	22
Tabla 3. Técnicas de depósito de películas para coloides.....	28
Tabla 4. Distintos parámetros de los Polioles modificados.	37
Tabla 5. Resumen de depósitos de recubrimiento por giro.....	43
Tabla 6. Cálculo de Scherrer del tamaño promedio del cristal para los polvos sintetizados en Glicerina, Etanol y Propilenglicol.....	57
Tabla 7. Planos preferencialesx para las películas depositadas por RQP.	59
Tabla 8. Cálculo de Scherrer del tamaño promedio del cristal para películas depositadas por RQP.....	59
Tabla 9. Cálculo de CT para las distintas capas depositadas.....	64

Tabla 10. Cálculo del tamaño de cristal para las distintas capas depositadas.	65
Tabla 11. Planos preferenciales según el CT para las muestras depositadas con T1 sobre distintos sustratos.	69
Tabla 12. Planos preferenciales según el CT para las muestras depositadas con T2 sobre las semillas en distintos sustratos.	71
Tabla 13. Resultados del tamaño promedio del cristal para las tintas T1 y T2 sobre distintos sustratos.	71
Tabla 14. Resultados de composición química elemental de las Muestras M1SS, M3SS y M5SS.	76
Tabla 15. Resumen de resultados de la fase y tamaños de cristal obtenidos por DRX y medidas de SEM del experimento donde se varió el número de capas.	87
Tabla 16. Resumen de resultados de la fase, tamaños de cristal obtenidos por DRX y SEM y coeficiente de textura del experimento donde se depositó T1 sobre diferentes sustratos.	89
Tabla 17. Resumen de resultados de la fase, tamaños de cristal obtenidos por DRX y SEM y coeficiente de textura del experimento donde se depositó T2 (6 capas) sobre diferentes sustratos.	90

Lista de Ecuaciones

Ecuación 1	8
Ecuación 2	9
Ecuación 3	9
Ecuación 4	9
Ecuación 5	9
Ecuación 6	10
Ecuación 7	10
Ecuación 8	10
Ecuación 9	11

Ecuación 10 34
Ecuación 11 34
Ecuación 12 34
Ecuación 13 46
Ecuación 14 47
Ecuación 15 48

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes

Las celdas solares son una opción viable para la generación de energía eléctrica a partir de la radiación solar. A lo largo de su evolución histórica y tecnológica, se han identificado tres generaciones distintas:

- Primera generación: Consiste en celdas de silicio mono o policristalino, con eficiencias de conversión del 15 al 25% y costos de producción de aproximadamente 3 USD/W [1].
- Segunda generación: Utiliza celdas de película delgada de diferentes semiconductores como silicio amorfo, $CdTe$, $Cu(InGa)Se_2$, $CuInS$, entre otros, con eficiencias del 6 al 20% y costos de producción de alrededor de 1 USD/W [1].
- Tercera generación: Incluye celdas de diversos tipos como multiunión o tándem, celdas fotoelectroquímicas, celdas solares híbridas sensibilizadas por colorante, celdas solares de polímeros, celdas solares de perovskitas, entre otras [1], [2].

Actualmente, se está investigando en materiales innovadores, estructuras más eficientes y procesos más simples y económicos. Este trabajo forma parte de una importante línea de investigación llevada a cabo en el CINVESTAV, cuyo objetivo principal es lograr el depósito de películas delgadas de diferentes materiales semiconductores para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos. A partir de investigaciones previas, se han identificado nuevos enfoques de interés, como la síntesis coloidal de nanopartículas y su uso como tintas para fabricar películas delgadas mediante técnicas de impresión, rociado, inmersión o centrifugado.

1.2. Seleniuro de Antimonio como material fotovoltaico

El seleniuro de antimonio es un material que tiene las propiedades ópticas y eléctricas que lo hacen atractivo para hacer celdas solares de película delgada. La banda prohibida de este material es de 1.1–1.2 eV, alta movilidad de huecos ($2.59 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a lo largo de la dirección c) según lo reportado por Yang et al. 2018, [3], y su alto coeficiente de absorción ($>10^5 \text{ cm}^{-1}$), ya que puede ser preparado con conductividad tipo p y n reportado por Park et al. 2020, [4]; la conductividad eléctrica es determinada por efectos puntuales de la estructura.

Este material es anisotrópico, compuesto por hilos 1D. Los hilos se acumulan a lo largo de los ejes a y b mediante fuerzas de van der Waals, mientras que dentro de los nanohilos existen fuertes enlaces covalentes. Además, es abundante en la tierra, económicamente viable y presenta baja toxicidad [5], [6], [7].

En cuanto a la orientación de los hilos, se ha logrado una dirección preferencial [001] en un plano (221). Sin embargo, el espesor óptimo del absorbedor para estos dispositivos se limita al rango de 300 a 600 nm debido a la longitud de difusión de electrones según lo reportado por Li et al. 2019, [8].

En más de 100 publicaciones de la última década, se ha reportado sobre las celdas solares de película delgada que utilizan Sb_2Se_3 , así como en celdas solares que combinan o contienen este material. Estas investigaciones han demostrado que, mediante las técnicas de Depósito por Capas Atómicas (ALD) y Depósito por Sublimación a espacio Cercano (CSS), se puede alcanzar una eficiencia del 9.2%, según lo reportado por Li et al. 2019, [8]. El tener una estructura cristalina 1D orientados de manera vertical, aporta a que en los límites de granos no se generen enlaces colgantes minimizando pérdidas por recombinación aportando a la mejora de la eficiencia en las celdas solares según Zeng et al. 2016, [5]. También debido a su punto de fusión ($\sim 500^\circ\text{C}$) se puede sintetizar películas de alta

calidad cristalina a bajas temperaturas, donde se pueden utilizar técnicas de bajo costo y buena reproducibilidad [9].

1.3. Planteamiento del problema y soluciones

El seleniuro de antimonio (Sb_2Se_3) es un semiconductor con propiedades físicas únicas que lo hacen valioso para aplicaciones en celdas solares, así como en más dispositivos optoelectrónicos y termoeléctricos. Este estudio se enfoca en la preparación de películas delgadas de Sb_2Se_3 utilizando las técnicas de depósito de Rocío Químico Pirofítico y depósito por giro. Los desafíos incluyen optimizar los parámetros de depósito, controlar la morfología y orientación de las películas, y caracterizar sus propiedades.

1.4. Justificación

Las celdas solares de película delgada son atractivas por su rendimiento y bajo costo, sin embargo, mejorarlas con materiales convencionales ha resultado complejo. Por ello, las nuevas tendencias se centran en materiales a escala nanométrica que ofrecen ventajas significativas. En este trabajo nos centramos en la síntesis de coloides de Sb_2Se_3 para producir nanoestructuras en polvo que pueden utilizarse tanto para crear películas delgadas como para ser usado como material base en diversos dispositivos. Además, empleamos la técnica de depósito Rocío Químico Pirofítico (RQP) y la síntesis de tintas moleculares para la técnica de depósito por giro, optimizando así la calidad y funcionalidad de las películas delgadas.

1.5. Hipótesis

Consideramos que es posible depositar películas compactas de Sb_2Se_3 utilizando métodos de bajo costo, como el depósito por giro y el depósito de Rocío Químico Pirofítico (RQP). Al obtener una morfología controlada y una orientación preferencial de los nanohilos, es factible alcanzar una movilidad adecuada de los portadores de carga y una baja resistividad eléctrica en las películas, además de un alto coeficiente de absorción en el espectro visible, haciéndolas más idóneas para aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos.

1.6. Objetivos

Desarrollar un método eficiente para depositar películas de Sb_2Se_3 y adaptarlas para mejorar las propiedades ópticas y eléctricas del material. Se busca alcanzar la alineación uniforme de los hilos en las películas, optimizando parámetros clave como los tratamientos térmicos y el cambio de sustrato.

Objetivos específicos:

- Optimizar las soluciones coloidales y tintas para los métodos de depósito.
- Aplicar las soluciones con los métodos de Rocío Químico Pirofítico y Depósito por Giro.
- Observar las características estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas de las películas.
- Determinar los parámetros clave para lograr la orientación deseada de los hilos.

La tesis se organiza de la siguiente manera: en el capítulo 2 se presenta una revisión exhaustiva de la literatura relevante; el capítulo 3 desarrolla la metodología experimental empleada en la investigación; el capítulo 4 expone los resultados obtenidos y se lleva a cabo un análisis y discusión de estos; en el capítulo 5 se presentan las conclusiones del estudio; finalmente, el capítulo 6 ofrece recomendaciones para futuras investigaciones.

2. MARCO TEÓRICO

En este capítulo se abordan los conceptos teóricos que apoyaron el desarrollo de este trabajo de tesis. Entre estos se incluyeron la teoría de crecimiento de los cristales y de las películas delgadas; los coloides y sus propiedades.

Propiedades físicas del Sb_2Se_3 ; analizaremos las propiedades físicas inherentes a los cristales, incluyendo su estructura, composición y comportamiento bajo diversas condiciones. Propiedades de los coloides; estudiaremos las características únicas de los coloides, incluyendo su tamaño, forma y distribución. Métodos de preparación y aplicaciones de películas de Sb_2Se_3 ; discutiremos los diversos métodos utilizados para preparar películas de Sb_2Se_3 y exploraremos sus aplicaciones prácticas.

Para concluir, profundizaremos en la técnica de depósito por giro, esencial para comprender los parámetros y detalles necesarios del logro de una película depositada con propiedades óptimas. Al entender y controlar estos parámetros, podemos optimizar la técnica de depósito por giro para maximizar las características de la película final.

2.1. Teoría del crecimiento de los nanocristales

Las dos aproximaciones o vías para sintetizar nanomateriales son las denominadas abajo-arriba (bottom-up) y arriba-abajo (top-down). La primera genera el monocristal a partir de sus elementos, mientras que la segunda lo hace a partir de una muestra macroscópica y la reduce a un polvo compuesto por partículas de tamaño nanométrico. Las técnicas de crecimiento que emplean la aproximación abajo-arriba (bottom-up) utilizan precursores en los que las especies elementales se encuentran en forma iónica en una fase líquida o gaseosa. Bajo condiciones controladas de temperatura, presión y concentraciones de las especies iónica, los

nanocristales se desarrollan a través de una transformación de fase, la cual involucra los mecanismos fundamentales de nucleación y crecimiento.

2.1.1. Soluciones y sobresaturación

La sobresaturación de una solución es otro concepto clave incluido en ambas teorías ya que es la fuerza impulsora que induce la transformación de fase.

Una solución es una mezcla de dos o más sustancias perfectamente homogénea que consiste en una sola fase (gaseosa, líquida o sólida). Una solución está compuesta del soluto y el solvente. El solvente es la sustancia que está presente en mayor cantidad y es el que determina la fase de una solución. El soluto, por otra parte, es disuelto por el solvente para incorporarse en él y formar una sola fase. La solubilidad de un soluto en un solvente dado es la cantidad máxima de soluto que puede incorporarse en el solvente sin que la mezcla pierda su calidad de solución a una presión y una temperatura dadas.

Los términos solución saturada, no saturada y sobresaturada se refieren a la concentración de soluto disuelto en una solución, a temperatura y presión predeterminadas. Una solución saturada contiene la cantidad máxima de soluto, comúnmente denominada "solubilidad del soluto". Las soluciones sobresaturadas son un tipo de solución que contiene más soluto del que teóricamente debería poder disolverse a una temperatura determinada.

2.1.2. Nucleación

La nucleación consiste en la formación de pequeños grupos de átomos o moléculas (clústeres) cuya estabilidad depende de su tamaño. Inicialmente, estos clústeres se forman y disuelven en un proceso dinámico de formación-disolución hasta que las condiciones termodinámicas son favorables y alcanzan un tamaño crítico, para el cual son estables ante el

proceso de disolución. Los clústeres estables se llaman núcleos, partículas minúsculas desde las que comienza la etapa de crecimiento. La nucleación se define como el surgimiento localizado de una fase termodinámica que crece hasta un tamaño nanoscópico a macroscópico formando un cristal. Requiere de un cambio de fase inducido por fluctuaciones térmicas [10].

2.1.2.1. Teorías de Nucleación

Actualmente hay dos teorías sobre la nucleación llamadas Teoría Clásica (TCN) y Teoría no Clásica de la Nucleación (TCN), esta última incluye algunos procesos que han sido recientemente observados y que no fueron contemplados por la Teoría Clásica de la Nucleación (TCN). Ambas teorías contemplan los procesos de nucleación homogénea y heterogénea, según el tipo de sistema y la presencia de impurezas o semillas de cristales. La nucleación homogénea implica la formación de núcleos a partir de la distribución homogénea de moléculas en una solución (líquida o gaseosa). Por otro lado, la nucleación heterogénea ocurre cuando el proceso se ve facilitado por la presencia de una sustancia extraña, como una partícula plantilla o semilla, que sirve como sitio de nucleación.

La Teoría Clásica de la Nucleación (TCN) es el modelo teórico más común utilizado para comprender la nucleación de una nueva fase termodinámica, se basa en la condensación de vapor a un líquido [11]. El cambio en la energía libre del sistema durante la nucleación homogénea de un núcleo esférico de radio (r) viene dado por:

$$\Delta G = \frac{4\pi r^3}{3\nu} KT \ln S + 4\pi r^2 \gamma$$

Ecuación 1

Donde ΔG es la energía libre por unidad de volumen, $\frac{4\pi r^3}{3\nu}$ es el número de moléculas en un grupo de radio r con el volumen de una sola molécula como ν , γ es la energía superficial específica de la interfaz entre la gota y el sustrato, r es radio del núcleo y S es la sobresaturación

Para determinar el radio crítico dada la sobresaturación S , se maximiza

$$r^* = \frac{2\gamma}{KT \ln S}$$

Ecuación 2

Y la barrera a la nucleación viene dada por:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3K^2 T^2 \ln S^2}$$

Ecuación 3

El núcleo crítico está en equilibrio metaestable con el vapor y con la adición de moléculas disminuye la energía libre, por lo que estos núcleos son más probables [10]. La tasa de nucleación J que es el número de núcleos por unidad de volumen por unidad de tiempo, se expresa en forma de la ecuación de velocidad de reacción de Arrhenius:

$$J = A \exp \left[-\frac{\Delta G^*}{KT} \right]$$

Ecuación 4

Donde;

A es el pre-factor que se determina a partir de consideraciones cinéticas, K es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y sustituyendo la barrera de nucleación crítica ΔG^* a una sobresaturación dada se obtiene la expresión final para la tasa de nucleación J , como:

$$J = A \exp \left[-\frac{\Delta G^*}{KT} \right] = A \exp \left[-\frac{16\gamma^3 v^2}{3K_B^3 T^3 (\ln S)^2} \right]$$

Ecuación 5

La energía libre de formación del cúmulo, su tamaño y la velocidad son los parámetros clave en la investigación de la nucleación [10].

En la nucleación heterogénea desde punto de vista clásico (TCN), puede analizarse como una extensión del caso homogéneo. Para esto un embrión sólido (S_e) de radio (r) se forma en el líquido (L) debido a fluctuaciones estructurales. Como resultado, se genera una interfaz líquido/sólido (L/S_e)

como subproducto. A partir de su aproximación de capilaridad, el TNC homogéneo aplica la termodinámica continua para determinar el tamaño crítico del núcleo (r^*) y la barrera de energía para su formación (ΔG_{Hom}^*) mediante el balance del término de volumen y el término interfacial. A través de la diferenciación de la Ecuación 1 en primer orden, se tiene:

$$\Delta G = -\frac{4\pi}{3} r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma_{LS_e}$$

Donde el radio critico es;

$$r^* = \frac{2\gamma_{LS_e}}{\Delta G^*}$$

Obtenemos en la sustitución;

$$\Delta G_{Hom}^* = \frac{16\pi \gamma_{LS_e}^3}{3 \Delta G_V^2}$$

Ecuación 6

Donde ΔG es el cambio total de energía libre durante la nucleación, ΔG_V es el cambio de energía libre por volumen debido a la solidificación, γ_{LS_e} es la energía interfacial de la interfaz líquido/sólido (L/S).

Para la nucleación heterogénea se forma una capa esférica sólida (S_e) sobre un sustrato (N) con un ángulo de contacto definido por la ecuación de Young:

$$\gamma_{LN} = \gamma_{S_e N} + \gamma_{LS_e} \cos\theta$$

Ecuación 7

Donde γ_{LN} es la energía interfaz social de la interfaz líquido/sustrato (L/N) y γ_{SN} es la energía interfacial para la interfaz sólido/sustrato (S_e /N).

La barrera de energía para la nucleación heterogénea (Ecuación 8) es una función de la nucleación homogénea (Ecuación 9):

$$\Delta G_{Het}^* = \Delta G_{Hom}^* f(\theta)$$

Ecuación 8

$$f(\theta) = \frac{1}{4}(2 - 3 \cos(\theta) + \cos^3(\theta))$$

Ecuación 9

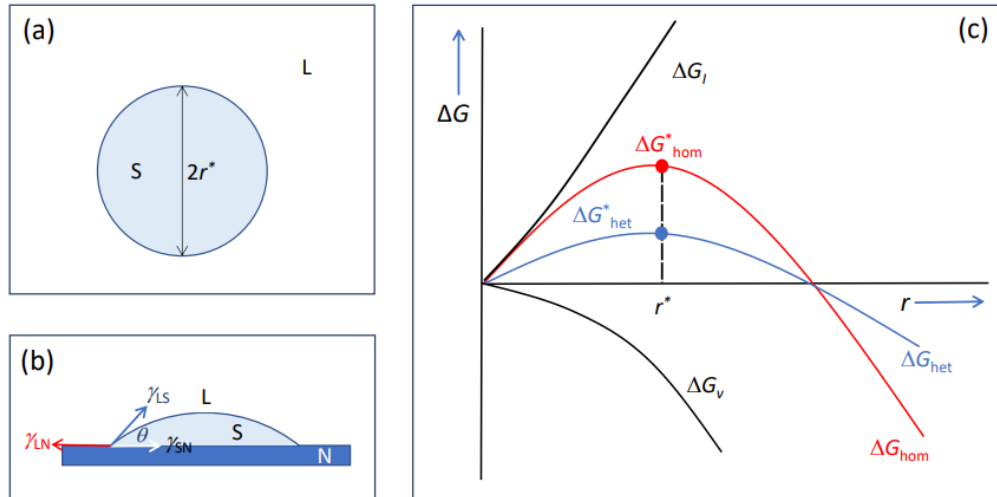


Figura 1. Representación Gráfica de los tipos de nucleación: (a) nucleación homogénea, (b) nucleación heterogénea y (c) Cambio de ΔG en función de r^* . Tomada de la referencia Fan et al. 2022 [12].

En la Figura 1, se muestra los distintos tipos de nucleación donde (a) formación del núcleo esférico del sólido (S_e) con un radio crítico de r^* del líquido (L) durante la nucleación homogénea; (b) formación de una capa sólida esférica sobre un sustrato (N) con un ángulo de humectación de θ durante la nucleación heterogénea; y (c) el cambio de energía libre (ΔG) en función del tamaño del grupo (r) que muestra la formación de núcleos (r^*) durante procesos de nucleación homogéneos y heterogéneos mediante la superación de las barreras de energía ($\Delta G_{hom}^*, \Delta G_{het}^*$), que es una consecuencia del equilibrio entre el cambio de energía interfacial (ΔG_I) y el cambio de energía libre de volumen (ΔG_V) [12].

La energía libre interfacial es una diferencia positiva entre la energía libre por molécula en la superficie y en el volumen. Esta energía actúa para desestabilizar los núcleos pequeños. A medida que los núcleos crecen, la energía libre de la fase principal supera la energía superficial, y el sistema

se vuelve estable. El efecto Gibbs-Thomson describe este comportamiento [11].

En TCN, la sobresaturación juega un papel clave en la determinación de la velocidad de nucleación y el tamaño de los núcleos resultantes. La sobresaturación es la fuerza impulsora que induce la transformación de fase. Una mayor sobresaturación aumenta la probabilidad de nucleación y conduce a núcleos más pequeños y numerosos [10].

2.1.3. Crecimiento

En la etapa de crecimiento los núcleos aumentan de tamaño a través de varios mecanismos, incluida la adición de monómeros, la coalescencia y la maduración de Ostwald. La adición de monómeros es el mecanismo principal donde los átomos o moléculas se agregan uno por uno a los núcleos existentes. Este modo de crecimiento dicta la tasa de crecimiento de nanopartículas y permite un control preciso sobre el tamaño de partícula. La coalescencia, por otro lado, se refiere a la fusión de partículas más pequeñas para formar otras más grandes.

Este mecanismo juega un papel importante en la síntesis de nanopartículas compuestas o la fabricación de estructuras jerárquicas. Por último, la maduración de Ostwald implica la disolución preferencial de partículas más pequeñas y el posterior crecimiento de partículas más grandes. Este proceso es impulsado por las diferencias en las solubilidades entre partículas pequeñas y grandes, lo que resulta en cambios en la distribución del tamaño de partícula a lo largo del tiempo [13].

Existen procesos atomísticos que ocurren en la superficie de un cristal, esta tiene varios tipos de regiones como son terraza, escalones, tocaduras e islas. En la Figura 2 se muestra cada una de ellas, la terraza es una región plana, en cambio un escalón son las capas principales elevadas, la torcedura es el corte transversal de un escalón teniendo como propiedad que se unan más probable los núcleos en esta parte porque las moléculas que

se unen allí hacen más enlaces con las moléculas vecinas, que las que se unen a las terrazas a los bordes de los escalones planos. Por el contrario, cuando las moléculas abandonan el cristal, pueden hacerlo más fácilmente desprendiéndose de las torceduras que de los bordes escalonados completos o de los sitios incrustados en las terrazas.

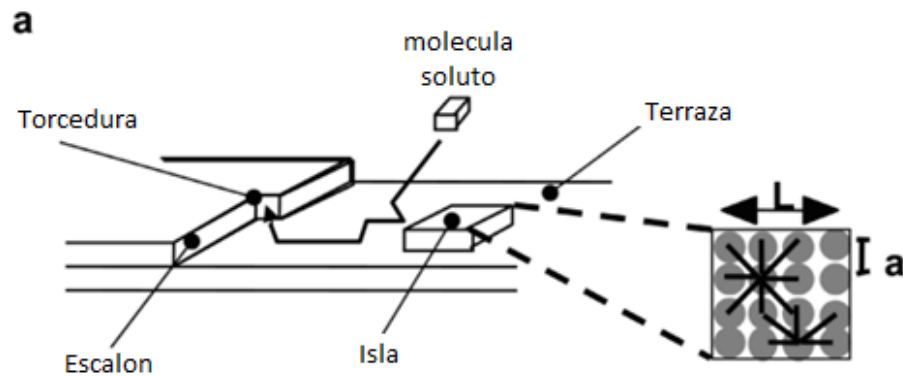


Figura 2. Procesos atómicos durante el crecimiento del cristal.

El crecimiento de una solución sobresaturada ocurre porque el flujo de moléculas que se adhieren a la superficie del cristal excede el flujo de moléculas que se separan de la superficie. La probabilidad de que una molécula se desprenda del cristal está determinada únicamente por la fuerza de sus enlaces con sus vecinos.

La cinética de los procesos de unión y separación en los bordes de los escalones está determinada por las barreras de energía que ven las moléculas. Se ha sugerido que la barrera a la desolvatación, es decir, la ruptura de los enlaces a las moléculas de solvente es la barrera dominante para la unión de una molécula de soluto al escalón. Todos los procesos relacionados con la estructura del solvente están influenciados por la composición de la solución. En particular, el pH y la fuerza iónica influyen fuertemente en las tasas de avance del escalón.

La principal barrera para separar una molécula de un escalón son sus enlaces a moléculas adyacentes en el cristal. Es difícil influir en estas barreras simplemente alterando la composición de la solución porque están

controladas por el propio cristal. Sin embargo, la introducción de impurezas que se incorporan al cristal en concentraciones suficientemente altas puede alterar estas tasas de desprendimiento.

Las ecuaciones que gobiernan la cinética de crecimiento dependen de muchas suposiciones sobre las vías de transferencia de masa, pero un conjunto muy general de consideraciones conduce a algunos resultados útiles. Dado que el crecimiento ocurre en los escalones, por ahora ignoraremos la fuente de los escalones y solo analizaremos la cinética de los escalones. Supondremos que los escalones son toscos y que la concentración y la actividad son iguales.

2.1.3.1. Modificando las formas de crecimiento de montañas y cristales

Las formas de los cristales están controladas por una combinación de factores energéticos y cinéticos. La forma de equilibrio es aquella que minimiza la energía libre superficial total del cristal, que a su vez es la suma de los productos individuales del área superficial por la energía interfacial [14].

