



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ingeniería

**“Compuestos fotovoltaicos del sistema
Cu-Sn-S por el método de rocío pirolítico como
alternativa ambientalmente amigable”**

Tesis presentada para obtener el grado de:

Maestría en Ingeniería opción Terminal en Ambiental

Presenta:

Laura Patricia Oviedo Toral

Director de Tesis:

Dr. Enrique Quiroga González

Co-Director:

Dr. Alejandro Bautista Hernández



BUAP

OFICIO SIEP No. 1679/ 2015

LIC. LAURA PATRICIA OVIEDO TORAL
Maestría en Ingeniería, Opción terminal Ambiental
Presente.

Por medio del presente, el suscrito M.I. Edgar Iram Villagrán Arroyo, Director de la Facultad de Ingeniería, de acuerdo a su solicitud de aprobación de Tema de Tesis, le autoriza desarrollar el tema intitulado: **“COMPUESTOS DEL SISTEMA Cu-Sn-S POR EL MÉTODO DE ROCÍO PIROLÍTICO COMO ALTERNATIVA FOTOVOLTAICA AMBIENTALMENTE AMIGABLE”**, para obtener el grado de Maestro en Ingeniería con opción terminal en Ambiental. Asignándose como Asesor de Tesis al Dr. Enrique Quiroga González y Co-Asesor al Dr. Alejandro Bautista Hernández.

Sin otro particular, reciba un cordial saludo.

ATENTAMENTE

“Pensar bien, para vivir mejor”

Puebla, Puebla a 20 de mayo de 2014

M.I. EDGAR IRAM VILLAGRÁN ARROYO
DIRECTOR DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA



C.c.p. Dr. Enrique Quiroga González. Asesor de tesis.

C.c.p.- Dr. Alejandro Bautista Hernández. Co-Asesor de tesis.

C.c.p. Archivo

GJS/PGA/dsm.

Asunto: Autorización de Impresión de Tesis

M. I. FERNANDO DANIEL LAZCANO HERNÁNDEZ
DIRECTOR FACULTAD DE INGENIERIA B. U. A. P.
PRESENTE.

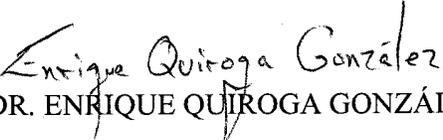
Por este medio del presente, le informo que la **Lic. Laura Patricia Oviedo Toral**, alumna de la Maestría en Ingeniería Ambiental ha elaborado la tesis titulada:

“Compuestos fotovoltaicos del sistema Cu-Sn-S por el método de rocío pirolítico como alternativa ambientalmente amigable”

La cual ha sido revisada por el abajo firmante y las correcciones sugeridas ya se realizaron. Por lo anterior le manifiesto que no hay inconveniente para **autorizar la impresión** de la misma.

Agradeciendo su atención quedo a sus órdenes.

ATENTAMENTE


DR. ENRIQUE QUIROGA GONZÁLEZ
Instituto de Física BUAP

H. PUEBLA DE Z., 16 DE MAYO DE 2016.

Resumen

A lo largo del presente trabajo se sintetizaron y caracterizaron con éxito capas delgadas del compuesto ternario del sistema cobre-estaño-azufre, el cual se propone como alternativa para la capa absorbente de una celda solar. La propuesta se basa en que los elementos usados para el compuesto son amigables con el medio ambiente y son abundantes, fáciles de reciclar, menos costosos y no tóxicos. Su posible uso para fines fotovoltaicos impulsaría el incremento en el uso de una energía renovable que estaría al alcance de un mayor sector de la población. También hay beneficios al medio ambiente por el uso de una energía no contaminante. El método de síntesis usado fue el rocío pirolítico por ser económico, sencillo, fácil de usar y podría ser implementado para una producción a gran escala. Se adaptó también el método SILAR (*Successive Ion Layer Adsorption and Reaction*) a esta técnica para el depósito de las capas delgadas. Se realizaron caracterizaciones de espectroscopía Raman, microscopía óptica, UV visible y perfilometría. Del análisis se infiere que hay una alta probabilidad de haber obtenido el compuesto ternario Cu_2SnS_3 , con un *band gap* alrededor de 1.28 eV, cerca del óptimo para capas absorbentes de celdas solares. El espesor calculado es aproximadamente 300 nm. Algunas sugerencias contemplan un tratamiento término más prolongado así como los depósitos SILAR multicapa para pruebas futuras con miras a mejorar sus propiedades fotovoltaicas.

Abstract

This project reports the successful deposition and characterization of the thin film ternary compound copper-tin-sulfide. This compound is proposed to be used as the absorber layer in a solar cell. The proposal is based on the fact that the elements used to form the compound are environmentally friendly, abundant, easy to recycle, less expensive and non-toxic. Its proposed use for photovoltaic devices would increase the use of the solar renewable energy bringing benefits to the environment through the use of a non-polluting energy. This work also proposes the use of the spray pyrolysis method as an alternative to synthesize the thin film. The spray pyrolysis method is cheap, simple and does not require expensive equipment. It could be implemented for mass production. SILAR (*Successive Ion Layer Adsorption and Reaction*) method was also adopted to thin films deposition. Thin films were characterized with Raman spectroscopy; optical microscopy; optical absorbance of the films was recorded using a spectrophotometer and thickness was calculated through a profilometer. It was concluded that there is a high probability ternary compound Cu_2SnS_3 was synthesized by spray pyrolysis method. The *band gap* of obtained Cu_2SnS_3 is estimated to be around 1.28 eV by the measurement of UV-vis absorbance spectroscopy, which indicates that the compound Cu_2SnS_3 could be used as the absorber layer of a thin solar cell. Thickness measured is about 300 nm. Some suggestions as of annealing time and multilayer SILAR deposition should be taken into account to improve its possible use for photovoltaic applications.

Agradecimientos

Mi más profundo agradecimiento al Dr. Enrique Quiroga González, Director de esta tesis, por su confianza en mí para el desarrollo de este trabajo. Valoro mucho su infinita paciencia, orientación, apoyo y disposición a lo largo de este proyecto.

Al Dr. Alejandro Bautista Hernández, co-director de esta tesis, gracias por todo su apoyo y confianza en la consecución de este proyecto.

Agradezco a la Dra. M. Patricia González Aráoz quien me brindó la oportunidad de ingresar a la maestría y me apoyó en todo el transcurso de ella.

Un agradecimiento especial a la Dra. M. M. Margarita Teutli León por su valioso asesoramiento.

A todos mis compañeros del laboratorio del IFUAP por su apoyo, cooperación, ayuda y amistad durante el tiempo que compartimos durante la elaboración de este proyecto.

A todos mis profesores.

Parte de este trabajo fue apoyado por la Vicerrectoría VIEP de la BUAP por lo que agradezco su apoyo.

Agradezco al Instituto de Física de la BUAP por brindarme las facilidades de sus instalaciones para la elaboración de este proyecto.

Índice

Resumen	1
Abstract	ii
Agradecimientos	iii
Índice	iv
Capítulo 1: Introducción	1
Capítulo 2: Marco Teórico	7
2.1 Bandas de energía.....	7
2.2 Efecto fotovoltaico.....	9
2.3 Películas delgadas.....	10
2.4 Celdas solares	12
2.4.1 Substrato	13
2.4.2 Óxido conductor transparente (TCO -Transparent Conducting Oxide).....	14
2.4.3 Capa ventana.....	14
2.4.4 Capa absorbente	15
2.4.4.1 Silicio.....	15
2.4.4.2 CIGS (Copper indium gallium diselenide - diselenuro de cobre indio galio).....	16
2.4.4.3 CIS (CuInSe ₂ / CuInS ₂).....	17
2.4.4.4 Telurio de cadmio (CdTe).....	18
2.4.4.5 Compuesto Cu-Sn-S.....	19
2.4.5 Rejilla de contacto - Back contact.....	21
2.5 Métodos de depósito.....	21
2.5.1 Solvotermal.....	22
2.5.2 Depósito por baño químico	22
2.5.3 Evaporación al alto vacío	23
2.5.4 Electrodepósito	23
2.5.5 Epitaxia por haces moleculares (MBE -Molecular Beam Epitaxy-).....	23
2.5.6 Sublimación de espacio cercano o transporte de vapor en espacio cerrado (CSVV -Close Space Vapor Transport-)	24
2.5.7 Reacción de estado sólido	24
2.5.8 Sputtering	24
2.5.9 Método SILAR (SILAR -Successive Ion Layer Adsorption and Reaction-)	25
2.5.10 Rocío pirolítico (Spray pyrolysis).....	25
2.5.10.1 Depósito por nebulizador ultrasónico.....	28
2.5.10.2 Rocío pirolítico neumático.....	30
2.6 Técnicas de Caracterización	31
2.6.1 Espectroscopía Raman	31
2.6.2 Microscopía óptica confocal.....	31
2.6.3 Reflectancia difusa	32
2.6.4 Perfilometría	33
Capítulo 3: Análisis de factibilidad	34
Capítulo 4: Detalles Experimentales (Metodología)	41
4.1 Pruebas de solubilidad	41
4.2 Síntesis.....	42
4.3 Pre-tratamiento de los sustratos.....	44

4.4 Equipo	44
4.5 Condiciones experimentales de trabajo	45
4.6 Depósito	45
4.6.1 Depósito simple.....	45
4.6.2 Depósito SILAR monocapa	46
4.6.3 Depósito SILAR bicapa	46
4.6.4 Depósito SILAR multicapa	46
4.7 Tratamiento térmico del sustrato	47
4.8 Caracterización de los depósitos	47
Capítulo 5: Resultados y discusión	48
5.1 Preparación de la solución precursora (pruebas de solubilidad).....	48
5.2 Síntesis.....	49
5.2.1 Precursor: Sulfato de cobre.....	49
5.2.2 Precursor: Acetato de cobre	52
5.3 Depósito de capas delgadas de Cu-Sn-S	54
5.3.1 Depósito simple.....	54
5.3.2 Caracterización Raman del Depósito simple	56
5.3.3 Depósito de optimización SILAR monocapa.....	57
5.3.4 Caracterización Raman de la optimización SILAR monocapa.....	58
5.3.5 Depósito de optimización SILAR bicapa	60
5.3.6 Caracterización Raman de la optimización SILAR bicapa	60
5.3.7 Depósito de optimización SILAR multicapa	62
5.3.8 Caracterización Raman de la optimización SILAR multicapa	63
5.3.9 Condiciones adoptadas para todos los depósitos de optimización SILAR.....	69
5.3.10 Caracterización por Reflectancia Difusa	70
5.3.10 Caracterización por Perfilometría	72
Capítulo 6: Conclusiones.....	74
Participación en eventos	76
Referencias	77

Capítulo 1: Introducción

Históricamente, el desarrollo económico ha estado estrechamente relacionado con un mayor consumo de energía proveniente principalmente de combustibles fósiles, lo cual ha traído como consecuencia un aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero. De ahí que surge el impulso de la conciencia mundial sobre la necesidad de cambiar hacia maneras sustentables de obtener energía. Las energías renovables o verdes pueden ayudar a romper esa correlación, contribuyendo al desarrollo sustentable. Los beneficios que podría brindar la generación y uso de energías verdes son: un mayor porcentaje de la población tendría acceso a las fuentes de energía, a un suministro de energía seguro, a la disminución de los efectos del cambio climático, a la reducción de las emisiones de dióxido de carbono y por ende a un mejor desarrollo social y económico.

De entre todas las fuentes de energía renovables la más abundante de todas ellas –y gratuita por demás- es la energía solar. El Sol es una fuente limpia, inagotable y de acceso libre tanto en la comunidad rural como en la urbana. La potencia lumínica que llega a la Tierra proveniente del Sol es de 162,000 terawatts. Teóricamente con sólo una hora de luz solar se podría abastecer la demanda de nuestra sociedad por un año [1].

Además, la energía solar es el origen del resto de las energías renovables, excepto de la geotérmica, ya que la radiación solar es una de las fuentes principales de los mecanismos que crean el viento –energía eólica-, las olas y las corrientes oceánicas del planeta –energía hidráulica-. Además, es la fuente del ciclo de fotosíntesis de las plantas para crear energía. Por otro lado, la energía del Sol evapora el agua de los océanos, mares, lagos y ríos y crea el ciclo del agua por el cual existe vida en el planeta.

Los sistemas solares para uso doméstico y las redes comunitarias de energía fotovoltaica podrían suministrar energía eléctrica en muchos lugares en los que la conexión a la red principal es inexistente. Se considera que 1400 millones de personas carecen de acceso a la energía eléctrica a nivel mundial [2].

Los beneficios del uso de celdas fotovoltaicas en comunidades apartadas son múltiples, y van desde la sustitución de la quema de leña o carbón como generador de energía, uso de alumbrado público, el poder disponer de refrigeración en los hogares, el incremento en las comunicaciones –tv, radio, internet- y más. A fin de que las energías renovables puedan cumplir con los beneficios mencionados, existen retos importantes a vencer, entre ellos un desarrollo tecnológico adecuado que vaya de la mano con una reducción de costos de los mismos.

Para poder realizar la conversión de la energía solar en electricidad, en la actualidad se usan las celdas solares formadas por capas delgadas. La electricidad que se genera a través de estos dispositivos es cerca del 1% de la producción total de electricidad a nivel mundial [1]. No obstante, este tipo de tecnología en algunos casos usa metales pesados; en otros, elementos escasos y tóxicos que son dañinos al medio ambiente. No obstante, su eficiencia contrarresta las desventajas.

Las eficiencias de todos los tipos de celdas fotovoltaicas han aumentado en las últimas décadas, como se ilustra en Figura 1. La figura muestra el registro de las eficiencias de diferentes conceptos de celdas solares, alcanzadas en centros de investigación desde 1975 a la fecha, incluyendo un pronóstico hasta el 2020 [3]. Como se puede observar, para una celda solar multi-unión la eficiencia ha aumentado desde un 16% a un 46%. Por su lado, la eficiencia de las celdas basadas en Si ha aumentado de 21.2% a 27.6% desde 1975, mientras que para el caso de las películas delgadas, las eficiencias máximas la tienen las películas CIGS (cobre-indio-galio-azufre) con una eficiencia récord de 23.3%, seguida por las de CdTe con un máximo de 22.1%. En el fondo de la gráfica se encuentran las llamadas celdas fotovoltaicas de 3ª generación, conformadas por las celdas orgánicas, con un 11.5% de eficiencia, y las celdas de “tintas sensibles” (*dye-sensitized*) con un 11.9%.

Best Research-Cell Efficiencies

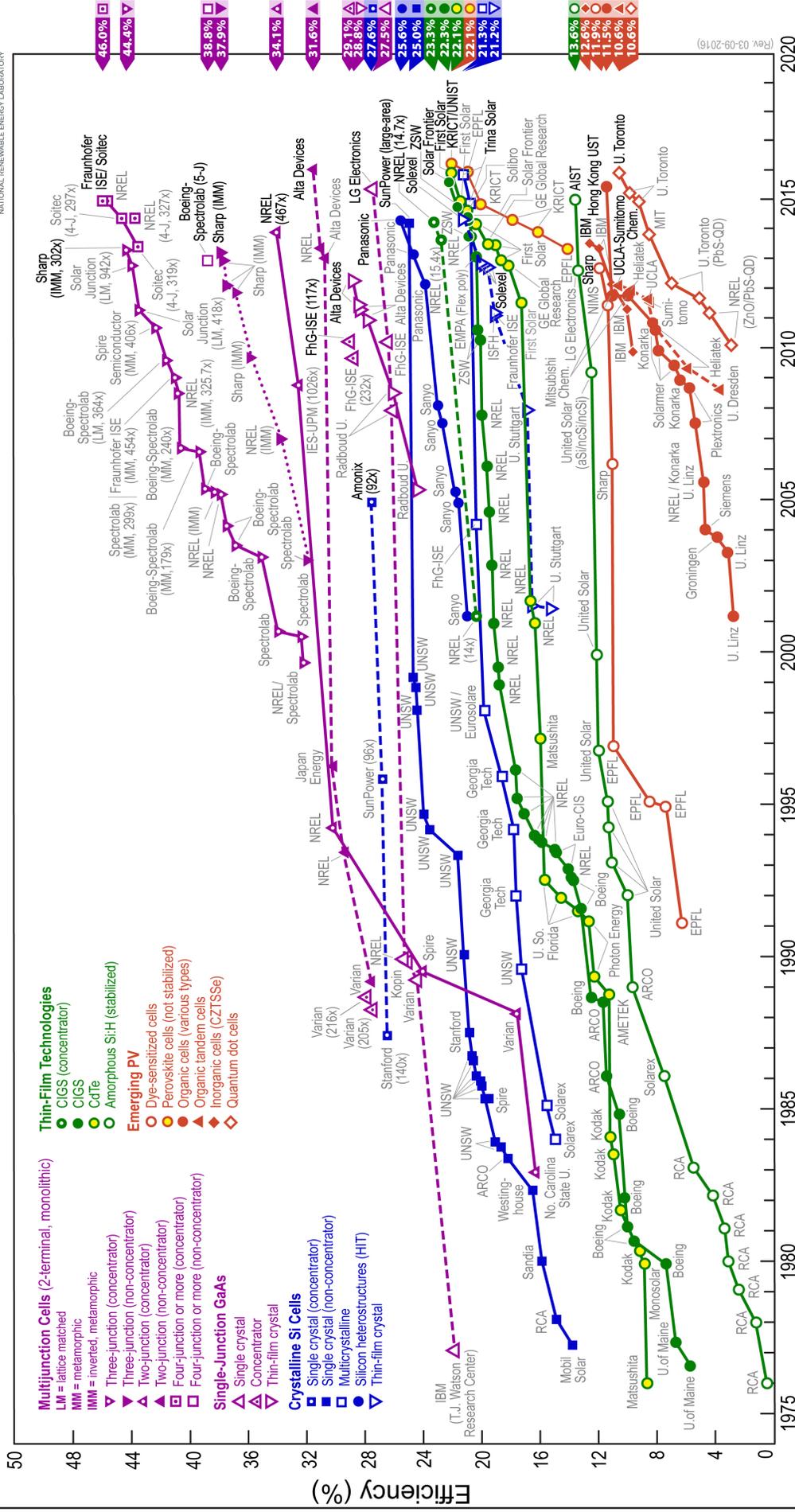


Figura 1. Gráfica de eficiencia de celdas solares según el tipo de material que la conforman [3]

Las celdas fotovoltaicas de silicio cristalino, consideradas de 1a generación, han logrado ya una eficiencia de conversión solar que supera el 27%. No obstante, a pesar de tener la más alta eficiencia, las tendencias de investigación no van hacia esa línea de celdas debido a que se requieren capas más gruesas de material (100-200 μm) y por ende son más costosas. Según estimaciones, el costo del substrato representa aproximadamente el 50% del costo total de producción [4].

Por tanto, la confiabilidad que se tiene respecto a las celdas fotovoltaicas de satisfacer las necesidades de energía va en aumento, motivo por el cual se invierten esfuerzos para producir celdas solares con mayores eficiencias de conversión; no obstante, el compromiso que actualmente se tiene con el medio ambiente y la presión del costo son premisas a satisfacer como parte de este desarrollo.

Como se mencionó, dentro del tipo de capas delgadas, las que resultan atractivas por su alta eficiencia son las fabricadas con cobre-indio-galio-azufre (CIGS) o su variante: cobre-indio-azufre/selenio (CIS), por ende son uno de los tipos más usados como capa absorbente para celda solar. Este tipo de películas contiene elementos tóxicos y sumamente escasos, por tanto, costosos como el indio, selenio y el galio. Investigaciones recientes apuntan a buscar alternativas ambientalmente amigables con elementos abundantes, cuya disposición, al final de su vida útil, no represente un problema sino que se puedan reciclar o reutilizar y por ende que representen un beneficio económico. Reemplazar el indio por estaño ha sido una línea de investigación de reciente exploración que podría cumplir con los propósitos anteriormente descritos.