Hay cuatro mecanismos por los cuales los iones o las moléculas pueden modificar los montículos de crecimiento, ya sea cambiando la velocidad del escalón o alterando la energía del borde del escalón, estos son:

1. Fijación escalonada.
2. Incorporación.
3. Bloqueo de torceduras.
4. Adsorción de borde escalonado.

2.1.3.2. Nucleación en superficies extrañas

Esta clase de nucleación es de algún modo una versión de la llamada nucleación heterogénea. Como es sabido, la presencia de superficies o partículas extrañas al sistema en crecimiento reduce la barrera de nucleación, promoviendo la transformación de fase incluso en presencia de una superficie extraña se puede utilizar para ejercer un control aún mayor sobre la nucleación porque, muy a menudo, la energía interfacial entre el núcleo de un cristal y un sustrato sólido es menor que la del cristal en contacto con la solución. Esto se debe a que las moléculas del cristal pueden formar enlaces con los del sustrato que son más fuertes que los enlaces de solvatación. Debido a que la contribución entálpica a la energía libre proviene principalmente de los enlaces químicos, los enlaces más fuertes conducen a una energía libre interfacial más pequeña. Este bien puede ser el fenómeno físico clave que permite a los organismos vivos delinear tanto la ubicación como la orientación de los cristalitos. Claramente, la fuerza de la unión en la interfaz depende en gran medida de la estructura y la química de la superficie del sustrato [10].

Si la estructura atómica de la superficie del sustrato coincide estrechamente con un plano particular de la fase de nucleación de modo que se minimice la tensión de la red y, además, el sustrato presenta un conjunto de funcionalidades químicas que promueven un fuerte enlace con el núcleo, entonces la contribución entálpica a la energía libre interfacial se vuelve pequeña y la nucleación ocurre preferentemente en ese plano cristalino [11].

2.2. Propiedades físicas de los coloides

Los coloides son un sistema conformado por dos o más fases, una fluida (dispersante) y una dispersa. La fase fluida, dispersante o continua es la de mayor proporción y normalmente es líquida, mientras que la fase dispersa

generalmente está formada por partículas sólidas muy finas (con diámetros de 1 a 1000 *nm*) y se encuentra en menor proporción. El nombre de coloide proviene de la raíz griega “kolas” que significa que puede pegarse y de aquí proviene la palabra “cola” que es el fluido pastoso que sirve para pegar.

Los coloides se pueden clasificar con base en su estado de agregación, es decir, que la fase de dispersante y dispersa se encuentra en cierto estado de agregación [15] en la Tabla 1:

Tipo de fase		Fase dispersa		
		Gas	Líquido	Sólido
Fase dispersante	Gas	NA	Aerosol	Aerosol sólido
	Líquido	Espuma	Emulsión	Sol
	Sólido	Espuma sólida	Gel	Sol sólido

Tabla 1. Clasificación de los coloides.

En la Tabla 1, se muestran los tipos de fases que componen una dispersión coloidal. La fase dispersa consiste en partículas sólidas finas que son insolubles en el líquido o fase dispersante. Por otro lado, la fase dispersante es la fase líquida (también llamada continua o externa), y está compuesta por un líquido de carácter acuoso o graso.”

Cada de estas fases que se generan diferentes sistemas coloidales los cuales son definidos:

- Emulsiones: Se llama emulsión a una suspensión coloidal de un líquido en otro inmiscible con él, y puede prepararse agitando una mezcla de los dos líquidos o, pasando la muestra por un molino coloidal llamado homogenizador. Una emulsión es un sistema donde la fase dispersa y la fase continua son líquidas [15].
- Soles: Los soles Liófbos son relativamente inestables (o metaestables); a menudo basta una pequeña cantidad de electrólito o una elevación de la temperatura para producir la coagulación y la precipitación de las partículas dispersadas.

- Aerosoles: Los aerosoles se definen como sistemas coloidales con partículas líquidas o sólidas muy finalmente subdivididas, dispersadas en un gas. Hoy en día el término aerosol, en lenguaje general, es sinónimo de un envase metálico con contenido presurizado, aunque se habla de aerosoles atmosféricos [16].
- Gel: La formación de los geles se llama gelación. En general, la transición de sol a gel es un proceso gradual. Por supuesto, la gelación va acompañada por un aumento de viscosidad, que no es repentino sino gradual.
- Espuma: La fase dispersante puede ser líquida o sólida y la fase dispersa un gas [17].

Nos centraremos en los soles que son un sistema coloidal cuya fase dispersa es sólida y la fase dispersante es líquida. Según la magnitud de la atracción entre la fases, los soles se clasifican:

- Liófilos: es donde existe una gran atracción entre la fase dispersa y el medio dispersante [15].
- Liófobos: es donde existe poca atracción entre la fase dispersa y el medio dispersante [15].

Las propiedades de los coloides son un conjunto de características que pueden presentar por el comportamiento de estos, esto fundamentalmente está basado principalmente en la física de su dimensiones, las partículas coloidales son lo suficientemente pequeñas como para que su comportamiento esté controlado por el movimiento browniano y no por efectos macroscópicos, como las fuerzas gravitatorias [18][19]. Las propiedades que nos pueden dar son:

- Fenómenos superficiales
 - Adsorción: Por su tamaño, las partículas coloidales tienen una relación área/masa extremadamente grande, por ello son excelentes materiales adsorbentes. Cuentan con buena adsorción en una superficie por las fuerzas que se generan

fuerzas de Van der Waals e incluso enlaces inter-atómicos que al estar insatisfechos pueden atraer y retener átomos, iones o moléculas de sustancias extrañas. Es eficiente en dispersiones coloidales, debido a la enorme cantidad de área superficial [18].

- Propiedades ópticas
 - Efecto Tyndall: Consiste en que un haz luminoso se hace visible cuando atraviesa un sistema coloidal. Este fenómeno se debe a que las partículas coloidales dispersan la luz en todas las direcciones haciéndola visible [18].
 - Movimiento Browniano: es el movimiento desordenado de dichas partículas coloidales es debido al bombardeo o choque con las moléculas del medio dispersante [18].

- Propiedades eléctricas.
 - Electroforesis: Consiste en la migración de partículas coloidales cargadas dentro de un campo eléctrico. Las partículas coloidales absorben iones en su superficie cargándose positiva o negativamente, aunque todo el sistema coloidal es eléctricamente neutro, estas partículas viajan hacia los electrodos (cátodo y ánodo) mediante fuerzas eléctricas de atracción [18].

Cuando un coloide se deposita sobre un sustrato tiende a tener ciertas características que aportan a su crecimiento y nucleación. Ahora hay una característica y propiedad de esto al depositarlos, estos tienen a tener un autoensamblaje.

2.3. Autoensamblaje

El autoensamblaje es el fenómeno de organización de varias partículas para adquirir una distribución espacial no aleatoria entre ellas mediante interacciones no covalentes: fuerzas intermoleculares de Van der Waals (entre moléculas neutras), enlaces o puentes de hidrógeno, interacciones hidrofóbicas y electrostáticas, dando como resultado una unidad más funcional y grande [20].

El autoensamblaje es una parte esencial de las nanoestructuras por el tipo de interacciones y propiedades que esta tiene, se requiere del estudio para la comprensión y aplicación de ellas, recordemos que las partículas coloidales tienden a tener tamaños nanométricos, dependiendo de su propiedades se les da una clasificación o nombre. Las nanoestructuras que están bien controladas y sintonizables, y representan formas favorables para la funcionalización de superficies. El autoensamblaje se puede definir como el proceso por el cual las moléculas o nanopartículas o cualquier otro componente se organizan espontáneamente a través de interacciones específicas directas [21]. El método de autoensamblaje se ha desarrollado como un método sencillo y escalable para construir superestructuras micro o nanojerárquicas bien definidas con composiciones, estructuras ajustables y propiedades mejoradas [22].

2.3.1. Tipos de autoensamblaje

Existen dos clasificaciones del autoensamblaje estático y dinámico, estas dadas por sus cualidades físicas que presentan y por el mecanismo de acomodamiento que se da.

2.3.1.1. El autoensamblaje estático

El estático son sistemas donde involucran equilibrio global o local y disipan energía, esta puede de requerir energía (como agitación) y una vez formada es estable. Los cristales moleculares se forman por Shockley-Queisser, otro ejemplo son la mayoría proteínas globulares plegables [20]. Los químicos tienen gran interés hoy en este autoensamblaje, en el autoensamblaje estático las nanoestructuras altamente ordenadas formadas suelen ser estables [23].

2.3.1.2. El autoensamblaje dinámico

El dinámico es un sistema donde se disipa energía donde las interacciones forman estructuras o patrones, los patrones son formados por la competencia de entre reacción y difusión de las reacciones químicas. Un gran ejemplo es la formación de células biológicas [20]. El autoensamblaje dinámico se encuentra en un estado metaestable y no puede permanecer demasiado tiempo en tal condición. A través de la liberación de energía, se relajarán a un patrón estable. La investigación del autoensamblaje dinámico aún está en pañales debido a las complicadas técnicas involucradas en su estudio [23].

2.3.1.3. Métodos típicos de autoensamblaje

El método de autoensamblaje es un método para producir micro y nanoestructuras bien definidas con composición y morfología ajustables, cuyas propiedades físicas y químicas pueden diferir de las partículas individuales que participan en el proceso. Las fuerzas que participan son la interacción electrostática, el efecto de compensación de carga, la

interacción del enlace de hidrógeno, el efecto hidrofílico e hidrofóbico y la acción capilar [24]. Algunos métodos típicos de autoensamblaje típicos son:

Método	Descripción
Autoensamblaje inducido por evaporación.	<p>Es un método utilizado para fabricar películas delgadas mediante la depósito de partículas coloidales. El proceso implica agregar una suspensión coloidal al sustrato y luego regular condiciones como temperatura, humedad y presión. Bajo la influencia de la tensión superficial, la fuerza capilar y la migración por convección, las partículas coloidales se organizan en cristales bidimensionales o tridimensionales, formando un empaque cerrado en la superficie del sustrato [24].</p>
Autoensamblaje de interfaz.	<p>Es un método para fabricar películas delgadas mediante la depósito de partículas coloidales en la interfaz gas-líquido. Se extiende una suspensión de microesferas coloidales sobre la superficie del líquido, formando una matriz ordenada. Luego, los cristales coloidales se transfieren al sustrato. La técnica Langmuir-Blodgett (LB) permite películas monocapa o multicapa. Además, existe un método líquido-líquido para fabricar cápsulas sólidas en la interfaz de gotas de emulsión [26].</p>
Autoensamblaje de depósito por rotación.	<p>Este método implica agregar una concentración de suspensiones coloidales a un sustrato limpio y luego aplicar rotación a alta velocidad. La fuerza centrífuga distribuye uniformemente las suspensiones en la superficie del sustrato. Después de la evaporación del solvente, se forman cristales coloidales planos empaquetados. La calidad y el grosor de estos cristales dependen de la velocidad</p>

	de rotación, la concentración de la suspensión y la humectabilidad del sustrato [26].
Autoensamblaje de plantilla física.	En este método se pueden fabricar plantillas físicas de alta precisión mediante el uso de fotolitografía, grabado con iones reactivos, grabado electrónico, grabado con haz de iones enfocado y otras formas de grabado. Contribuyendo a la restricción física de la plantilla, se podría construir una estructura cristalina compleja y ordenada con la ayuda del depósito por giro y otros procesos [26].
Autoensamblaje electromagnético inducido.	Se refiere a las microesferas coloidales en el campo eléctrico/magnético o nanopartículas cargadas modificadas bajo el efecto de la fuerza del campo que forman cristales coloidales ordenados después del movimiento direccional. El método de autoensamblaje inducido electromagnéticamente se puede clasificar en tipo inducido por campo eléctrico y tipo inducido por campo magnético [26].
Autoensamblaje impulsado por interacciones no covalentes.	el autoensamblaje impulsado por interacciones se basa en interacciones como hidrofóbicas, enlaces de hidrógeno y electrostáticas para organizar bloques de construcción en arquitecturas complejas, desde 1D hasta 3D. [21]. La gran área superficial de los coloides en el mundo de la nanotecnología también influye en esta propiedad [23].

Tabla 2. Métodos típicos de autoensamblaje.

2.4. Propiedades Físicas del Sb_2Se_3

El seleniuro de antimonio (Sb_2Se_3) pertenece a una familia de compuestos inorgánicos binarios $V - VI$. El material Sb_2Se_3 y los compuestos relacionados existen naturalmente en la forma del mineral estibina y tienen

una estructura ortorrómbica, que está formada por hilos de $(Sb_4Se_6)_n$ apiladas en paralelo en la dirección $[0\ 0\ 1]$ [27].

La estructura de bandas de energía de Sb_2Se_3 policristalino presenta dos brechas de energía (banda prohibida) en diferentes direcciones de la zona de Brillouin, una de 1.03 eV asociada a transiciones indirectas y otra de 1.17 eV asociada a transiciones directas. Por otra parte, la fase amorfa de Sb_2Se_3 banda óptica de 1.80 eV y 1.75 eV para la fase amorfa y 1.50 eV para la fase cristalina [28]. El Sb_2Se_3 ha atraído recientemente un gran interés para su uso como absorbente de luz fotovoltaica, así como para baterías y aplicaciones fotoquímicas, debido a sus propiedades optoelectrónicas prometedoras y características ambientales favorables [27].

El Sb_2Se_3 no está en las listas de materiales altamente tóxicos de las autoridades reguladoras estadounidenses, europeas o chinas, ni en los datos de dosis letal LD50 o concentración letal LCt50. La abundancia de elementos Sb y Se en la corteza terrestre es de 0,2 y 0,05 ppm, respectivamente, y Sb_2Se_3 tiene buena estabilidad fisicoquímica. Hay muchos avances de investigación recientes, así como las áreas de investigación futuras de las celdas solares de película delgada basadas en Sb_2Se_3 [27].

Los datos experimentales han confirmado que las películas de Sb_2Se_3 tienen un alto coeficiente de absorción $\alpha > 10^5\text{ cm}^{-1}$ para energías de fotones mayores que la banda prohibida ($h\nu > E_g$). Las películas de Sb_2Se_3 con un grosor de solo 800 nm son suficientes para absorber fotones dentro del rango de longitud de onda de 400 – 1000 nm, que es un rango espectral óptimo para la conversión fotovoltaica [27].

Las altas propiedades de transporte del portador de carga también son muy importantes para mejorar la eficiencia del dispositivo. Se han obtenido altas movilidades de electrones y huecos de 15 y 42 $\text{cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$, respectivamente, para películas delgadas de Sb_2Se_3 crecidas con

orientación cristalográfica preferencial, a pesar de su naturaleza anisotrópica [27].

Los portadores minoritarios (es decir, electrones en un absorbente de tipo p), por lo que una larga vida útil de los electrones (τ_e) es favorable para recolectar eficientemente los portadores de carga después de la fotogeneración. En general, la vida útil del portador se puede prolongar al reducir la densidad de defectos que actúan como centros de recombinación. Por ejemplo, determinó τ_e de $67 \pm 7 \text{ ns}$ para Sb_2Se_3 usando espectroscopía de absorción transitoria resuelta en el tiempo. Además, se han realizado mediciones de eficiencia cuántica interna para estimar la longitud de difusión de los electrones. Los resultados revelaron una longitud de difusión larga de $1.7 \pm 0.2 \mu\text{m}$ a lo largo de la dirección c preferencial. En las siguientes subsecciones, presentamos una descripción detallada de las propiedades estructurales, electrónicas, eléctricas, de defectos y ópticas del Sb_2Se_3 cristalino, así como del Sb_2Se_3 amorfo [27].

2.4.1. Estructura cristalina

El Sb_2Se_3 cristaliza en una estructura ortorrómbica, que pertenece al grupo espacial Pnma (62). Los valores reportados para sus grupos de investigación calcularon y midieron los parámetros de la estructura cristalina. Sb_2Se_3 . Tiene constantes de red de $a = 11.62 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $b = 3.962 \pm 0.007 \text{ \AA}$ y $c = 11.77 \pm 0.01 \text{ \AA}$, con un volumen celular primitivo de 0.524 nm^{-3} y una densidad de 5810 kg [27].

Las distancias del $Sb - Se$ "unido" van desde 2.576 \AA a 2.777 \AA , mientras que las separaciones del $Sb - Se$ "no unido" comienzan en 2.98 \AA . Los ángulos $Se - Sb - Se$ y $Sb - Se - Sb$ oscilan entre 86.6° y 96.0° y entre 91.0° y 98.9° , respectivamente [29]. La estructura Sb_2Se_3 consta de cadenas $SeSb - Se$ (cintas) a lo largo del eje c , o el llamado eje de la aguja. Por lo tanto, Sb_2Se_3 tiene una estructura cristalina que consta de cintas unidimensionales (1D) formadas a partir de unidades Sb_4Se_6 , donde las

cintas mismas están unidas por interacciones atómicas débiles entre $Se - Se$ [30]. Un par solitario $Sb s^2$ estereoquímicamente activo conduce a una coordinación piramidal cuadrada alrededor del Sb ; por lo tanto, este par solitario ocupa espacio entre los listones [29].

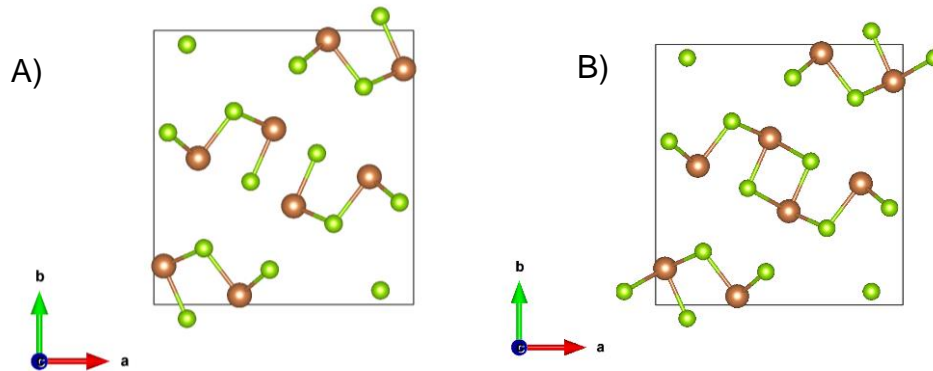


Figura 3. Representación gráfica de la Celda Unitaria de A) Sb_2Se_3 B) $(Sb_4Se_6)_n$. Nota: Elaboración propia.

En la Figura 3 se muestra las celdas unitarias de la estructura cristalina de Sb_2Se_3 y de la unidad Sb_4Se_6 , es decir, que hay enlaces no covalentes o más débiles que generan la unidad Sb_4Se_6 para hacer listones unidimensionales.

Otra característica que mejora con las propiedades eléctricas del material es el ordenamiento o crecimiento de los hilos sobre planos preferenciales verticalmente hacia el sustrato, en una dirección [001] [4][27]. El ordenamiento vertical da mejor capacidad de transporte de carga debido a los efectos sinérgicos de la orientación cristalográfica favorable y el área de superficie ampliada de las nanohilos alineados verticalmente respecto al sustrato [4].

Las películas delgadas de Sb_2Se_3 orientadas en ciertos planos presentan una mayor eficiencia que las orientadas otros. Esto se debe a que, en las primeras, los portadores de carga se desplazan dentro de las listones covalentemente unidos $(Sb_4Se_6)_n$. En cambio, en las segundas, los portadores deben saltar entre listones unidos por fuerzas de van der Waals,

lo que resulta en una eficiencia menor. En resumen, la microestructura de las películas juega un papel determinante en su eficiencia debido a la naturaleza de las interacciones atómicas en cada plano [3].

2.5. Métodos de preparación de películas para Sb_2Se_3

Existen varios métodos para la preparación de películas de Sb_2Se_3 . Cada uno de estos métodos tiene sus propias ventajas y desventajas, y la elección del método depende en gran medida de los requerimientos específicos de la aplicación. La Tabla 3 concentra algunos de los métodos de preparación reportados, junto con algunas propiedades relevantes del material obtenido.

Método de Síntesis	Morfología	Observaciones especiales	Ref.
Magnetron Sputtering	Películas delgadas	Las orientaciones de Sb_2Se_3 están controladas por la orientación preferida del Mo y la temperatura de selenización [2].	[31] [32]
Evaporación térmica rápida (RTE)	Nanohilos	Mejora el tamaño de grano, la densidad y la orientación preferida de la celda solar resultante.	[33]
Depósito por transporte de vapor (VTD)	Nanovarillas	Las condiciones del proceso para lograr capas absorbentes de Sb_2Se_3 compactas, sin agujeros y ultrafinas ($< 400 \text{ nm}$).	[34]

Evaporación térmica	Películas delgadas	Se lograron películas de 190 nm.	[35]
Proceso solvotérmico de corta duración	Nanocintas	Se producen con anchos de 20 nm.	[36]
Depósito por baño químico (CBD)	En forma de cinta	Se Realiza Selenización mediante el método del CBD.	[37] [38] [39]
Electrodeposición	Nanocintas	Son Sopados con S los Nanocintas [40].	[41] [40]
Síntesis por tintas coloidales	Nanohilos	Este artículo informa sobre el uso de selenocianato de potasio (KSeCN) como una nueva fuente molecular de selenio para sintetizar Nanovarillas uniformes de Sb_2Se_3 .	[42]
Técnica de depósito Física de Vapor (PVD)	Microfibras, Nanohilos, nanooctaedros y nanoesferas	El mecanismo intrínseco que gobierna la formación de nanoestructuras se revela como crecimiento capa por capa	[43]
Método hidrotermal	Nanohilos	En este trabajo, se fabricaron Nanohilos de Sb_2Se_3 de alta calidad.	[44]
Sublimación a espacio cercano (CSS)	Cintas	La investigación anterior proporciona una ruta técnica para la preparación óptima de celdas solares de seleniuro de antimonio de alta orientación y muestra el potencial de investigación de	[45] [46]

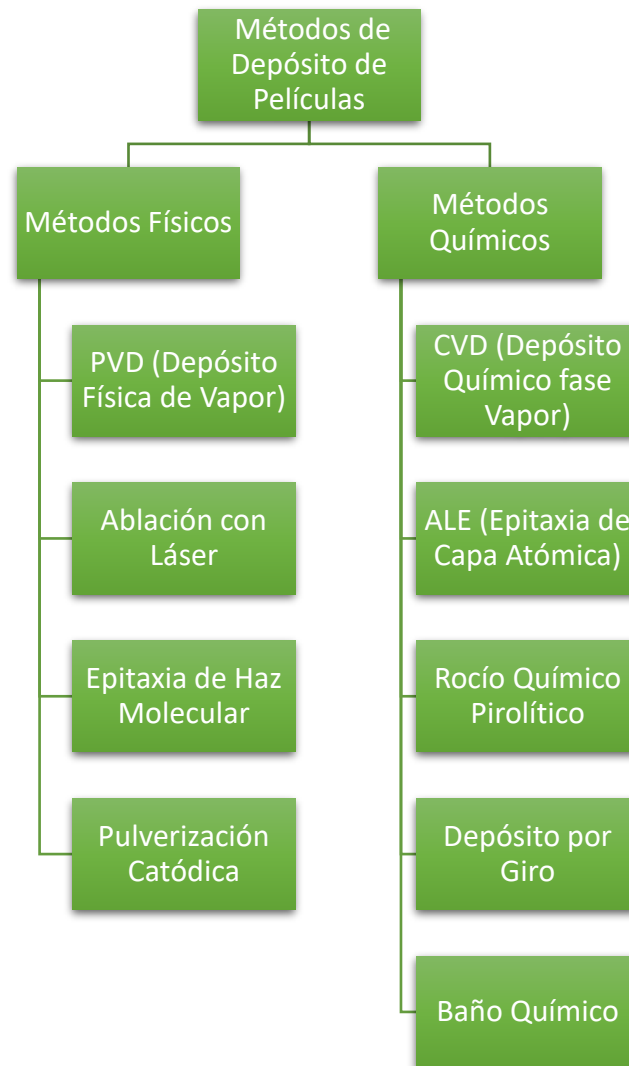
		las celdas solares de seleniuro de antimonio.	
Método Bridgman Stockbarger	Cristal	Se cultivaron cristales individuales de seleniuro de antimonio a partir de la masa fundida.	[47]
Adsorción y Reacción en Capas Sucesivas Iónicas (SILAR)	nanopartículas	El método facilita el enfoque libre de enlazadores para depositar las nanopartículas de tamaño ajustado [48].	[49] [48]
Depósito láser pulsada (PLD)	Hilos	Y se encuentra que los espesores son de aproximadamente 250 nm, 400 nm y 550 nm, respectivamente.	[50]
Depósito de capas atómicas (ALD)	Películas delgadas	Películas delgadas de alta 75 nm de alta pureza	[51]
Pirólisis por pulverización	Película delgada amorfa y policristalina	Las películas preparadas a partir de medio acuoso son amorfas y las obtenidas a partir de medio no acuoso son policristalinas con estructura cristalina ortorrómbica.	[52]

Tabla 3. Técnicas de depósito de películas para colides.

Estas técnicas representan algunas de las formas efectivas para depositar el material de estudio. Tras analizar factores como la escalabilidad, la ausencia de toxicidad y la versatilidad, hemos seleccionado la técnicas de Depósito por Rocío Químico (Spray Pyrolysis por su nombre en inglés) y Depósito por Giro (conocida en inglés como Spin Coating) para nuestro

estudio. Estas técnicas destacan por su eficacia y se explorará en profundidad en las siguiente sección 2.6. y 2.7.