Desde que se fabricó por primera vez una película delgada con el compuesto ternario cobre-estaño-azufre en 1987, se reportó en ese entonces una eficiencia de conversión de 0.11% [5]. El incremento a la fecha ha sido significativo. En la actualidad, se reporta una eficiencia de 4.6% [6], cuando su máxima eficiencia teórica se ha calculado en un 30% [7]. Estas cifras nos indican el potencial inexplorado de este material por lo que su futuro luce prometedor.

Las películas delgadas han sido sintetizadas aplicando varios métodos, entre los que se encuentran: síntesis solvotermal [8], baño químico [7] [9], evaporación [10], electrodeposición [11], epitaxia por haces moleculares [12], sublimación de espacio cerrado [13], reacción de estado sólido [14] [15], *sputtering* “chisporroteo” [16], adsorción y reacción de capas iónicas delgadas (*successive ionic layer adsorption and reaction* –SILAR-) [17] y rocío pirolítico [18] [19]. La mayor parte de ellos han sido usados para sintetizar el compuesto ternario cobre-estaño-azufre en alguna de sus fases, las más comunes: Cu_4SnS_4 , Cu_3SnS_4 y Cu_2SnS_3 siendo esta última la más estudiada.

Para poder fabricar celdas solares con propósitos prácticos, es necesario desarrollar un procedimiento industrial que pueda ser aplicado para la fabricación de películas delgadas a gran escala. Como se mencionó, existen múltiples métodos, de los cuáles, muchos requieren de condiciones especiales, no obstante, los métodos que no utilizan alto vacío son cruciales para considerar la fabricación de capas delgadas menos costosas. El rocío pirolítico (*spray pyrolysis*) es un método de bajo costo, que no requiere condiciones especiales de alto vacío ni temperaturas altas con un gran potencial de poder aplicarse a la industria [20]. Es posible manipular los parámetros de depósito a fin de crear capas delgadas con diferentes espesores, cambiar la relación estequiométrica de los precursores para mejorar sus propiedades ópticas, eléctricas y morfológicas; se puede dopar fácilmente los precursores y trabajar con diversos tipos de sustratos [21]. Motivos por los cuales se vislumbra un futuro prometedor que podría ayudar a reducir costos y contribuir con el desarrollo sustentable.

A lo largo del presente trabajo se describirán las condiciones elegidas para poder realizar la síntesis del compuesto ternario cobre-estaño-azufre a través del método rocío pirolítico usando la técnica SILAR y depósito simple con su debido tratamiento térmico. Se usaron sustratos de silicio, tiempos de depósito entre 4 minutos y 1 hora. Las caracterizaciones realizadas a las muestras fueron de *Espectroscopía Raman* para identificar las vibraciones características de los compuestos; *Microscopía Óptica* para observar la morfología de las películas sintetizadas; *UV-Visible* para identificar el rango de *band gap* en el que se

encuentra el material y por último un análisis de *Perfilometría* para obtener el grosor de la película sintetizada. Como resultado de este trabajo se concluye que el compuesto ternario sintetizado corresponde al Cu_2SnS_3 por tener picos característicos Raman identificados previamente, junto con un *band gap* de alrededor de 1.28 eV perteneciente a este compuesto en su estructura cristalina tetragonal. Se presentan también imágenes morfológicas de la película sintetizada de un grosor aproximado de 300 nm.

Hipótesis

Compuestos ternarios a base de Cu-Sn-S preparados por rocío pirolítico presentan propiedades fotovoltaicas que permiten su uso como capa absorbente en una celda solar de buena eficiencia, bajo costo y baja toxicidad.

Objetivo General

Sintetizar y caracterizar un compuesto ternario a base de Cu-Sn-S para probar sus propiedades fotovoltaicas y su posible uso como capa absorbente en una celda solar. Se busca un compuesto alternativo a los compuestos fotovoltaicos actuales a base de Cu-In-S.

Objetivos Particulares

- 1) Establecer las proporciones y tipo de precursores, condiciones de temperatura, flujo y la frecuencia de ultrasonido para producir rocío.
- 2) Sintetizar compuestos del sistema Cu-Sn-S a través del método de rocío pirolítico.
- 3) Caracterizar los depósitos a través de:
 - + espectroscopía Raman
 - + microscopía óptica
 - + espectrofotómetro de UV-visible,
 - + perfilometría

Capítulo 2: Marco Teórico

A continuación se presentan los conceptos más útiles para la comprensión de este trabajo.

2.1 Bandas de energía

De acuerdo a los principios de la física-química, la materia está constituida por átomos. Rodeando al núcleo se encuentran los electrones distribuidos en diferentes niveles de energía. En un sólido, los niveles de energía forman bandas continuas de energía. El último nivel de energía de un átomo se denomina nivel de valencia y posee los electrones con mayor energía, por tanto, los únicos en condiciones de participar en fenómenos químicos o eléctricos. La siguiente banda, parcialmente ocupada o vacía se denomina banda de conducción donde la atracción del núcleo del átomo sobre los electrones es más débil. Ese nivel corresponde a la última órbita del átomo, la que puede compartir sus electrones entre el resto de los átomos de un cuerpo permitiendo que se desplacen por el mismo. La cantidad de estos electrones determina su interacción con otros elementos en la banda de conducción.

Entre la banda de energía de valencia y la banda de conducción, existe una banda intermedia denominada banda prohibida o *band gap* (E_g). Esta diferencia de energía es un indicador de la probabilidad de conducción de los materiales [22]. El ancho de esta banda prohibida es la diferencia entre la energía de conducción y la de valencia, y es característica de cada material. Se expresa en unidades de electrón-volts ($1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$) y permite clasificar a los materiales en conductores, semiconductores y aislantes.

Como se observa en Figura 2, en un material conductor, las bandas de conducción y de valencia están en contacto, lo que demuestra que requieren un mínimo de energía o de ninguna para que los electrones circulen fácilmente por la banda de conducción. En un aislante se necesita una cantidad de energía muy alta para que los electrones puedan acceder a la banda de conducción dado que la E_g es muy alta ($E_g > 5\text{eV}$). Sin embargo, en un semiconductor la E_g es baja

($E_g < 5 \text{ eV}$), de forma que los electrones pueden “saltar” a la banda de conducción con un aporte energético. Por ejemplo, para el silicio $E_g = 1,12 \text{ eV}$ [23].

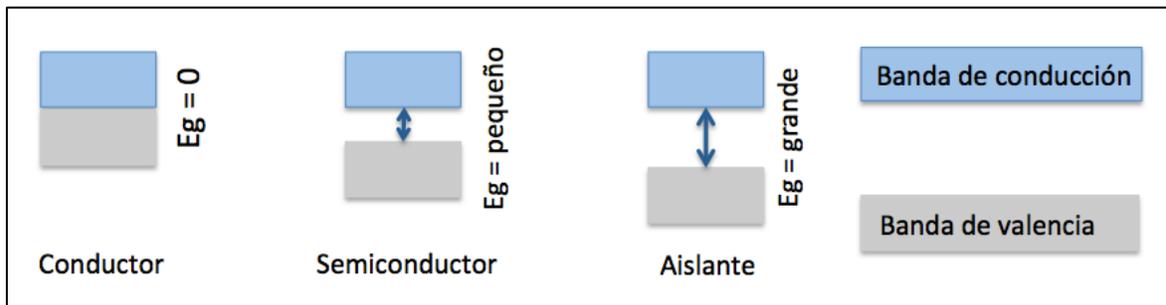


Figura 2. Diagrama de banda de valencia y de conducción.

A cualquier temperatura superior al cero absoluto, algunos enlaces se romperán debido a la vibración térmica de los átomos de la red, creando electrones libres en el sólido. La energía necesaria para romper enlaces es precisamente E_g . El electrón que adquiere esta energía y queda libre, efectúa una transición entre la banda de valencia a la banda de conducción. En esta situación, ambas bandas poseen electrones y estados libres. En la banda de conducción, los electrones libres podrán adquirir movimiento bajo la acción de un campo externo. Pero también los electrones ligados de la banda de valencia podrán desplazarse, dado que existen estados libres (enlaces covalentes con una vacante debida a un electrón que migró a la banda de conducción).

Cuando un electrón de la banda de valencia ocupa esta vacante en un enlace próximo, deja a su vez otra vacante, con una carga positiva asociada. El resultado aparente es el de un movimiento de vacantes o huecos de carga positiva [24]. Por esta razón, la corriente debida a los electrones de la banda de valencia se representa mediante la corriente debida a los huecos. De esta forma, cuando se rompe un enlace en un semiconductor puro, un electrón y un hueco, a los que identificaremos como portadores, quedan libres para moverse por el material. Sin embargo, la densidad de huecos y electrones es idéntica. Esta densidad, denominada densidad intrínseca, depende de la temperatura y de la anchura de la banda prohibida. La corriente eléctrica producida es aleatoria, sin una dirección

predeterminada y por tanto, no es aprovechable en un circuito externo.

Cada cierto tiempo se producen encuentros electrón-hueco que restablecen un enlace con liberación de energía (E_g) en forma de calor. Este fenómeno se denomina recombinación de un par electrón-hueco, y es favorecido por las impurezas existentes en el cristal. Dado que el objetivo es mantener la existencia de la corriente eléctrica y aprovecharla externamente, es necesario evitar la recombinación para lo que es preciso dirigir el movimiento de electrones y huecos mediante un campo eléctrico. Aplicando un campo eléctrico externo conseguiríamos separar y dirigir los electrones y los huecos como se puede apreciar en Figura 3, pero la energía empleada en mantener este estado sería superior a la obtenida.

Otro mecanismo para mantener la conducción eléctrica se basa en el empleo de semiconductores dopados. Para modificar la conducción, se introduce de manera controlada, átomos de otros elementos (impurezas) a esto se le llama dopaje. De esta manera, se aumenta la densidad de electrones o de huecos según sea el caso del material. Cuando la densidad de electrones es superior a la de huecos, se le denomina material tipo “n”. Cuando la densidad de huecos es mayor a la de electrones, el material se clasifica como tipo “p” [22].

2.2 Efecto fotovoltaico

La unión “p-n” es una unión de semiconductor tipo “p” con un tipo “n”. Dicha unión produce un campo eléctrico que hace que los electrones excitados por la energía de los fotones de la radiación solar se muevan desde el semiconductor tipo “p” al de tipo “n” y den lugar al par electrón-hueco, por tanto el dispositivo es capaz de suministrar energía eléctrica a un circuito externo. Así, la unión “p-n” puede utilizarse para convertir la energía solar directamente en energía eléctrica a través de las celdas solares. De manera convencional, los materiales fotovoltaicos son materiales semiconductores que forman una unión de tal manera que producen un efecto fotovoltaico cuando son expuestos a la luz solar. Existe un amplio rango de semiconductores con características fotovoltaicas, no obstante,

solo unos cuantos son atractivos comercialmente porque deben de ser los óptimos y gozar de disponibilidad.

De manera ideal, el mejor material absorbente a ser usado en una celda solar debería tener un *band gap* de ~ 1.5 eV [19], con un alto coeficiente de absorción solar óptico de $\sim 10^5/\text{cm}$, una alta eficiencia cuántica de portadores, una larga longitud de difusión, una velocidad de recombinación baja, formar una buena unión electrónica con materiales adecuados. Con una absorción óptica alta, el grosor óptimo de una capa absorbente en una celda solar se encuentra en el orden de la inversa del coeficiente de absorción óptico, por lo tanto, debe ser una película delgada.

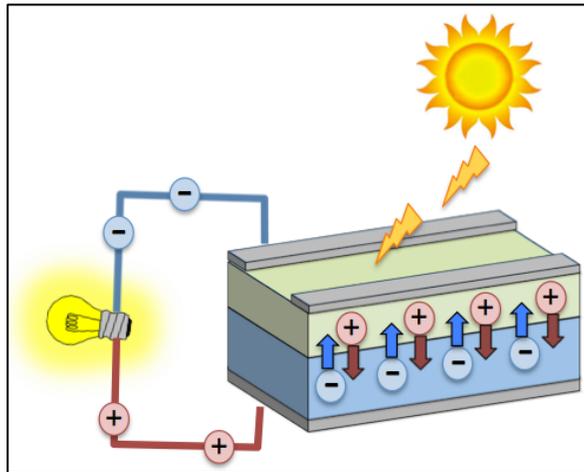


Figura 3. Esquema del efecto fotovoltaico

2.3 Películas delgadas

La tecnología emergente a base de capas delgadas de diferentes materiales tiene un futuro prometedor porque ofrece una diversidad de materiales como de procesos de fabricación. Además, la tecnología de películas delgadas usan 100 veces menos silicio [1] que las celdas convencionales a base de silicio. Diferentes tipos de substratos pueden ser utilizados también, ya sea flexibles, rígidos, aislantes o metálicos. Las técnicas son diversas y esta combinación de factores permite el desarrollo de una ingeniería más precisa de tal manera que sea

posible incrementar el desarrollo futuro del dispositivo.

Una película delgada es “un material creado *ab initio* -desde un inicio- a través de la nucleación aleatoria y procesos de crecimiento de especies moleculares, iónicas, reacción atómica en un sustrato” [25]. Las propiedades estructurales, químicas, metalúrgicas y físicas de los materiales forman una correlación fuertemente dependiente de una gran cantidad de parámetros de depósito y pueden también depender del espesor. El espesor de una capa delgada puede variar desde unos cuantos nanómetros hasta decenas de micrómetros, por tanto se definen de mejor manera en términos de sus procesos de depósito más que por su espesor. Se pueden obtener capas delgadas a través del adelgazamiento de material a granel o a través del depósito de microscópicas partículas agrupadas en procesos tales como “impresión de pantalla” -*screen-printing*-, electroforesis, “aerosol en suspensión” -*slurry spray*-, ablación, etc. Estas películas delgadas están delimitadas por el tamaño de las partículas agrupadas que se depositan. Por lo que la simplicidad, el costo, la velocidad del depósito son variables de estudio clave para el desarrollo de las nuevas tecnologías.

Las características que se mencionan a continuación respecto a los procesos de fabricación de películas delgadas son de particular interés en el desarrollo de las tecnologías para celdas solares: [25]

- una variedad de procesos físicos, químicos, electroquímicos e híbridos están disponibles para realizar el depósito;
- amplia disponibilidad de tamaños, formas y sustratos están disponibles;
- se pueden obtener una amplia diversidad de materiales debido a las condiciones de solubilidad, condiciones de dopaje y aleaciones;
- la superficie y el tamaño de grano pueden ser pasivados con materiales apropiados;
- es posible lograr distintos tipos de uniones electrónicas, de una sola capa o varias;

- se pueden lograr graduar la composición, las constantes de enrejado, el *band gap* para obtener determinados requerimientos de una celda solar en específico;
- las superficies e interfases se pueden modificar para proporcionar una barrera de difusión entre capas y un campo eléctrico de superficie;
- adicionalmente a la conservación de la energía y de los materiales, los procesos de creación de las películas delgadas son ambientalmente amigables, por lo que se consideran procesos verdes.

2.4 Celdas solares

Una celda solar es un dispositivo de unión de dos o más materiales diversos que realiza la conversión de la energía solar a energía eléctrica a través del efecto fotovoltaico. Los dispositivos eficientes tienen que asegurar una alta eficiencia de conversión de los fotones solares y una alta eficiencia de recolección de portadores de carga excitados. Para ello se han estudiado diferentes tipos de uniones tales como la barrera Schottky, homouniones y heterouniones [26].

Análisis teóricos han demostrado que una eficiencia de 53% puede lograrse con dispositivos con 4 uniones; si el número de uniones fuera considerablemente mayor, la eficiencia podría alcanzar un 68% [27]. En vista de la dificultad y complejidad para fabricar este tipo de dispositivos, de manera comercial sólo se han fabricado dispositivos de hasta 3 uniones aunque a nivel laboratorio, los esfuerzos han satisfactoriamente probado hasta 4 uniones.

La operación de una celda solar fotovoltaica requiere 3 atributos básicos [28]:

- la absorción de la luz, la cual genera pares electrón-hueco;
- la separación de los portadores de carga de tipos opuestos;
- la extracción por separado de estos portadores hacia un circuito externo.

Una celda solar de película delgada está conformada por varias y diversas capas delgadas de materiales como se aprecia en Figura 4.

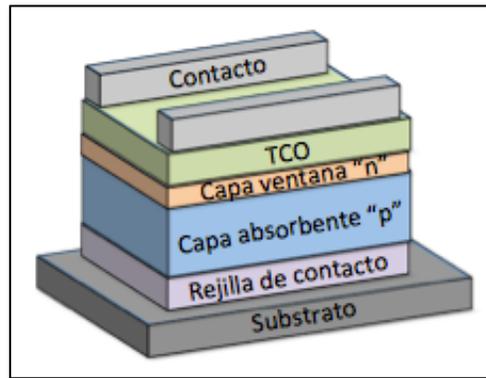


Figura 4. Configuración básica de una celda solar.

De forma general, la celda solar consiste en un substrato, un óxido conductor transparente (TCO –*Transparent Conductive Oxide*-), una capa ventana, una capa absorbente y una capa metálica de contacto. Cada uno de los materiales que componen las diversas capas tienen propiedades físicas y químicas diferentes y cada una afecta el desempeño general del dispositivo de alguna u otra manera. De ahí la importancia de entender el comportamiento de cada uno de los componentes de manera individual y la manera en cómo interactúan en su conjunto para un buen diseño de un dispositivo de celda solar. Cada capa tiene una estructura cristalina diferente, una microestructura, una constante de red, una afinidad electrónica, un coeficiente de expansión térmico, un coeficiente de difusión, afinidad y movilidad química, adhesión y movilidad mecánica entre otras características. Por tal motivo, a continuación se explicará brevemente los componentes de una celda solar típica.

2.4.1 Substrato

Una celda solar puede tener una configuración de estructura substrato o superestrato. Para la configuración superestrato, el substrato es transparente y no sólo es la estructura base, sino que está recubierta con un óxido conductor que funciona como contacto. Para la configuración substrato, éste es metálico o con una recubierta metálica. El substrato es un componente pasivo en el dispositivo y se requiere para ser mecánicamente estable, que se ajuste al coeficiente de

expansión térmico de las capas que se depositan y que sea inerte en el proceso de fabricación del dispositivo. Los substratos a usar son seleccionados según el proceso de fabricación y el tipo de materiales que interactúen, ya que la eficiencia del dispositivo depende de este desempeño. Existen substratos flexibles, láminas de acero inoxidable, películas de polímeros, cerámica, vidrio. Estudios demuestran que el costo del substrato puede impactar en el 50% del costo del dispositivo [4].

2.4.2 Óxido conductor transparente (TCO –Transparent Conducting Oxide)

De manera general, la capa TCO está formada por semiconductores de tipo “n” con buenas conductividad eléctrica y alta transparencia en el espectro visible, de tal manera que sea posible la transmisión de la mayor parte de luz incidente hacia la capa absorbente. La conductividad de la capa TCO depende de la concentración de portadores y su movilidad. Un incremento en la concentración de portadores puede resultar en una mejora en la absorción de portadores libres lo cual incrementa la movilidad, característica de una capa TCO con buen desempeño. Además de estas propiedades optoelectrónicas, la estabilidad y pasividad mecánica, térmica, química y exposición al plasma son consideraciones importantes para tomar en cuenta para una capa TCO. Los materiales más usados para esta capa son: SnO_2 , $\text{In}_2\text{O}_3\text{Sn}$ (ITO), $\text{In}_2\text{O}_3\text{Ga}$ (IGO), $\text{In}_2\text{O}_3\text{F}$, Cd_2SnO_4 (CTO), Zn_2SnO_4 (ZTO), ZnO [28]. De estos materiales, el ZnO ha sido muy popular y ampliamente estudiado por sus propiedades antes mencionadas.

2.4.3 Capa ventana

La función principal de una capa ventana es la de formar una unión con la capa absorbente al mismo tiempo que admite una máxima cantidad de luz a la unión, no existe una generación de fotocorriente en esta capa. Para un alto rendimiento óptico con una pérdida mínima resistiva, el *band gap* de la capa ventana tiene que ser tan grande y la capa tan delgada como sea posible para mantener una resistencia baja. También es importante que cualquier pico

potencial en la banda de conducción sea minimizado para un transporte óptimo de portadores minoritarios.

Existe una correlación entre el método de depósito junto con los elementos a usarse como capa absorbente que definen cuáles son los materiales más apropiados para ser usados como capa ventana. Ya que la combinación de todo influye en el desempeño del dispositivo, afecta la difusión o provee una buena capa envolvente sobre la superficie. Dentro de los materiales más usados para esta capa ventana se encuentran: In_xSe_y , $\text{Ga}_x(\text{Se},\text{S})$, $\text{In}(\text{OH})$, $\text{Sn}(\text{S},\text{O})_2$, ZnO , GaZnO , ZnSe , ZnS , CdS .

2.4.4 Capa absorbente

Desde el punto de vista del procesamiento y fabricación, los materiales elementales son los más simples, no obstante, no existe ningún material semiconductor elemental adecuado con un *band gap* cercano al 1.5 eV. De ahí que surge la necesidad de emplear materiales compuestos de dos o más elementos para crear las capas delgadas absorbentes. Al incrementar el número de compuestos, la cantidad de posibles materiales y sus aleaciones aumenta también haciendo más complicado un diagrama de fases como su proceso de fabricación. A continuación se describen algunos de los materiales más usados para estas capas absorbentes.

2.4.4.1 Silicio

El silicio amorfo o hidrogenado $\alpha\text{-Si:H}$ fue el primer material que surgió para capas delgadas hacia los años 1980s, actualmente es ampliamente aceptado como un material para capa delgada de una celda solar por diversos factores, entre ellos: es abundante, no es tóxico, requiere una temperatura baja para el proceso permitiendo la producción de módulos en sustratos de bajo costo; la capacidad tecnológica para un depósito para grandes áreas ya existe.

El silicio semiconductor es policristalino. Para ser convertido en monocristalino, tiene que fundirse y convertirse a monocristalino, el cual en sí es

un débil conductor de electricidad. Al agregar al silicio monocristalino elementos adicionales se convierte en un buen conductor de corriente eléctrica. Para obtener un semiconductor de tipo “n”, el silicio se dopa con fósforo y para obtener un semiconductor de tipo “p”, el silicio se dopa con boro.

La celda solar de silicio monocristalino es sensible a longitudes de onda de 0.4 -1.1 μm y su máxima sensibilidad se ubica en el rango de 0.8-0.9 μm [29]. El nivel máximo de sensibilidad del espectro del silicio monocristalino no es coincidente con el nivel máximo de la distribución del espectro de irradiación solar. Las celdas solares de silicio monocristalino a nivel comercial alcanzan una eficiencia de 15% mientras que a nivel laboratorio, la eficiencia supera el 25%.

Estas celdas fotovoltaicas a base de silicio denominadas también de 1ª generación, tienen un buen desempeño en condiciones ideales de temperatura (25°C) e intensidad de luz (1000 W/m²). Estas celdas solares absorben luz en un rango óptico de 400-1000 nm. Su absorbancia óptica es baja en las regiones ultravioleta e infrarojo por lo que en condiciones de poca luz o difusa, su desempeño es muy bajo.

Las películas delgadas de celdas solares llamadas de 2ª generación han superado algunos de los obstáculos de los de sus antecesoras ya que han demostrado un buen desempeño en condiciones de baja luz o difusa y su absorbancia es buena en un mayor rango del espectro de radiación óptica incluyendo las regiones ultravioleta e infrarojo. Además, el costo es menor.

2.4.4.2 CIGS (Copper indium gallium diselenide – diselenuro de cobre indio galio)

Los materiales conocidos como calcopirita pertenecientes a los grupos I-III-VI tienen propiedades muy deseables para aplicaciones fotovoltaicas. Se ha demostrado en los últimos años tener una eficiencia récord de 23.3% a nivel laboratorio [30]. No obstante, su producción representa alto costo económico y las consideraciones sobre la toxicidad de los elementos que los hacen tener un impacto negativo en el ambiente. Además, estos elementos son escasos, los yacimientos son pocos y distribuidos principalmente en Asia. Para su extracción

es necesario sustraer el material primario como zinc o cobre. Básicamente, elementos como el indio, son subproductos muy costosos.

Debido a que el compuesto tiene un coeficiente de absorción muy alto y absorbe la luz solar de una manera intensa, una capa delgada es suficiente para sus fines a diferencia de otros materiales. Las capas delgadas de CIGS conforman una de las 3 vertientes principales que conforman la tecnología de capas delgadas. Dado que se trata de capas delgadas muy finas, son flexibles lo que les permite ser depositadas en substratos flexibles [28] motivo por el cual pueden ser usadas en paneles solares ligeros. No obstante, para este tipo de depósitos, normalmente se usan técnicas de depósito que involucran altas temperaturas; aquellas celdas que reportan las mejores eficiencias normalmente están depositadas sobre vidrio. Las capas absorbentes a base de CIGS, son las que encabezan la lista con las mayores eficiencias dentro de las capas delgadas hasta el momento. Cabe mencionar que el *band gap* para este tipo de capas delgadas es de 1.25 eV el cual corresponde al máximo que este tipo de compuestos puede alcanzar sin perder eficiencia.

2.4.4.3 CIS (CuInSe_2 / CuInS_2)

Los materiales basados en el cobre-indio-selenio o cobre-indio-azufre (-disulfuro de cobre-indio-) que son el interés para aplicaciones fotovoltaicas incluyen elementos de los grupos I, III y VI de la tabla periódica. El compuesto que contiene selenio cuenta con una eficiencia excelente a nivel laboratorio con 19.5% [29], no obstante, se ha tenido dificultades en su comercialización. El compuesto que contiene indio muestra una eficiencia de conversión solar de 11.4% [31]. Los diseños actuales requieren que una capa delgada de sulfuro de cadmio CdS se deposite adicionalmente a la capa absorbente (capa ventana). Se han hecho esfuerzos para reemplazar esta capa debido a los riesgos que involucra el uso del cadmio ya que es un elemento sumamente tóxico. Otra desventaja a largo plazo involucra la disponibilidad de los recursos ya que las reservas de indio son limitadas y no hay un panorama alentador sobre la producción futura de este tipo de materiales. El CuInSe_2 tiene un coeficiente de

absorción óptica que excede los $3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ en las longitudes de onda debajo de los 1000 nm y su *band gap* de entre 0.95 a 1.2 eV por lo que se considera un buen material para celdas solares. A nivel comercial su eficiencia es de un 8%. Los costos de fabricación son altos si se comparan con los del silicio.

El CuInS_2 se considera un excelente material para aplicaciones fotovoltaicas debido a que cuenta con un coeficiente de absorción de radiación solar alto ($10^5 / \text{cm}$) un *band gap* considerado ideal con un valor de 1.53 eV. Con estas ventajas, el CuInS_2 se considera un material absorbente atractivo para el desarrollo de capas delgadas absorbentes para celdas solares. Sin embargo, es difícil desarrollar este material debido a la dificultad para controlar el azufre durante el depósito, además de la relativa rapidez de difusión de los metales, así como la impureza de las especies aún a bajas temperaturas. Se han reportado dispositivos con eficiencia cercana al 11%.

En la actualidad, existe interés para reemplazar el elemento indio por otros que sean más abundantes y no sean tóxicos. De ahí que parte del objetivo de este proyecto sea precisamente el de sustituir el indio por el estaño en este compuesto ternario cobre-indio-azufre.

2.4.4.4 Telurio de cadmio (CdTe)

Las celdas solares fabricadas con este material empezaron a usarse desde 1970 para aplicaciones fotovoltaicas por su elevada eficiencia, y su menor costo. De ahí que este material funciona de manera excelente como película absorbente. El CdTe reporta un *band gap* de 1.5 eV [27] y un coeficiente de absorción de aproximadamente $10^5 / \text{cm}$ en la región visible, lo que significa que una capa de un espesor de unos pocos micrómetros es suficiente para absorber cerca del 90% de los fotones que inciden en el material [29]. Debido a las altas temperaturas a las que se realizan los depósitos, se ha reportado en la mayor parte de los casos una deficiencia de cadmio por lo que el material resulta con una conductividad predominantemente de tipo “p”. Este material ha resultado ser versátil a los métodos de fabricación para los cuáles se ha reportado un poco más del 20% de eficiencia récord a nivel laboratorio [3].

Las celdas solares basadas en la unión CdS/CdTe han logrado una eficiencia de hasta 16.5% en áreas pequeñas comparadas con una eficiencia teórica máxima de 29%. A nivel comercial, la eficiencia se encuentra alrededor del 8% [29]. Los bemoles de este tipo de celdas solares son la toxicidad de los materiales como su escasez. De ahí que no se vislumbra un desarrollo futuro mayor para este tipo de materiales. En general se cree que las películas de CdTe son los más fáciles de fabricar ya que al menos se han probado una docena de métodos para su fabricación [32].

2.4.4.5 Compuesto Cu-Sn-S

Es hasta agosto 1987 cuando por primera vez se reportan las propiedades fotovoltaicas y de absorción óptica de películas delgadas con la composición cobre-estaño-azufre. Por su composición, los materiales que lo forman no son tóxicos además de ser abundantes en la corteza terrestre. Su costo tanto de extracción como de procesamiento es mucho menor que los elementos usados tradicionalmente. Los valores de *band gap* reportados inicialmente se encontraron en el rango de 1.658 a 1.770 [5] así como una eficiencia de conversión solar de 0.11%. Se definió un material semiconductor con características absorbentes tipo “p” de ahí que se dedujo sus propiedades fotovoltaicas.

De entre todos los compuestos ternarios que se pueden formar por la combinación de elementos Cu-Sn-S, los más relevantes como candidatos a ser usados como materiales para película absorbente son [33] Cu_2SnS_3 , Cu_3SnS_4 , Cu_4SnS_4 , $\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$ y $\text{Cu}_5\text{Sn}_2\text{S}_7$.

Se considera al compuesto ternario Cu-Sn-S como polimórfico, las fases más comunes en las que se ha logrado sintetizar son cúbica, tetragonal y monoclinica. Dicha formación depende del arreglo de sus cationes y de la temperatura de síntesis. Las fases tetragonal y monoclinica son estructuras estables a baja temperatura (< 750 °C) mientras que la fase cúbica es de estructura metaestable a una mayor temperatura (> 750° C).

Las propiedades eléctricas de las películas delgadas de Cu-Sn-S se ven

influenciadas por fases secundarias y fases ricas en cobre, por ejemplo, los compuestos Cu_3SnS_4 , Cu_4SnS_4 y Cu_2S tienen conductividad por lo que su existencia en el compuesto lleva a una mayor conductividad. A pesar de que los compuestos Cu_4SnS_4 , Cu_2SnS_3 y $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ tienen la misma estructura electrónica, se reporta que sólo el Cu_2SnS_3 es adecuado para aplicaciones en celdas solares dado que de estas 3 últimas fases mencionadas. El $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ tiene una máxima probabilidad de que entre sus bandas de valencia y conducción existan estados permitidos por lo que es altamente susceptible de que existan atrapamientos de carga debido a esta alta densidad de estados. El Cu_4SnS_4 tiene una alta conductividad eléctrica la cual no es adecuada para dispositivos fotovoltaicos [33].

Los métodos de síntesis usados más frecuentemente para obtener alguna de las fases del compuesto ternario cobre-estaño-azufre son: síntesis solvotermal [8], baño químico [7] [9], evaporación [10], electrodeposición [11], reacción de estado sólido [14] [15], sputtering [16], adsorción y reacción de capas iónicas delgadas (sucessive ionic layer adsorption and reaction –SILAR-) [17] y rocío pirolítico [18] [19]. La mayor parte de ellos han sido usados para sintetizar el compuesto ternario cobre-estaño-azufre en alguna de sus fases. La fase más estudiada es la formada por el compuesto Cu_2SnS_3 , seguida por la Cu_3SnS_4 .

Actualmente para el compuesto Cu_2SnS_3 , se reporta una eficiencia de 4.6% [6], cuando su máxima eficiencia teórica se ha calculado en un 30% [7]. Una de las posibles razones por las cuáles se tiene tan baja eficiencia probada es el bajo grado de cristalización y el desfavorable control de la morfología del compuesto [34]. Para poder cumplir el objetivo de formar parte de un compuesto que funcione como película absorbente para una celda solar, se requiere que posea granos columnares a través del espesor de la película, evitando que existan barreras de granos a lo largo de la dirección horizontal que es donde normalmente se lleva a cabo la recombinación de los portadores minoritarios. Por tanto, lograr un alto grado de cristalización es muy importante para poder servir como capa delgada. Este ha sido un impedimento importante para poder realizar una implementación a gran escala.

Se ha reportado en los últimos años para el compuesto ternario Cu_2SnS_3 tener un *band gap* en el rango de 0.93 – 1.77 eV con un coeficiente de absorción de $1.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ [31][35]. De ahí que este compuesto ternario se presenta como un material con potencial para ser usado como película absorbente tipo “p” para una celda solar.

2.4.5 Rejilla de contacto - Back contact

Para los dispositivos de CdTe y CIGS, el contacto se aplica al semiconductor tipo “p” en ambas configuraciones de sustrato y superestrato. Para la formación de un contacto óhmico, el metal que se usa como contacto debe tener una función trabajo más alta que aquella del semiconductor tipo “p”. En la configuración del sustrato de la celda solar tipo CIGS, el molibdeno se usa como material contacto debido a ser de naturaleza relativamente inerte durante el proceso altamente corrosivo de las condiciones de depósito de las celdas solares CIGS. Otros materiales también usados son el platino y el titanio. Para las capas de CdTe, en la mayoría de los casos se usa el oro, aunque los contactos a base de níquel son prometedores [25].

2.5 Métodos de depósito

A continuación se señalan brevemente algunos de los métodos más usados para la fabricación de las capas delgadas absorbentes para celdas solares. Es conveniente destacar que a pesar de que los métodos que se basan en el alto vacío para fabricar capas delgadas resultan ser de alta calidad, motivo por el cual son versátiles para usar en diversos dispositivos, normalmente utilizan una gran cantidad de energía, un tiempo largo de depósito y de tratamiento térmico, sufren además de un bajo rendimiento respecto al material que se está usando y de alta volatilidad. Por estos motivos, los métodos que no conllevan un alto vacío tienen ventaja sobre los que sí son, además de que tienen la capacidad de reducir los costos de producción y tener el potencial para producir dispositivos fotovoltaicos a gran escala.

2.5.1 Solvotermal

Este método ocupa un solvente y un contenedor sellado, comúnmente se usa un autoclave para resistir la presión interna que surge durante el proceso hidrotérmico. Al incrementar la presión con la temperatura, la viscosidad del fluido se ve alterado y con ello la movilidad de los iones y moléculas de las especies disueltas. La síntesis solvotermal permite tener un control respecto al tamaño, forma, distribución y cristalinidad de nanopartículas de óxidos metálicos o nanoestructuras. Estas características pueden verse alteradas al cambiar ciertos parámetros experimentales como temperatura de reacción, tiempo de reacción, tipos de solventes y surfactantes así como de precursores [36]. Durante el proceso solvotermal, las partículas se mantienen en la solución durante todo el proceso de tal manera que los nanomateriales no agregados se puedan obtener fácilmente.

2.5.2 Depósito por baño químico

La técnica consiste básicamente en reacciones de precipitación controladas en disoluciones acuosas, así dos o más reactivos químicos reaccionarán de manera homogénea para formar como producto un precipitado del compuesto deseado en toda la solución y no solo sobre el sustrato. Este precipitado dará lugar a la formación de una película sobre la superficie del sustrato y sobre la superficie del recipiente en contacto con la solución. Para que el depósito a través de baño químico se lleve a cabo, debe tener los siguientes componentes principales [7]:

- un contenedor que contenga una solución acuosa (electrolito);
- el sustrato en el cual se llevará a cabo el depósito;
- un mecanismo para la agitación de la solución;
- un termostato que mantenga una temperatura específica constante.

2.5.3 Evaporación al alto vacío

Consiste en la generación de vapor a través de la ebullición o sublimación de un material el cual actúa como fuente. Este vapor se traslada desde la fuente hasta la superficie del sustrato provocando una condensación que origina una película delgada en la superficie del sustrato. Para lograr un mejor direccionamiento de la reacción, se puede emplear campos magnéticos, así alcanzar mayores rendimientos y películas delgadas con mejores propiedades. Esta técnica ocupa bajas presiones y altas temperaturas del sustrato [37]. Además se requieren materiales con alto grado de pureza y libres de gas.

2.5.4 Electrodeposición

Este método consiste en una serie de reacciones electroquímicas de reducción y oxidación sobre un electrodo usando una fuente de poder externa. El sustrato se sumerge en una solución electrolítica que contiene los iones metálicos que formarán la capa [38]. El electrodeposición de metales y aleaciones implica la reducción de los iones metálicos de electrolitos acuosos, orgánicos o sales fundidas. La condición para que ocurran las reacciones redox es que ambos electrodos sean conductores. De esta manera el depósito ocurrirá solo sobre la superficie conductora que esté en contacto con la solución electrolítica.

2.5.5 Epitaxia por haces moleculares (MBE -Molecular Beam Epitaxy-)

Este método se lleva a cabo en alto vacío o ultra alto vacío. Consiste en el depósito de átomos o moléculas provenientes de la sublimación o evaporación de una fuente pura ya sea sólida o líquida. Este proceso implica la absorción sobre el sustrato de los átomos o moléculas presentes en la atmósfera residual de una cámara de crecimiento. Posteriormente, ocurre la interacción entre el material que se evapora con los átomos o moléculas presentes en la cámara de crecimiento que se encuentran bajo presión; dicha interacción puede originar reacciones químicas entre los materiales evaporados y el ambiente, las cuales podrían

perturbar la calidad del material obtenido. Finalmente se obtiene el mecanismo de crecimiento en sí. Este método es muy preciso respecto a la composición y la estructura de la película que se está depositando [12].

2.5.6 Sublimación de espacio cercano o transporte de vapor en espacio cerrado (CSVV -Close Space Vapor Transport-)

La sublimación de un elemento o compuesto es una transición de la fase gas a la fase sólida sin pasar por una etapa líquida intermedia que ocurre a temperaturas y presiones por debajo del punto triple. La técnica de depósito de películas delgadas por sublimación en espacio cerrado consiste en un proceso de sublimación que se lleva a cabo en una cámara cerrada para mantener las condiciones de presión adecuadas. El sistema de crecimiento CSVV, consta de tres partes: el sistema donde se registra, controla el vacío y la presión de la atmósfera inerte bajo la cual se lleva a cabo el depósito; la cámara de crecimiento y el sistema de control y medición de la temperatura. Se usan temperaturas mayores a 500°C. El depósito se hace en una atmósfera de gas inerte. Ha resultado ser un buen método para la creación de películas delgadas de CdTe con alta eficiencia [13].

2.5.7 Reacción de estado sólido

Este método consiste en el calentamiento de sólidos no volátiles y cuya reacción forma un nuevo compuesto [39]. Se requieren temperaturas normalmente altas de entre 1000 a 2000 °C porque se necesita una cantidad grande de energía para que haya una difusión iónica. La reacción puede llevarse lentamente, sin embargo, se puede acelerar al incrementar la temperatura al aumentar la tasa de difusión. Generalmente, los sólidos no se llevan a su punto de fusión por lo que las reacciones se llevan a cabo en el estado sólido.