Los métodos de depósito de películas delgadas se dividen en dos grupos según la naturaleza del proceso:



2.6. Método de depósito por Rocío Químico Pirofítico

El Rocío Químico Pirofítico (RQP) es una técnica de procesamiento utilizada para preparar películas delgadas y gruesas, recubrimientos cerámicos y polvos. A diferencia de otras técnicas de depósito de películas, es simple y relativamente rentable. Permite la preparación fácil de películas

de cualquier composición sin necesidad de sustratos o productos químicos de alta calidad. Se ha empleado en la depósito de películas densas, porosas y en la producción de polvo. Incluso se pueden crear películas multicapa con esta técnica versátil. Además, ha sido utilizada en la industria del vidrio durante décadas y en la producción de celdas solares. El equipo típico incluye un atomizador, una solución precursora, un calentador de sustrato y un controlador de temperatura. Los atomizadores comunes son el chorro de aire, el ultrasónico y el electrostático [53].

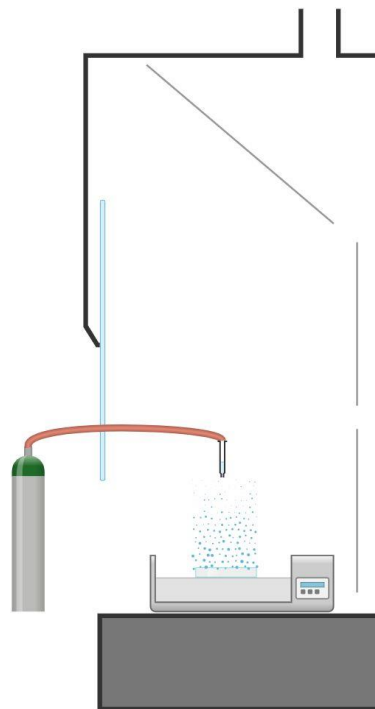


Figura 4. Representación gráfica del método de Rocío Químico Pirolítico.
Nota: Elaboración propia.

En RQP pueden suceder tres procesos durante el depósito:

- Proceso A: La gota permanece en la superficie mientras el disolvente se evapora, dejando un sólido que puede reaccionar en estado seco.
- Proceso B: El disolvente se evapora antes de que la gota llegue a la superficie, y el sólido seco incide en la superficie, donde ocurre la descomposición.

- Proceso C: El disolvente se vaporiza a medida que la gota se acerca al sustrato; luego, el sólido se derrite y vaporiza, y el vapor se difunde hacia el sustrato para sufrir una reacción heterogénea.

La depósito química por pulverización se ve afectada por varios factores, como el caudal de gas portador, la distancia entre la boquilla y el sustrato, el radio de las gotas y la concentración de la solución. Además, la composición química del gas portador y la temperatura del sustrato son cruciales para el proceso. En cuanto al equipamiento, se utilizan cabezales rociadores de vidrio Pyrex o alternativas, y el calentador de sustrato suele ser un bloque de metal o lámparas infrarrojas. El uso de un gas inerte es común para evitar la contaminación por oxígeno. Para lograr una depósito uniforme, se recomienda aplicar un movimiento aleatorio al cabezal de pulverización o al sustrato [54].

2.7. Método de Depósito por Giro

Este método implica la aplicación de una solución de material y solvente sobre un sustrato que gira a alta velocidad [55]. Es una técnica versátil para la aplicación de películas delgadas en sustratos planos [56]. Este método, que implica el giro de una solución de material y solvente a altas velocidades, permite la creación de películas uniformes que varían en espesor desde unos pocos nanómetros hasta unas pocas micras [57].

La tecnología de película delgada, surgida en la década de 1960, ha sido esencial para el avance de las industrias de alta tecnología [57]. Se utiliza ampliamente en la micro fabricación y la fotolitografía, donde puede crear películas delgadas con espesores inferiores a 10 nm [58]. Además, se utiliza en diversas aplicaciones, como la fabricación de circuitos integrados, espejos ópticos, pantallas de televisión a color y discos magnéticos para almacenamiento de datos [59].

Las propiedades de la película, como su espesor, dependen de varios factores, incluyendo la naturaleza de la tinta y los parámetros del proceso del giro [60]. El proceso de depósito por giro se puede dividir en cuatro pasos principales: depósito, giro, salida del fluido y secado. A lo largo de estos pasos, la solución se esparce sobre el sustrato, se expulsa la mayor parte de la solución, el fluido se diluye y finalmente se evapora el solvente, dejando una película delgada de material [57].

Las ventajas del depósito por giro se han desarrollado principios teóricos y estrategias de evaluación de calidad. A pesar de sus ventajas presenta desafíos en cuanto al tamaño y la forma del sustrato [55]. Sus limitaciones, como el tamaño y la forma del sustrato, a pesar de su simplicidad, requiere un control cuidadoso de los parámetros del proceso para garantizar la repetibilidad y evitar variaciones en la película recubierta [56]. La física del flujo de fluidos y la evaporación de solventes (tintas), condiciones comunes en la mayoría de los protocolos y a menudo responsables de varios defectos que se forman [61]. El depósito por giro ofrece varios beneficios, como el control fácil de productos químicos y sustratos, la fabricación rápida de películas delgadas y un costo reducido [60].

El proceso de depósito por giro se puede dividir en cuatro pasos principales [61]:

- Depósito: es el primer paso, se vierte la solución o tinta sobre el sustrato comúnmente con una pipeta. Esto puede ser durante el giro (dinámico) o antes del giro (estático).
- Giro: en este paso, el sustrato alcanza una velocidad de giro deseada, la mayor parte de la solución es expulsada. Aquí el fluido puede estar girando a una velocidad a distinta del sustrato, pero con el tiempo resultará en un nivelado uniforme del fluido sobre el sustrato.
- Salida del fluido: en este paso el fluido comienza a diluirse por fuerzas viscosas. A medida que el fluido es expulsado, se generan procesos efectos de interferencia y efectos de borde.

- Secado: este paso está dominado por la evaporación del solvente, la velocidad de evaporación dependerá del de la volatilidad del disolvente, la presión de vapor y las condiciones ambientales.

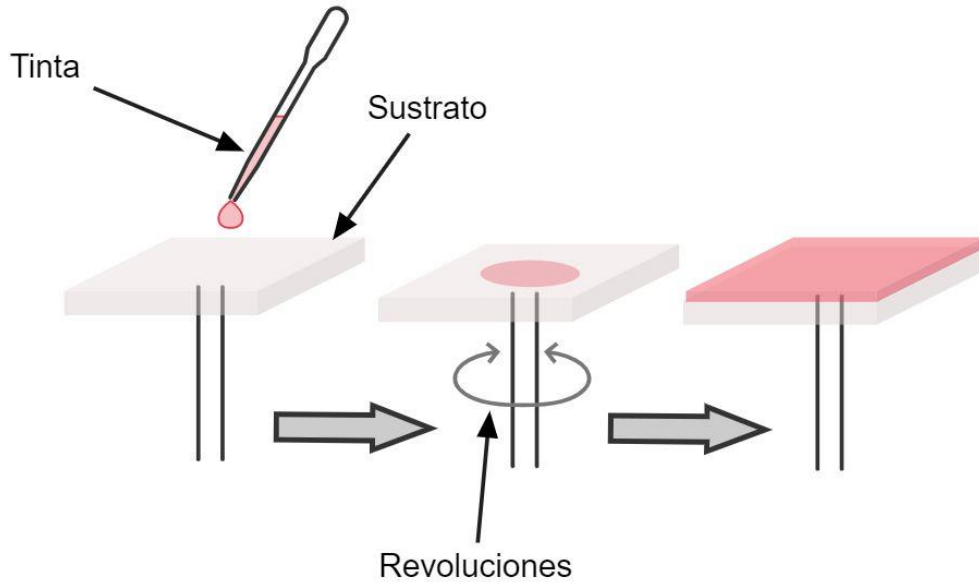
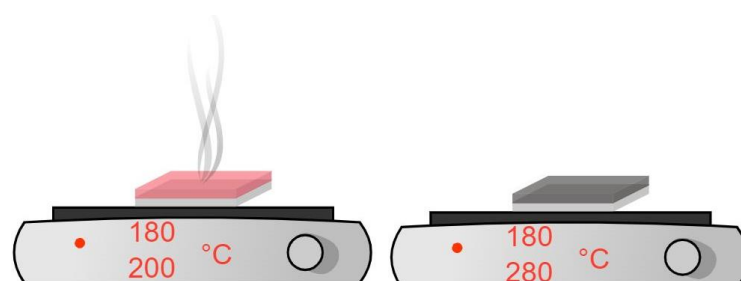


Figura 5. Representación gráfica del proceso de depósito por giro.

En la Figura 5 podemos observar la mayoría de los pasos, la solución se esparce sobre el sustrato, se expulsa la mayor parte de la solución, el fluido se diluye y finalmente se evapora el solvente, dejando una película delgada de material. Las no uniformidades en la tasa de evaporación, como en el borde de un sustrato, causarán las correspondientes no uniformidades en la película [57]. El último paso es el paso del secado que se puede ver representado en la siguiente imagen.



Durante 3 min para cada capa

Figura 6. Representación gráfica del paso de secado.

En Figura 6 se puede observar el proceso de secado, comúnmente dependiendo de las tintas o soluciones que son utilizadas son las temperaturas que se utilizan, para este método de síntesis de las tintas por medio del método de alka-hest el cual utiliza temperaturas para eliminación de las soluciones aminos-tioles de 180 y 280 °C.

La fuerza centrífuga y la tensión superficial distribuyen la solución uniformemente, y el solvente se evapora dejando una capa delgada.

Ecuación de Grosor de Película: El grosor final de la película (h_f) es proporcional a la inversa de la raíz cuadrada de la velocidad de giro (ω):

$$h_f \propto \omega^{-\frac{1}{2}}$$

Ecuación 10

Modelo de Emslie, Bonner y Peck (1958): Describe el grosor de la película fluida sin considerar la evaporación:

$$\frac{\partial t}{\partial h} = \frac{\rho \omega^2 r^2}{-3\eta} h$$

Ecuación 11

Modelo de Meyerhofer (1978): Incluye la tasa de evaporación del solvente:

$$h_f = \left(\frac{3\eta_0 C_0}{E} \right)^{\frac{1}{3}} \omega^{-\frac{2}{3}}$$

Ecuación 12

Donde;

η_0 = es la viscosidad

ρ = la densidad

ω = la velocidad angular.

Estos modelos ayudan a predecir el grosor de la película y optimizar el proceso de recubrimiento [62].

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se describen los procesos utilizados en la síntesis de los coloides y depósito de las películas Sb_2Se_3 . Asimismo, se ha incluido los aspectos importantes de las técnicas usadas en la caracterización del Sb_2Se_3 como nanoestructura y como nano película.

Se utilizaron las técnicas de Rocío Químico pirolítico y depósito por giro para depositar películas de Sb_2Se_3 sobre sustratos de vidrio, en el caso de Rocío Químico Pirolítico, y sobre sustratos de vidrio sin y cubiertos con algunos óxidos semiconductores, en el caso del depósito por giro.

El Rocío químico utiliza una solución precursora que es rociada sobre un sustrato caliente, en este trabajo utilizamos dispersiones coloidales de nanoestructuras de Sb_2Se_3 dispersas en polioles o etanol.

En el caso del depósito por giro se utilizó una tinta molecular como solución precursora. En esta tinta los precursores, Se y Sb, están disueltos en forma de complejos moleculares.

Las técnicas de caracterización utilizadas fueron estructurales con difracción de Rayos X (DRX), morfológicas con microscopía electrónica de barrido (SEM), pruebas óptica de Espectrometría ultravioleta-visible (UV-VIS) y efecto Seebeck.

3.1. Síntesis de los materiales

Al detallar las condiciones de reacción utilizadas para la síntesis de los materiales se incluirá información sobre la temperatura, atmósfera inerte, el tiempo de reacción y otros factores que pueden influir en el resultado de la síntesis.

3.1.1. Síntesis de soluciones coloidales

Se realizaron soluciones coloidales de Sb_2Se_3 en distintos tipos de polioles. Las soluciones utilizadas son:

- Etanol
- Propilenglicol
- Glicerina

Para preparar el/la coloide/dispersión, se siguen los siguientes pasos en un orden específico:

1. En un matraz, se mezcla $SbCl$ (304 mg) con Polioliol (10 ml) y se agita durante 1 hora.
2. En otro matraz, después de 30 minutos de agitación de la primera solución, se combinan los siguientes solventes: Monoetanolamina (MEA) (3.6 ml), ácido tioglicólico (TGA) (0.4 ml) y Polivinilpirrolidona (PVP) (0.100 g). Además, se añaden 10 ml de polioliol a la mezcla. Luego, se añade el soluto de Se metálico (212.95 mg) y se agita durante 30 minutos adicionales. (estas son las proporciones con mejores resultados).
3. Después de 1 hora de agitación de la primera solución y completados los 30 minutos de la segunda solución, se combinan ambas soluciones a una temperatura constante (dependiente del polioliol) esto lo vemos en la Tabla 4. La mezcla se mantiene en agitación magnética sobre una plancha durante 1 hora.

Es importante seguir este orden en la preparación de la muestra, comenzando con los solventes y luego agregando los solutos.

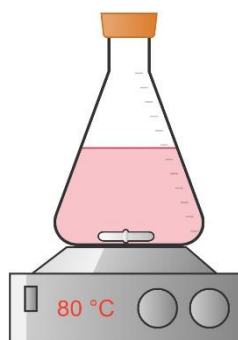


Figura 7. Representación gráfica: síntesis de las soluciones coloidales.

En la Figura 7, se muestra una representación gráfica de la preparación de las soluciones coloidales. Estas soluciones se ajustan según parámetros específicos, dependiendo del tipo de polirol que se está preparando.

Las características que se modifican solo es la temperatura que se utiliza en cada polirol, es decir:

Polirol	Temperatura (°C)
Etanol	80
Propilenglicol	180
Glicerina	180

Tabla 4. Distintos parámetros de los Polirols modificados.

3.1.2. Síntesis de Tintas Sb_2Se_3

Se realizaron dos tintas basadas en soluciones de tiol-amina con distintas soluciones y molaridades. Cada una de estas tintas tiene una función especial, las cuales son:

3.1.2.1. Tinta para semilla (T1)

Está la secuencia de preparación para la tinta que forma una capa semilla a partir de sales de antimonio y selenio:

1. En un matraz, se mezclan los solventes 2-Mercaptoethanol (2-MER) (2 ml) y Etilenediamina (EDA) (8 ml).
2. Luego, se añaden los solutos: Sb metálico (0.526 g) y Se sigma aldrich (0.512 g).
3. La mezcla se sintetiza en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 70 °C, manteniéndola en agitación magnética sobre una plancha.
4. Para generar la atmósfera inerte de nitrógeno, se sella el matraz que contiene la tinta con nitrógeno de alta pureza (99.999%) utilizando un tapón de goma.
5. Antes de sellarlo, se genera un flujo de nitrógeno con salida durante 10 minutos para evitar cualquier remanente de oxígeno en el matraz.
6. Finalmente, se sella el matraz al mismo tiempo que se insertan las agujas para mantener la atmósfera de nitrógeno.

Es importante seguir el orden de la preparación de la muestra: primero los solventes y luego los solutos.

3.1.2.2. Tinta para hilos (T2)

Para formar los hilos, se utiliza una tinta que contiene diferentes sales de antimonio y selenio. Se prepararon dos disoluciones por separado:

1. Primera disolución: Se disolvió $SbCl_3$ (0.258 g) en 12 ml de 2-metoxietanol (2-MET).
2. Segunda disolución: Se disolvió Se (0.384 g) sigma aldrich en una solución compuesta por 1 ml de TGA y 9 ml de EA.

Luego, ambas soluciones se combinaron en una sola tinta. Todo este proceso se realizó en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 80 °C. Para evitar perder la atmósfera inerte de nitrógeno al transferir una solución a otra, se utilizó el método de filtración por cánula.

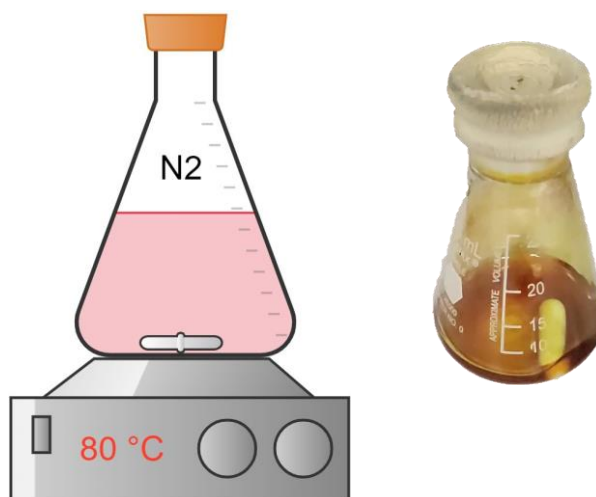


Figura 8. Representación gráfica de la preparación de las tintas.

En la Figura 8, se representa el proceso de preparación de las tintas, lo cual nos ayuda a comprender mejor la síntesis y visualizar el objetivo final.

3.2. Métodos de Depósito

En esta sección, se detalla los resultados de las técnicas de depósito utilizadas con las tintas sintetizadas. También se discuten las variables que se ajustaron para optimizar tanto el depósito como la calidad de la película resultante. Se recomienda una revisión y mejora continua de estos procesos para garantizar los mejores resultados posibles.

3.2.1. Rocío Químico Piroclítico

En la Sección 4.1, se prepararon soluciones coloidales que posteriormente se depositaron mediante el método de Rocío Químico Piroclítico. Este proceso implica rociar una solución precursora sobre un sustrato a una temperatura de 300°C. Antes de trabajar con el sustrato, se llevó a cabo una limpieza en un baño ultrasónico durante 15 minutos, utilizando una solución 1:1 de acetona y alcohol isopropílico. Finalmente, se enjuagó el sustrato con etanol o alcohol isopropílico y se secó con nitrógeno. Los depósitos se realizaron variando los distintos tipos de soluciones coloidales, estos se disolvieron en 15 ml de H₂O y 20 ml de etanol para su posterior rociado. En la Figura 9, se muestra la representación gráfica del método de depósito de las soluciones para ser rociado de manera correcta.

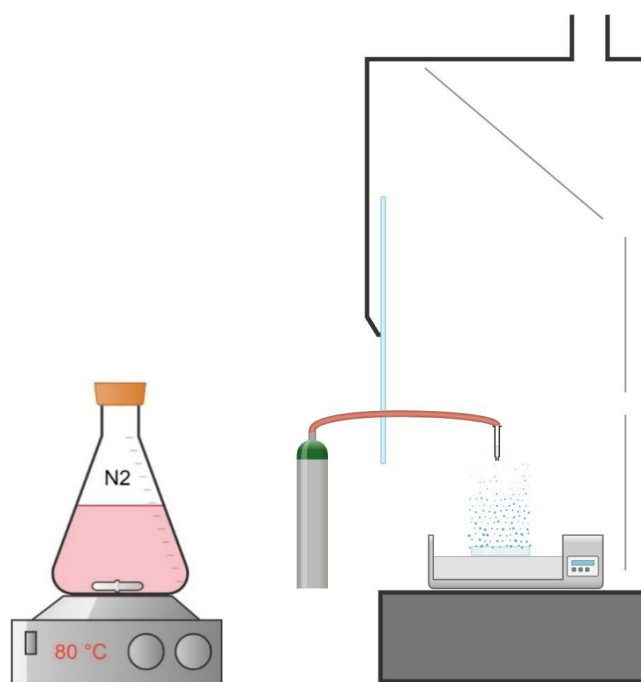


Figura 9. Representación gráfica sobre la técnica de Rocío Químico Piroclítico.

3.2.2. Depósito por Giro

Los depósitos se realizaron por el método de depósito por giro, que consiste en aplicar una solución precursora sobre un sustrato que gira a alta velocidad. Previamente al sustrato con el que se trabajó, se realizó una limpieza en baño ultrasónico por 15 min, en una solución 1:1 de acetona y alcohol isopropílico, por último, se enjuga con etanol o alcohol isopropílico y se secan con nitrógeno. Estos depósitos se hicieron variando varios parámetros: revoluciones, número de capas y tiempos de giro. Después de cada depósito, se hace un secado a la capa recién depositada. Siempre la primera capa es secada a 180°C durante 3 min y las capas posteriores son a 280°C durante 3 min (véase en la Figura 10).

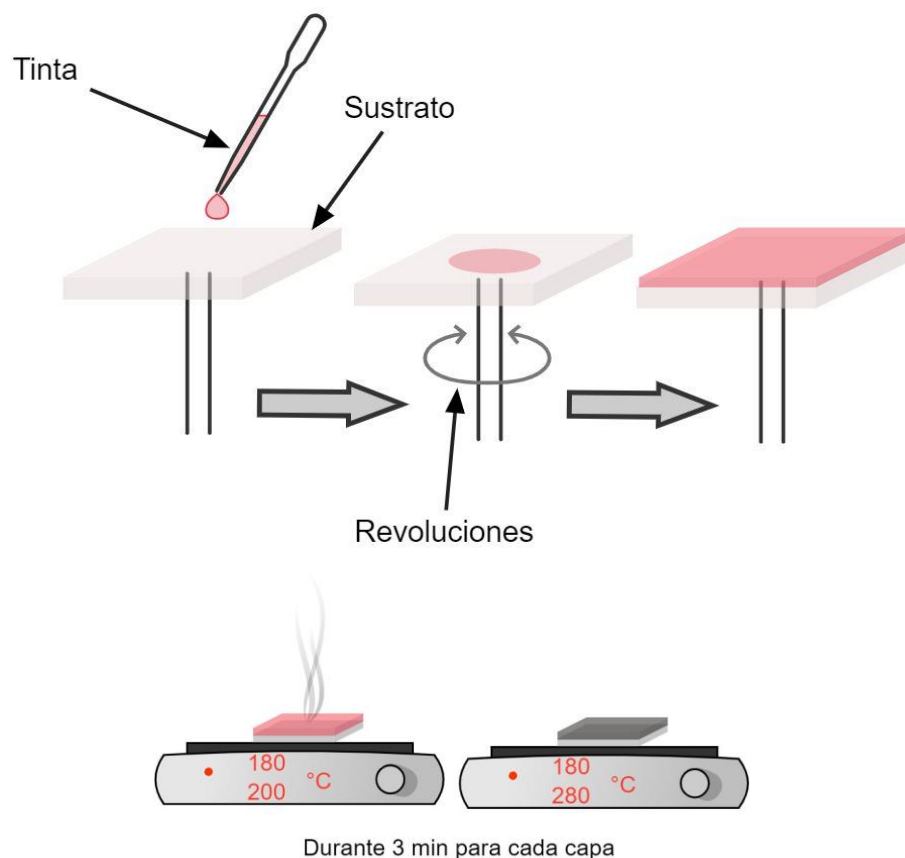


Figura 10. Representación esquemática del método de depósito por recubrimiento por giro.

Finalmente, se realizó un recocido a 400 °C durante 20 min y posterior se realizó una limpieza de residuos a 200°C durante 20 min todo en una atmosfera de N₂ (Este método se realiza tal como se representa en la Figura 11). El proceso de recocido se ingenió por las adversidades de falta de equipo y la reducción de costos; con la finalidad de tener una técnica eficaz, ahorradora y versátil. La técnica consiste en un matraz sellado con un tapón de goma en un flujo de nitrógeno inyectado en el tapón, suministrando calor con una plancha.

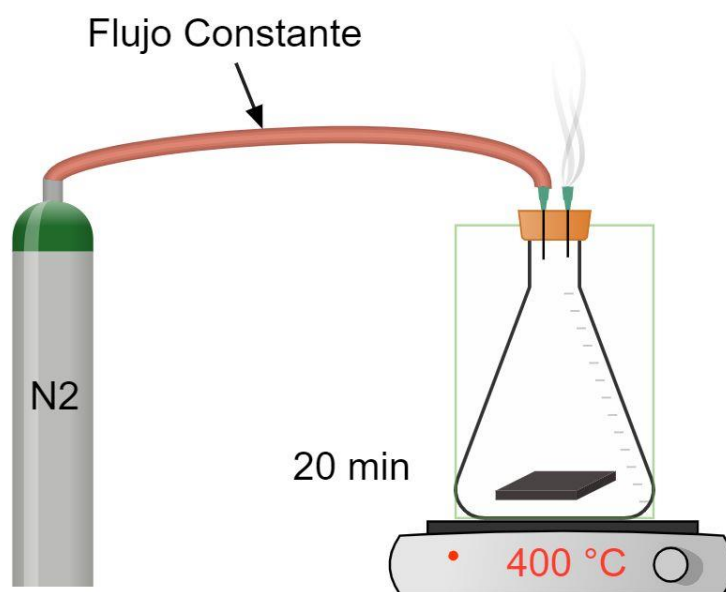


Figura 11. Representación esquemática del tratamiento térmico recocido.

Los depósitos se llevaron a cabo utilizando diversos parámetros. Estos parámetros se resumirán en la tabla siguiente. Para distinguirlos, se le asignará un nombre único a cada conjunto de parámetros.

Nombre	Clasificación	Tinta Semilla (T1)	Tinta Hilos (T2)
		Capas	Capas
MS1-N2	Experimento preliminar	1	2
MS1		1	2
MS2-N2		2	4
MS2		2	4
MS3-N2		1	2
MS3		1	2
MS4-N2		2	4

MS4		2	4
M1SbSe	Variación de la morfología en función de número de capas.	2	
M2SbSe		2	2
M3SbSe		2	3
M4SbSe		2	4
M5SbSe		2	5
M6SbSe		2	6
M1SSF	Depósito en distintos sustratos	2	6
M2SS		0	
M3SSF		2	6
M4SS		0	
M5SSF		2	6
M6SS		0	

Tabla 5. Resumen de depósitos de recubrimiento por giro.

3.2.2.1.1. Muestras Preliminares

En este experimento, se realizaron réplicas de la prueba base de los experimentos en los que nos basamos, en las que se variaron dos parámetros. El primer parámetro fue la cantidad de capas depositadas, incluyendo tanto las capas semilla como las de hilos. Según Park J en [4], para la generación óptima de un dispositivo, se recomienda depositar dos capas de la tinta de semilla y seis capas de la tinta de hilos. Este procedimiento se realiza con el objetivo de optimizar la foto-generación. El proceso implica la obtención de una película compacta a partir de la semilla, lo que permite orientar los hilos de manera vertical.

El segundo parámetro consistió en replicar la misma muestra dos veces, con la diferencia de que una fue sometida a un proceso de recocido en una atmósfera de nitrógeno y la otra se recoció sin atmósfera. El objetivo de este experimento es estudiar el efecto de la atmósfera de recocido y el número de capas depositadas en la homogeneidad del material resultante.

3.2.2.1.2. Variación de la morfología en función de número de capas

Las muestras generadas en esta fase experimental tienen como objetivo observar el crecimiento en función de la cantidad de capas depositadas. Es decir, se analizarán morfológicamente las estructuras en términos de tamaño para cada capa depositada. El experimento propone comenzar con dos capas de semilla base y luego analizar desde una capa de hilos hasta seis capas. Con esto podemos comprobar que sucede con cada capa depositada y observar que es lo que sucede.

3.2.2.1.3. Muestra Depósito en distintos sustratos

En esta etapa experimental, tras obtener ciertos resultados del experimento anterior, se decidió realizar una comparación modificando el tipo de sustrato utilizado. Se efectuaron depósitos en sustratos de ITO, FTO y vidrio. El objetivo de este cambio es observar las diferencias en la morfología y la concentración atómica que se obtienen con cada tipo de sustrato. De esta manera, buscamos entender cómo el cambio en el tipo de sustrato puede influir en la morfología del material depositado. Este análisis permitirá optimizar futuros experimentos y mejorar la eficacia de los depósitos. En el experimento se realizó en dos partes primero aplicando las capas de la tinta semilla con análisis morfológico, para pasar a seis capas de tinta de hilos y lograr la película final.

3.3. Técnicas de caracterización de materiales

En este apartado hablaremos de todas las técnicas que nos describan al material, caracterizando estructural, morfológica, óptica y eléctrica. Obteniendo información indispensable del comportamiento de Sb_2Se_3 y su

fases presentes. Además de así conocer todas las propiedades que presentan las películas obtenidas.

3.3.1. Estructurales

Es necesario saber cómo es la estructura de nuestro material, ya que a base de esto es que muchas de las propiedades cambian por encontrar distintas fases en el proceso de síntesis. Para contamos con distintas técnicas que nos proporciona información como que tipo elemento o compuesto contamos distinguiendo por su estructura cristalina.

3.3.1.1. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es cuando un haz de rayos x que tiene una sola longitud de onda en el mismo orden de magnitud que el espaciado atómico del material incide sobre este, los rayos x se dispersan en todas las direcciones. La mayor parte de la radiación dispersada de un átomo cancela la radiación dispersada de los otros átomos; sin embargo, los rayos x que inciden sobre ciertos planos cristalográficos a ángulos específicos son reforzados en lugar de ser cancelados [63].

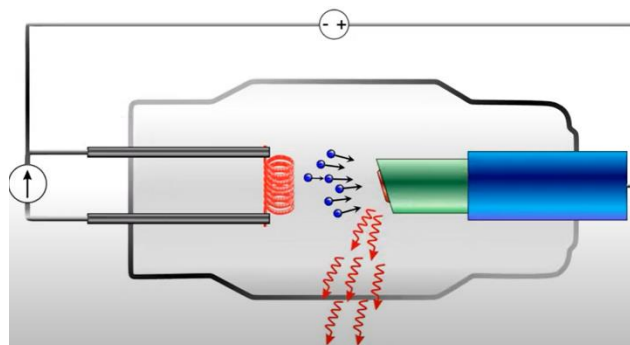


Figura 12. Representación gráfica de la generación de rayos X.

Recordemos que al ser incidido rayos X en un cristal sucede el efecto de difracción el cual satisface la ley de Bragg el cual consiste en imaginar la difracción como una reflexión de los rayos X originada por "espejos" imaginarios formados por planos de átomos de la red cristalina. Debido a la naturaleza repetitiva del cristal, estos planos estarían separados entre sí por distancias constantes (d), tras la reflexión ambos haces sigan estando en fase (línea verde de la derecha), situación que sólo ocurrirá si la diferencia de caminos recorridos [64].

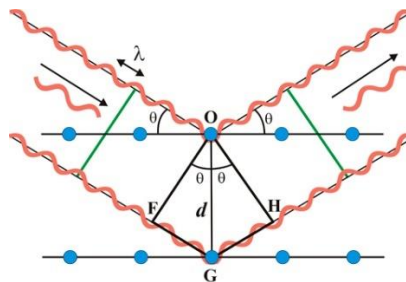


Figura 13. Representación gráfica de la difracción de rayos X.

La ley está dada por:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta$$

Ecuación 13

La ley de Bragg nos relaciona la longitud de onda (λ) de un haz incidente de rayos X sobre el material a analizar con el ángulo que produce difracción (θ) en una serie de planos cristalinos del material con una separación determinada (d) [64], [65].

3.3.1.1.1. Coeficiente de Textura

El coeficiente de textura (CT) se utiliza para evaluar la orientación preferida de los planos cristalinos. La fórmula para calcular el CT de un plano cristalino (hkl) es:

$$CT_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{r(hkl)}}{\left[\left(\frac{1}{n}\right) \sum \frac{I_{(hkl)}}{I_{r(hkl)}}\right]}$$

Ecuación 14

Donde:

$I_{(hkl)}$: representa la intensidad obtenida de la difracción de rayos X (DRX).

$I_{r(hkl)}$: es la intensidad de referencia de los patrones de difracción en la base de datos de estructuras cristalinas inorgánicas (ICSD).

n : es el número de picos de difracción considerados.

Si el CT calculado es aproximadamente igual a 1 para todos los planos cristalinos (hkl) , indica que la película tiene granos orientados aleatoriamente, similar a la información reflejada por el ICSD. Por otro lado, si $(CT_{(hkl)} > 1)$, la película crece preferentemente a lo largo del plano cristalino dado (hkl) , mientras que $(CT_{(hkl)} < 1)$ indica una supresión de la orientación en ese plano. En resumen, un aumento en $(CT_{(hkl)})$ sugiere que la película tiende a crecer con una orientación preferida en el plano cristalino dado (hkl) [66].

El coeficiente de textura (CT) evalúa la orientación cristalina en películas. También refleja las propiedades de transporte de portadores en materiales policristalinos. Las películas contienen múltiples planos cristalinos con diferentes orientaciones, como los planos $[hk1]$ y $[hk0]$. Pattini y colaboradores calcularon los factores de transporte de portadores de cintas (RCT) para evaluar cuantitativamente la contribución de diferentes cintas orientadas al transporte efectivo de portadores. El ECA (área efectiva de cintas) se calcula como el producto del CT y el componente vertical efectivo (EVC) de las cintas orientadas a lo largo de la dirección $[001]$. En el caso de las cintas $(Sb_4Se)_6)_n$ en $Sb_2(Se_{1-x})_3$, se apilan a lo largo del eje c , lo que requiere que crezcan perpendicularmente al sustrato (es decir, a lo largo de la dirección $[001]$) para garantizar un transporte eficiente de portadores.

Los portadores muestran el peor rendimiento de transporte cuando las cintas están paralelas al sustrato (es decir, a lo largo de la dirección $[hk0]$). Las cintas en la película $Sb_2(Se_{1-x})_3$ suelen presentar diferentes orientaciones, con ángulos que oscilan entre 0° y 90° respecto a la superficie normal de la película [66].

3.3.1.1.2. Ecuación de Scherrer

El método de Scherrer es una técnica comúnmente utilizada para determinar el tamaño de los cristalitas a partir de patrones de difracción de rayos X. Se basa en la relación entre el ancho de los picos de difracción y el tamaño de los cristalitas. La fórmula de Scherrer es:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Ecuación 15

donde (D) es el tamaño del cristalito, (K) es la constante de Scherrer, (λ) es la longitud de onda de los rayos X, (β) es el ancho total a la mitad del máximo (FWHM) del pico de difracción y (θ) es el ángulo de Bragg. La precisión de esta técnica puede verse afectada por el ángulo de difracción, por lo que algunos investigadores promedian los tamaños de cristalito obtenidos de varios picos para mejorar la precisión [67], [68], [69].

3.3.2. Morfológicas

La morfología (de morfo- y -logía, y estos del griego μορφο- [morfo-] 'forma', y -λογία [-loguía] 'tratado', 'estudio', 'ciencia') es la disciplina que estudia la generación y las propiedades de la forma. Existen distintas técnicas que nos describen la forma de nuestros materiales a caracterizar, hay técnicas que nos pueden caracterizar específicamente la superficie del material o en su defecto el volumen. El propósito de nuestro proyecto es investigar las

propiedades de la forma son importantes para nuestros coloides y películas obtenidas. El conocer la forma nos permite saber algunas de las propiedades macroscópicas y observar que fases y tamaños de partículas obtenemos y así describir el comportamiento del material [15], [64], [70]. Las caracterizaciones para utilizar para conocer la forma son:

3.3.2.1. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Un microscopio electrónico de Barrido (MEB o SEM por su siglas en inglés) es un microscopio capaz de generar una imagen de alta resolución por medio de la interacción de electrones con la materia. El funcionamiento consiste en un haz de electrones, es generado por un filamento incandescente. Los electrones emitidos son acelerados por una rejilla cercana polarizada positivamente. Este haz de electrones, en su viaje a través del vacío, tiende a separarse debido a las fuerzas de repulsión electrostáticas que actúan entre ellos. Un campo eléctrico, generado por unas placas, se encarga de focalizar el haz y condensarlo. Por último, en su camino hacia la muestra el haz es deflactado hacia un punto mediante bobinas electromagnéticas, de manera que estas permiten realizar un barrido en la zona a estudiar [70].

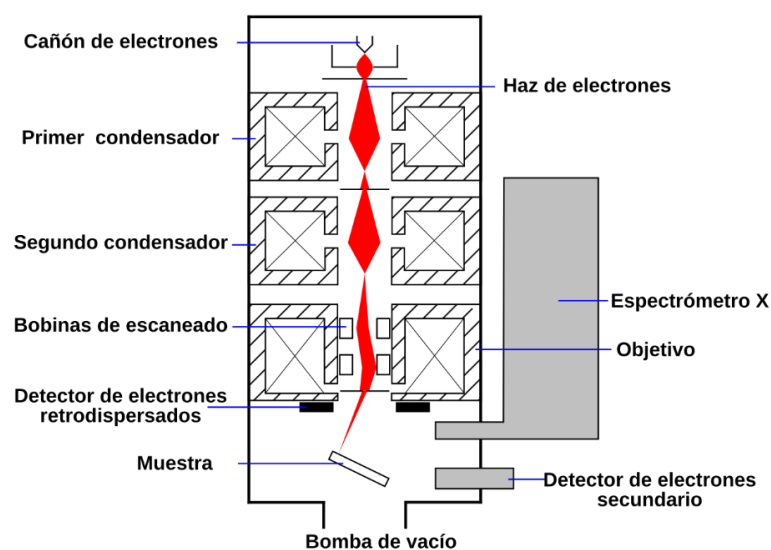


Figura 14. Diagrama esquemático de la técnica de SEM.

Con esta técnica podemos obtener datos de EDX los cuales abordaremos más adelante en la sección 3.3.3.1. proporcionado datos de composición, estos son obtenidos por la reflexión de rayos x característicos del material al analizar [65].

El análisis con esta microscopia se aplica para; estudio de contaminantes, estudio morfológico y estructural, análisis de competidores, análisis de fallo de diseño de productos, caracterización de texturizado superficial, análisis de defectos superficiales y control de calidad [64], [65], [70].

3.3.2.2. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopia electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) es una técnica de microscopía electrónica capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-muestra. Mediante un sistema de ultra alto vacío y lentes electromagnéticas se enfoca el haz de electrones haciendo incidir a la muestra transmitiendo señales que generan una imagen de alta resolución. Para generar esta imagen es necesario de lentes correctoras de aberraciones y obtener una alta calidad y hacerlo con menos energía [63], [65] .

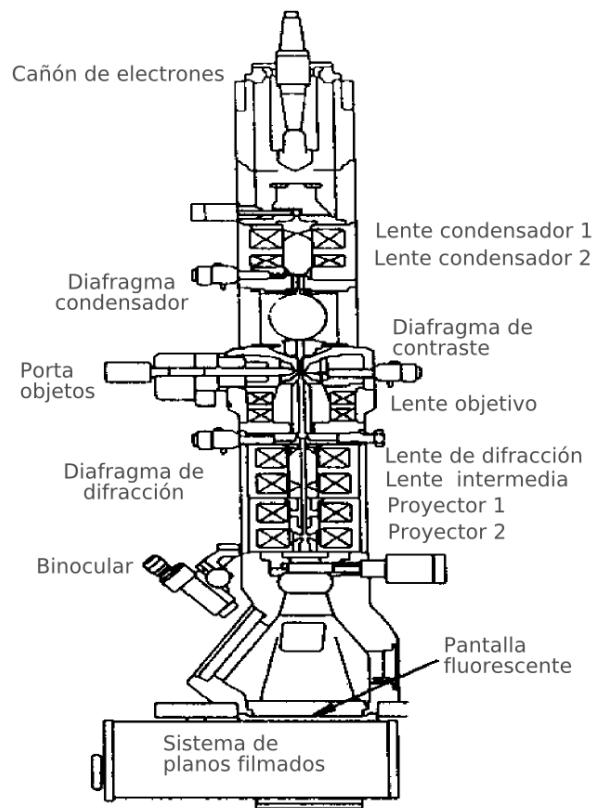


Figura 15. Diagrama esquemático equipo, lentes y detectores del TEM.

En la Figura 15 podemos observar el diagrama esquemático referente a la técnica de TEM. Donde en el a) se describe como se compone el equipo y las partes principales de este. En el b) se observan los tipos de lentes y detectores que pueden componer, además de algunas imágenes y difractogramas que se generan con el análisis del detector [64].

El funcionamiento del TEM consiste que, al incidir un haz de electrones a cierta energía a la muestra, se genera diferentes señales que nos permitirán obtener imágenes e información por la transmisión de electrones que proporciona cada muestra. Esto nos indica que la muestra debe ser electrón transparente para obtener información del material. Se analizan electrones dispersados inelásticamente (EELS) y electrones dispersados elásticamente para obtener una imagen. Los electrones generan diferentes señales sea tanto para SEM o TEM, lo que distingue cada uno es que tipo de señales son detectadas con los sensores que tiene cada equipo en la Figura 16 [65], [70].

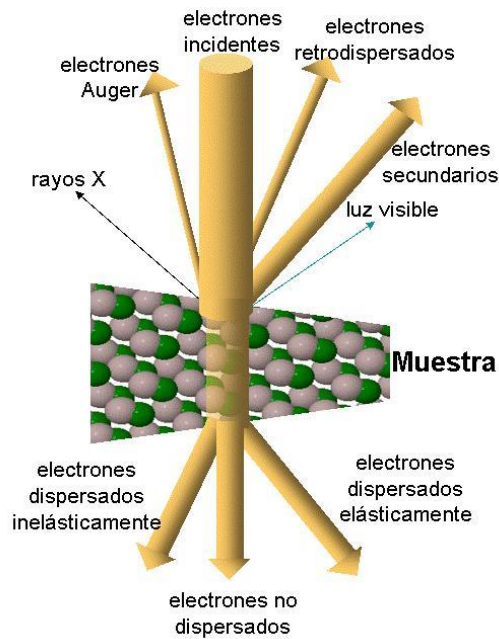


Figura 16. Interacción física un has de electrones con átomos de un cristal y señales generadas.

Para el caso de esta técnica se puede analizar: el estudio de la morfología, estructura y composición de partículas finas, determinación de la microestructura de materiales, difracción de electrones, estudio y diagnóstico anatómico-patológico de células y tejidos humanos, estudio de cultivos celulares, caracterización y estudio taxonómico de células y tejidos de origen vegetal, caracterización y diagnóstico de bacterias, virus etc.

3.3.3. Composición

El saber la composición de nuestro material es muy efectivo para cuantificar qué cantidad de elementos compuestos o fases tenemos en nuestro material, en este caso estos resultados son obtenidos de manera secundaria de la técnica de SEM.

3.3.3.1. Espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS)

La técnica de espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS/EDX) su funcionamiento consiste que al hacer incidir un haz de electrones sobre una muestra genera varias radiaciones con distinta energía, entre estas se generan fotones característicos de rayos X. Estos serán detectados e interpretados para generar un espectro donde podemos identificar análisis composicional con una resolución de hasta $10 \mu m$ [65], [70].

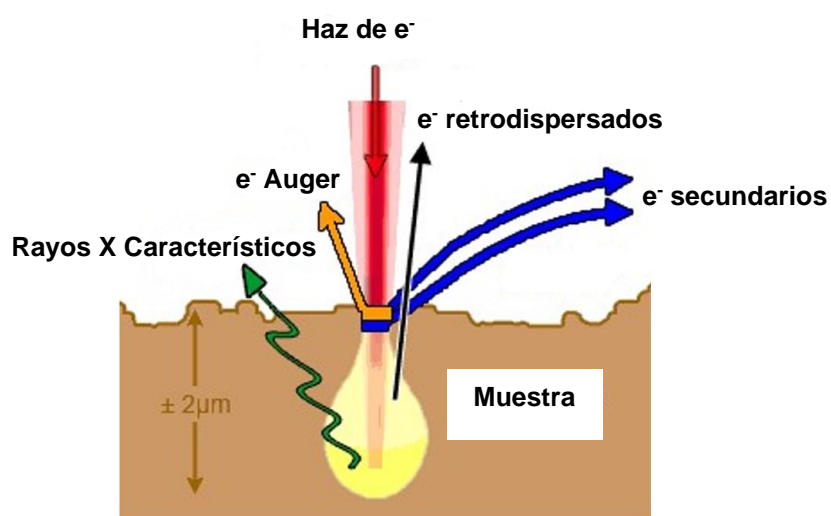


Figura 17. Principio físico de técnica EDS.

En la Figura 17 se muestra el principio físico de la técnica, esta consiste en recolectar los rayos X característicos que presentan cada material, generado al incidir un haz de electrones, procesando los datos podemos obtener información composicional de nuestra muestra como es:

- Método cuantitativo para la composición elemental
- Los cambios químicos proporcionan información sobre
- Los estados de oxidación
- El entorno químico
- Amplias bases de datos de información sobre cambios químicos

El equipo consiste en un detector que recolecta información que se procesa para generar un espectro, separando según su energía, el diagrama de esquemático del funcionamiento nos permite visualizar más el funcionamiento del detector o equipo [70].

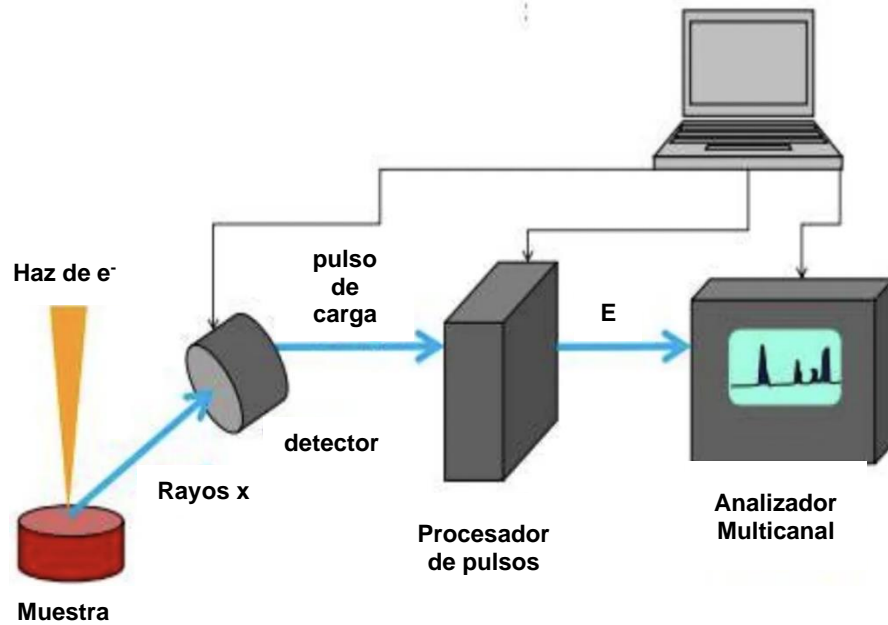


Figura 18. Diagrama esquemático del detector de energía dispersiva de rayos X.

En la Figura 18 se muestra como es el funcionamiento de un equipo o detector EDS desde la obtención de rayos X característicos, pasando por un detector que genera pulsos, estos pulsos son separados según su energía, por último, pasando por un analizador Multicanal generamos nuestro espectro.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado, se presentan y analizan los resultados obtenidos de los experimentos que se llevaron a cabo en la Sección 33. . Discutiremos las implicaciones de las técnicas de preparación y depósito sobre los resultados.

En todos los análisis de DRX se hizo un barrido 2θ desde 10° hasta los 100° , pero para fines específicos a este material se estudió en el intervalo de 20° a 60° , como usualmente se reporta en la literatura. Además, el cálculo de Coeficiente de Textura (CT) se basó en lo reportado por Li et al. 2024 [2]. Asimismo, el cálculo del tamaño promedio del cristal se obtuvo con la ecuación de Scherrer, según el procedimiento descrito por Hassanzadeh-Tabrizi 2023 [3] y la energía de la banda prohibida se calculó a partir de los espectros de transmitancia, de acuerdo con el método descrito por Qasem et al. 2022, [2], mediante la segunda derivada del espectro del coeficiente de transmisión.

4.1. Resultados de Depósito por Rocío Químico Piroclítico

Las películas formadas por Rocío Químico requirieron de la síntesis de coloides de Sb_2Se_3 utilizando como solventes a los polioles y etanol.

4.1.1. Soluciones Coloidales en Polvos

En este estudio, se obtuvieron sistemas coloidales compuestos por nanohilos de Sb_2Se_3 dispersados en el poliol correspondiente. Estos sistemas se analizaron al recuperar los polvos, mediante difracción de rayos X (DRX) para determinar la estructura cristalina. Los resultados

confirmaron la estructura y la fase cristalina esperada. Además, se calculó el tamaño promedio de cristal utilizando la ecuación de Scherrer.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) proporcionaron una visualización detallada de la morfología y distribución de los nanohilos en las muestras.

4.1.1.1. Resultados de Propiedades Estructurales

Los hilos de Sb_2Se_3 dispersados se analizaron en forma de polvos mediante DRX, los resultados obtenidos para los polioles de etanol, glicerina y propilenglicol;

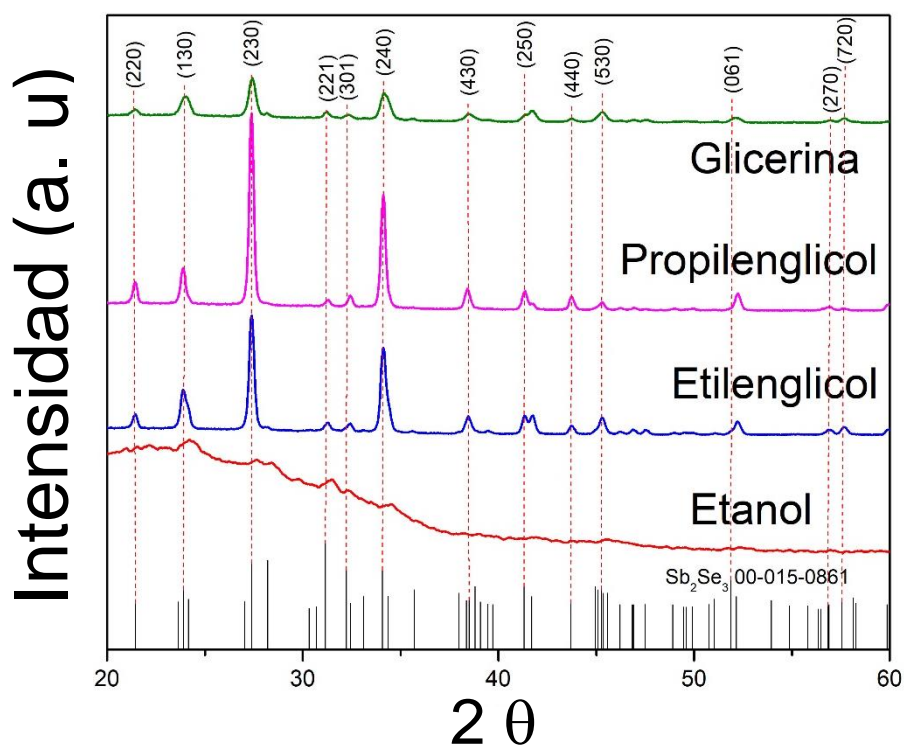


Figura 19. Difracción de Rayos X de muestras de Sb_2Se_3 en polvo sintetizados con distintos polioles y patrón de referencia 00-015-0861 de Sb_2Se_3 .