2.5.8 Sputtering

El *sputtering* es un proceso por medio del cual la superficie de un blanco

(target), polarizado en promedio negativamente, es erosionada por la acción del bombardeo de iones y átomos de alta energía de un gas inerte [40]. Si las partículas con las que se bombardea poseen suficiente energía cinética, la fuerza de impacto hace que los átomos o moléculas de la superficie del blanco sean expelidos, los cuales viajan en todas direcciones con altas energías, pudiendo ser depositadas en un sustrato. Este método requiere una cámara de vacío que proporciona aislamiento térmico y eléctrico. Esta técnica tiene algunas variantes como el uso de un diodo de corriente directa (*DC-sputtering*), la aplicación de una fuente de voltaje de radio frecuencia (*RF-sputtering*) o la adición de un campo magnético (*magnetron-sputtering*).

2.5.9 Método SILAR (*SILAR -Successive Ion Layer Adsorption and Reaction-*)

El método SILAR utiliza la transferencia de los iones para proporcionar una película delgada de las sustancias precursoras sobre un sustrato obteniendo una estructura granular más fina que en otros métodos de depósito. El método SILAR se basa en las reacciones secuenciales en la superficie del sustrato.

En el método SILAR una película delgada del ion precursor es primero adsorbida en el sustrato y la película sólida es formada vía reacción química entre el ion adsorbido y el ion precursor con carga opuesta. Las características del SILAR incluyen el crecimiento capa por capa y la separación del precursor en solución aniónica y catiónica, lo cual hace el control sobre del proceso de depósito bastante conveniente [41].

Una de las ventajas es la diversidad de materiales que se pueden usar para crear una película delgada y dado que el depósito se realiza a temperatura ambiente, es posible usar sustratos de diversos materiales. La proporción del depósito y el espesor de la capa pueden ser fácilmente controlados en un amplio rango a través del ajuste en los ciclos de depósito. El depósito se lleva a cabo a temperatura ambiente, no oxida o corroe los sustratos metálicos [42].

2.5.10 Rocío pirolítico (*Spray pyrolysis*)

El método de rocío pirolítico es un proceso genérico para producir partículas

a través de la descomposición de las moléculas de las sustancias precursoras a una temperatura no mayor a 500°C. El principio fundamental es similar a la combustión, excepto porque el rocío pirolítico produce material particulado útil y la combustión genera contaminantes [20].

Muchos estudios se han realizado en las últimas décadas respecto al rocío pirolítico químico para el procesamiento y preparación de películas delgadas desde los primeros depósitos realizados para celdas solares en 1966. Debido a la simplicidad del equipo y a su alto rendimiento, ha resultado atractiva para la producción de películas delgadas de metales nobles, óxidos metálicos, calcogenuros y compuestos superconductores. Dentro de las ventajas que este método ofrece se encuentran las siguientes:

- ofrece una manera muy sencilla para dopar las películas con casi cualquier elemento a distintas proporciones tan sólo agregándolo a la solución precursora;
- a diferencia de los métodos de depósito de sublimación de espacio cercano, el rocío pirolítico no requiere objetivos (*targets*) o sustratos de muy alta calidad o alto vacío en alguna parte de su proceso, lo cual representa una gran ventaja si la técnica se aplica en producción a gran escala;
- la velocidad de depósito y el grosor de las películas puede controlarse fácilmente cambiando los parámetros del rociado, así se eliminan los inconvenientes principales de los métodos químicos en los que produce capas de espesor limitado;
- se trabaja con temperaturas en el rango de 100 a 500 °C por lo que es posible trabajar con materiales de diferente naturaleza;
- a diferencia de métodos de alto poder como el de *radio-frecuencia magnetron sputtering* (RFMS), no provoca sobrecalentamiento local que pueda estar en detrimento para los materiales que se van a depositar. Prácticamente no hay restricciones respecto al tipo de sustrato, dimensiones o su perfil de superficie;
- se cree que información cinética confiable y fundamental es más probable de obtener a través de superficies de capas bien caracterizadas una vez que las

capas sean bien compactas, uniformes y sin efectos secundarios del sustrato;

- el tiempo de depósito es corto. Existe una mezcla homogénea de precursores en cada gota de solución de manera tal que contribuye a dar uniformidad y pureza en la composición de las películas.

Estas películas delgadas gozan de una gran importancia tecnológica debido a la versatilidad en su aplicación ya que podrían ser usados bien en celdas fotoelectroquímicas, recubrimientos solares, dispositivos optoelectrónicos o enfriadores termoeléctricos entre otros.

Un sistema de rocío pirolítico típico consiste de un contenedor con la solución precursora, un generador de diminutas partículas de rocío, un reactor, una parrilla como fuente de calor y un flujómetro. La solución precursora proveniente de solventes acuosos y no-acuosos se atomizan y se arrastran a través de un gas hacia el reactor en el que las diminutas gotas se evaporan y se descomponen en partículas sólidas. El calor de la parrilla hace que el solvente de la solución precursora se evapore y al mismo tiempo se deposita en el sustrato.

Una serie de cambios físicos ocurren simultáneamente cuando una gota de rocío es transportada desde el reactor al sustrato: la evaporación del solvente desde la superficie de la gota, la difusión de los vapores del solvente en su fase gaseosa, la contracción de la misma gota, el cambio en la temperatura de la gota y la concentración del soluto hacia el centro de la gota. Se ha encontrado también que las condiciones ideales para el depósito se logran cuando la gota se acerca al sustrato justo cuando el solvente se ha evaporado completamente. [43] Algunas variantes no convencionales usadas como medios para generar calor son las microondas y el láser, usados principalmente para controlar la morfología [20].

Las operaciones críticas para la técnica del rocío pirolítico son 1) la preparación de minúsculas gotas finas e uniformes y 2) la descomposición térmica controlada de estas gotas en términos del ambiente en que se encuentra, su ubicación y el tiempo de depósito.

A continuación, se explican las 2 principales técnicas de atomización.

2.5.10.1 Depósito por nebulizador ultrasónico

El nebulizador ultrasónico se usa para obtener una distribución uniforme de gotas diminutas menores a 10 micrómetros. Generalmente, la solución precursora se vaporiza con el uso de un nebulizador ultrasónico. Como se observa en Figura 5, el vapor que se genera a través del generador ultrasónico se transporta por medio del gas de arrastre a través de una manguera hacia el substrato precalentado. La solución precursora se convierte en minúsculas gotas por medio de las ondas ultrasónicas; estas diminutas gotas tienen tamaños muy pequeños con una distribución angosta y sin ninguna inercia en sus movimientos de tal manera que puedan ser transportadas por el gas de arrastre. El solvente se vaporiza en cuanto las gotas se rocío se acercan al substrato. Los reactivos se difunden hacia el substrato y una reacción heterogénea lleva a cabo la formación de una película delgada. La ventaja de este método respecto al neumático es que la velocidad de flujo del gas de arrastre es independiente de la velocidad del flujo del aerosol, es decir del vapor que se forma por la excitación ultrasónica.

El mecanismo de generación de la atomización ultrasónica es mediante el esfuerzo cortante ejercido por las cavitaciones ultrasónicas generadas por un disco piezoeléctrico. Una desventaja de este método es que no puede ser usado para soluciones con altas concentraciones o soluciones de gran viscosidad porque la vibración piezoeléctrica no es lo suficientemente fuerte para producir rocío de flúidos muy viscosos o con un gran concentrado de sólidos suspendidos [20]

El tamaño del rocío se controla por la frecuencia de vibración, mientras que la velocidad de flujo del líquido se determina por la intensidad de la vibración ultrasónica. El atomizador ultrasónico es el generador de rocío más conveniente a nivel laboratorio debido a lo conveniente que resulta el control de generación de minúsculas gotas.

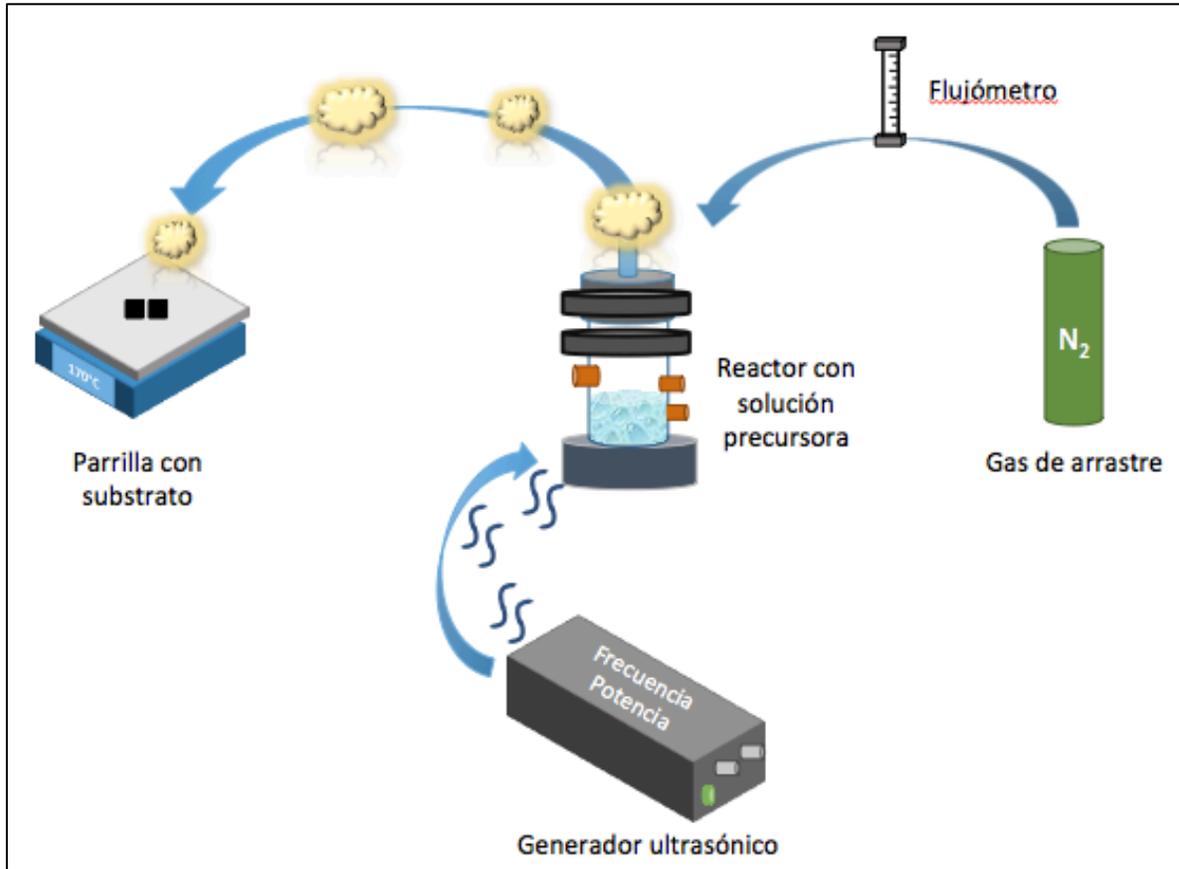


Figura 5. Esquema general del método de rocío pirolítico ultrasónico.

Existen dos condiciones necesarias para obtener una preparación de buena calidad para producir películas delgadas: obtener un rocío de la solución con diminutas gotas y lograr su distribución uniforme.

Para lograr estas condiciones, surgió una variante del rocío pirolítico, se ha denominado "rocío pirohidrolítico", se ha desarrollado una cámara de depósito que trata de mejorar el proceso a través de la selectividad de las gotas que llegan cerca del sustrato descartando las gotas más grandes que no pueden ser transportadas por el gas de arrastre y en consecuencia, regresan al reactor. Este sistema tiene las siguientes ventajas [44]: 1) la selectividad de las gotas respecto al tamaño, 2) la supresión de la verticidad -capacidad para moverse alrededor- debido al gas a rociar, 3) el flujo de convección del gas caliente en el reactor se reduce.

2.5.10.2 Rocío pirolítico neumático

Utiliza un atomizador comercial con boquilla el cual genera gotas de rocío a presión. El mecanismo de generación de las minúsculas gotas es el esfuerzo cortante por expansión del líquido presurizado. Este mecanismo tiene una alta productividad no obstante, resulta complicado controlar el tamaño y la distribución del rocío. Las gotas que se generan son de mayor tamaño que el ultrasónico (aprox. 50 micrómetros [43]).

La tecnología del rocío pirolítico aún no está desarrollada para una implementación comercial a gran escala. Es indispensable un conocimiento más detallado para desarrollar una ingeniería exitosa del proceso.

El diseño de un buen sistema de rocío pirolítico contempla los siguientes elementos de gran importancia:

- Definir las especificaciones del producto; dado que la composición y el tamaño son normalmente las propiedades más importantes de las partículas, además de la distribución del tamaño y la morfología.
- Seleccionar los precursores y los solventes a usar así como algunos aditivos que ayudarían a controlar la morfología o tamaño de las partículas.
- Seleccionar un método adecuado de generación de rocío según las características de los precursores y solventes a usar.
- Seleccionar la forma de calentamiento y el tipo de reactor a usar dependiendo de la temperatura en la que se descompone el/los precursor/es y de la temperatura de cristalización de las partículas del producto. La morfología y el tamaño de la partícula se ven afectados por el método de calentamiento y las condiciones de operación del reactor.

Las ventajas del sistema ultrasónico respecto al neumático [45] son: una mejora de las propiedades eléctricas y estructurales de las películas, además de permitir que los depósitos de las películas con mayor transparencia y conductividad eléctrica se depositen a menores temperaturas (aprox. 400°C) respecto a los requeridos en el neumático (>500°C).

La implementación a gran escala ha sido un obstáculo para la implementación del rocío pirolítico dado que el proceso de aerosol es esencialmente operado a una baja concentración de partículas comparado con algún otro proceso de fase líquida.

2.6 Técnicas de Caracterización

Las técnicas reportadas de caracterización a usarse en este proyecto se describen a continuación.

2.6.1 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica de alta resolución de tipo fotónica que brinda información cuantitativa y cualitativa en cuanto a la composición química de los materiales y su entorno estructural. Posee una gran ventaja debido a que los materiales a analizar no necesitan preparación previa y constituye un método de análisis no destructivo. Puede ser utilizada para el análisis de materiales en sus formas: sólida, líquida y gaseosa. La técnica Raman consiste en el estudio de la luz dispersada por un material, de manera independiente de la frecuencia de la luz incidente.

En un espectrómetro Raman, la muestra se irradia con una fuente intensa de radiación monocromática usualmente en la parte visible del espectro. Generalmente esta frecuencia de radiación es mayor que las frecuencias vibracionales y menor que las frecuencias electrónicas.

La espectroscopía Raman es una técnica estándar de caracterización para revelar las fases exactas de los compuestos ternarios semiconductores de las películas delgadas [10].

2.6.2 Microscopía óptica confocal

La Microscopía óptica confocal es una tecnología que permite observaciones a una resolución mayor que la que se puede lograr con la

microscopía óptica convencional. Emplea un sistema láser que aplica el haz de luz en forma de barrido, en una pequeña parte del espécimen. El láser aplicado a una longitud de onda determinada en la muestra, hace que moléculas excitadas de la misma, emitan fluorescencia a una longitud de onda mayor a la aplicada. Debido a que penetra fácilmente la muestra, el microscopio confocal logra imágenes en diferentes planos focales que ligados a un programa de cómputo, puede reproducir una imagen tridimensional del material observado.

2.6.3 Reflectancia difusa

La técnica de caracterización mediante espectroscopía ultravioleta-visible por reflectancia difusa (UV-Vis DRS) proporciona información sobre el índice de refracción y la energía de *band gap* de las especies presentes en el material, siempre que éstas presenten transiciones entre niveles moleculares separados por energías del orden de la región UV y/o visible de la radiación electromagnética.

El principio en que se basa esta técnica es que cualquier radiación enfocada sobre una superficie puede ser, dependiendo de las características de la superficie, absorbida, directamente reflejada (reflexión especular), internamente reflejada o difundida en todas direcciones tras penetrar en alguna molécula y ser absorbida en parte por ésta. Este último efecto es la base de la espectroscopia de reflectancia difusa. Mediante la caracterización por espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa se puede obtener información sobre las posibles transiciones electrónicas entre la banda de valencia y la banda de conducción en el sólido que se estudia a través de los espectros de absorción, y así poder determinar la energía correspondiente al *band gap*.

En términos más rigurosos, la energía total reflejada por una muestra, es la suma de la reflexión especular (superficial o en forma de espejo) más la reflexión difusa, que es aquella temporalmente absorbida y luego re-emitada por la muestra [46]. Sólo esta última forma (reflexión difusa) entrega información útil acerca de la naturaleza o composición de la muestra.

2.6.4 Perfilometría

La perfilometría mecánica o de contacto es una técnica de análisis superficial de 2 dimensiones que hace posible medir espesores de capas delgadas o rugosidades sobre la superficie de un sustrato. Esta técnica consiste en la medida del desplazamiento vertical que se produce en el punzón del dispositivo mientras se realiza un barrido lineal manteniendo constante la fuerza que éste realiza sobre la superficie de la muestra. La realización de barridos sucesivos y paralelos permite componer los resultados para obtener un mapa tridimensional con resolución nanométrica. La punta está conectada a un sistema de medición que grafica los desplazamientos verticales que sufre en su recorrido a lo largo de la superficie de la muestra, detectando tamaño de valles, picos, radio de curvatura, etc.

Capítulo 3: Análisis de factibilidad

En las últimas décadas, una diversidad de materiales con características fotovoltaicas han sido investigados con el fin de contribuir positivamente al mejoramiento del medio ambiente, sin embargo, los materiales que se siguen fabricando de manera industrial sigue teniendo la limitante de la toxicidad porque incluyen metales pesados y calcógenos -azufre, selenio, telurio- tóxicos en sus procesos de manufactura. Así mismo, además de ser tóxicos, son elementos escasos como el indio, cadmio, telurio, selenio, cuyo costo de extracción se encuentra en función de la extracción de otros metales primarios como el zinc o el cobre, resultando ser sub-productos muy costosos.

El reto actual está enfocado a desarrollar nuevos materiales que tengan las propiedades fotovoltaicas adecuadas para la fabricación de celdas solares sin sacrificar la eficiencia lograda con los actuales materiales. En la actualidad se investigan materiales libres de cadmio, selenio e indio que puedan fungir como sustitutos de los actuales. De ahí que las investigaciones actuales están orientadas a desarrollar compuestos sustitutos que cumplan con la demanda y disponibilidad requerida a nivel tecnológico, que no sean tóxicos o que representen un peligro a la salud humana y del medio ambiente.

Aunado a este reto, el desarrollo de una nueva tecnología debe de implicar un beneficio económico. Las implicaciones de esta disminución de costos serían abundantes: el costo de producción tendería a disminuir, incrementando la demanda del mercado de celdas solares y como consecuencia se aumentaría la participación de la tecnología renovable solar respecto a otro tipo de tecnología convencional para el aprovechamiento de energía. Logrando este fin se beneficia no sólo el medio ambiente, sino que habría una mayor accesibilidad a un tipo de energía más económica para un sector de la población que actualmente no goza de este beneficio.

Uno de los grupos de materiales más usado para la fabricación de la capa absorbente de las celdas solares actuales es el de los compuestos ternarios del sistema Cu-In-S. Sin embargo, el incremento en el consumo de dispositivos que

contienen el elemento indio, como lo son las pantallas táctiles con tecnología LCD *-liquid crystal displays-*, han contribuido al aumento de su costo y a su baja disponibilidad. Se estiman escenarios agresivos de un crecimiento sostenido para este tipo de tecnología por lo que es de suma importancia encontrar un sustituto para este elemento.

Resulta apremiante desarrollar compuestos alternativos para garantizar un abastecimiento futuro a un bajo costo. El bajo costo se puede lograr a través de la disponibilidad del material. En este trabajo se propone el uso del estaño para sustituir al indio en compuestos fotovoltaicos. Existe mayor disponibilidad de estaño, además de que su tasa de reciclaje es mucho mayor que la del indio, siendo esta última incipiente. Además, los compuestos del sistema Cu-Sn-S han demostrado buenas características fotovoltaicas que bien podrían en un futuro cercano servir de sustitutos a los actuales.