En la Figura 19, se muestran los patrones de difracción de rayos X para las muestras de los polvos en etanol, glicerina y propilenglicol. La fase ortorrómbica empata bien con el patrón de Sb_2Se_3 00 – 015 – 0861 . Para la muestra de etanol encontramos fases amorfas, pero los pico presentes nos dice que hay presentes fases de Sb_2Se_3 . Se realizó el cálculo con la ecuación de Scherrer para obtener el tamaño promedio de cristal, que se presenta a continuación:

Muestra	Tamaño promedio de cristal (nm)
Glicerina	38
Etanol	11
Propilenglicol	46

Tabla 6. Cálculo de Scherrer del tamaño promedio del cristal para los polvos sintetizados en Glicerina, Etanol y Propilenglicol.

4.1.1.2. Resultados de Propiedades Morfológicas

Se presentan los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para los polvos sintetizados, utilizando glicerina como solvente. Los resultados de SEM para Polvos en Glicerina:

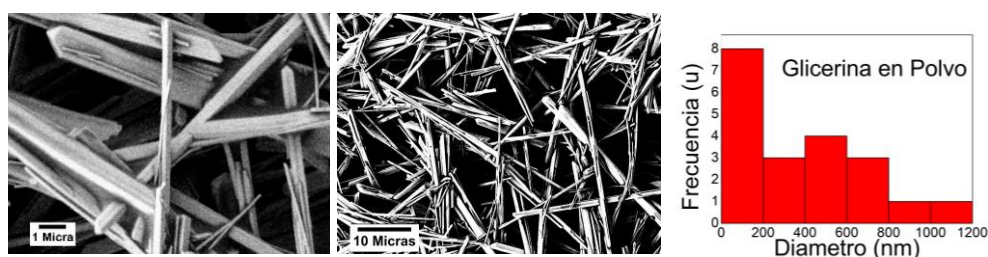


Figura 20. Vista de la morfología superficial (SEM) de una muestra en polvo sintetizada con Glicerina en polvo.

En la Figura 20 se muestran los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para los polvos sintetizados en glicerina, donde se observa la formación de nanohilos de Sb_2Se_3 con un promedio de

ancho de 100 a 200 nm, aunque también se encuentran hilos de hasta 1200 nm, de acuerdo con el histograma. Diámetro

4.1.2. Depósito por Rocío Químico Pirofítico de coloides sintetizados con distintos Polioles

Ahora ya depositados las soluciones coloidales previamente antes preparadas y analizadas, se presentan a continuación los resultados de los depósitos realizados mediante la técnica de Rocío Químico Pirofítico.

En este estudio, se varió los diferentes solventes como etanol y polioles; glicerina y propilenglicol. El objetivo es evaluar cómo diferentes solventes afectan las propiedades de los depósitos obtenidos, tanto en términos de estructura como de morfología final.

4.1.2.1. Propiedades Estructurales

Los resultados obtenidos por de DRX para las películas de Sb_2Se_3 depositas con distintos solventes de etanol, glicerina y propilenglicol son los siguientes:

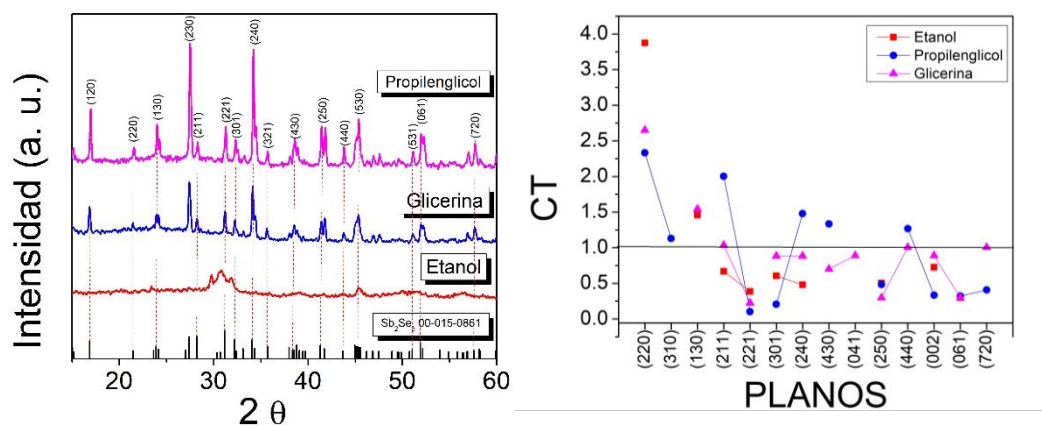


Figura 21. Difracción de Rayos X de las películas depositadas para los distintos solventes Etanol, Glicerina y Propilenglicol.

En la Figura 21, se presenta el difractograma de rayos X comparando tres distintos tipos de solventes utilizados para el depósito de películas de Sb_2Se_3 . La fase obtenida concuerda bien con el patrón de referencia Sb_2Se_3 00 – 015 – 0861, lo que confirma la presencia y cristalización de las películas en fase ortorrómbica. Se presenta la distribución del coeficiente de textura, que indica la preferencia de crecimiento de los planos cristalinos. Los planos que más resaltan nos indican una orientación preferencial para cada depósito:

Muestra	Planos preferenciales
Etanol	(220) y (130)
Glicerina	(220) y (130)
Propilenglicol	(220) y (211)

Tabla 7. Planos preferenciales para las películas depositadas por RQP.

Se realizó el cálculo con la ecuación de Scherrer el cual nos proporciona el tamaño promedio del cristal, esto se realizó para cada muestra analizada. Los resultados obtenidos son:

Muestra	Tamaño promedio del cristal (nm)
Etanol	8
Propilenglicol	29
Glicerina	20

Tabla 8. Cálculo de Scherrer del tamaño promedio del cristal para películas depositadas por RQP.

4.1.2.2. Propiedades Morfológicas

Se realizaron pruebas a las muestras de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) a todas las muestras para observar cómo es la superficie de las estructuras formadas.

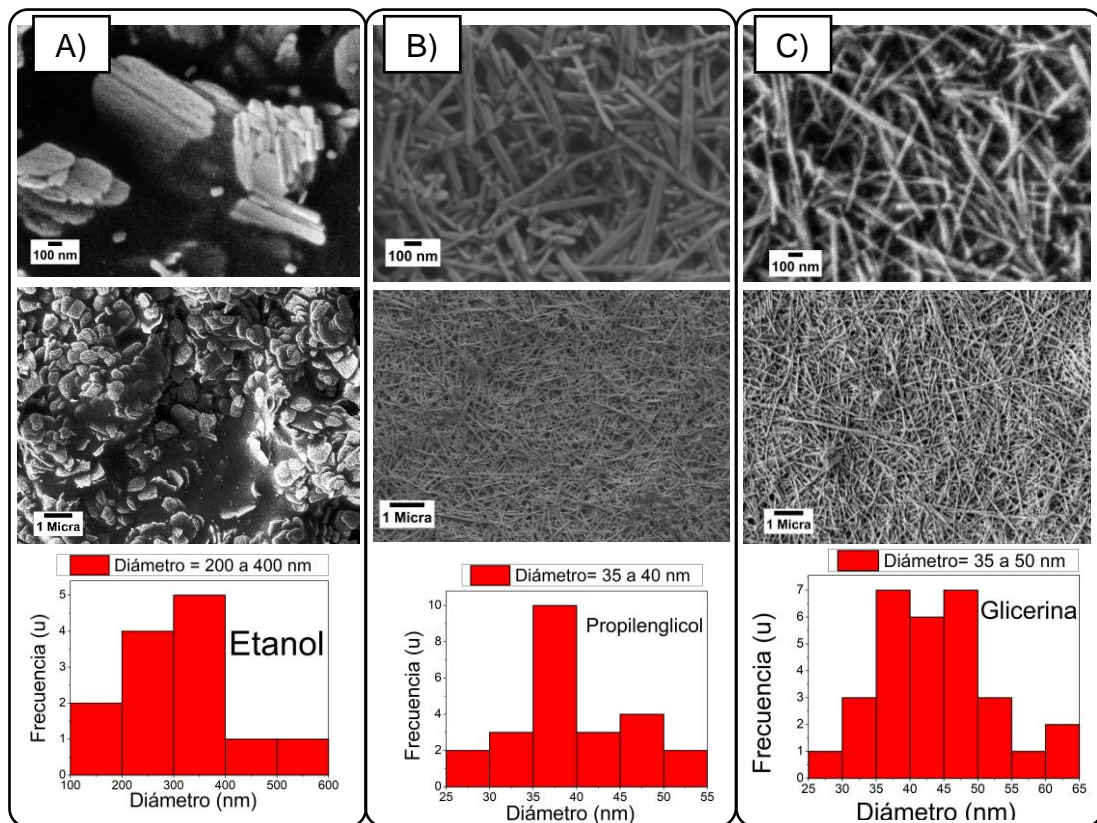


Figura 22. Vista de la morfología superficial (SEM) de las películas depositadas con los distintos solventes; A) Etanol, B) Propilenglicol y C) Glicerina por RQP.

En la Figura 22, se observa las imágenes de SEM, donde se muestra morfología obtenida para las películas de Sb_2Se_3 , también se presentan las medición del “Diámetro” de los hilos organizados en los histogramas dando:

- Etanol de 200 a 400 nm.
- Glicerina de 35 a 40 nm.
- Propilenglicol de 35 a 50 nm.

En el caso del etanol se ve que se obtuvieron hojuelas y en el caso del glicerina y propilenglicol se obtuvieron nanohilos. Los nanohilos están conformados por una morfología donde se especula que pueden variar su diámetros en nanómetros, en el caso de las hojuelas son de dimensiones mayores llegando a diámetros de micras, abundaremos más en esta distinción en la parte de discusión planteando nuestra hipótesis.

4.2. Resultados de Depósito por Giro

Los resultados de la síntesis coloidal de Sb_2Se_3 fueron interesantes en términos de la morfología de las nanoestructuras formadas, que dependió principalmente del solvente utilizado. Sin embargo, al aplicar estas nanoestructuras como precursores para el depósito de películas mediante Rocío Químico, los resultados no fueron alentadores.

La microestructura de las películas no fue adecuada para su uso como capa activa en celdas solares. Ante esta situación, se realizó una revisión bibliográfica adicional sobre los métodos de depósito de películas delgadas. Finalmente, se optó por un método en solución que tuviera una preparación similar a la utilizada en la síntesis coloidal.

En esta etapa del trabajo, se siguió de cerca el método propuesto por Park et al. 2020 [1]. Estos investigadores utilizaron la técnica de depósito por giro para llevar a cabo dos tipos de experimentos aparentemente distintos: en el primero, depositaron una película densa de Sb_2Se_3 T1 (denominada “película semilla”) utilizando una tinta específica; en el segundo, crearon una estructura más compleja llamada T2 (bicapa jerárquica de nanohilos) mediante el depósito de capas adicionales sobre la semilla.

4.2.1. Experimentos preliminares

Las primeras pruebas se realizaron siguiendo a Park et al. 2020 [1]. En esta etapa se observó visualmente que la homogeneidad de la película mejoraba con el número de capas depositadas. Sin embargo, los parámetros de tiempo, revoluciones y tratamiento térmico no cambiaron para el objetivo del trabajo.

4.2.1.1. Propiedades estructurales

Los resultados obtenidos por medio de DRX se presentan en el siguiente difractograma:

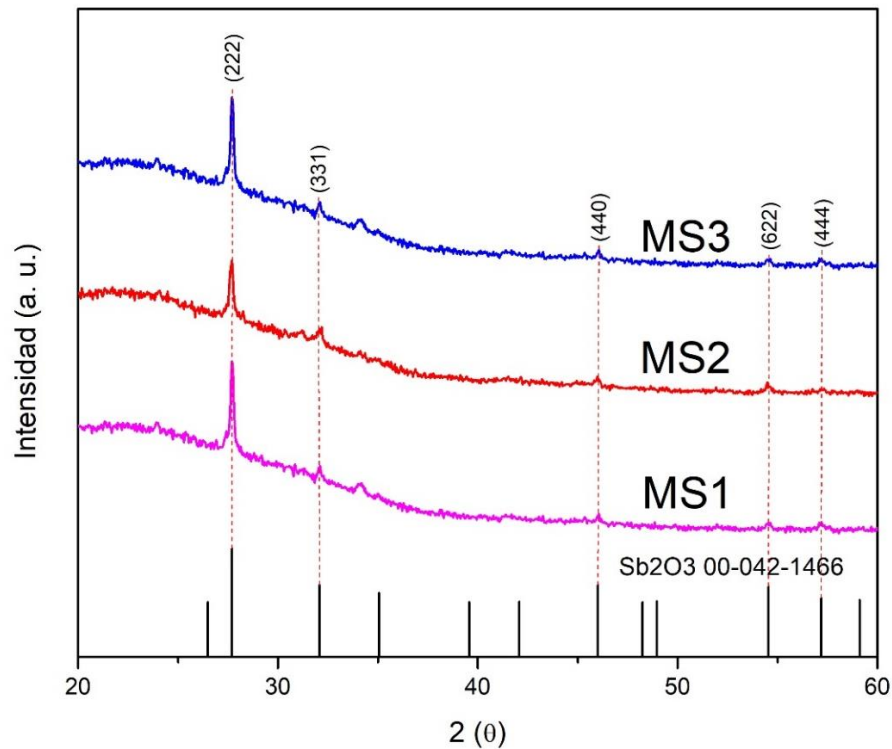


Figura 23. Difracción de Rayos X de muestras MS1, MS2 y MS3.

En la Figura 23 se muestran los espectros de DRX de las películas recocidas en las condiciones ambientales del laboratorio. Los picos de difracción para las muestras MS1, MS2 y MS3, de intensidad discernible corresponden con la fase cubica de Sb_2O_3 .

4.2.1.2. Depósitos sobre vidrio Recocido en ambiente controlado

Los resultados de los experimentos preliminares indicaron que era crucial controlar la atmósfera durante el tratamiento térmico para minimizar la oxidación y la pérdida de selenio (Se) y, eventualmente, la descomposición del material. Ante esta situación se optó por realizar el recocido bajo una atmosfera de nitrógeno controlada, utilizando un matraz adaptado representado en Figura 11. Con ello, obtuvimos películas más homogéneas sin pérdida de material y/u oxidación del Sb_2Se_3 .

4.2.2. Variación de la morfología en función de numero de capas

En esta fase se prepararon muestras bajo condiciones similares a la etapa anterior. Las muestras se prepararon depositando 2 capas con la tinta T1 correspondiente a la muestra 0 (M0SbSe) y sobre estas se depositaron 2 (M2SbSe), 4 (M4SbSe) y 6 (M6SbSe) capas con la tinta T2 para la caracterización de cada depósito.

4.2.2.1. Propiedades Estructurales

Los resultados de difracción de rayos X obtenidos para nuestras muestras preliminares, así como el cálculo del coeficiente de textura, son los siguientes:

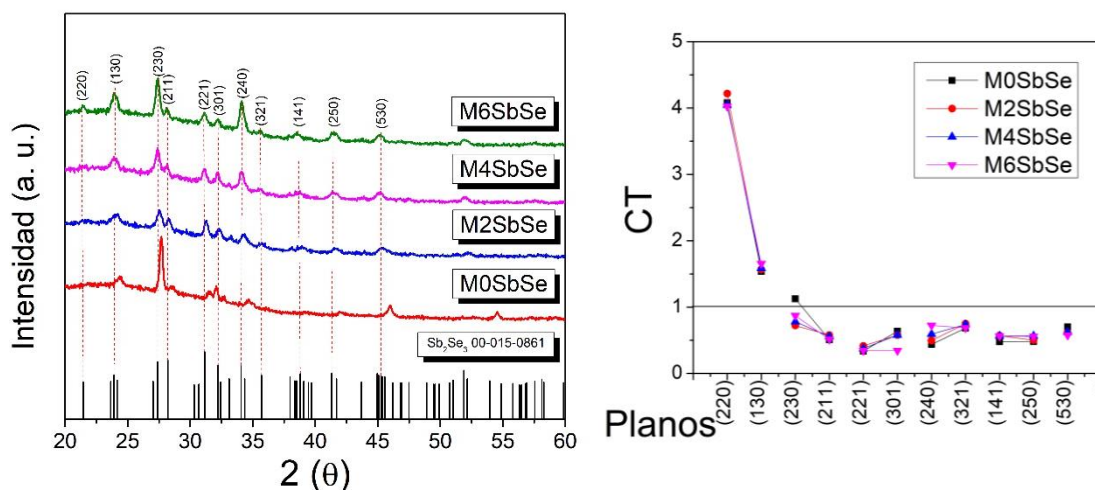


Figura 24. Difracción de Rayos X de las muestras M0SbSe, M2SbSe, M4SbSe y M6SbSe.

En la Figura 24, se muestran los espectros de DRX de los depósitos con la variación del número de capas depositadas. Los picos de difracción de intensidad discernible corresponden con la fase ortorrómbica de Sb_2Se_3 .

El coeficiente de textura nos indica una tendencia de crecimiento de los cristales por cada capa depositada:

Muestra	Numero de capas	Planos preferenciales
M0SbSe	2 de Semilla	(220), (130) y (230)
M2SbSe	2	(220) y (130)
M4SbSe	4	(220) y (130)
M6SbSe	6	(220) y (130)

Tabla 9. Cálculo de CT para las distintas capas depositadas.

En la Tabla 9, se muestran distintos planos reportados por el cálculo del coeficiente de textura. Estos planos tienen un ángulo de inclinación que permite orientar los cristales según el sustrato utilizado.

Hay otro factor que aporta entendimiento del crecimiento de los cristales en nuestras muestras, el cual tiene que ver con la unidad más pequeña que puede ser detectada mediante DRX y que puede ser calculada con la ecuación de Scherrer, con el ancho del pico (FWHM) y la posición del pico más intenso en cuestión. Con este se puede calcular entonces el tamaño promedio del cristal. El resultado es resumido en la Tabla 13.

MUESTRA	TAMAÑO PROMEDIO DE CRISTAL (NM)
M0SbSE	29
M2SbSE	18
M4SbSE	20
M6SbSE	22

Tabla 10. Cálculo del tamaño de cristal para las distintas capas depositadas.

4.2.2.2. Resultados de Propiedades Morfológicas

Las imágenes obtenidas por SEM se presentan en columnas, mostrando dos imágenes con diferentes escalas (1 μm y 100 nm) para cada muestra. Se incluye un histograma con el nombre de la muestra y el tamaño promedio del cristal medido sobre las imágenes.

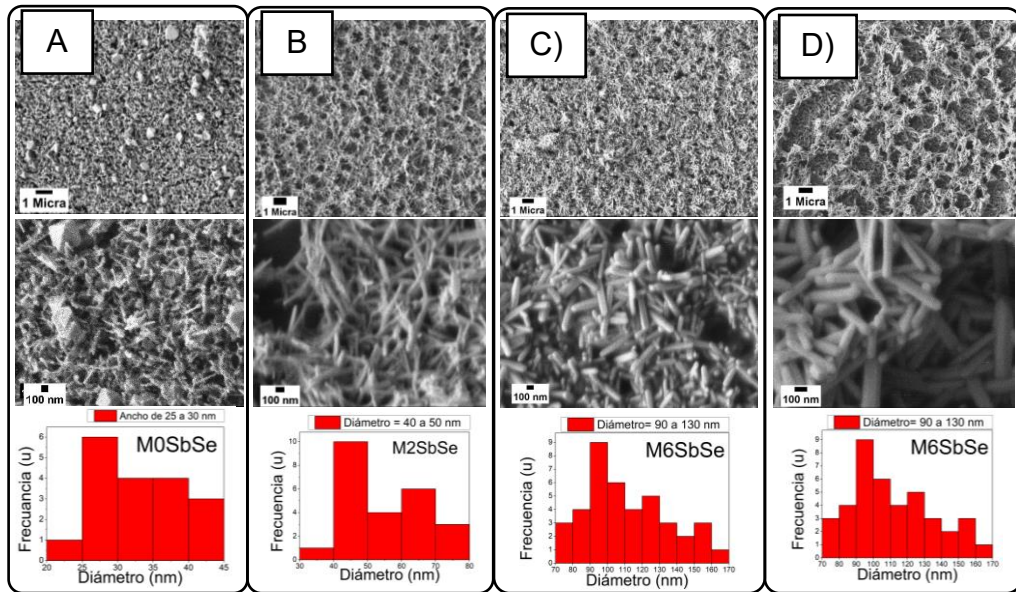


Figura 25. Vista de la morfología superficial (SEM) de los depósitos: A) M0SbSe, B) M2SbSe, C) M4SbSe y D) M6SbSe.

La Figura 25 ilustra el proceso de crecimiento de cada capa, evidenciando cómo evolucionan las capas tanto de la T2, como de la semilla (T1). Como se ilustra en cada uno de los histogramas que aparecen en la parte inferior de las imágenes de SEM, las medias del diámetro del tamaño promedio de los Nanohilos son:

- Muestra M0SbSe entre 25 y 30 nm.
- Muestra M2SbSe entre 40 y 50 nm.
- Muestra M4SbSe entre 80 y 110 nm
- Muestra M6SbSe entre 90 y 130 nm.

A medida que se depositan más capas, aumenta el diámetro de los hilos.

4.2.2.3. Resultados de Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas de las películas de Sb_2Se_3 depositadas sobre sustratos de vidrio son:

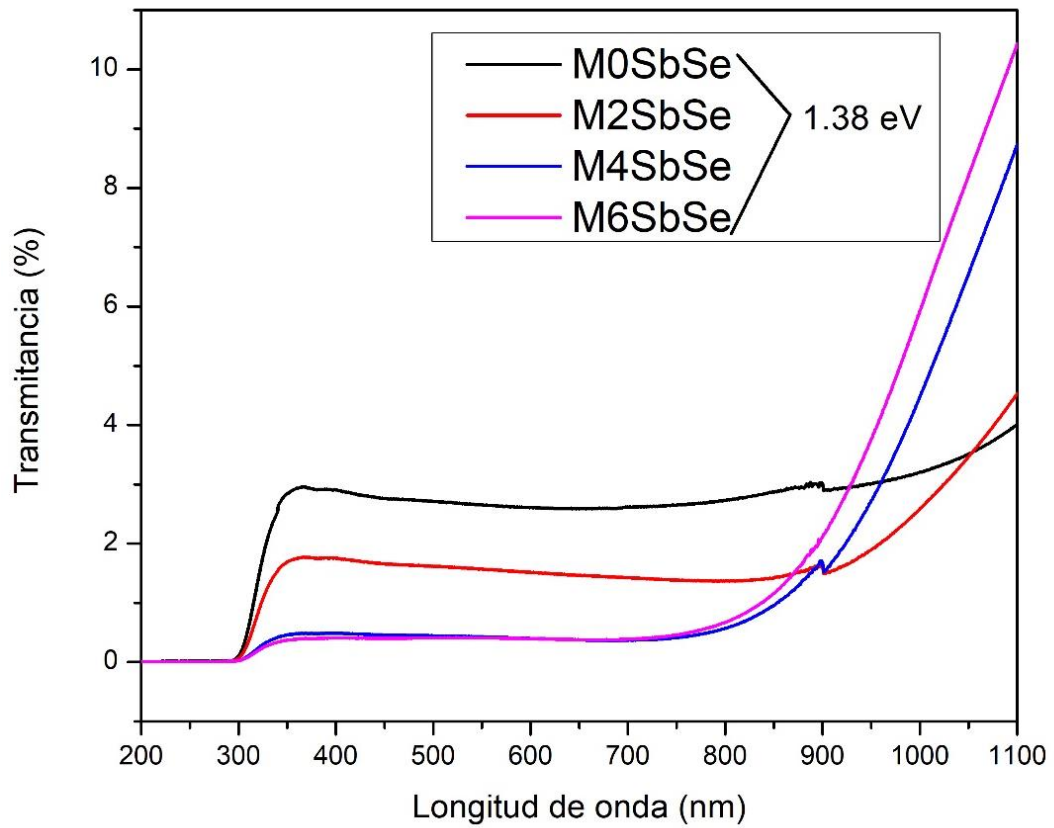


Figura 26. Coeficiente de Transmisión y E_g óptico calculado según la referencia Qasem et al. 2022, [71], para las muestras con diferente número de capas.

En la Figura 26 podemos observar los espectros de transmisión de las diferentes muestras depositadas en este experimento, se analizaron en el intervalo de longitudes de onda 300-1100 nm. Nótese que la transmitancia tiende a decrecer con el aumento de las capas depositadas, indicando que hay un incremento efectivo del espesor de la película al aumentar el número de aplicaciones. La grafica del coeficiente de transmisión vs la longitud onda son mostrados en el recuadro de la misma lista los valores de energía asociada a la banda prohibida, la cual es de 1.38 eV en promedio para las muestras.