La disponibilidad del elemento indio depende del procesamiento del zinc, por lo tanto resulta ser un sub-producto muy costoso. Por otro lado, su costo está también regido por su demanda. El uso del indio se ha incrementado en los últimos años debido al desarrollo de nuevas aplicaciones electrónicas. Como puede observarse en Figura 6, el primer incremento significativo en el precio del indio se dio en el año 2004 (353%). Este incremento fue consecuencia del desarrollo de aplicaciones fabricadas a base de óxido de estaño-indio (indium-tin-oxide ITO), como lo son las pantallas táctiles. El precio promedio estimado en el año 2014 fue de 700 USD/kg [47].

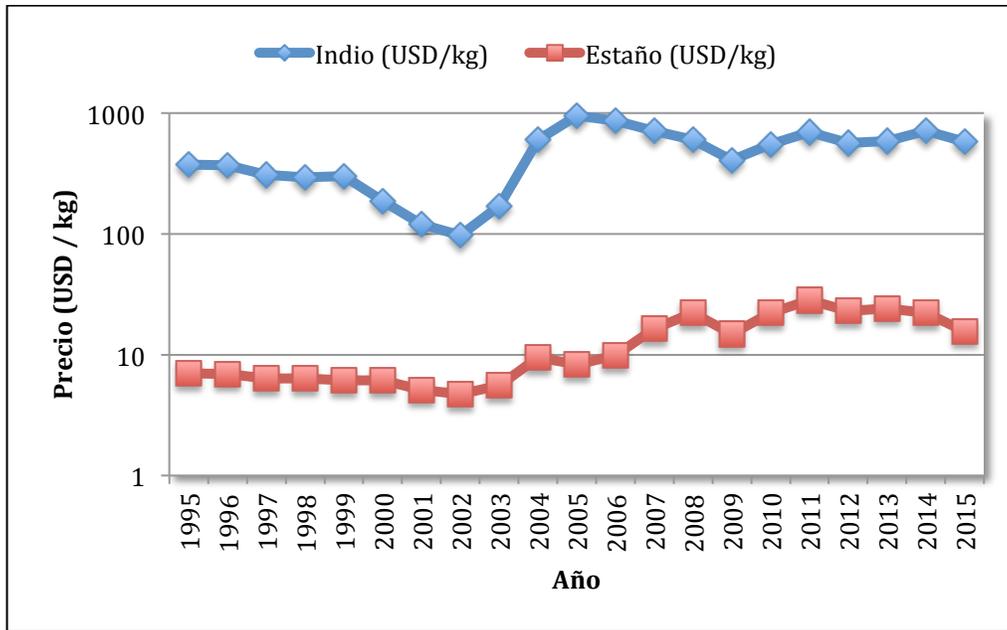


Figura 6. Comparación histórica de precios para el indio y estaño de los años 1995 a 2015 [47].

Es importante señalar que debido a la escasez de indio, el reciclaje empezó a cobrar importancia y se ha empezado a considerar como fuente de suministro. La información sobre la cantidad de indio que se recupera a partir de material de desecho no se ha reportado por ser tan pequeña. En el año 2004, las reservas mundiales de indio se estimaron en 6000 toneladas. La cifra que se maneja para la producción mundial actual es alrededor de 755 toneladas por año [47]. En consecuencia, se podría estar aproximando al fin de la extracción de indio de las minas. Adicionalmente, cobra importancia mencionar que el 90% de la producción de indio en el mundo está concentrada en 4 países, y alrededor del 80% se ubica en China, Corea y Japón como se muestra en Figura 7.

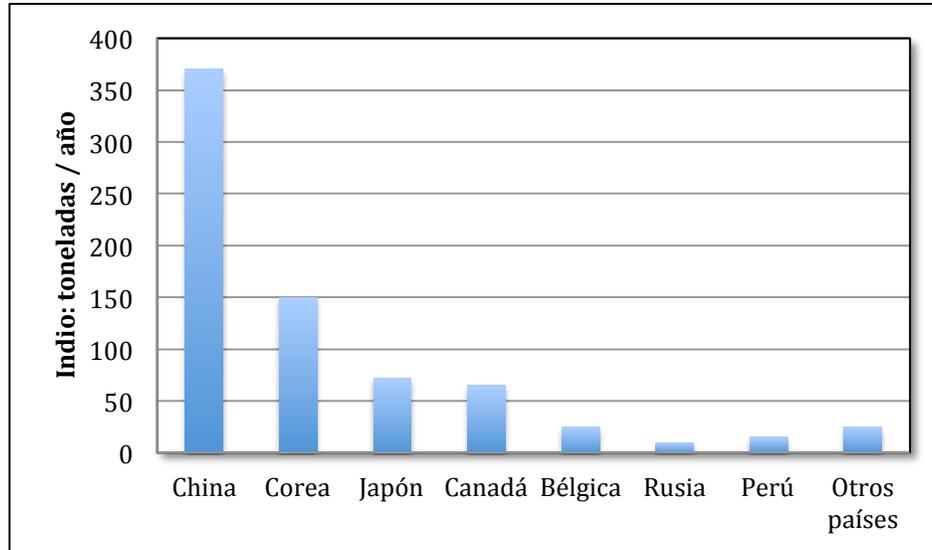


Figura 7. Producción de indio (toneladas), año 2015 [47].

Dada la problemática con la disponibilidad y los altos precios del indio, resulta apremiante encontrar sustitutos. Uno de los materiales propuestos es el estaño, cuya disponibilidad es abundante comparada con el indio, y su reciclaje es ya un proceso estándar utilizado mundialmente. Las reservas mineras estimadas en el año 2015 eran de 4'800,000 toneladas con una producción anual mundial de 294,000 toneladas [47].

Figura 8 muestra la distribución de la producción del estaño en el mundo. Es evidente que este recurso existe en más países; por lo tanto, hay mayor posibilidad de obtener un precio accesible. Adicionalmente, cada año se recuperan aproximadamente 12,600 toneladas de estaño de material de desecho; esta cantidad representa aproximadamente el 30% del consumo estimado de este metal. Por estas razones, el precio del estaño es mucho menor que el del indio. Se ha reportado un precio promedio de 15.65 USD/kg durante el año 2015, el cual resulta más de 30 veces menor que el del indio.

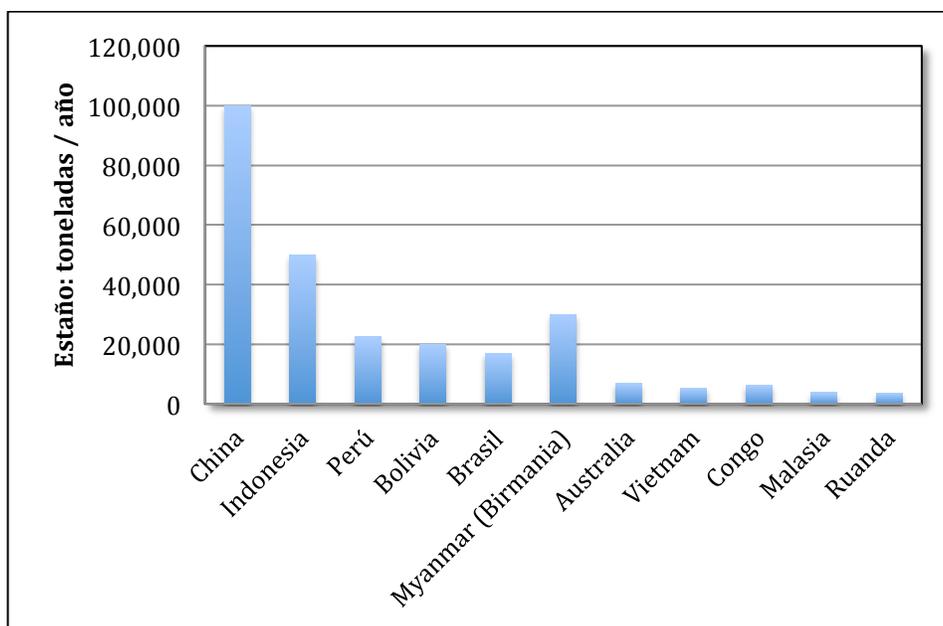


Figura 8. Producción de estaño (toneladas), año 2015 [47].

En Tabla 1 se hace un comparativo entre diferentes compuestos usados en celdas solares. Se muestran valores típicos de la eficiencia obtenida en celdas que contienen esos compuestos. Además se indica la toxicidad y costo de los elementos que constituyen los compuestos, la disponibilidad del recurso limitante, así como el costo en USD por mol.

Compuesto	Eficiencia	Toxicidad	Disponibilidad	Costo insumos	costo/mol (USD)
CdTe	17-21%	Cd:alta Te:ligera	Te: reservas aprox. 24,000 tons. Cd reservas: n/d	Te: 198 USD/kg Cd: 1.98 USD/kg	25.49
Cu(In,Ga)Se ₂	15-20.5%	In:ligero a moderado	In: reservas: n/d (escasa)	In: 563.55 USD/kg Ga: 536.20 USD/kg	119.40
CuInSe ₂	10-15%	In:ligero a moderado	Se: reservas: 98,000 tons	Se: 106.63 USD/kg	82.02
Cu ₂ SnS ₃	estimada: 30%	ninguna	Sn y S: amplia; Cu: reservas: 720,000 tons	Cu: 7.4 USD/kg Sn: 22.59 USD/kg S: 0.1035 USD/kg	3.16

Tabla 1. Comparativo de eficiencia, toxicidad, disponibilidad y costo de insumos para diferentes compuestos usados en celdas fotovoltaicas.

Es importante realizar las siguientes observaciones: a pesar de que se ha citado que la eficiencia máxima que pudiera alcanzar el compuesto Cu_2SnS_3 , es de 30%, a nivel experimental se ha alcanzado sólo un 4.6%; es decir, el compuesto no se ha fabricado a nivel productivo en serie. Para aquellos compuestos con un nivel de eficiencia superior al 10%, el nivel de toxicidad es un factor determinante, así como la disponibilidad de los insumos con los que se fabrican los compuestos. En consecuencia, el precio tiende a ser más alto cuando la disponibilidad del material es poca.

Además, como se muestra en Tabla 1, al menos uno de los elementos que conforman cada uno de los compuestos citados se obtiene como subproducto de la extracción de cobre o de zinc. El suministro de elementos como el telurio, cadmio, indio, germanio o selenio depende del procesamiento del cobre o zinc. Es consecuencia inevitable, la disparidad de precio de los compuestos con elementos escasos.

Se observa en Tabla 1 que el compuesto Cu_2SnS_3 no contiene elementos tóxicos, su disponibilidad es amplia y el costo representa menos del 3% del costo del compuesto más caro. Esta última observación es de vital importancia porque al abaratar los costos, la población en general se vería beneficiada, especialmente aquel sector que actualmente no tiene acceso a la electricidad. Cabe también señalar que para obtener los costos de los elementos, se usaron promedios de los precios de los últimos años según la información disponible del US Geological Survey [47].

Como es sabido, las fábricas que usan combustibles fósiles como fuente de energía incrementan la concentración de emisiones de bióxido de carbono que perjudicialmente se acumulan en la atmósfera y que provocan daños a la salud humana y de todo el ecosistema. A pesar de que los sistemas que utilizan sistemas fotovoltaicos no generan gases tóxicos, es importante considerar que para la producción de esos mismos sistemas es probable que se emitan estos gases, por lo tanto, resulta importante considerar sus efectos potencialmente adversos en la fabricación de estos dispositivos.

Por otro lado, se tienen las emisiones resultantes de los metales pesados; este punto adquiere importancia ya que las celdas solares de capas delgadas utilizan algunos de estos metales dentro de su proceso de fabricación como el cadmio, telurio, selenio e indio previamente mencionados. Aquí cabe señalar los riesgos potenciales que existen cuando estos dispositivos llegan al fin de su vida útil. Si no se disponen de manera adecuada, existe el peligro potencial de una contaminación en un relleno sanitario, contaminando no sólo la tierra, sino que sus lixiviados alcanzarían los mantos freáticos contaminando el agua; por otro lado, si llegasen al proceso de combustión, la contaminación alcanzaría la atmósfera.

Dado que existen diversos escenarios alternativos para una contaminación al medio ambiente, cada esfuerzo que se haga por impedirlo será un paso en beneficio al planeta. Por ello, la urgencia de implementar procesos verdes, que usen energía limpia para producir medios alternativos no contaminantes, que puedan ser recuperados al final de su vida útil y con ello garantizar una sustentabilidad para las generaciones futuras.

Capítulo 4: Detalles Experimentales (Metodología)

4.1 Pruebas de solubilidad

Para poder determinar el tipo adecuado de precursor y solventes a utilizar en la síntesis, se realizaron en primera instancia pruebas de solubilidad utilizando los disolventes que se enlistan en Tabla 2, y los precursores de Tabla 3.

Nombre	Fórmula	CAS	% pureza	Marca
Isopropanol	CH ₃ CHOHCH ₃	67-63-0	99.95%	CTR
Metanol Chromasolv	CH ₄ O	67-56-1	99.9 %	Sigma Aldrich
Acetona	(CH ₃) ₂ CO	67-64-1	99.57%	J.T.Baker

Tabla 2. Disolventes usados para las pruebas de solubilidad.

Nombre	Fórmula	CAS	Marca
Acetato de cobre II monohidratado	Cu(CO ₂ CH ₃) ₂ · H ₂ O	6046-93-1	Sigma-Aldrich
Sulfato de cobre II pentahidratado	CuSO ₄ · 5H ₂ O	7758-99-8	Reasol
Cloruro estañoso II dihidratado	SnCl ₂ ·2H ₂ O	10025-69-1	J.T. Baker
Tiourea	NH ₂ CSNH ₂	62-56-6	J.T. Baker

Tabla 3. Precursores seleccionados para las pruebas de solubilidad.

Las condiciones ambientales a los que se llevaron a cabo las pruebas fue a temperatura ambiente aproximadamente a 24 °C. El procedimiento que se siguió para la preparación de las diluciones precursoras fue el siguiente: en 10 ml de cada solvente se procedió a agregar según la estequiometría propuesta por Adelifard M. [19] las concentraciones molares que se indican en Tabla 4.

Nombre del precursor	Concentración Molar
Acetato de cobre II monohidratado	0.1
Sulfato de cobre II pentahidratado	0.1
Cloruro estañoso II dihidratado	0.8
Tiourea	0.3

Tabla 4. Concentraciones molares usadas para preparación de precursores.

Los metales se agregaron a los solventes y de inmediato se procedió a realizar una agitación usando un agitador magnético en un intervalo de entre 1 y 5 minutos según la solubilidad del metal a disolver.

4.2 Síntesis

Una vez que se determinó el solvente más adecuado y el precursor de cobre más conveniente, se procedió a realizar la mezcla de las soluciones preparadas para identificar de qué manera es más adecuado realizar la síntesis de la solución precursora.

Para la síntesis del compuesto, se realizaron 4 tipos pruebas de mezclado considerando las siguientes alternativas:

- 1) Se agregaron los 3 precursores de metales en su estado sólido al metanol en el siguiente orden: cobre, estaño y al final el azufre. Al terminar de agregarlos, se inició con la agitación.
- 2) Se agregó primero el precursor de cobre, posteriormente se añadió el cloruro de estaño al solvente, se agitó hasta lograr disolver y al final se añadió la tiourea.
- 3) Se disolvió el cloruro de estaño y la tiourea juntos en el metanol. Por separado se disolvió el precursor de cobre y la tiourea también juntos en el metanol. Se juntaron las 2 soluciones agitando para lograr una buena disolución y obtener un solo compuesto.
- 4) Se disolvió cada metal por separado en el metanol. En el caso de la tiourea, se dividió en 2 porciones. En seguida, se mezclaron de manera lenta y simultánea: cloruro de estaño+metanol y tiourea+ metanol. Lo mismo se hizo con el precursor de cobre+metanol y la tiourea+metanol. Para dar origen a 2 soluciones. Por último, se mezclaron de manera lenta y simultánea estas 2 soluciones para obtener la mezcla final de precursores. De manera esquemática se representa en Figuras 9 y 10.

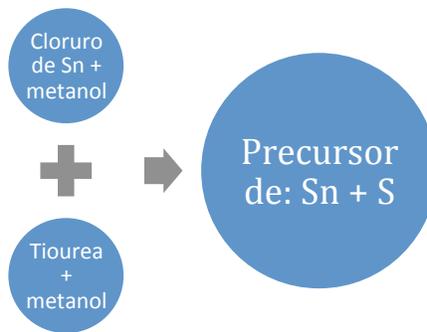


Figura 9. Esquema de preparación de solución precursora Sn-S.

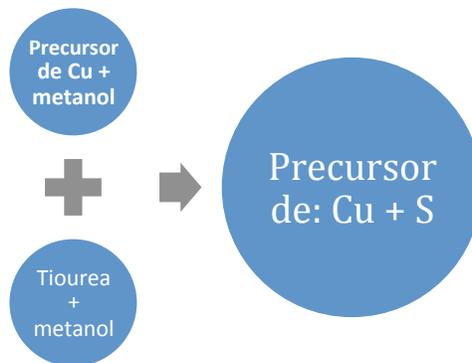


Figura 10. Esquema de preparación de solución precursora Cu-S.

Cabe señalar que durante el proceso de mezclado, se continuaba con la agitación magnética de las soluciones para obtener una mezcla adecuada y homogénea.

Se mencionó anteriormente que estas 4 variantes de mezcla de soluciones se realizaron con el precursor del cobre. Esto es porque primero se usó sulfato de cobre y posteriormente se repitieron las mismas pruebas con acetato de cobre para poder seleccionar el precursor de cobre adecuado.

4.3 Pre-tratamiento de los substratos

Se usaron substratos de obleas de silicio pulido, tipo “p”, dopado con boro, espesor $675 \pm 25 \mu\text{m}$, con una resistividad de 15-25 $\Omega \text{ cm}$, orientación 1-0-0 del proveedor Siltronic AG. Estas obleas se cortaron de un tamaño aproximado de un $(1) \text{ cm}^2$.

Se realizó el siguiente pre-tratamiento: se lavaron con agua des-ionizada y jabón líquido alcalino. Se tallaron suavemente en una sola dirección con una esponja suave y enjuagados con abundante agua des-ionizada. Después se enjuagaron con acetona para finalmente secarse con aire a presión. Se mantuvieron aisladas en un portaobjetos hasta su utilización minutos después.

4.4 Equipo

El equipo que se usó a lo largo de este trabajo se menciona a continuación:

- Una balanza de precisión para pesar los metales marca A&D Co. Modelo HR-200.
- Pipetas, probetas y vasos de precipitado de diferentes capacidades para medir los solventes y realizar la síntesis del compuesto.
- Un nebulizador ultrasónico con el que se trabajaron rangos de frecuencia de 778 a 790 kHz y voltaje de 24.5 a 26 V para el depósito de la solución precursora.
- Un reactor piezoeléctrico de vidrio con mangueras para el traslado del vapor generado por la excitación ultrasónica y para el gas de arrastre.
- Un recirculador de agua para mantener la temperatura constante y enfriar la solución precursora dentro del reactor mientras se realiza el depósito. El fabricante es Sistemas y Equipos de Vidrio, marca Prendo, modelo FC-06, potencia 1270 W, frecuencia 60 Hz, tensión 127 V.
- Una parrilla eléctrica para calentar el substrato y realizar el tratamiento térmico marca IKA, modelo C-MAG HS7, potencia 1000 W, frecuencia 50/60 Hz, velocidad de calentamiento 5 K/min.

- Un flujómetro para regular la velocidad de arrastre del gas inerte usado durante el depósito fabricante Gilmont Instruments, modelo GF-8522-1500.
- Un agitador magnético, Across International, tipo HP50B.
- Un secador de aire comprimido marca Pseudri Midas, presión de 6 bar.