4.2.3. Depósito en distintos sustratos

Para esta prueba se analizaron los resultados en dos partes. Primero, los depósitos realizados con la T1 (capas semilla) sobre diferentes sustratos y segundo, depósitos secuenciales sobre las capas semilla con la T2. Comparando los cambios significativos entre las películas depositadas con las dos tintas y diferentes sustratos.

Para analizar estas muestras con la T2, se depositaron 6 capas adicionales sobre las semillas ya depositadas, comprobando que con las capas semillas nos permite modificar el crecimiento de los nanohilos, con esta tinta se da preferencia al crecimiento de los nanohilos y no generar semilla.

4.2.3.1. Propiedades Estructurales

Las propiedades estructurales se presentan en tres partes para facilitar la comprensión de estos resultados. Primero, se presentarán los resultados analizados de la tinta semilla (T1), fase obtenida por DRX y CT. En segundo lugar, se mostrarán los resultados obtenidos de los depósitos de la T2 sobre la semilla ya analizada, donde se reportará nuevamente la fase obtenida por DRX y CT. Por último, la tercera parte consistirá en reportar los resultados del tamaño de cristal calculados mediante la ecuación de Scherrer.

4.2.3.1.1. Análisis de la T1

Recordando que las muestras MSS1, MSS3 y MSS5, corresponden a los depósitos de dos capas de la tinta T1 (semilla) con el cambio del tipo de sustrato. Se realizaron pruebas de difracción de rayos x para conocer la fase de cristalina. Además, se calculó el Coeficiente de Textura (CT) y el tamaño promedio del cristal.

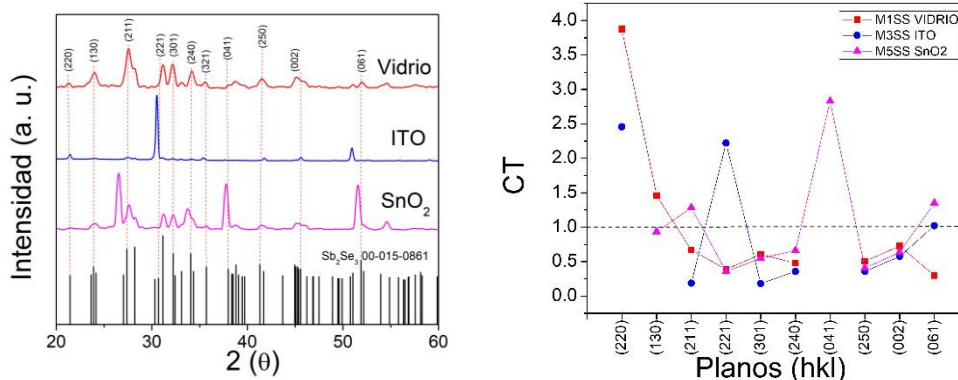


Figura 27. Patrón/Difractograma de Rayos X de las muestras M1SS, M2SS y M5SS de la tinta semilla depositadas sobre sustratos de vidrio, ITO y SnO₂, así como el patrón de referencia 00-015-0861 de Sb₂Se₃.

En la Figura 27 se muestran los espectros de DRX de los depósitos de la semilla sobre distintos sustratos. Los picos de difracción de intensidad discernible corresponden con la fase ortorrómbica de Sb₂Se₃.

El coeficiente de textura nos indica que hay preferencias para cada sustrato utilizado:

Muestra	Sustrato	Planos preferenciales
M1SS	Vidrio	(220) y (130)
M3SS	ITO	(220) y (221)
M5SS	SnO ₂	(221) y (061)

Tabla 11. Planos preferenciales según el CT para las muestras depositadas con T1 sobre distintos sustratos.

En la Tabla 11, se muestran distintos planos de orientación preferencial derivados del cálculo del coeficiente de textura. Estos planos tienen un ángulo de inclinación que permite orientar a los nanocristales/nanohilos según el sustrato utilizado.

4.2.3.1.2. Análisis de la T2.

A continuación, se analizaron los depósitos de la T2 sobre las capas semillas depositadas en distintos tipos de sustratos. A los cuales se les hicieron pruebas de Difracción de Rayos X y se calcula el Coeficiente de Textura. Las muestras analizadas son M1SSF, M3SSF y M5FFS.

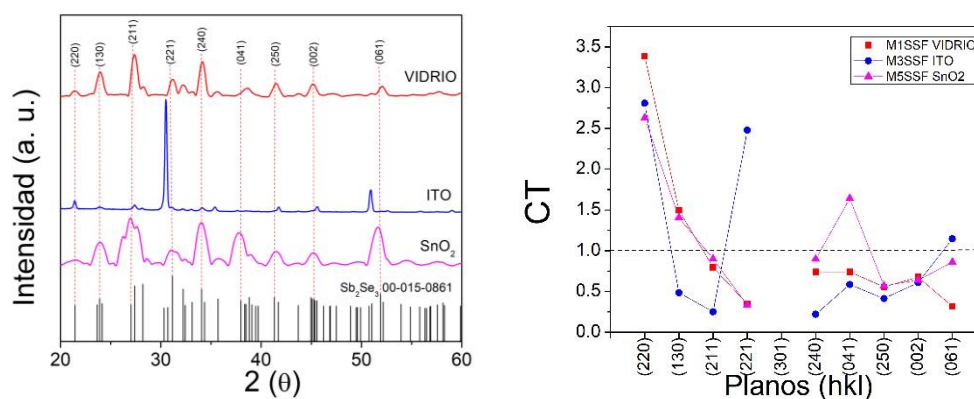


Figura 28. Patrón/Difractograma de Rayos X de las muestras M1SSF, M2SSF Y M5SSF de la T2 sobre las semillas (M1SS, M2SS y M5SS), así como el patrón de referencia 00-015-0861 de Sb₂Se₃.

En la Figura 28, se muestran los espectros de DRX de los depósitos de la T2 sobre las semillas en distintos tipos de sustratos. Los picos de difracción de intensidad discernible corresponden con la fase ortorrómbica de Sb₂Se₃.

El coeficiente de textura nos indica que hay preferencias para cada tipo de sustrato utilizado:

Muestra	Sustrato	Planos preferenciales
M1SSF	Vidrio	(220) y (130)
M3SSF	ITO	(220) y (221)
M5SSF	SnO ₂	(220), (130) y (041)

Tabla 12. Planos preferenciales según el CT para las muestras depositadas con T2 sobre las semillas en distintos sustratos.

En la Tabla 12, se muestran los índices de los planos dominantes con orientación preferencial según el coeficiente de textura. Estos planos tienen un ángulo de inclinación respecto a la superficie del sustrato.

4.2.3.1.3. Tamaño del cristal promedio.

Hay otro factor que aporta al entendimiento del crecimiento de los nanohilos en nuestras muestras, el tamaño del cristal promedio se puede ser calculado con la ecuación de Scherrer, con el ancho del pico (FWHM), los tamaños obtenidos con la ecuación de Scherrer son:

Tinta	Muestra	Tamaño promedio de cristal (nm)
T1	M1SS	15
	M3SS	32
	M5SS	33
T2	M1SSF	25
	M3SSF	33
	M5SSF	31

Tabla 13. Resultados del tamaño promedio del cristal para las tintas T1 y T2 sobre distintos sustratos.

En Tabla 13 se presentan los tamaños de cristal promedio calculados para todas las muestras en diferentes sustratos. Primero, se muestran las muestras MSS con depósitos utilizando la T1, y luego se presentan las muestras MSSF con depósitos posteriores utilizando T2.

4.2.3.2. Propiedades Morfológicas.

Se realizó SEM para las muestras MSS y MSSF. A partir de éstas, se observó su morfología y se realizaron mediciones de tamaños. El análisis se realizará en dos partes: la tinta depositada T1 (semilla) y la T2 depositada sobre la capa semilla.

4.2.3.2.1. Análisis de la T1.

Las imágenes se muestran en orden de columnas para cada tipo sustrato donde se realizó el depósito con la tinta T1:

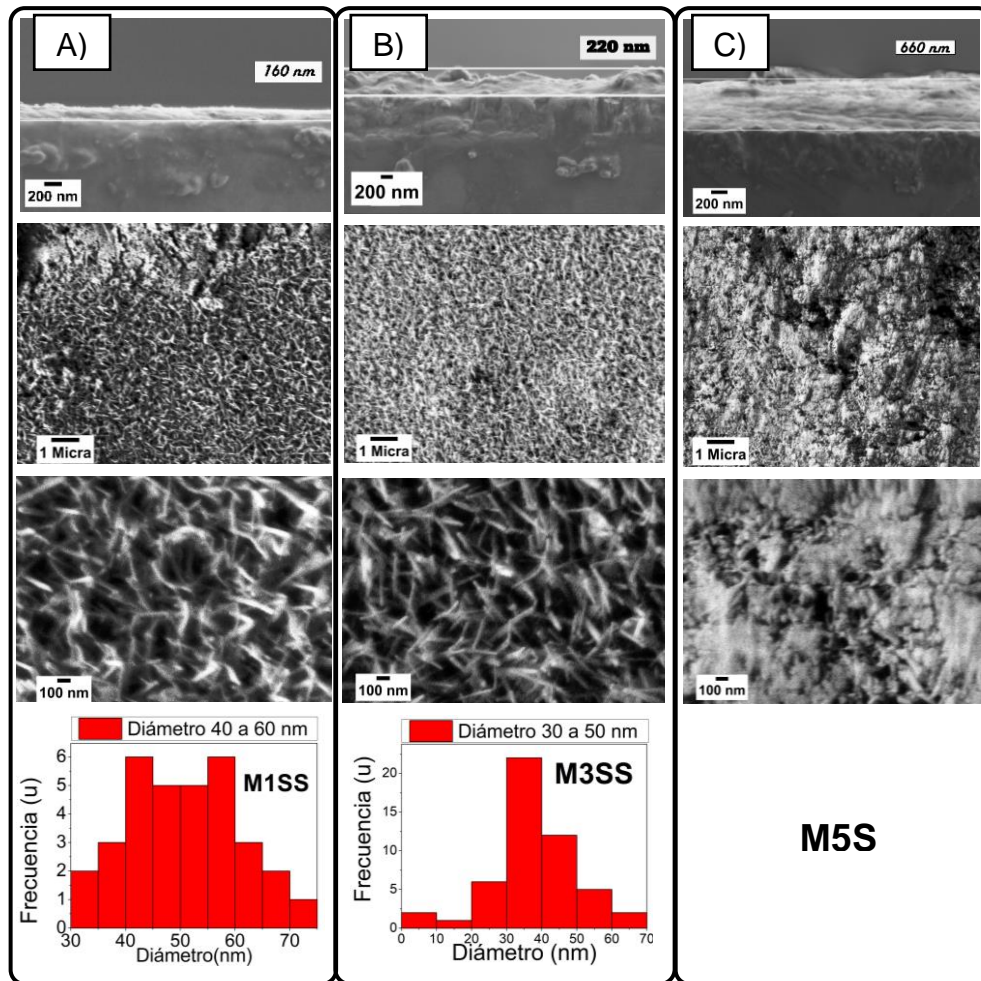


Figura 29. Vista de la morfología superficial (SEM) de las muestras A) M1SS, B) M3SS Y C) M5SS e histogramas de los tamaños de diámetro.

En la Figura 29 se muestran las imágenes SEM de los depósitos realizados con la tinta T1 en distintos sustratos. En la primera imagen de la columna se observó y se determinó el espesor de la película, en la segunda imagen se mostró la superficie con una escala de a 1 µm, en la tercera imagen se observó la superficie con una escala de a 100 nm y, por último, se incluyó el histograma donde se midieron los diámetros de los hilos observados que conforman la película. Para cada muestra se obtuvieron las siguientes medidas:

- La M1SS tiene un espesor de 160 nm y diámetros de 40 a 60 nm.
- La M3SS tiene un espesor de 220 nm y diámetros de 30 a 50 nm.
- La M5SS tiene un espesor de 660 nm, sin medidas de diámetro.

4.2.3.2.2. Análisis de la T2.

En esta parte, se analizaron las muestras que tienen 6 capas depositadas sobre la película semilla con la T2, como depósito final, estas corresponden a las muestras M1SSF, M3SSF y M5SSF.

Las imágenes se muestran en orden de columnas para cada tipo sustrato utilizado, donde se realizó el depósito de las 6 capas con la tinta T2:

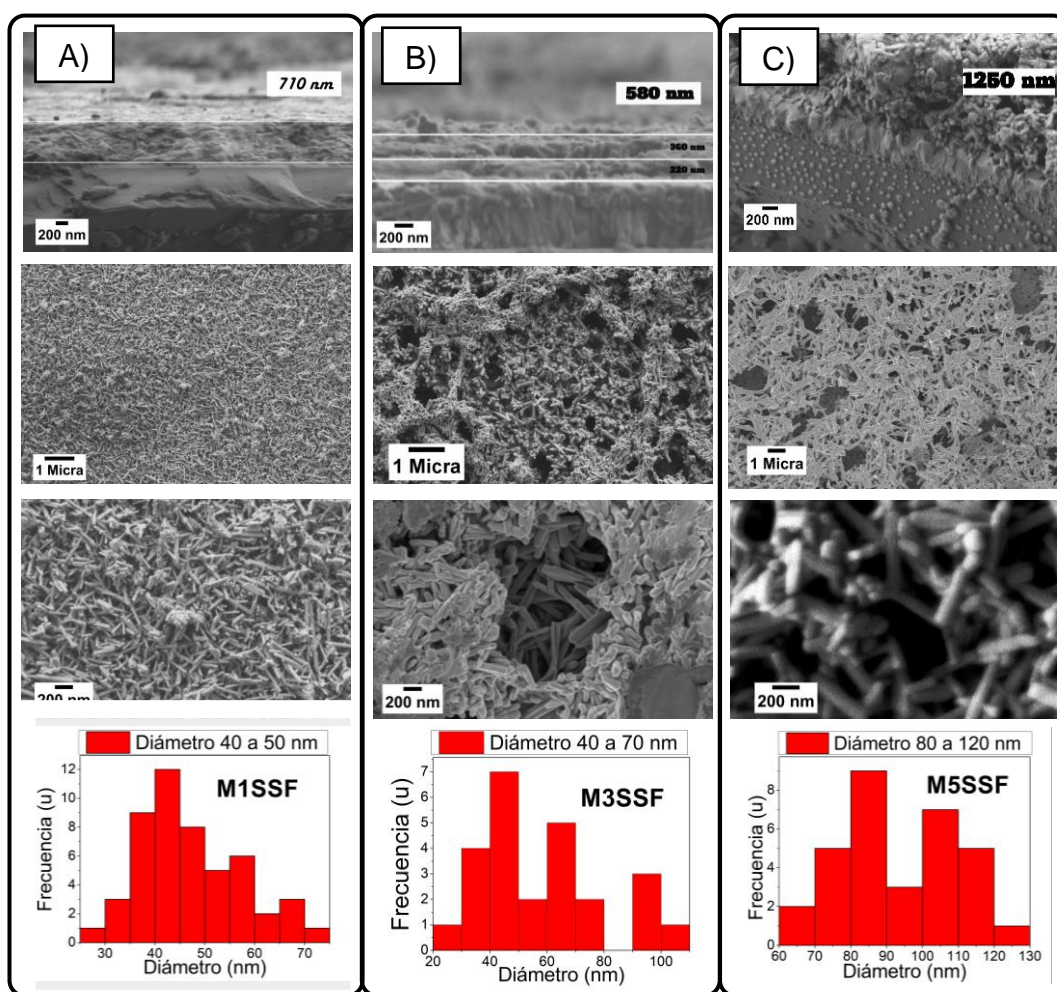


Figura 30. Vista de la morfología superficial (SEM) de las muestras A) M1SSF, B) M3SSF Y C) M5SSF e histogramas de los diámetros de los nanohilos.

En la Figura 30 se presentan las imágenes SEM de tres muestras depositadas en distintos sustratos. Por cada columna se muestra, en la primera imagen, el espesor de la película; en la segunda imagen, la superficie a escala de 1 μm ; en la tercera imagen, la superficie a escala de 200 nm; y en la última imagen, un histograma con las medidas del diámetro de los nanohilos.

Se midieron los espesores de las películas y los diámetros de los nanohilos para cada muestra. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

- M1SSF con un espesor 710 nm y diámetro de 30 a 50 nm.
- M3SSF con un espesor 580 nm y diámetros de 40 a 80 nm.
- M5SSF con un espesor 1250 nm y diámetros de 80 a 120 nm.

4.2.3.3. Propiedades de Composición Química.

Se llevaron a cabo análisis de composición mediante la técnica de espectroscopía de Rayos X dispersa, conocida por sus siglas en inglés como EDS/EDX. Este método nos proporciona información valiosa para verificar la estabilidad química de nuestras muestras. El material que estamos estudiando se distingue por su notable estabilidad fisicoquímica. Además, este enfoque nos permitirá determinar si se produce alguna pérdida de selenio durante el proceso de depósito y los tratamientos térmicos subsecuentes.

La prueba se realizó a las muestras M1SS, M3SS y M5SS, obteniendo valiosa información en relación con su composición.

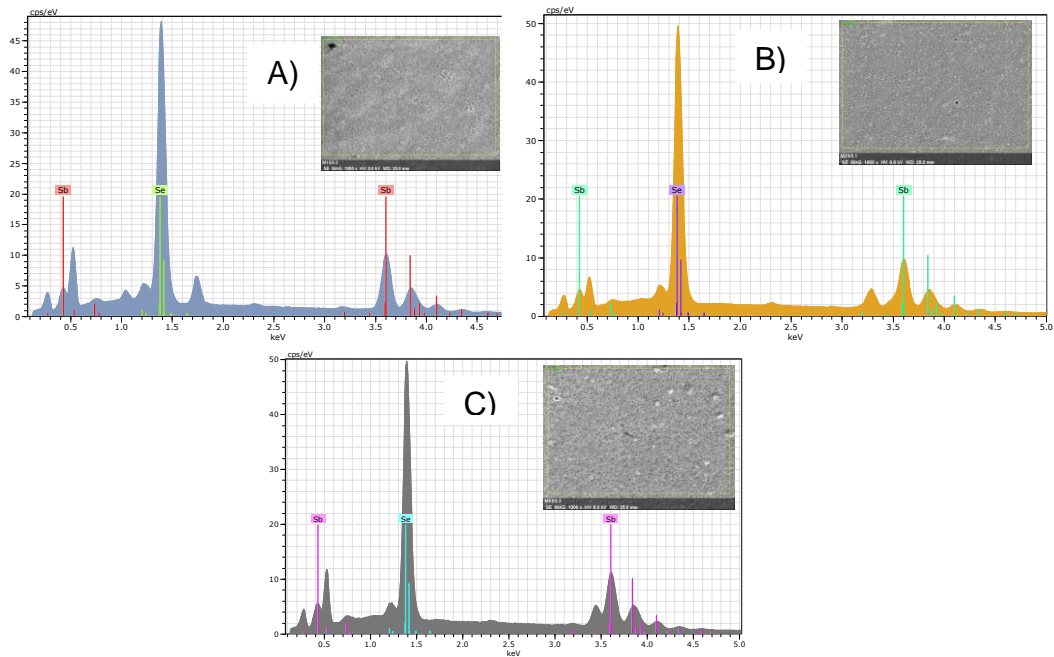


Figura 31. Prueba de composición por EDS/EDX para las muestras: A) M1SS. B) M3SS, C) M5SS.

En la Figura 31, podemos apreciar la presencia constante de antimonio y selenio, lo que indica una estabilidad química notable de las películas. En la Tabla 14, se presenta el porcentaje en peso y atómico obtenido a partir de nuestras pruebas, lo que nos permite observar con más detalle estos cambios.

Muestra	Elemento	NA	% Peso	% atómico
M1SS	Se	34	42.31	52.07
	Sb	51	57.69	46.93
	Total:		100.00	100.00
M3SS	Se	34	44.39	55.17
	Sb	51	55.61	44.83
	Total:		100.00	100.00
M5SS	Se	34	41.87	52.62
	Sb	51	58.13	47.38
	Total:		100.00	100.00

Tabla 14. Resultados de composición química elemental de las Muestras M1SS, M3SS y M5SS.

La Tabla 14 nos proporciona información valiosa sobre la estabilidad química de nuestro material. Según lo esperado, nuestro material debería tener una proporción de 3 átomos de selenio por cada 2 átomos de antimonio, lo que resultaría en una relación atómica de 1.5. Para la muestra M1SS, la relación es de 1.10; en la muestra M3SS, de 1.23; y en M5SS, es de 1.11.

4.2.3.4. Propiedades ópticas.

Se determinó las propiedades ópticas de las películas utilizando espectroscopia UV-VIS. En la

Figura 32 se presenta los espectros del coeficiente de transmisión:

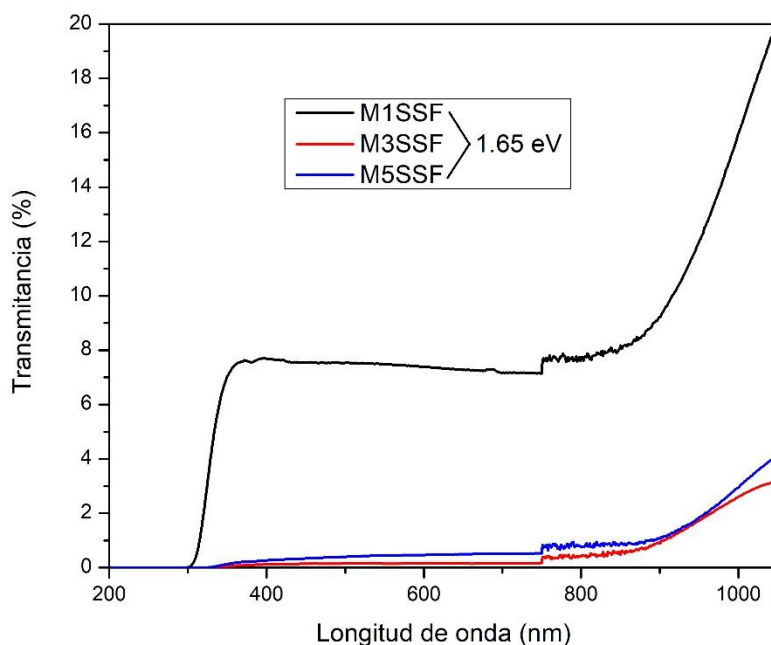


Figura 32. Espectros de Transmisión y E_g óptico calculado (recuadro) según la referencia Qasem et al. 2022, [71], para las muestras sobre distintos sustratos.

En la

Figura 32 observamos las muestras finales donde se diferencian por el tipo de sustrato utilizado. Podemos ver que la muestra M1SSF absorbe desde los 350 nm y posteriormente tiene un cambio en su transmitancia a 900 nm aumentando esta. En el caso de las muestras M3SSF y M5SSF es disminuye su transmitancia desde 900 nm teniendo un 5% de diferencia entre la muestra de ITO con la SnO₂.

4.2.3.5. Propiedades Termoeléctricas.

Las pruebas realizadas solo fueron a las muestras M3SSF y M5SSF, ya que son las muestras que tiene un sustrato conductor, que permite eliminar la contribución termoeléctrica del vidrio, que es cientos de veces mayor en magnitud a la de la propia muestra, lo cual es un requerimiento necesario para generar una respuesta termoeléctrica de la muestra confiable.

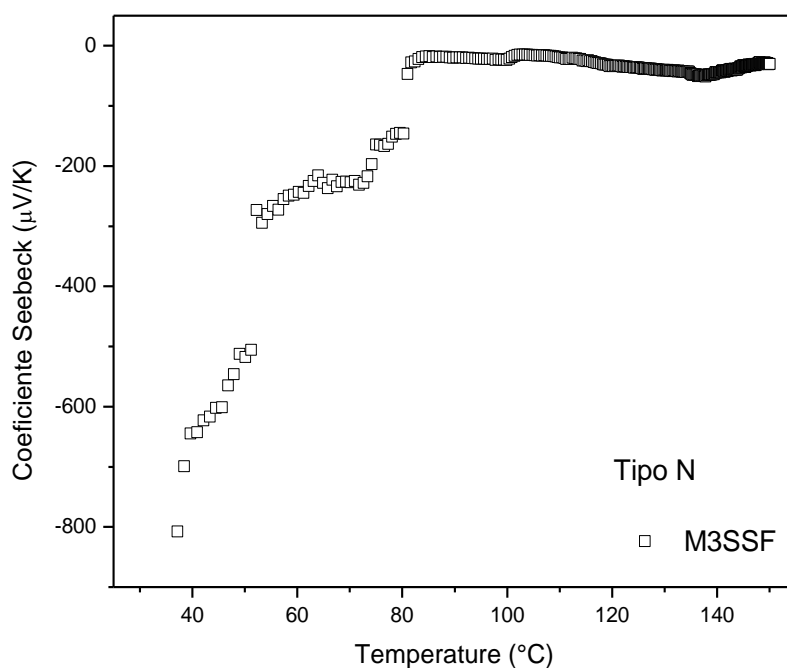


Figura 33. Coeficiente Seebeck de la muestra M3SSF.

Para la muestra M3SSF depositada sobre el sustrato ITO representada en la Figura 33 se observa que tiene una magnitud máxima del coeficiente Seebeck de $800 \frac{\mu V}{K}$. El comportamiento de la muestra es similar a un semiconductor, ya que el coeficiente disminuye en magnitud conforme aumenta la temperatura. El signo del coeficiente Seebeck indica que la muestra exhibe conductividad tipo N.

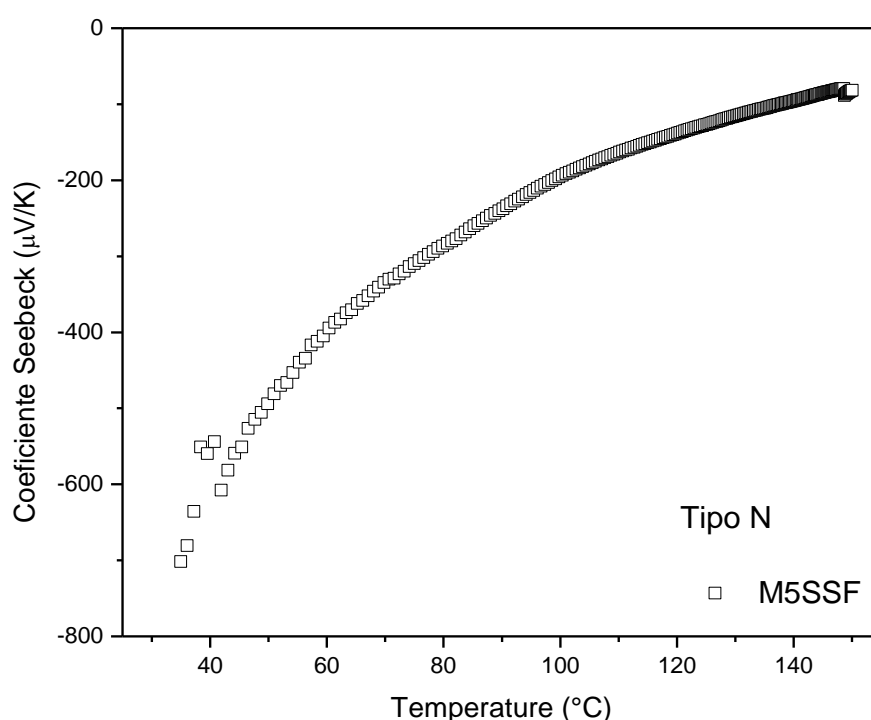


Figura 34. Coeficiente Seebeck de la muestra M5SS.

El coeficiente Seebeck de la muestra M5SSF correspondiente al sustrato de SnO_2 es mostrado en la Figura 34. La magnitud máxima del coeficiente de Seebeck obtenido de la muestra es de $700 \frac{\mu V}{K}$, exhibiendo nuevamente conductividad tipo N y un comportamiento de disminución con la temperatura. Esta diferencia de $100 \mu V/K$ con respecto a la muestra M3SSF

indica que la concentración de electrones (portadores mayoritarios) es mayor.

4.3. Discusión de Resultados

En esta sección, analizaremos detalladamente los resultados obtenidos de cada experimento realizado, evaluando su significado y relevancia dentro del contexto de nuestra investigación. Además, compararemos nuestros hallazgos con estudios previos y teorías existentes, lo que nos permitirá identificar tanto las fortalezas como las limitaciones de nuestro trabajo. Finalmente, propondremos sugerencias para futuras investigaciones, basándonos en las observaciones y conclusiones derivadas de nuestros experimentos. La discusión se dividirá en dos partes principales: Rocío químico pirolítico y depósito por giro.

4.3.1. Depósito por Rocío Químico Pirolítico

En esta parte discutiremos los resultados de la sección 4.1. , abordaremos los resultados relacionados con el Rocío químico pirolítico, comparando nuestros hallazgos, con estudios previos y teorías existentes. Identificaremos las fortalezas y limitaciones de esta técnica, así como su impacto en las propiedades de las películas y nanohilos obtenidos.

4.3.1.1. Polvos de las soluciones coloidales

Los resultados obtenidos en este experimento en la sección 4.1.2. nos permitieron observar cómo se comportaban las soluciones preparadas analizándolos como polvos, observando cómo se conformaba la estructura y morfología del material. En la Figura 19, podemos observar que para los

tres casos con distintos tipos de solventes (etanol, glicerina y propilenglicol) se presentó la fase ortorrómbica de Sb_2Se_3 , lo cual nos permite afirmar que se hay Sb_2Se_3 . Además, para la muestra de glicerina se observa que la morfología de nanovarillas formadas vista en la Figura 20, está dada por auto-ensamblaje de nanohilos. Con el cálculo del tamaño promedio del cristal visto en la Tabla 6, comprobamos que el tamaño promedio fue de 38 nm, existen nanovarillas que son auto-ensambladas por los nanohilos.

En las imágenes SEM de la Figura 20, se observa que el espesor de las varillas es mayor a 100 nm, mientras que el tamaño promedio del cristal es de 38 nm, como se muestra en la Tabla 6. Esto sugiere que los nanohilos se auto-ensamblan para formar nanovarillas como teorizamos y explicamos en la Figura 35.

Esta observación sugiere que el proceso de auto-ensamblaje está ocurriendo, lo cual es crucial para entender la formación y las propiedades de los nanohilos de Sb_2Se_3 .

Tenemos la hipótesis de que los nanohilos de Sb_2Se_3 tiende a auto-ensamblarse en cuanto están en contacto con el sustrato o deja de estar disperso en una solución estable. Esto se debe al auto-ensamblaje que puede presentar en este tipo de nanoestructura, podemos ejemplificar una hipótesis en con el siguiente diagrama:

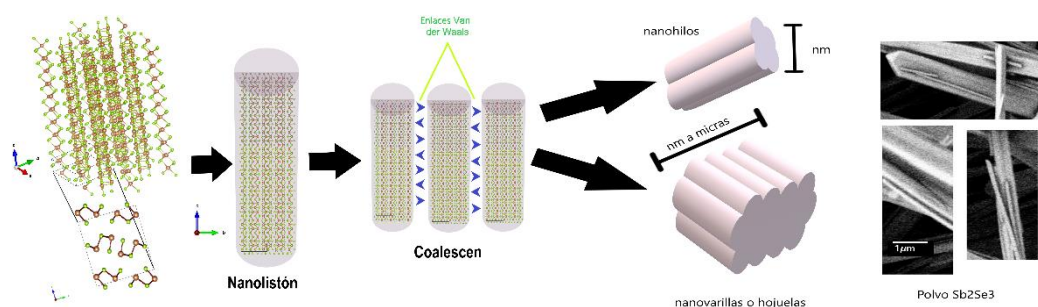


Figura 35. Representación esquemática del auto-ensamblaje de nanohilos de Sb_2Se_3 en nanovarillas de mayor tamaño.

En la Figura 35, se representa de forma esquemática el proceso de auto-ensamblaje de nanohilos de Sb_2Se_3 . Inicialmente, se observa la estructura primaria, donde se esquematiza el crecimiento y la celda unitaria para formar nanolistones. Estos nanolistones se atraen entre sí debido a fuerzas de Van der Waals, y se unen mediante un proceso conocido como coalescencia. Como resultado, se pueden formar, por un lado, nanohilos y, por otro, nanovarillas o hojuelas. Al final de la Figura 35, se presentan imágenes de microscopía electrónica que muestran ejemplos reales de estas estructuras: nanohilos alargados formando nanovarillas de Sb_2Se_3 . Esta representación visual ilustra cómo los materiales a nanoescala pueden auto-ensamblarse en estructuras más complejas debido a las interacciones moleculares, lo cual es crucial para el crecimiento de cristales en nanotecnología.

4.3.1.2. Depósito por Rocío Químico Piroclítico de coloides sintetizados con distintos Polioles

En este apartado, discutiremos los resultados obtenidos al depositar tres soluciones diferentes mediante la técnica de Rocío Químico Piroclítico. Además de las caracterizaciones realizadas en el experimento anterior, añadimos el cálculo del Coeficiente de Textura (CT) para determinar cómo se ordenan los nanomateriales con respecto al sustrato de vidrio. Para las tres soluciones depositadas (etanol, glicerina y propilenglicol), también se obtuvo la fase ortorrómbica de Sb_2Se_3 . El cálculo del CT mostró que los planos con mayor contribución de difracción son (220) y (130), excepto en el caso del coloide preparado con propilenglicol, donde se observó el plano (221). Cada uno de estos planos tiene un ángulo de inclinación específico con respecto al sustrato.

El valor del CT es herramienta útil para verificar la orientación preferencial de los cristales en el sustrato. Según (Li et al., 2024), cuando $CT(hkl) \approx 1$, la película está compuesta por granos orientados aleatoriamente, como se muestra en el patrón. Si $CT(hkl) > 1$, la película crece preferentemente a lo

largo del plano cristalino dado por (hkl) , mientras que un $CT(hkl) < 1$ indica que la orientación a lo largo de ese plano está suprimida [66]. Los planos más comunes que se presentan para obtener una cierta orientación preferencial en Sb_2Se_3 son los siguientes:

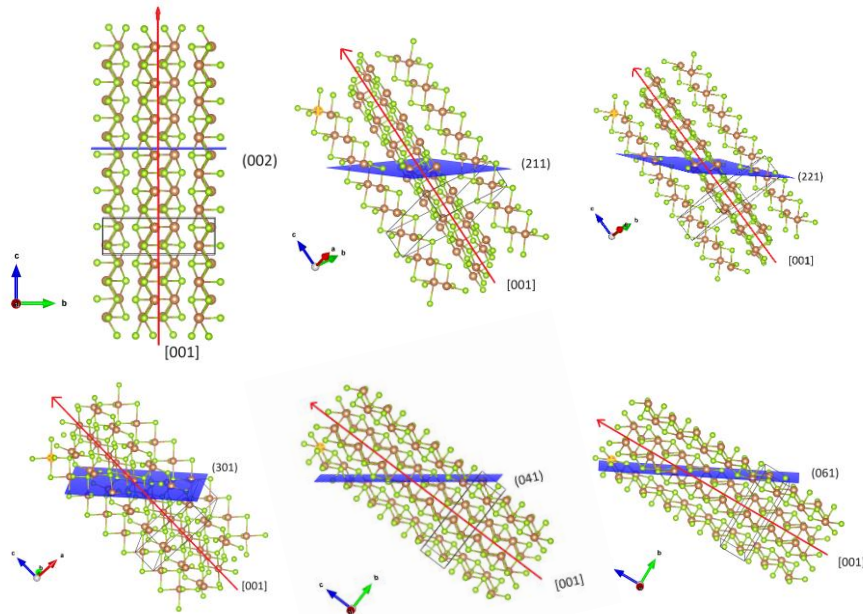


Figura 36. Representación gráfica de planos y direcciones para el crecimiento preferencial verticalmente de nanohilos de Sb_2Se_3 .

En la Figura 36, se ilustran las orientaciones respecto al sustrato que podrían favorecer el transporte de carga, esto debido al movimiento de los portadores a través de una dirección favorable que maximice la conducción en el cristal. El plano es representado con el color azul, el cual también es el que representaría la orientación con respecto al sustrato, que nos daría la mejor orientación para crecimiento y conducción en dirección de la vertical respecto del sustrato es (002) el cual está orientado con un cierto ángulo como lo reportado en Li et al. 2024, [66]. También hay otros planos que aportan a tener una mejora en la orientación vertical, esto debido a que el ángulo no interfiere con el transporte de los portadores, mejorando su conducción. El tener una estructura cristalina 1D orientada de manera vertical, aporta a que en los límites de granos no se generen enlaces

sueltos minimizando pérdidas por recombinación superficial y aportando a la mejora de la eficiencia de celdas solares [5].

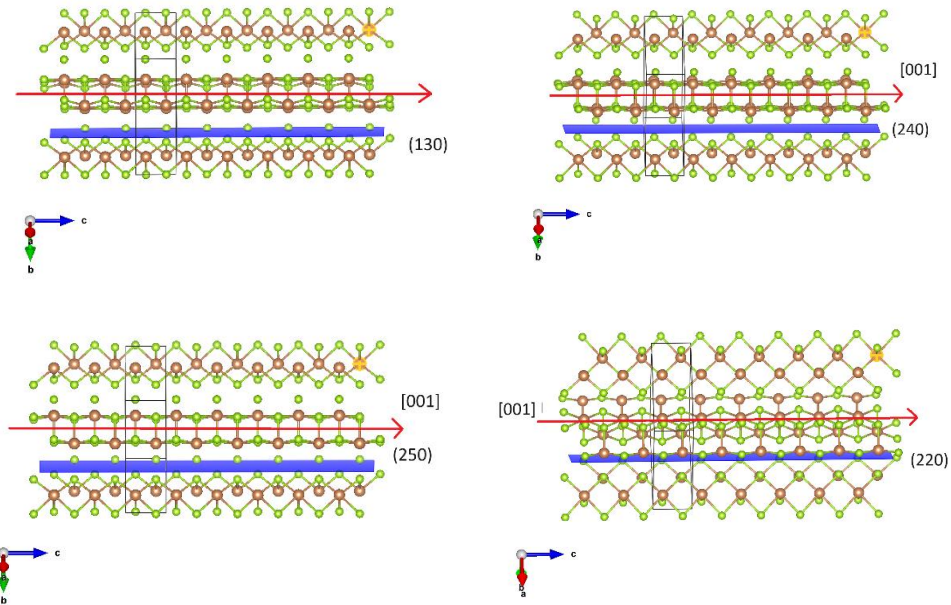


Figura 37. Representación gráfica de planos y direcciones para el crecimiento preferencial horizontalmente de cristales de Sb_2Se_3 .

En la Figura 37, se muestran otros planos que no favorecen al transporte de los portadores de carga, son planos paralelos al sustrato haciendo que los hilos queden orientados de manera horizontal al sustrato. El rendimiento de transporte de los portadores es menos eficiente cuando las cintas de Sb_2Se_3 están alineadas paralelamente al sustrato, es decir, a lo largo de la dirección $[hk0]$ [66]. Al ser el Sb_2Se_3 un material policristalino, implica la existencia de todos estos planos, algunos favorables y otros no. Esto puede impactar en aplicaciones, como en celdas solares.

En las imágenes SEM, observamos nanohilos auto-ensamblados en las tres muestras. Para el etanol, se presentan hojuelas con espesores de 200 a 400 nm. En glicerina, los nanohilos tienen diámetros de 35 a 40 nm, y en el propilenglicol, de 35 a 50 nm. El tamaño promedio del cristal, calculado con la ecuación de Scherrer, es de 8 nm para el etanol, 29 nm para el

propilenglicol y 20 nm para la glicerina. En comparación las mediciones de las imágenes SEM contra el tamaño promedio del cristal, nos dice que existen morfologías auto-ensambladas. En el caso del etanol obtuvimos un tamaño promedio del cristal de 8 nm a mediciones de micro-hojuelas de 400 nm, inferimos que por el choque térmico al ser depositado a 300°C por RQP el solvente de etanol se evapora tan rápido que propicia a un auto-ensamblaje para propiciar hojuelas. En el caso de glicerina y propilenglicol, los depósitos propiciaron aun auto-ensamblaje con estructura de nanohilos.

Los resultados obtenidos de manera general indican que la técnica no favorece el crecimiento del cristal orientado verticalmente respecto del sustrato. Esta técnica se caracteriza por aplicar un choque térmico rápido y con poco control. Además, el bajo punto de ebullición del etanol favorece el auto-ensamblaje rápido de nanohilos, generando microestructuras en forma de hojuelas. Por lo tanto, se ha decidido explorar otra técnicas de depósito por Giro.

4.3.2. Depósito por Giro

En esta sección, discutiremos los resultados obtenidos mediante la técnica de Depósito por Giro. Esta técnica se utiliza para depositar las tintas de Sb_2Se_3 sobre distintos sustratos y observar la variación de las capas depositadas. Analizaremos cómo estas condiciones afectan la morfología y la estructura de los nanohilos formados. Evaluaremos el Coeficiente de Textura (CT) y el tamaño promedio del cristal.

La discusión se basará en tres experimentos: experimentos preliminares, variación de la morfología variando las capas depositadas y cambio de sustratos.

4.3.2.1. Experimentos preliminares

Los resultados obtenidos de los experimentos preliminares, es decir, el replicar el experimento según Park et al. 2020 [4], donde tratamos de depositar dos capas con la tinta semilla (T1) y seis capas de la tinta de hilos (T2). Según lo obtenido por DRX representado en la Figura 23, se puede observar que la fase obtenida fue de Sb_2O_3 cúbico, el cual nos indica que las películas obtenidas se oxidaron y no obtuvimos Sb_2Se_3 .

Visualmente, se observó que las películas que se tornaban blancas después del recocido, debido a la oxidación del antimonio (Sb) tras la evaporación del selenio. Por otro lado, cuando la película adquiría un tono rojizo, se trataba de una reacción relacionada con el selenio. En los casos más extremos, el material se evaporaba por completo.

Para el caso del recocido en un ambiente controlado, se obtuvo mejores películas adheridas y con menos presencia de oxidación. El color de las películas cambió a un negro más uniforme.

4.3.2.2. Variación de la morfología en función de número de capas

En este experimento se depositaron dos capas de la T1 (semilla) y posteriormente se depositaron de 1 a 6 capas con la T2. Esto para observar lo que sucede con cada capa depositada.

La muestra $MOsSbSe$, analizada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (DRX), revela lo siguiente: la fase cristalina obtenida es ortorrómbica de Sb_2Se_3 , con un tamaño promedio de cristal de 29 nm. El Coeficiente de Textura (CT) muestra preferencia por los planos (220), (130) y (230). Además, al observar las imágenes SEM, se identifican nanoestructuras unidimensionales (nanohilos) dispersos aleatoriamente sobre la superficie del sustrato, junto con estructuras piramidales, posiblemente originadas por la precipitación de selenio

elemental. Las dos capas depositadas con la T1, el tamaño promedio de los hilos medidos se encuentra en el rango de 25 a 30 nm.

En las siguientes muestras analizadas, el numero de la muestra refiere a la cantidad de capas depositadas con la T2. Nótese que, al aumentar el número de aplicaciones, la microestructura de las películas pasa por cambios sustanciales, pero preservándose las estructuras de nanohilos, los cuales tienden a aumentar su tamaño. En resumen, los análisis de DRX y SEM nos indican para las muestras lo siguiente:

Muestra	Fase DRX	Tamaño Promedio del cristal (nm)	Diámetro medido en SEM (nm)
M2SbSe	Ortorrómbica de Sb_2Se_3	18	40-50
M4SbSe	Ortorrómbica de Sb_2Se_3	20	80-110
M6SbSe	Ortorrómbica de Sb_2Se_3	22	90-130

Tabla 15. Resumen de resultados de la fase y tamaños de cristal obtenidos por DRX y medidas de SEM del experimento donde se varió el número de capas.

En la Tabla 15 los resultados indican claramente que el material es Sb_2Se_3 en su fase ortorrómbica. Observamos que el tamaño de cristal promedio aumenta con cada capa depositada. Además, al analizar las imágenes SEM, notamos un incremento en el diámetro de los nanohilos con cada capa adicional. Esto sugiere la presencia de uno o varios procesos de autoensamblaje, como se ilustra en la Figura 35, donde las nanocristales (estructuras primarias formadas durante la síntesis) coleasen para formar nanohilos de dimensiones mayores.

Por último, los planos cristalinos que muestran mayor tendencia a orientar el material según el coeficiente de textura (CT) son (220) y (130). Esto indica que los cristales tienden a orientarse de manera aleatoria y/u horizontalmente con respecto al sustrato de vidrio utilizado en todas las muestras. Durante la formación de la película, se pudo ver que, en la

superficie, el depósito de cada capa genera una porosidad, debido a la evaporación violenta de los residuos de solvente de la tinta, desde las capas inferiores durante el proceso de secado y el posterior recocido. En la Figura 25 se muestran los poros formados en las últimas películas depositadas, lo cual fue un factor que influyó de manera desfavorable en el ordenamiento de los nanohilos obtenidos a partir de Sb_2Se_3 que constituyen la película.

En el análisis de los resultados de absorción de luz de nuestro material, observamos un comportamiento interesante relacionado con el crecimiento de las capas depositadas. A medida que aumentamos el número de capas, se produce una disminución del coeficiente de transmisión. Esta correlación entre el crecimiento y la transmitancia sugiere que la estructura de los nanohilos influye directamente en las propiedades ópticas.

Además, calculamos la banda de energía prohibida óptica para cada muestra. Hasta la sexta muestra, los valores de banda prohibida se mantuvieron constante, con un valor de energía de 1.38 eV.

4.3.2.3. Depósito en distintos sustratos

En este experimento, pretendemos discutir cómo cambian las propiedades del material al depositarlo sobre distintos sustratos. Realizamos un análisis mediante técnicas como DRX (difracción de rayos X), SEM (microscopía electrónica de barrido), EDS (espectroscopía de dispersión de energía) y UV-VIS (espectroscopía ultravioleta-visible). Además, evaluamos el efecto Seebeck.

El análisis de DRX (difracción de rayos X) y SEM (microscopía electrónica de barrido) se divide en dos partes. En esta etapa, examinamos las dos primeras capas de la película semilla T1. Las muestras analizadas están etiquetadas según el tipo de sustrato utilizado: M1SS corresponde al sustrato de vidrio, la muestra M3SS al sustrato de ITO y M5SS al sustrato

de SnO_2 . En resumen, los resultados obtenidos para esta primera etapa de la película semilla depositada son los siguientes:

Muestra	Fase DRX	Tamaño Promedio del cristal (nm)	Diámetro medido en SEM (nm)	Espesor de película (nm)	Planos presentes según CT
M1SS Vidrio	Ortorrónica de Sb_2Se_3	15	40-60	160	(220) y (130)
M3SS ITO	Ortorrónica de Sb_2Se_3	32	30-50	220	(220) y (221)
M5SS SnO_2	Ortorrónica de Sb_2Se_3	33	NA	660	(221) y (061)

Tabla 16. Resumen de resultados de la fase, tamaños de cristal obtenidos por DRX y SEM y coeficiente de textura del experimento donde se depositó T1 sobre diferentes sustratos.

Según los datos de la Tabla 16, se observan cambios significativos relacionados con el sustrato, especialmente en el ancho de los hilos. En todas las muestras, se identificó la fase ortorrónica de Sb_2Se_3 . Sin embargo, existe una notable discrepancia entre el tamaño promedio de los cristales y las dimensiones medidas en las imágenes SEM. Esto sugiere que el autoensamblaje es un proceso de relevancia e inherente durante el depósito del material en forma de solución, generando nanohilos, como se plantea en la Figura 35.

En el caso del sustrato de ITO, se analizó que hay dos planos que compiten por la orientación preferencial. La tendencia en los otros dos sustratos indica que los nanohilos tienden a crecer de manera paralela al sustrato. El cambio del espesor a pesar de ser la misma cantidad de capas depositadas varía para cada diferente tipo de sustrato como se observa en Figura 29. Se tiene la hipótesis que es debido a la interfaz que se genera entre el

sustrato ayuda al ordenamiento y la semilla depositada con T1. Como has discutido en por Li et al. 2024, [66].

Ahora se discutirá los resultados obtenidos para los depósitos con T2 de 6 capas. En Tabla 17 se presentan los resultados obtenidos por difracción de rayos (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM):

Muestra	Fase DRX	Tamaño Promedio del cristal (nm)	Diámetro medido en SEM (nm)	Espesor de película (nm)	Planos presentes según CT
M1SSF Vidrio	Ortorrónica de Sb_2Se_3	25	30-50	710	(220) y (130)
M3SSF ITO	Ortorrónica de Sb_2Se_3	33	40-80	580	(220) y (221)
M5SSF SnO ₂	Ortorrónica de Sb_2Se_3	31	80-120	1250	(220), (130) y (041)

Tabla 17. Resumen de resultados de la fase, tamaños de cristal obtenidos por DRX y SEM y coeficiente de textura del experimento donde se depositó T2 (6 capas) sobre diferentes sustratos.

De acuerdo con los resultados presentados en la Tabla 17, se ha identificado la fase ortorrónica en las tres muestras de Sb_2Se_3 . Sin embargo, al comparar el tamaño promedio de los cristales con el diámetro medido de los nanohilos en las imágenes SEM, aún se observa una diferencia muy significativa entre estos valores. Además, al analizar estas imágenes, también notamos que los espesores varían en función del tipo de sustrato siguiendo los planos preferenciales de crecimiento de la semilla.

Según el cálculo del cociente de textura, se observan planos preferenciales en el caso del vidrio y el óxido de estaño son planos que están orientados horizontalmente con respecto al sustrato, como se muestra en la Figura 37. Además, se destaca el sustrato de ITO, donde se evidencia una tendencia a crecer en el plano (221) donde los cristales también muestran un

crecimiento vertical con respecto al sustrato como lo que se observa en Figura 36, siguiendo los planos de crecimiento de la semilla.