4.5 Condiciones experimentales de trabajo

Las condiciones de trabajo se establecieron como sigue:

- Temperatura ambiente (aproximadamente 24 °C).
- Rango de frecuencia del nebulizador ultrasónico: 778 a 790 kHz.
- Rango de voltaje del nebulizador ultrasónico: 24.5 a 26.0 V.
- Gas de arrastre usado: N₂ ultra alta pureza, proveedor Infra, CAS: 7727-37-9.
- Flujómetro: 80.0 ml/min.
- Temperatura de depósito: 180 °C.
- Temperatura de tratamiento térmico: 360 °C.
- Volumen de la solución precursora: 300 ml.
- Tiempo de depósito: desde 4 min para depósitos en técnica SILAR hasta 1 hr en depósito simple.
- Para cada depósito se usaron 2 substratos: a uno se le aplicó un tratamiento térmico y al otro no.

4.6 Depósito

Para el depósito de la solución precursora, se usaron las siguientes variantes con sus respectivas optimizaciones como se explica a continuación:

4.6.1 Depósito simple

Se coloca la solución precursora conteniendo los 3 metales: Cu, Sn y S dentro del reactor. Se coloca el sustrato sobre la parrilla pre-calentada a la temperatura de depósito deseada y se procede a realizar el depósito variando el tiempo y la temperatura del sustrato. El tiempo manejado para el depósito simple

fue de 1 hora. La temperatura se mantuvo en los 180°C. Se decidió usar esta temperatura porque es muy cercana al valor en que se descompone la tiourea, por tanto se puede lograr una síntesis alrededor de esta temperatura.

4.6.2 Depósito SILAR monocapa

Para este tipo de depósitos, se tienen 2 soluciones precursoras: a) estaño y azufre disueltos en metanol y b) cobre y azufre disueltos en metanol. A continuación se coloca la primera solución precursora en el reactor y se procede a realizar el depósito durante el tiempo y la temperatura seleccionados. Al término de este primer depósito, se vacía el reactor y se coloca la segunda solución precursora. Se realiza el segundo depósito a la temperatura y tiempo seleccionado de la primera solución. El tiempo de depósito fue de 30 minutos para cada capa. La temperatura del substrato fue de 180°C

4.6.3 Depósito SILAR bicapa

Para este tipo de depósitos, al igual que la monocapa se tienen las 2 soluciones precursoras: a) estaño y azufre, b) cobre y azufre. A continuación se coloca la primera solución precursora en el reactor y se procede a realizar el depósito durante el tiempo y la temperatura seleccionados. Al término de este primer depósito, se vacía el reactor y se coloca la segunda solución precursora y se realiza el depósito correspondiente. Se repite el procedimiento hasta realizar depósitos con 4 capas alternando: Sn-S y Cu-S. El tiempo de depósito fue de 15 minutos para cada capa. La temperatura del substrato fue de 180°C

4.6.4 Depósito SILAR multicapa

Para este depósito, la secuencia y manera de trabajo es similar al SILAR bicapa, únicamente se incrementó la cantidad de veces que se realizó el cambio de solución precursora en el reactor y por tanto, la cantidad de depósitos realizados sobre el substrato también aumentó. Se realizaron depósitos con 10 capas: 5 capas de Sn-S y 5 capas de Cu-S de manera alternada. El tiempo de depósito fue de 4 minutos a temperatura de 180°C.

4.7 Tratamiento térmico del sustrato

Al término del depósito, el sustrato duplicado se llevó a un tratamiento térmico en un ambiente de nitrógeno durante 2 horas. La temperatura del tratamiento fue de 360 °C. Al término del tratamiento térmico, se dejó enfriar y se guardó en un portaobjetos. La muestra que no se llevó a tratamiento térmico se guardó en un portaobjetos esperando a ser caracterizada.

4.8 Caracterización de los depósitos

Para caracterizar las muestras depositadas, se hizo uso del siguiente equipo:

- Se caracterizaron las muestras bajo las técnicas de espectroscopía Raman usando un espectrómetro Raman, marca Horiba-Jobin Yvon, modelo LabRAM-HR, con un láser de He-Ne en 632.8 nm, con un objetivo de 100x.
- Para la microscopía óptica se usó un microscopio confocal Nikon modelo BX41 con objetivos de plano acromático de 10X, 50X y 100X. Además, cámara de video a color para visión de la muestra.
- Para la caracterización de reflectancia difusa, se hizo uso de un espectrofotómetro de amplio rango, marca Varian (Agilent), modelo CARY 5000, con accesorio de reflectancia difusa (DRS) y porta muestras de sólidos.
- Para determinar el grosor de la película, se usó un Perfilómetro de superficie bi-dimensional Dektak 150; reproducibilidad de paso de altura de 0.6 nm (6 Å); resolución vertical del rastreo de 1 Å; punta de diamante (stylus) en forma de "L" ajustable desde 1 a 15 mg; sensor de baja inercia LIS 3.

Capítulo 5: Resultados y discusión

5.1 Preparación de la solución precursora (pruebas de solubilidad)

Tabla 5 se presenta un cuadro resumen con los resultados de las pruebas de solubilidad con los 3 solventes descritos en el capítulo 4, Tabla 2.

Precursor	Isopropanol	Metanol	Acetona
Acetato cobre	$\frac{3}{4}$ residuo blanco	✓ color azul traslúcido	✓ color azul traslúcido
cloruro estañoso	$\frac{3}{4}$ residuo blanco	✓ transparente	✓ transparente
tiourea	✗ no disuelve	✓ transparente	✓ transparente
Sulfato de cobre	✗ no disuelve	✓ color azul traslúcido	$\frac{3}{4}$ no disuelve completamente

Tabla 5. Resultados de pruebas de solubilidad.

Es conveniente mencionar que se usaron este tipo de solventes porque volatilizan más rápido que el agua aunque también existe la probabilidad de que pueda oxidar al compuesto aunque en menor probabilidad respecto al agua.

Como se observa en Tabla 5, el solvente isopropanol no tuvo una respuesta adecuada ya que no disolvió 2 de los compuestos probados: ni la tiourea ni el sulfato de cobre; además, fue difícil realizar la disolución con el acetato de cobre y con el cloruro de estaño porque sólo hubo una disolución al 75% ($\frac{3}{4}$) quedando sedimentos por esta falta de disolución. Por estos motivos se descartó su uso.

Las pruebas con el acetona resultaron bien en general a excepción del sulfato de cobre que no terminó de disolver a pesar de que se dejó aún el doble de tiempo en el agitador respecto al resto de los compuestos (10 minutos). Fue posible apreciar restos de sedimentos por esta falta de disolución del sulfato de cobre. Para el caso de los otros 3 compuestos precursores: acetato de cobre, tiourea y cloruro de estaño, la agitación se llevó a cabo y se completó una buena disolución de los compuestos al cabo de 5 minutos de agitación.

Como se aprecia en Tabla 5, con el metanol la disolución fue más rápida que con la acetona; la tiourea y el cloruro de estaño se disolvieron de inmediato, casi sin requerir la agitación; no obstante, se sometieron a la agitación para evitar cualquier tipo de sedimento. A la disolución de ambos, el líquido resultante fue

incolore y transparente. Para el acetato y sulfato de cobre, la disolución tardó más tiempo en completarse, no obstante, al término de los 5 minutos de agitación, la solución presentaba ya un color azul traslúcido sin signos visibles de sedimentos.

Después de evaluar el comportamiento y tiempos de disolución, se concluyó que el mejor solvente a utilizar en la síntesis del compuesto era el metanol. Por tal motivo, éste fue el solvente designado para el resto del proceso de síntesis y depósito de las soluciones precursoras.

5.2 Síntesis

Una vez seleccionado que el tipo de solvente a usar sería el metanol, se procedió a realizar pruebas para identificar: a) el precursor adecuado del cobre y b) de qué manera se podría realizar una síntesis adecuada del compuesto. La cantidad de solvente usado en todas las pruebas fue 300 ml. Según la estequiometría definida anteriormente y mencionada en el capítulo anterior, se fue agregando la proporción correspondiente de cada precursor según los 4 tipos de pruebas que se realizaron de la siguiente manera:

5.2.1 Precursor: Sulfato de cobre

1) En un vaso de precipitado conteniendo metanol siendo agitado por el agitador magnético a 450 rpm, se agregó el sulfato de cobre, inmediatamente después el cloruro de estaño y al final la tiourea. Se continuó agitando esperando la disolución de los compuestos; se obtuvo una mezcla naranja pastosa, densa, opaca que inició precipitación y separación de los precursores. Se consideró una prueba no exitosa. Figura 11 representa de manera esquemática este proceso.

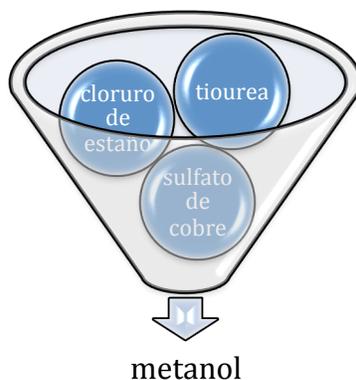


Figura 11. Esquema de preparación de la primera variante para solución precursora usando sulfato de cobre como precursor.

2) En el vaso de precipitado se añadió primero el sulfato de cobre al metanol, se agitó hasta lograr su completa disolución para posteriormente agregar el cloruro de estaño; se siguió agitando hasta estar completamente soluble. La coloración de la solución era azul, semi-transparente, finalmente se agregó la tiourea. A partir de esta adición, la solución adquirió un color blanco lechoso; la agitación continuó en todo momento, no obstante transcurrido un minuto, se empezaron a formar flóculos que fueron poco a poco precipitándose. La solución dejó de ser homogénea para separarse en flóculos blancos mayores. Se concluyó que esta síntesis no fue exitosa. Por lo que se procedió a realizar las siguientes pruebas. Figura 12 es una representación esquemática de este proceso.



Figura 12. Esquema de preparación de la segunda variante para solución precursora usando sulfato de cobre como precursor.

3) Se dividió el solvente en 2 partes, en la primera se procedió a disolver el cloruro de estaño. Una vez estando completamente disuelto, se agregó la tiourea; la mezcla se disolvió bien convirtiéndose en una solución clara, transparente y sin sedimento.

Por separado, en la segunda porción del solvente, se disolvió el sulfato de cobre; al terminar de disolver, se añadió la tiourea. La reacción de esta última fue de aglutinarse y semi-solidificarse en una solución de aspecto lechoso denso. Se concluyó como prueba no satisfactoria. Figura 13 representa el proceso que se siguió para la preparación de la solución precursora en su tercera variante.

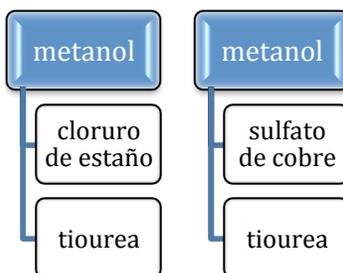


Figura 13. Esquema de preparación de la tercera variante para solución precursora usando sulfato de cobre como precursor.

4) El solvente se dividió en 4 porciones iguales, cada una de 75 ml; en la primera porción se disolvió el sulfato de cobre, el cual después de 5 minutos de agitación se tornó en una solución translúcida de color azul cristalino. En la segunda porción, se disolvió el cloruro de estaño. Después de casi un minuto de agitación, la solución se encontró completamente disuelta, con un color cristalino y translúcido. En la tercera y cuarta porción, se disuelve la tiourea con una breve agitación quedando un líquido translúcido. Figura 14 nos muestra el esquema que se siguió para la preparación de esta solución.

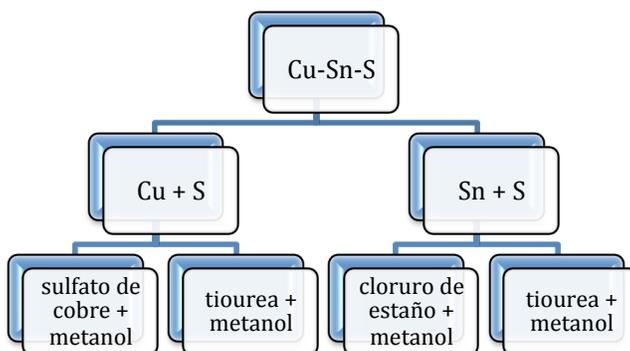


Figura 14. Esquema de preparación de la 4a variante para solución precursora usando sulfato de cobre como precursor.

Con estas 4 soluciones, se realizó la mezcla de la siguiente manera:

a) la tiourea se fue agregando poco a poco al sulfato de cobre mientras la solución se mantenía en agitación. La reacción de ambos compuestos sigue siendo translúcida, con un tono azul claro característico del sulfato de cobre. sin sedimento,

b) la tiourea se fue agregando poco a poco al cloruro de estaño mientras la solución se mantenía en agitación. Como resultado, la solución siguió siendo transparente, sin sedimento aparente.

Finalmente se procedió a mezclar lentamente las 2 soluciones; al momento de empezar la mezcla, adquiere un tono café muy intenso, se forman grumos, se empieza a originar una separación y a sedimentar, adquiere un aspecto similar a la leche cortada. Se concluye como prueba no satisfactoria.

5.2.2 Precursor: Acetato de cobre

De la misma manera en que se realizó la combinación de precursores usando el sulfato de cobre anteriormente explicado, se procedió a replicar la metodología variando únicamente el precursor del cobre y para las pruebas siguientes se usó acetato de cobre como sigue:

1) En un vaso de precipitado conteniendo metanol siendo agitado por el agitador magnético a 450 rpm, se agregó el acetato de cobre, inmediatamente después el cloruro de estaño y al final la tiourea. Se obtuvo una mezcla densa, muy opaca que mostró indicios de precipitación. Se dejó agitando aproximadamente 10 minutos. Al momento de dejar de agitar, la precipitación se acentúa, no obstante, no hay una separación tan evidente de flóculos como con el sulfato de cobre.

2) En el vaso de precipitado que contiene el metanol, se añadió primero el acetato de cobre, se agitó durante 5 minutos hasta lograr su completa disolución, la coloración era azul transparente, posteriormente se agregó el cloruro de estaño y la solución se tornó blanco lechosa, continuó la agitación y un minuto posterior a

la adición del cloruro de estaño, se empezaron a formar flóculos e iniciar sedimentación. Finalmente se agregó la tiourea la cual hizo que se segregaran los flóculos blancos de dimensiones mayores y que empezaran a precipitar por lo que fue evidente la separación de estas dos áreas y la brecha entre ellas fue mayor. Se concluyó como prueba no satisfactoria.

3) De la misma manera en que se llevó a cabo con el sulfato de cobre, se dividió el solvente en 2 partes, en la primera se procedió a disolver el cloruro de estaño, una vez disuelto, se agregó la tiourea; al término de un par de minutos de agitación, la solución estaba ya completamente disuelta, clara, transparente, sin sedimento. En el segundo tanto del solvente, se disolvió el acetato de cobre; una vez bien disuelto, se añadió la tiourea y se continuó con la agitación. Ambos compuestos se mezclaron bien sin flóculos aparentes, con un ligero residuo como polvo color café. No obstante, la mezcla se torna en un color café oscuro. Se decidió realizar un depósito con esta solución y proceder a caracterizar a pesar del ligero residuo de polvo. El tipo de depósito realizado con esta solución fue un depósito simple, con una única solución precursora.

4) El solvente se dividió en 4 porciones iguales, cada una de 75 ml; en la primera porción se disolvió el acetato de cobre, el cual después de 5 minutos de agitación se tornó en una solución translúcida de color azul cristalino. En la segunda porción, se disolvió el cloruro de estaño. Después de casi un minuto de agitación, la solución se encontró completamente disuelta, con un color cristalino y translúcido. En la tercera y cuarta porción, se disuelve la tiourea con una breve agitación quedando un líquido translúcido. Con estas 4 soluciones, se realizó la mezcla de la siguiente manera:

a) la tiourea se fue agregando poco a poco al sulfato de cobre mientras la solución se mantenía en agitación. La reacción de ambos compuestos sigue siendo translúcida, con un tono azul claro característico del sulfato de cobre, sin sedimento.

b) la tiourea se fue agregando poco a poco al cloruro de estaño mientras la solución se mantenía en agitación. Como resultado, la solución siguió siendo transparente, sin sedimento aparente.

Finalmente se procedió a mezclar lentamente las 2 soluciones; al momento de empezar la mezcla, adquiere un tono inicialmente verde que se intensifica, posteriormente se torna café muy intenso, sin embargo, a pesar del color oscuro, la solución se percibe sin sedimentos.

Con los resultados de ambas pruebas, se comparó y concluyó que el precursor de cobre que mejor se adaptaba para lograr una adecuada síntesis fue el acetato de cobre, por lo que se decide utilizar éste. De las 4 pruebas realizadas de mezcla, se decide usar esta última descrita como la disolución en 4 tantos de solvente para realizar los depósitos SILAR que se describen a continuación.

5.3 Depósito de capas delgadas de Cu-Sn-S

Utilizando los substratos de silicio que se mencionaron en el capítulo anterior y bajo las condiciones mencionadas en el mismo, se procedió a realizar distintos tipos de depósitos con las soluciones precursoras como se detalla a continuación.

5.3.1 Depósito simple

Para este tipo de depósito, se usó la solución precursora del apartado 5.2.2 inciso 3).

La parrilla se pre-calentó durante 10 minutos a 180°C y sobre ella se colocaron dos substratos de silicio. Se vertió la solución precursora en el reactor, se conectó el re-circulador de agua el cual se mantuvo durante todo el tiempo que duró el depósito en 18°C. Se empezó a dejar fluir el gas de arrastre –nitrógeno- y se encendió el nebulizador ultrasónico a una frecuencia inicial de 790 kHz y voltaje inicial de 24.5 V. El vapor que se genera en el reactor se condujo por medio del nitrógeno y a través de las mangueras que se observan en el arreglo experimental

hacia los sustratos, los cuales estuvieron cubiertos por una campana. El tiempo de depósito fue de 1 hora.

En Figura 15 se muestra el arreglo experimental que se utilizó para el proceso de depósito del rocío pirolítico.

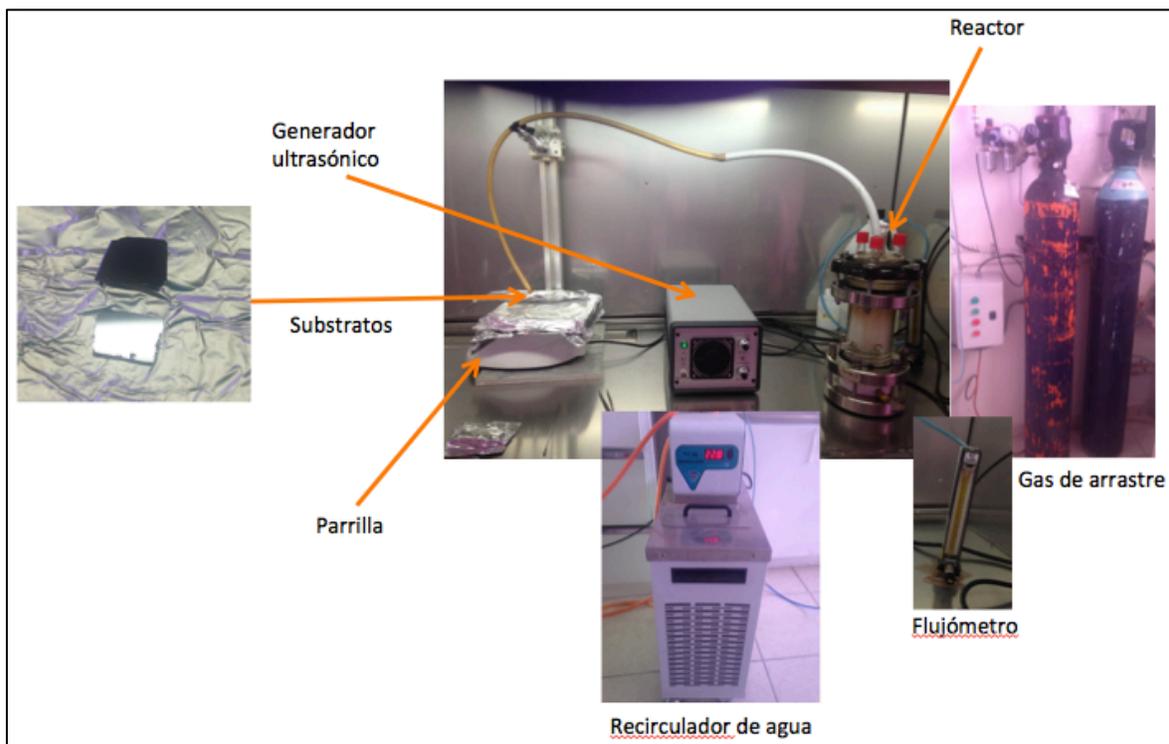


Figura 15. Arreglo experimental para el método de depósito de rocío pirolítico.

Al finalizar el tiempo señalado, uno de los sustratos de silicio se sacó de la parrilla y se guardó en un portaobjetos, mientras que al otro se le dio tratamiento térmico: se introdujo en un matraz por donde re-circulaba el mismo gas de arrastre usado para el depósito (nitrógeno), se incrementó la temperatura de la parrilla a 360°C, se mantuvo así durante 2 horas. Al finalizar el tiempo, se dejó enfriar y se guardó en un portaobjetos pendiente de la caracterización. La solución precursora antes del depósito era de color café oscuro con ligero sedimento, no obstante al terminar el depósito, se formaron una especie de flóculos como una especie de nubes, al transcurrir el tiempo, hubo una separación

de esta misma solución con una mayor cantidad de sedimento café al fondo y una franja cristalina en la parte superior.

5.3.2 Caracterización Raman del Depósito simple

En Figura 16 se presenta la curva perteneciente a la caracterización Raman de las vibraciones de los compuestos depositados. Los picos predominantes se encuentran en los valores de 300 y 520 marcados como (+), ambos picos pertenecen al substrato del silicio [48]. Los picos que se encuentran posteriores al valor de 300 se identifican como pertenecientes a los compuestos binarios de sulfuro de cobre en 348 cm^{-1} y sulfuro de estaño en 317 cm^{-1} y 333 cm^{-1} . [49] [50] [51] No obstante, es conveniente destacar que estos tres picos también se han identificado por múltiples autores [10] [16] [17] [50] [52] [53] [54] como correspondientes a las vibraciones del compuesto ternario Cu_2SnS_3 , por lo que es posible considerar la posibilidad de una probable síntesis de este compuesto.

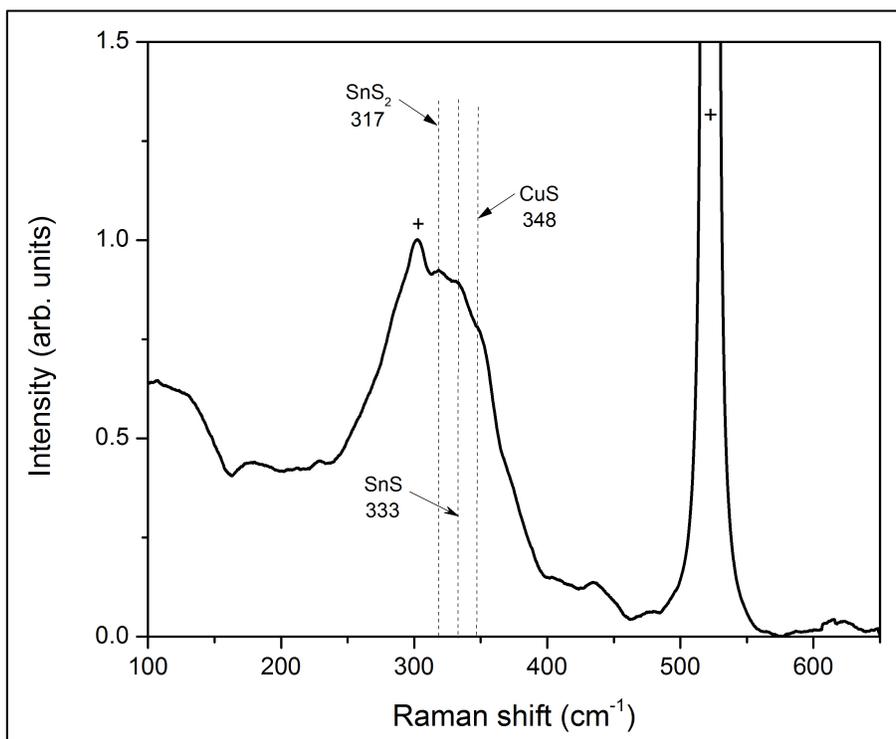


Figura 16. Gráfica de caracterización Raman para el depósito simple.

Como se aprecia en las imágenes de morfología de Figuras 17 y 18, el depósito no es completamente homogéneo, existen áreas muy espaciadas en las que se aprecia el sustrato y el depósito está muy disperso.

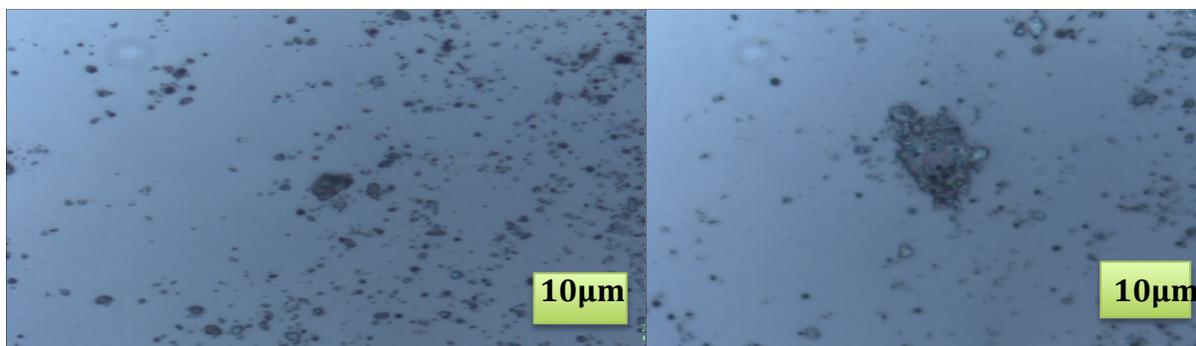


Figura 17

Figura 18

Imágenes de morfología del depósito simple a través de microscopio óptico.

5.3.3 Depósito de optimización SILAR monocapa

Derivado de los resultados de la preparación de una sola solución precursora, siendo evidente que la cantidad de sedimento en dicha solución era de un volumen considerable, se decidió realizar una optimización del proceso de depósito, para lo cual se utilizó las soluciones que se prepararon y se explicaron en el apartado 5.2.2 inciso 4) con la siguiente variante: las soluciones usadas fueron 2, las que resultaron de la mezcla de:

- 1) acetato de cobre + tiourea fungiendo como precursor de cobre y azufre, y
- 2) cloruro de estaño+tiourea, la cual fue la solución precursora del estaño y azufre.

La manera en que se usaron fue como se explica a continuación:

Se procedió a realizar el depósito alternando las dos soluciones precursoras de la forma que se explica a continuación. Primero se vertió en el reactor la solución que contiene el estaño y el azufre, se realizó el depósito durante 30 minutos. Al finalizar este primer depósito, se cambió la solución precursora por la que contiene cobre y azufre; se realizó el depósito durante 30 minutos. Al término de este depósito, se guardó uno de los sustratos en un portaobjetos y al otro se le aplicó tratamiento térmico durante 2 horas. Al concluir el tratamiento térmico, se guardó en un portaobjetos.

Las soluciones precursoras antes de realizar el depósito eran cristalinas, transparentes, sin sedimento; no obstante, después de haber realizado la excitación ultrasónica, la solución precursora de cobre y azufre mostró un poco de sedimento, como un polvo muy ligero color café oscuro que se asentó al fondo; en contraste, la solución precursora de estaño y azufre siguió siendo transparente y cristalina. En ambos casos, hubo una disminución de volumen como resultado del depósito y transmisión de vapor del reactor al sustrato.

5.3.4 Caracterización Raman de la optimización SILAR monocapa

En Figura 19 tenemos los resultados de la caracterización del depósito realizado como SILAR monocapa con y sin tratamiento térmico sobre Si.

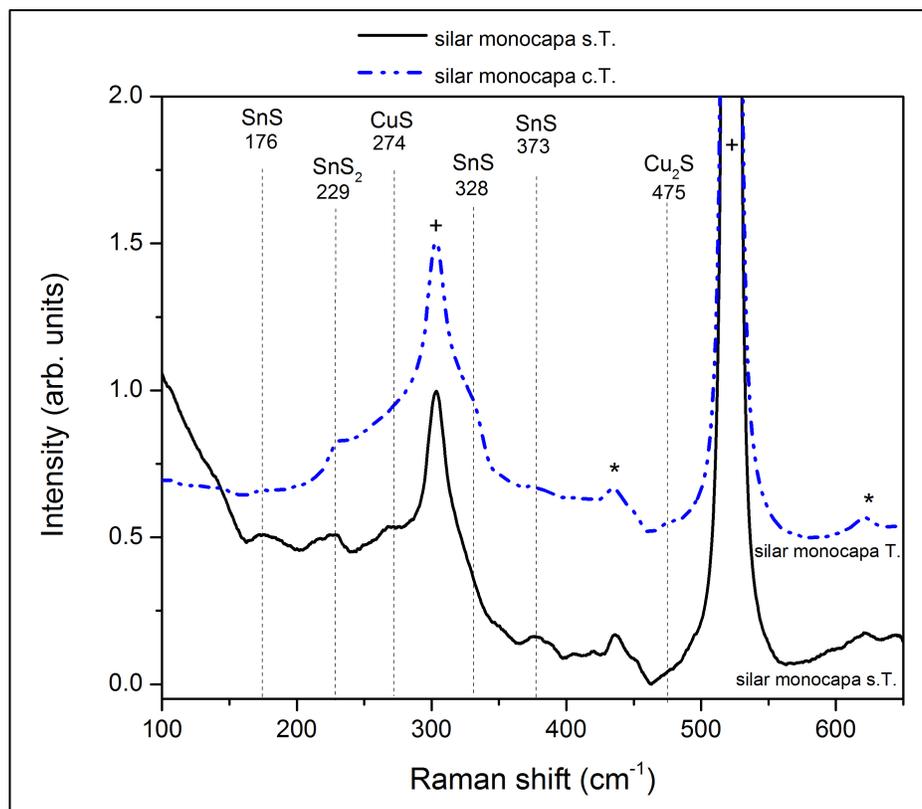


Figura 19. Gráfica de caracterización Raman para el depósito de optimización SILAR monocapa con tratamiento térmico (c.T.) y sin tratamiento térmico (s.T.).

De igual manera que la caracterización anterior, identificamos los picos más pronunciados de la gráfica, observados alrededor de los 300 y 520 cm^{-1} marcados con (+) correspondientes a las vibraciones del substrato silicio.

A continuación observamos picos definidos correspondientes a compuestos binarios: de estaño–azufre en 176, 229, 328 y 373 cm^{-1} [10] [51] [54]. El pico en 328 es consistente con el observado en la gráfica del depósito simple en 333 cm^{-1} correspondiente al sulfuro de estaño. Notamos en Figura 19 que la muestra sin tratamiento térmico presenta los picos mencionados un poco más definidos que en la muestra que tuvo tratamiento térmico, los cuáles sufren una notoria suavización. Esto se puede deber a que se tiene una mezcla de varios compuestos que han reaccionado entre sí y dado que se encuentran en los valores reportados como vibraciones del compuesto ternario Cu_2SnS_3 , es posible que hayan sufrido una síntesis y transformado a dicho compuesto ternario.

Otro compuesto binario correspondiente a sulfuro de cobre aparece en 274 e incipientemente en 475 cm^{-1} [52].

Es importante notar que los estudios reportan contundentemente [16] [17] [33] [52] [53] [54] vibraciones del compuesto ternario Cu_2SnS_3 entre los 303 y 318 cm^{-1} ; en nuestra gráfica, se puede observar que el área adyacente al valor de 300 cm^{-1} se encuentra más ensanchada, especialmente en la muestra SILAR con tratamiento térmico. Para poder tener una mayor certeza de una probable síntesis del compuesto ternario, se decide realizar un depósito de optimización SILAR bicapa que se describe a continuación.

Dos picos marcados (*) son relacionados al óxido de cobre en 436 y 620 cm^{-1} [55] como resultado de la oxidación del Cu en metanol.

Figuras 20 y 21 muestran la morfología del depósito monocapa las cuales proporcionan evidencia de una falta de homogeneidad del depósito. Como se observa, el depósito aún es incipiente y muy disperso.

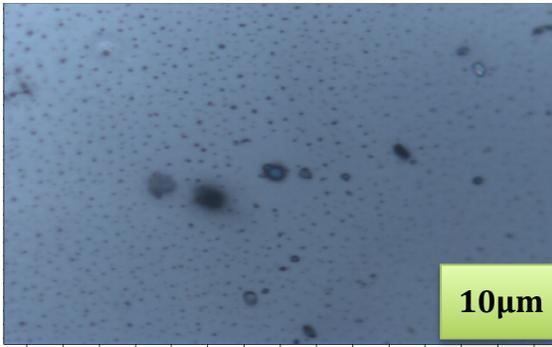


Figura 20.



Figura 21.

Imágenes de morfología del depósito monocapa a través de microscopio óptico. Figura 20 sin tratamiento térmico y la figura 21 con tratamiento térmico.

5.3.5 Depósito de optimización SILAR bicapa

Para este tipo de depósito, se procedió de manera similar que en el depósito SILAR monocapa, sólo que la variante de este depósito fue que en lugar de realizar el depósito de 2 capas, se realizó el depósito de 4 capas alternadas, esto fue así:

1 capa de estaño-azufre, 1 capa cobre-azufre, 1 capa estaño-azufre, 1 capa cobre-azufre. La duración para el depósito de cada capa fue de 15 minutos por capa. La temperatura de depósito fue de 180 °C. Al finalizar el depósito, uno de los substratos le fue aplicado un tratamiento térmico a una temperatura de 360°C.

De igual manera como se reportó en el apartado 5.3.3, las soluciones precursoras después de la excitación ultrasónica y del depósito, sufrieron una disminución de volumen y se presentó un poco de sedimento como polvo café oscuro que se precipitó al fondo del contenedor de la solución de cobre-azufre. La solución estaño-azufre únicamente sufrió una disminución de volumen, no hubo indicios de sedimento.

5.3.6 Caracterización Raman de la optimización SILAR bicapa

En Figura 22 tenemos los resultados de la caracterización del depósito realizado como SILAR bicapa con y sin tratamiento térmico.

Identificamos los picos característicos del silicio en 300 y 520 cm^{-1} marcados con (+) como anteriormente se ha realizado. Posteriormente, y consistente con las caracterizaciones anteriores, observamos los picos definidos correspondientes a compuestos binarios de estaño–azufre en 176, 229, 328 y 373 cm^{-1} .

El sulfuro de cobre tiene nuevamente su presencia en los picos 274 y 475 cm^{-1} . Cabe señalar que este último pico es sumamente definido en la muestra SILAR multicapa sin tratamiento térmico.

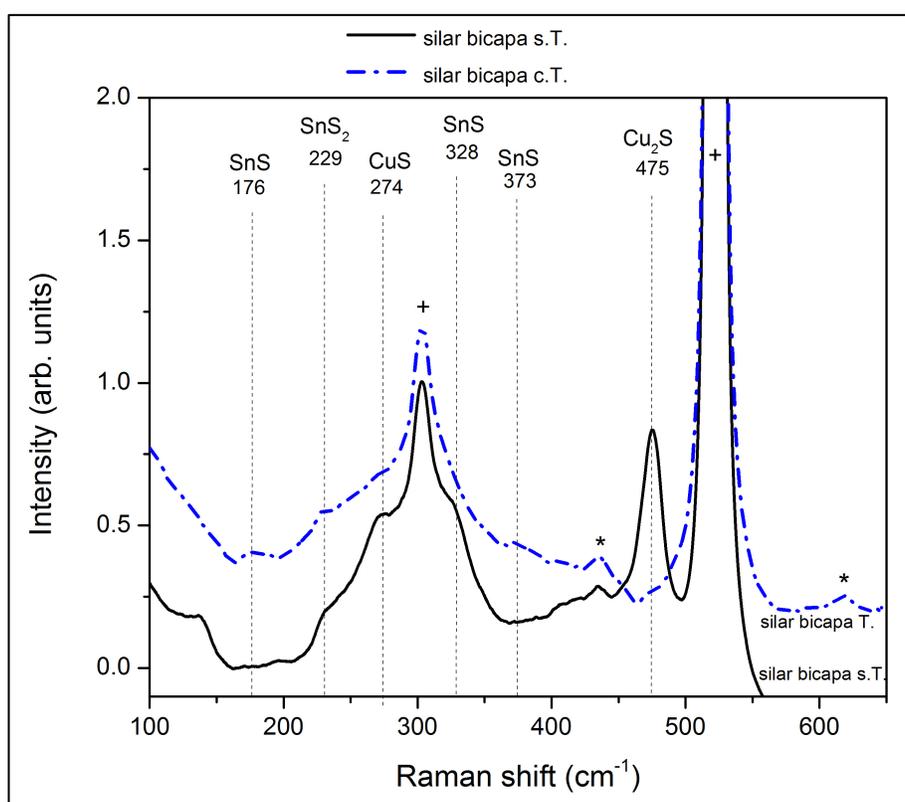


Figura 22. Gráfica de caracterización Raman para el depósito de optimización SILAR bicapa con tratamiento térmico (c.T.) y sin tratamiento térmico (s.T.).

Una vez que se le aplica tratamiento térmico, el pico de 475 cm^{-1} desaparece; de la misma forma, los picos anteriormente destacados en la muestra sin tratamiento térmico se suavizan al aplicarles tratamiento, por lo que se sospecha que parte de los compuestos ternarios han entrado en una interacción al aplicarles temperatura y han reaccionado con una probabilidad de que hayan podido formar el compuesto ternario Cu_2SnS_3 .

Los picos marcados con (*) son relacionados al óxido de cobre en los valores 436 y 620 cm^{-1} como se mencionó anteriormente.

Las imágenes que se presentan en Figuras 23 y 24 muestran una morfología más homogénea respecto a los depósitos anteriores -SILAR monocapa y depósito directo-.

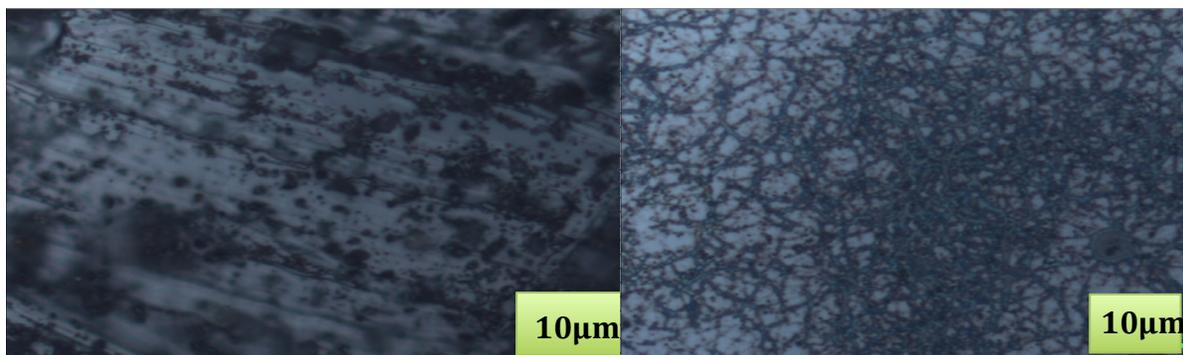


Figura 23.

Figura 24.