La presencia de poros en la capa superficial, resultado de la volatilización de los solventes de la tinta atrapados en los depósitos de las capas inferiores, son consecuencia del secado y posterior tratamiento térmico de recocido. Estos poros generan una serie de patrones alrededor de cada poro, en la Figura 30 B, en la muestra depositada sobre ITO, se observa nanohilos orientados en un sentido tanto vertical, pero también se observan hilos horizontales compitiendo por el ordenamiento y trazando la trayectoria de los vapores del solvente volatilizado. De esta manera, se asume que los poros formados influyen en el ordenamiento y orientación de los nanohilos, respecto a lo idealmente esperado, que es un depósito de nanohilos de Sb_2Se_3 totalmente orientados y ordenados. Cabe destacar que, esto ocurrió para todos los depósitos, siendo más evidente en algunos casos que en otros.

Ahora los análisis de propiedades ópticas y propiedades termoeléctricas nos van a proporcionar información importante sobre el comportamiento de nuestro material. Recordamos que el análisis termoeléctrico se realizó a las 2 muestras finales correspondientes a los sustratos conductores de ITO y SnO_2 .

En el caso del análisis de composición mediante la técnica de espectroscopía de Rayos X dispersa (EDS), se tiene la hipótesis de que la relación atómica que obtuvimos, nos indica que nuestro material posee una excelente estabilidad química. A pesar del cambio del sustrato, la relación atómica y de peso son muy similares en cada muestra, lo que demuestra que nuestro proceso es reproducible y que el material es químicamente estable. Además, podemos inferir que, gracias al control riguroso de los procesos térmicos aplicados, la pérdida de selenio es baja.

Por otro lado, en el caso del análisis de las propiedades ópticas realizado por UV-Vis, espectros en modo de transmisión, nos dice que, tiene una mejor absorción el material de la muestra sobre sustrato ITO (Figura 32). Esto se puede deber al mejor ordenamiento de los cristales, que presentó

esta muestra, de acuerdo con lo observado en las imágenes SEM de la Figura 30, teniendo menor área superficial y tenido mejor orientación del material. En las tres muestras se obtuvo un promedio de banda prohibida óptica de 1.65 eV.

En relación con las propiedades termoeléctricas, los resultados indican que, al depositar el material sobre los sustratos ITO y SnO₂, se obtiene un signo negativo, lo que sugiere que estamos frente a un semiconductor de tipo n. Sin embargo, el Sb₂Se₃ es naturalmente un semiconductor de tipo p. La presencia de un material de tipo n nos lleva a una hipótesis interesante: podría haber ocurrido una pérdida mínima de selenio durante la síntesis, lo que provocaría un cambio en el tipo de conducción según lo reportados en (Li et al. 2024) [66].

En un estudio previo realizado por Li et al. 2024, [66], se menciona que la deficiencia de selenio en la muestra puede influir en este cambio de comportamiento eléctrico y también afectar la forma de crecimiento de los cristales.

5. CONCLUSIONES

Los experimentos demostraron que las condiciones de depósito son cruciales para la formación y orientación de las nanoestructuras 1D de Sb_2Se_3 . Las soluciones coloidales y las tintas depositadas generaron nanoestructuras que siempre se auto-ensamblaron en microestructuras, con la orientación y el ensamblaje de los nanocristales dependiendo significativamente del tipo de sustrato. Durante el desarrollo surgieron desafíos en el control del ordenamiento con algunas técnicas, los resultados subrayan la importancia de optimizar los métodos de depósito para mejorar la calidad y el ordenamiento de las nanoestructuras en aplicaciones fotovoltaicas.

5.1. Conclusiones específicas de Rocío Químico Pirofítico

- Los depósitos de las soluciones coloidales produjeron nanoestructuras que auto-ensamblaron en diferentes microestructuras, dependiendo del solvente utilizado, en etanol se formaron hojuelas, mientras que en polioles se formaron nanohilos de mayor tamaño.
- Las películas depositadas presentaron adherencia pobre al sustrato.
- El ordenamiento de las nanoestructuras resultó difícil con el método de Rocío Químico Pirofítico, ya que se producen depósitos en cualquier caso de cristales distribuidos y ordenados aleatoriamente.

5.2. Conclusiones específicas de Depósito por Giro

- La síntesis de tintas generó nanoestructuras en forma de hilos que auto-ensamblaron en microestructuras predominantemente 1D.

- Pobre adherencia de los depósitos al sustrato.
- Los nanocristales depositados auto-ensamblaron en estructuras más grandes con planos preferenciales dependiendo del sustrato:
 - En vidrio, las microestructuras tendieron a distribuirse horizontalmente según los planos (220) y (130).
 - En ITO, predominaron los planos (221) y (220).
 - En SnO_2 , sobresalieron los planos (041) y (130).
- El crecimiento de los hilos de la T2 estuvo influenciado por las película semilla con la T1.
- La morfología de las nanoestructuras de Sb_2Se_3 en ITO tendieron a ser perpendiculares al sustrato, aunque no en la orientación ideal para su aplicación en celdas solares, resultando como el sustrato más prometedor para este objetivo.
- El crecimiento y orientación de los nanohilos se vió fuertemente influenciado por la volatilización inmediata del solventes de la tinta usada durante el proceso de depósito y recocido. Este fenómeno afectó la disposición final de los nanohilos en cada capa.
- Optimizar las condiciones de depósito fue crucial para mejorar la calidad de las películas con el ajuste de los parámetros de revoluciones por minuto y tiempo para la técnica de depósito, así también, para los tratamientos térmicos.

6. TRABAJO FUTURO

A partir de las conclusiones obtenidas, se identifican varias áreas para futuros trabajos:

1. Optimización de Técnicas de Depósito: Continuar mejorando las técnicas de depósito para lograr un mejor control del ordenamiento, adherencia, orientación de las nanoestructuras, especialmente en el caso del Depósito por Giro.
2. Estudio de Sustratos: Investigar más a fondo la influencia de diferentes tipos de sustratos en la orientación de las nanoestructuras, con el objetivo de identificar las combinaciones más efectivas para aplicaciones fotovoltaicas.
3. Caracterización Avanzada: Realizar caracterizaciones más detalladas utilizando técnicas avanzadas como; TEM, FESEM, SIMS y XPS para comprender mejor la relación entre la microestructura inicial de la semilla y el crecimiento de las nanoestructuras.
4. Desarrollo de Nuevas Tintas: Explorar la síntesis de nuevas tintas y soluciones coloidales que puedan mejorar la orientación y el ensamblaje de las nanoestructuras, buscando optimizar las propiedades finales de las películas delgadas.
5. Aplicaciones Fotovoltaicas: Probar y evaluar las nanoestructuras optimizadas en dispositivos fotovoltaicos reales para medir su rendimiento y eficiencia, y ajustar los parámetros de depósitos en función de los resultados obtenidos.
6. Simulaciones Computacionales: Utilizar simulaciones computacionales para predecir el comportamiento de las nanoestructuras bajo diferentes condiciones de depósito y tipos de sustrato, facilitando así el diseño de experimentos más eficientes.

Estos enfoques permitirán avanzar en la comprensión y aplicación de las nanoestructuras de Sb_2Se_3 , mejorando su rendimiento y viabilidad en aplicaciones fotovoltaicas.

7. REFERENCIA

- [1] J. Pastuszak y P. Węgierek, "Photovoltaic Cell Generations and Current Research Directions for Their Development", el 1 de agosto de 2022, *MDPI*. doi: 10.3390/ma15165542.
- [2] K. E. Sarah, U. Roland, y E. N. C. Okafor, "A Review of Solar Photovoltaic Technologies". [En línea]. Disponible en: www.ijert.org
- [3] W. Yang *et al.*, "Adjusting the Anisotropy of 1D Sb₂Se₃ Nanostructures for Highly Efficient Photoelectrochemical Water Splitting", *Adv Energy Mater*, vol. 8, núm. 14, may 2018, doi: 10.1002/aenm.201702888.
- [4] J. Park *et al.*, "Hierarchal Nanorod-Derived Bilayer Strategy to Enhance the Photocurrent Density of Sb₂Se₃ Photocathodes for Photoelectrochemical Water Splitting", *ACS Energy Lett*, vol. 5, núm. 1, pp. 136–145, ene. 2020, doi: 10.1021/acseenergylett.9b02486.
- [5] K. Zeng, D. J. Xue, y J. Tang, "Antimony selenide thin-film solar cells", el 19 de abril de 2016, *Institute of Physics Publishing*. doi: 10.1088/0268-1242/31/6/063001.
- [6] M. R. Hasan *et al.*, "An Antimony Selenide Molecular Ink for Flexible Broadband Photodetectors", *Adv Electron Mater*, vol. 2, núm. 9, sep. 2016, doi: 10.1002/aelm.201600182.
- [7] W. Luo *et al.*, "Fast, green microwave-assisted synthesis of single crystalline Sb₂Se₃ nanowires towards promising lithium storage", *Journal of Energy Chemistry*, pp. 27–33, mar. 2019, doi: 10.1016/j.jechem.2018.03.013.
- [8] Z. Li *et al.*, "9.2%-efficient core-shell structured antimony selenide nanorod array solar cells", *Nat Commun*, vol. 10, núm. 1, dic. 2019, doi: 10.1038/s41467-018-07903-6.

- [9] M. A. Farhana, A. Manjceevan, y J. Bandara, “Recent advances and new research trends in Sb₂S₃ thin film based solar cells”, el 1 de marzo de 2023, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.jsamd.2023.100533.
- [10] S. Karthika, T. K. Radhakrishnan, y P. Kalaichelvi, “A Review of Classical and Nonclassical Nucleation Theories”, *Cryst Growth Des*, vol. 16, núm. 11, pp. 6663–6681, nov. 2016, doi: 10.1021/acs.cgd.6b00794.
- [11] J. J. De Yoreo, “Principles of Crystal Nucleation and Growth”, *Rev Mineral Geochem*, vol. 54, núm. 1, pp. 57–93, ene. 2003, doi: 10.2113/0540057.
- [12] Z. Fan y H. Men, “Heterogeneous Nucleation and Grain Initiation on a Single Substrate”, *Metals 2022, Vol. 12, Page 1454*, vol. 12, núm. 9, p. 1454, ago. 2022, doi: 10.3390/MET12091454.
- [13] W. D. Callister y D. Rethwisch, *MATERIALS SCIENCE and ENGINEERING*, 9a ed. Wiley, 2014.
- [14] José María Albella Martín, *Láminas delgadas y recubrimientos; preparación, propiedades y aplicaciones*, 1a ed., vol. 1. Madrid: Consejo superior de investigaciones científicas, 2003.
- [15] Xavier. Domènech y J. Peral, “Química ambiental de sistemas terrestres”, 2006, Consultado: el 26 de enero de 2023. [En línea]. Disponible en: https://books.google.com/books/about/Qu%C3%ADmica_ambiental_de_sistemas_terrestre.html?hl=es&id=S4bjFOEXRzMC
- [16] W. C. Hinds, Y. Zhu, y John Wiley & Sons, *Aerosol technology : properties, behavior, and measurement of airborne particles*. 2022. Consultado: el 26 de enero de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.wiley.com/en-us/Aerosol+Technology%3A+Properties%2C+Behavior%2C+>

and+Measurement+of+Airborne+Particles%2C+3rd+Edition-p-9781119494065

- [17] D. Weaire y S. Hutzler, "The physics of foams. Clarendon", p. 246, 1999, Consultado: el 26 de enero de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://global.oup.com/academic/product/the-physics-of-foams-9780198510970>
- [18] D. H. (Douglas H. Everett, *Basic principles of colloid science*. Royal Society of Chemistry, 1998. Consultado: el 26 de enero de 2023. [En línea]. Disponible en: https://books.google.com/books/about/Basic_Principles_of_Colloid_Science.html?hl=es&id=fmwoDwAAQBAJ
- [19] Z. Tang, N. A. Kotov, y M. Giersig, "Spontaneous organization of single CdTe nanoparticles into luminescent nanowires", *Science (1979)*, vol. 297, núm. 5579, pp. 237–240, jul. 2002, doi: 10.1126/science.1072086.
- [20] G. M. Whitesides y B. Grzybowski, "Self-Assembly at All Scales", *Science (1979)*, vol. 295, núm. 5564, pp. 2418–2421, mar. 2002, doi: 10.1126/SCIENCE.1070821.
- [21] A. Khan, M. Jadhav, N. K. Jain, R. Prasad, y R. Srivastava, "Self-Assembled Nanostructures", *Nanochemistry*, pp. 1–15, ene. 2023, doi: 10.1201/9781003081944-1.
- [22] R. K. Smith, P. A. Lewis, y P. S. Weiss, "Patterning self-assembled monolayers", *Prog Surf Sci*, vol. 75, núm. 1–2, pp. 1–68, jun. 2004, doi: 10.1016/J.PROGSURF.2003.12.001.
- [23] H. T. Feng, J. W. Y. Lam, y B. Z. Tang, "Self-assembly of AIEgens", *Coord Chem Rev*, vol. 406, p. 213142, mar. 2020, doi: 10.1016/J.CCR.2019.213142.
- [24] Z. Xu, L. Wang, F. Fang, Y. Fu, y Z. Yin, "A Review on Colloidal Self-Assembly and their Applications", *Curr Nanosci*, vol. 12,

núm. 6, pp. 725–746, jun. 2016, doi: 10.2174/1573413712666160530120807.

- [25] A. Mavlonov *et al.*, “A review of Sb₂Se₃ photovoltaic absorber materials and thin-film solar cells”, el 1 de mayo de 2020, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.solener.2020.03.009.
- [26] Mamta, Y. Singh, K. K. Maurya, y V. N. Singh, “A review on properties, applications, and deposition techniques of antimony selenide”, el 15 de septiembre de 2021, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.solmat.2021.111223.
- [27] A. Mavlonov *et al.*, “A review of Sb₂Se₃ photovoltaic absorber materials and thin-film solar cells”, *Solar Energy*, vol. 201, pp. 227–246, may 2020, doi: 10.1016/J.SOLENER.2020.03.009.
- [28] W. Yang *et al.*, “Adjusting the Anisotropy of 1D Sb₂Se₃ Nanostructures for Highly Efficient Photoelectrochemical Water Splitting”, *Adv Energy Mater*, vol. 8, núm. 14, may 2018, doi: 10.1002/aenm.201702888.
- [29] Y. Wang *et al.*, “ Effects of working pressure and power on photovoltaic and defect properties of magnetron sputtered Sb₂Se₃ thin-film solar cells ”, *Appl Opt*, vol. 59, núm. 4, p. 948, feb. 2020, doi: 10.1364/AO.382805.
- [30] J. Lin *et al.*, “Crystallographic orientation control and defect passivation for high-efficient antimony selenide thin-film solar cells”, *Materials Today Physics*, vol. 27, p. 100772, oct. 2022, doi: 10.1016/J.MTPHYS.2022.100772.
- [31] Y. Liu *et al.*, “Nanorod array-induced growth of high-quality Sb₂Se₃ absorber layers for efficient planar solar cells”, *J Alloys Compd*, vol. 949, p. 169729, jul. 2023, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2023.169729.
- [32] R. Juškėnas, A. Naujokaitis, A. Drabavičius, V. Pakštas, D. Vainauskas, y R. Kondrotas, “Seed Layer Optimisation for

Ultra-Thin Sb₂Se₃ Solar Cells on TiO₂ by Vapour Transport Deposition”, *Materials*, vol. 15, núm. 23, p. 8356, dic. 2022, doi: 10.3390/MA15238356/S1.

- [33] A. L. Espinosa Santana y P. K. Nair, “Antimony sulfide selenide thin film solar cells prepared from thermal evaporation sources produced via chemical reactions”, *Mater Sci Semicond Process*, vol. 160, p. 107450, jun. 2023, doi: 10.1016/J.MSSP.2023.107450.
- [34] J. Lu, Q. Han, X. Yang, L. Lu, y X. Wang, “Preparation of ultra-long Sb₂Se₃ nanoribbons via a short-time solvothermal process”, *Mater Lett*, vol. 62, núm. 16, pp. 2415–2418, jun. 2008, doi: 10.1016/J.MATLET.2007.12.010.
- [35] Y. Rodríguez-Lazcano, Y. Peña, M. T. S. Nair, y P. K. Nair, “Polycrystalline thin films of antimony selenide via chemical bath deposition and post deposition treatments”, *Thin Solid Films*, vol. 493, núm. 1–2, pp. 77–82, dic. 2005, doi: 10.1016/J.TSF.2005.07.238.
- [36] A. Kuruvilla, M. Francis, y M. Lakshmi, “Effect of selenisation on the properties of antimony selenide thin films”, *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, vol. 872, núm. 1, jun. 2020, doi: 10.1088/1757-899X/872/1/012151.
- [37] Y. Zhao *et al.*, “Regulating deposition kinetics via a novel additive-assisted chemical bath deposition technology enables fabrication of 10.57%-efficiency Sb₂Se₃ solar cells”, *Energy Environ Sci*, vol. 15, núm. 12, pp. 5118–5128, oct. 2022, doi: 10.1039/D2EE02261C.
- [38] B. Baghbanzadeh-Dezfuli, F. Jamali-Sheini, y M. Cheraghizade, “Electrochemical synthesis of S-doped Sb₂Se₃ nanostructures and photo-switching behaviour”, *Opt Quantum Electron*, vol. 55, núm. 1, ene. 2023, doi: 10.1007/S11082-022-04246-X.

- [39] S. Kim, S. Lee, J. Park, S. Kim, y Y. Kim, "Influence of Annealing Temperature on Crystal Orientation of Electrodeposited Sb₂Se₃ Thin-Film Photovoltaic Absorbers", *Korean Journal of Materials Research*, vol. 32, núm. 5, pp. 243–248, 2022, doi: 10.3740/MRSK.2022.32.5.243.
- [40] J. Wang y F. Guan, "Solution-synthesis of Sb₂Se₃ nanorods using KSeCN as a molecular selenium source", *CrystEngComm*, vol. 22, núm. 1, pp. 68–73, 2019, doi: 10.1039/C9CE01399G.
- [41] J. Bibin y A. G. Kunjomana, "Facile synthesis of novel antimony selenide nanocrystals with hierarchical architecture by physical vapor deposition technique", *J Appl Crystallogr*, vol. 52, núm. 2, pp. 312–321, abr. 2019, doi: 10.1107/S1600576719001006.
- [42] C. P. Veeramalai *et al.*, "Photoelectronic properties of antimony selenide nanowire synthesized by hydrothermal method", *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 674, oct. 2023, doi: 10.1016/J.COLSURFA.2023.131889.
- [43] H. M. Li *et al.*, "High orientation antimony selenide thin film solar cells prepared by close space sublimation", *Guangdianzi Jiguang/Journal of Optoelectronics Laser*, vol. 32, núm. 3, pp. 304–309, mar. 2021, doi: 10.16136/J.JOEL.2021.03.0322.
- [44] R. Tao, T. Tan, H. Zhang, Q. Meng, y G. Zha, "Sb₂Se₃ solar cells fabricated via close-space sublimation", *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 39, núm. 5, p. 052203, sep. 2021, doi: 10.1116/6.0001034/591323.
- [45] C. K. A. y K. A. G., "Growth of Antimony Selenide Crystals by Bridgman-Stockbarger Method", *Mapana - Journal of Sciences*, vol. 8, núm. 2, pp. 1–6, nov. 2009, doi: 10.12723/MJS.15.1.
- [46] D. B. Salunkhe, S. S. Gargote, D. P. Dubal, W. B. Kim, y B. R. Sankapal, "Sb₂S₃ nanoparticles through solution chemistry on

- mesoporous TiO₂ for solar cell application”, *Chem Phys Lett*, vol. 554, pp. 150–154, dic. 2012, doi: 10.1016/J.CPLETT.2012.10.032.
- [47] C. D. Lokhande, B. R. Sankapal, S. D. Sartale, H. M. Pathan, M. Giersig, y V. Ganesan, “A novel method for the deposition of nanocrystalline Bi₂Se₃, Sb₂Se₃ and Bi₂Se₃–Sb₂Se₃ thin films — SILAR”, *Appl Surf Sci*, vol. 182, núm. 3–4, pp. 413–417, oct. 2001, doi: 10.1016/S0169-4332(01)00461-5.
- [48] K. Yang, B. Li, y G. Zeng, “Sb₂Se₃ thin film solar cells prepared by pulsed laser deposition”, *J Alloys Compd*, vol. 821, p. 153505, abr. 2020, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2019.153505.
- [49] P. Büttner *et al.*, “ZnS Ultrathin Interfacial Layers for Optimizing Carrier Management in Sb₂S₃-based Photovoltaics”, *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 13, núm. 10, pp. 11861–11868, mar. 2021, doi: 10.1021/ACSAMI.0C21365/ASSET/IMAGES/LARGE/AM0C21365_0008.JPEG.
- [50] K. Y. Rajpure y C. H. Bhosale, “Preparation and characterization of spray deposited photoactive Sb₂S₃ and Sb₂Se₃ thin films using aqueous and non-aqueous media”, *Mater Chem Phys*, vol. 73, núm. 1, pp. 6–12, ene. 2002, doi: 10.1016/S0254-0584(01)00350-9.
- [51] D. Perednis y L. J. Gauckler, “Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis”, Springer Science + Business Media, Inc. Manufactured in The Netherlands, 2005.
- [52] J. B. Mooney y S. B. Radding, “SPRAY PYROLYSIS PROCESSING”, 1982. [En línea]. Disponible en: www.annualreviews.org

- [53] Y. Yin, “Advances and perspectives of spin coating techniques”, *Applied and Computational Engineering*, vol. 7, núm. 1, pp. 291–301, jul. 2023, doi: 10.54254/2755-2721/7/20230495.
- [54] M. D. Tyona, “A theoretical study on spin coating technique”, *Advances in materials Research*, vol. 2, núm. 4, pp. 195–208, dic. 2013, doi: 10.12989/amr.2013.2.4.195.
- [55] “Spin Coating: Complete Guide to Theory and Techniques | Ossila”. Consultado: el 5 de mayo de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.ossila.com/pages/spin-coating>
- [56] M. D. Tyona, “A comprehensive study of spin coating as a thin film deposition technique and spin coating equipment”, *Advances in materials Research*, vol. 2, núm. 4, pp. 181–193, dic. 2013, doi: 10.12989/amr.2013.2.4.181.
- [57] N. Sahu y S. Panigrahi, “Fundamental understanding and modeling of spin coating process : A review”, 2009.
- [58] H. A. M. Mustafa y D. A. Jameel, “Modeling and the main stages of spin coating process: A review”, *Journal of Applied Science and Technology Trends*, vol. 2, núm. 02, pp. 119–123, ago. 2021, doi: 10.38094/jastt203109.
- [59] D. P. Birnie, “Spin Coating Technique”, *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*, pp. 49–55, 2004, doi: 10.1007/978-0-387-88953-5_4.
- [60] “Spin Coating: Complete Guide to Theory and Techniques | Ossila”. Consultado: el 3 de junio de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.ossila.com/pages/spin-coating>
- [61] W. D. Callister y J. G. David Rethwisch, “MATERIALS SCIENCE and ENGINEERING”.
- [62] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, y D. C. Joy, *Scanning electron microscopy and x-*

ray microanalysis. Springer New York, 2017. doi: 10.1007/978-1-4939-6676-9/COVER.

- [63] G. Friedbacher, H. Bubert, G. Friedbacher, y H. Bubert, *Surface and Thin Film Analysis*, 2a ed. Wiley-VCH, 2011.
- [64] K. Li, R. Tang, C. Zhu, y T. Chen, "Critical Review on Crystal Orientation Engineering of Antimony Chalcogenide Thin Film for Solar Cell Applications", el 12 de enero de 2024, *John Wiley and Sons Inc*. doi: 10.1002/advs.202304963.
- [65] V. S. Vinila y J. Isac, "Synthesis and structural studies of superconducting perovskite $\text{GdBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10.5+d}$ nanosystems", *Design, Fabrication, and Characterization of Multifunctional Nanomaterials*, pp. 319–341, ene. 2021, doi: 10.1016/B978-0-12-820558-7.00022-4.
- [66] S. A. Hassanzadeh-Tabrizi, "Precise calculation of crystallite size of nanomaterials: A review", *J Alloys Compd*, vol. 968, dic. 2023, doi: 10.1016/j.jallcom.2023.171914.
- [67] M. S. Islam, M. M. Islam, y K. N. Islam, "The Effect of CaCO_3 Nanoparticles and Chitosan on the Properties of PLA Based Biomaterials for Biomedical Applications", *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials: Volume 1-5*, vol. 1–5, pp. 736–745, ene. 2020, doi: 10.1016/B978-0-12-803581-8.11576-0.
- [68] N. Erdman, D. C. Bell, y R. Reichelt, "Scanning electron microscopy", *Springer Handbooks*, pp. 229–318, 2019, doi: 10.1007/978-3-030-00069-1_5.
- [69] A. Qasem, M. S. Mostafa, H. A. Yakout, M. Mahmoud, y E. R. Shaaban, "Determination of optical bandgap energy and optical characteristics of $\text{Cd}_{30}\text{Se}_{50}\text{S}_{20}$ thin film at various thicknesses", *Opt Laser Technol*, vol. 148, p. 107770, abr. 2022, doi: 10.1016/J.OPTLASTEC.2021.107770.