Imágenes de morfología del depósito SILAR bicapa a través de microscopio óptico. Figura 23 sin tratamiento térmico y la figura 24 con tratamiento térmico.

5.3.7 Depósito de optimización SILAR multicapa

Después de haber analizado los resultados de las vibraciones Raman del depósito SILAR bicapa, se procedió a realizar una optimización del proceso de depósito con el fin de lograr una mayor y mejor interacción entre los compuestos binarios, tratando de depositar una mayor cantidad de capas para lograr una evidencia más contundente de la síntesis del compuesto ternario de cobre-estaño-azufre. Se decidió realizar un depósito SILAR multicapa de 10 capas bajo las condiciones de trabajo que se describen en el apartado 5.3.9.

Para la nueva optimización SILAR, se decidió realizar un depósito multicapa de 10 capas en la misma secuencia alternada que las anteriores: a una capa de depósito de la solución precursora de estaño-azufre le sigue una capa de depósito de cobre-azufre y así consecutivamente hasta lograr el depósito de las 10 capas en total, por lo que se tienen 5 capas cada precursor. De la misma manera en que se reportó en el apartado 5.3.3 y 5.3.5, las soluciones precursoras después de la excitación ultrasónica y del depósito, sufrieron una disminución de volumen y se

presentó un poco de sedimento como polvo café oscuro que se precipitó al fondo del contenedor de la solución de cobre-azufre. La solución estaño-azufre únicamente sufrió una disminución de volumen porque siguió siendo cristalina al igual que al inicio del depósito sin presencia aparente de sedimento.

5.3.8 Caracterización Raman de la optimización SILAR multicapa

En la gráfica 25 se muestran las curvas pertenecientes a las 2 muestras depositadas, una con tratamiento térmico y la otra sin él.

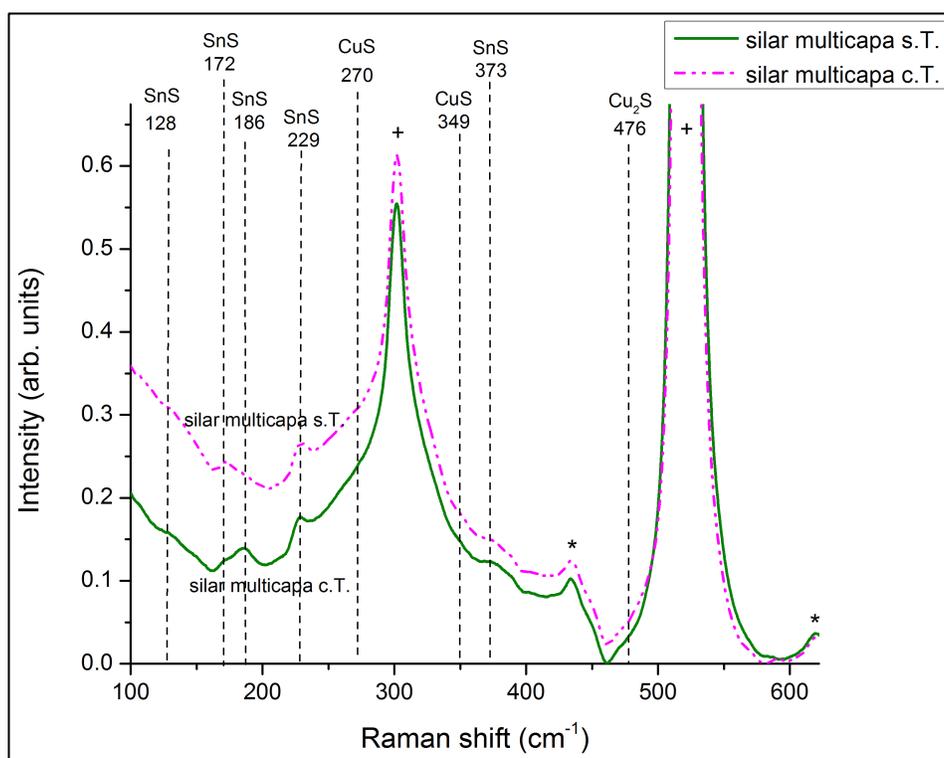


Figura 25. Gráfica de caracterización Raman para el depósito de optimización SILAR multicapa con y sin tratamiento térmico.

Siendo consistentes con la identificación de los picos predominantes que anteriormente se describieron encontramos los siguientes:

Los picos principales en 300 y 520 cm⁻¹ marcados con (+) son relativos al silicio.

Los picos alrededor de 435 y 620 cm⁻¹ marcados con (*) pertenecen al óxido de cobre.

Los picos consistentes en ambas gráficas pertenecientes al compuesto binario sulfuro de estaño [10] [17] los encontramos en 128, 270, 229 y 373 cm^{-1} . Estos dos últimos valores ya se habían reportado en caracterizaciones anteriores (ver apartados 5.3.4 y 5.3.6).

Los picos 172 y 186 también pertenecen al sulfuro de estaño [51], no obstante, no aparecen juntos, sino más bien el pico en 172 cm^{-1} aparece antes del tratamiento térmico y como resultado de éste, el material reacciona y cambia a 186 cm^{-1} .

Como se comentó en el apartado 5.3.4, numerosos autores reportan las vibraciones más fuertes del compuesto ternario Cu_2SnS_3 en los valores adyacentes al valor característico de 300 cm^{-1} . En la gráfica 25 podemos ver que el valor Raman crece alrededor de esta cifra, incluso, un pico que sobresale en el 373 cm^{-1} , ha sido reportado además de compuesto binario estaño-azufre, también como valor de referencia del compuesto ternario Cu-Sn-S en la fase Cu_3SnS_4 [54] [56] y ese mismo valor también se ha reportado como del compuesto Cu_2SnS_3 en una baja intensidad [53].

Por lo que resulta interesante analizar los valores que se encuentran alrededor del pico de 300 cm^{-1} relativo al silicio. Lo que se hizo a continuación fue tratar de separar la intensidad de las vibraciones del silicio para identificar si las vibraciones adicionales correspondían al compuesto ternario.

A tal efecto, se tomaron las muestras que se consideraron las más representativas –depósito SILAR bicapa con / sin tratamiento térmico- y se compararon con las del silicio en Figura 26.

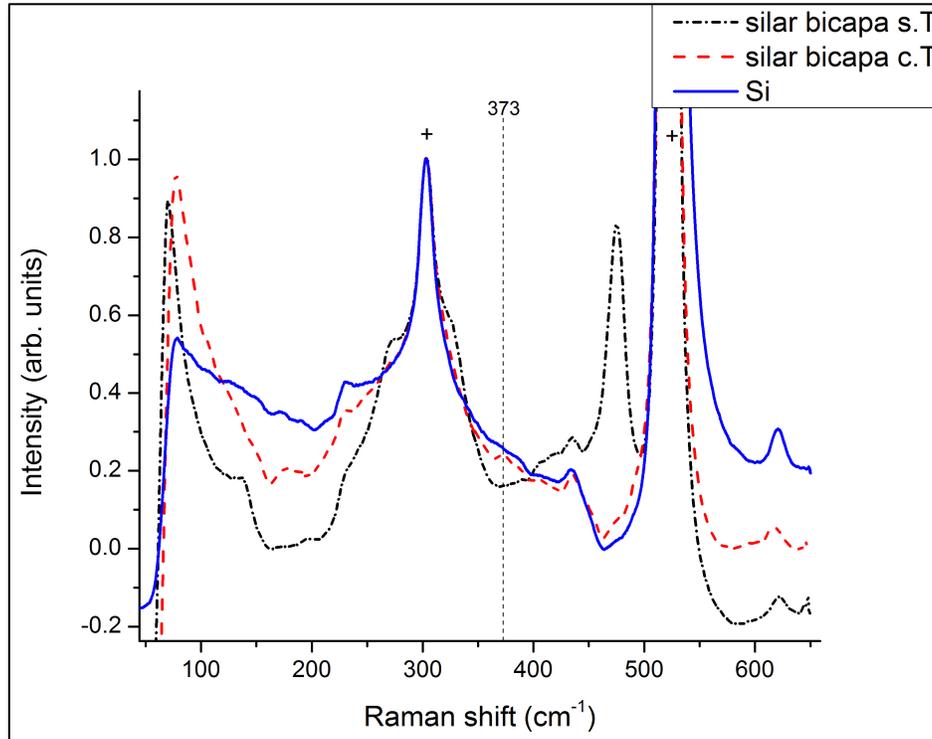


Figura 26. Gráfica de caracterización Raman comparativa del silicio y del depósito SILAR bicapa con y sin tratamiento térmico.

Como se observa, las tres curvas parecen estar super-impuestas alrededor del valor característico del silicio en 300 cm^{-1} . Es notorio observar que el pico en 373 cm^{-1} se mantiene, esto nos pudiera sugerir presencia del compuesto ternario Cu_2SnS_3 .

Como se mencionó, se decidió separar el valor correspondiente al silicio del de las muestras con depósito en sí. Por lo que se obtuvo un cociente de los valores de las respectivas muestras con y sin tratamiento térmico respecto al valor del silicio. Los resultados se muestran en Figura 27 y 28.

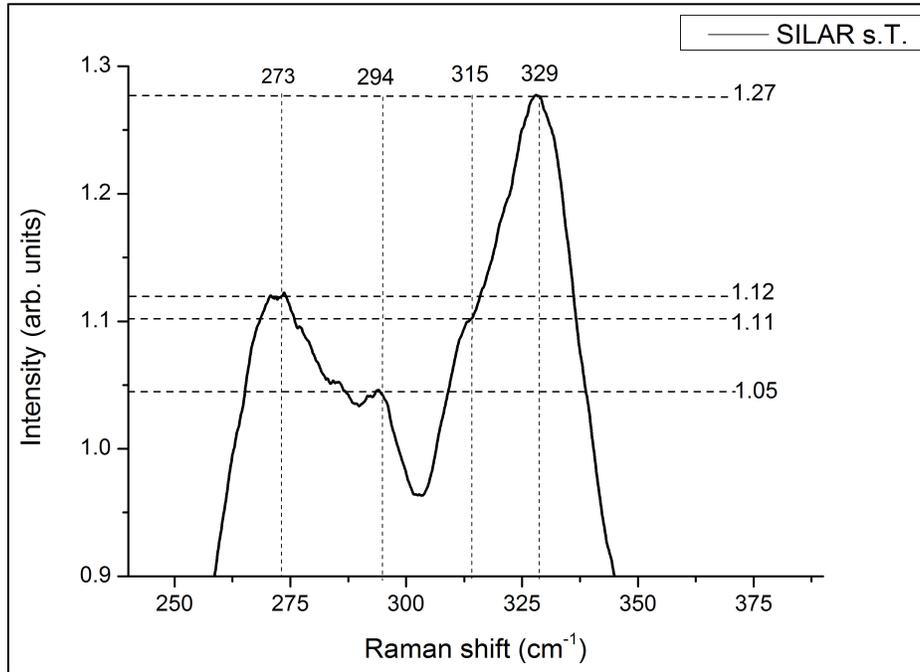


Figura 27. Gráfica de acercamiento de caracterización Raman comparativa del silicio y depósito SILAR bicapa sin tratamiento térmico.

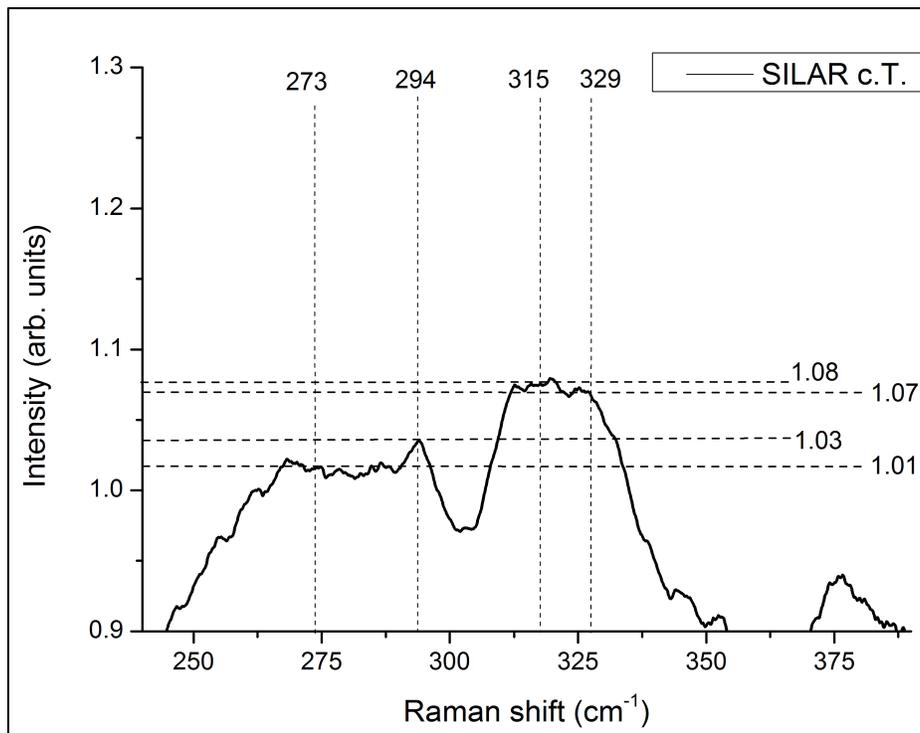


Figura 28. Gráfica de acercamiento de caracterización Raman comparativa del silicio y depósito SILAR bicapa con tratamiento térmico.

Como se observa, primero se identifican los puntos principales que se encuentran en los valores 273, 294, 315 y 329 cm^{-1} correspondientes todos ellos a los picos más representativos de las gráficas y previamente identificados como valores de referencia del compuesto ternario. En seguida, se identificaron las intensidades y se procedió a realizar un análisis de proporcionalidad con los datos que se desprenden de las gráficas 27 y 28 y que se condensan en Tabla 6.

Raman shift (cm^{-1}):	273	294	315	329
Intensidad s.T.(u.a.):	1.12	1.05	1.11	1.27
Intensidad c.T.(u.a.):	1.01	1.03	1.08	1.07

Tabla 6. Tabla de valores Raman shift e intensidad de muestras sin tratamiento térmico (s.T) y con tratamiento térmico (c.T).

En seguida, se obtuvieron los cocientes de las intensidades comparando primero los valores de intensidad respectivos a los picos 273 y 294 cm^{-1} para la muestra sin tratamiento térmico como sigue:

$$\frac{1.05}{1.12} = 0.938$$

El mismo procedimiento se siguió para la muestra con tratamiento térmico:

$$\frac{1.03}{1.01} = 1.019$$

Como se observa, al comparar ambos resultados, la intensidad es mayor para aquella muestra a la que se le aplicó el tratamiento térmico ($1.019 > 0.938$). Para corroborar esta aseveración, se realizó el mismo ejercicio con los picos 315 y 329 cm^{-1} . Los cocientes resultantes se muestran a continuación:

$$\frac{1.11}{1.27} = 0.874 \text{ para la muestra sin tratamiento térmico}$$

$$\frac{1.08}{1.07} = 1.009 \text{ para la muestra con tratamiento térmico}$$

Dado que para este segundo análisis también obtuvimos que la diferencia de intensidades con la muestra que tuvo tratamiento térmico es mayor respecto a aquella que no lo tuvo ($1.009 > 0.874$), se infiere que el tratamiento térmico hizo más evidente la formación del compuesto ternario.

Comparando ambas gráficas vemos que el área bajo la curva de la muestra con tratamiento tiende a ensancharse más alrededor del valor principal reportado de 300 cm^{-1} el cual se describe como uno de los valores con mayor intensidad de referencia para el compuesto ternario Cu_2SnS_3 [16] [17] [33].

Además, es de resaltar que el pico de 373 cm^{-1} que se muestra en la gráfica 26, hace nuevamente su aparición en la gráfica 28 en la muestra con tratamiento térmico. Esto sugiere una presencia consistente de una probable síntesis del compuesto ternario Cu_2SnS_3 . Las referencias bibliográficas nos refieren que hacia este valor, la estructura cristalina se reporta tetragonal [53] [54] [56]; es además consistente la temperatura de tratamiento térmico que se reporta en la literatura, alrededor de 350°C [10] [16] [17] [52] con la que se usó en nuestras condiciones de trabajo de 360°C .

En Figura 28 también observamos en general una suavización de la curva de la muestra con tratamiento térmico respecto a aquella que no lo tuvo, es un indicio de mayor cristalinidad en la película.

Por tanto, derivado de este análisis, podemos inferir que para las muestras SILAR multicapa, se tiene el compuesto ternario formado desde un inicio, por ello las gráficas con tratamiento térmico y sin él son muy parecidas. Las capas más delgadas han reaccionado entre sí, hay mayor interacción entre ellas y compuestos binarios co-existen con el ternario en ambos escenarios.

Figuras 29 y 30 son evidencia de mayor homogeneidad en la superficie de los substratos respecto a los anteriores depósitos realizados, no obstante, debido al poco tiempo de depósito, no alcanzó a depositarse en toda la superficie del substrato.

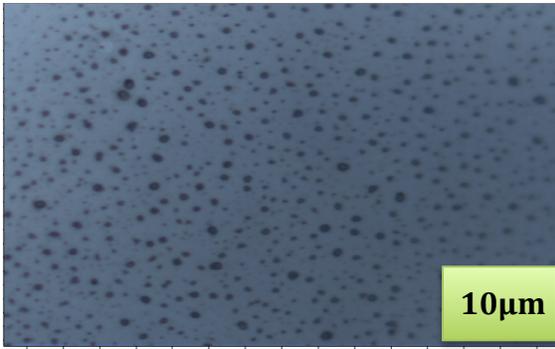


Figura 29.

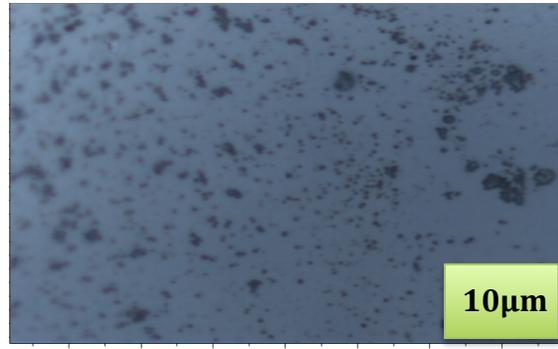


Figura 30.

Imágenes de morfología del depósito SILAR multicapa a través de microscopio óptico. Figura 29 sin tratamiento térmico y la figura 30 con tratamiento térmico.

5.3.9 Condiciones adoptadas para todos los depósitos de optimización SILAR

Para las optimizaciones de depósito SILAR, se trabajó con las siguientes consideraciones:

- se mantuvo la estequiometría propuesta inicialmente;
- se mantuvo la cantidad y tipo de solvente;
- la temperatura de depósito fue de 180°C;
- se varió la frecuencia en los siguientes rangos: 790 – 800 kHz. El valor de 790 kHz se usó para las capas Sn-S y el de 800 kHz para las capas Cu-S;
- se varió el voltaje en los siguientes rangos: 22.5 – 23.3 V. El valor de 22.5 V se usó para las capas Cu-S y el de 23.3 para las capas Sn-S; esto por la diferencia de densidades entre compuestos.
- la velocidad de arrastre del nitrógeno fue de 70 ml/min;
- el tiempo de depósito por cada capa: para SILAR monocapa: 30 minutos, para SILAR bicapa: 15 minutos, para SILAR multicapa: 4 minutos;
- se hizo el depósito a 2 muestras de sustrato de silicio con las mismas características explicadas anteriormente;
- se le dió tratamiento térmico a la muestra duplicado durante 2 horas en un ambiente de nitrógeno a 360 °C.

5.3.10 Caracterización por Reflectancia Difusa

Las muestras que se sometieron a una caracterización por reflectancia difusa fueron las del depósito simple, las SILAR bicapa con y sin tratamiento térmico y las SILAR multicapa con y sin tratamiento térmico. En Figura 31 se presenta el espectro de absorción de todas las muestras mencionadas.

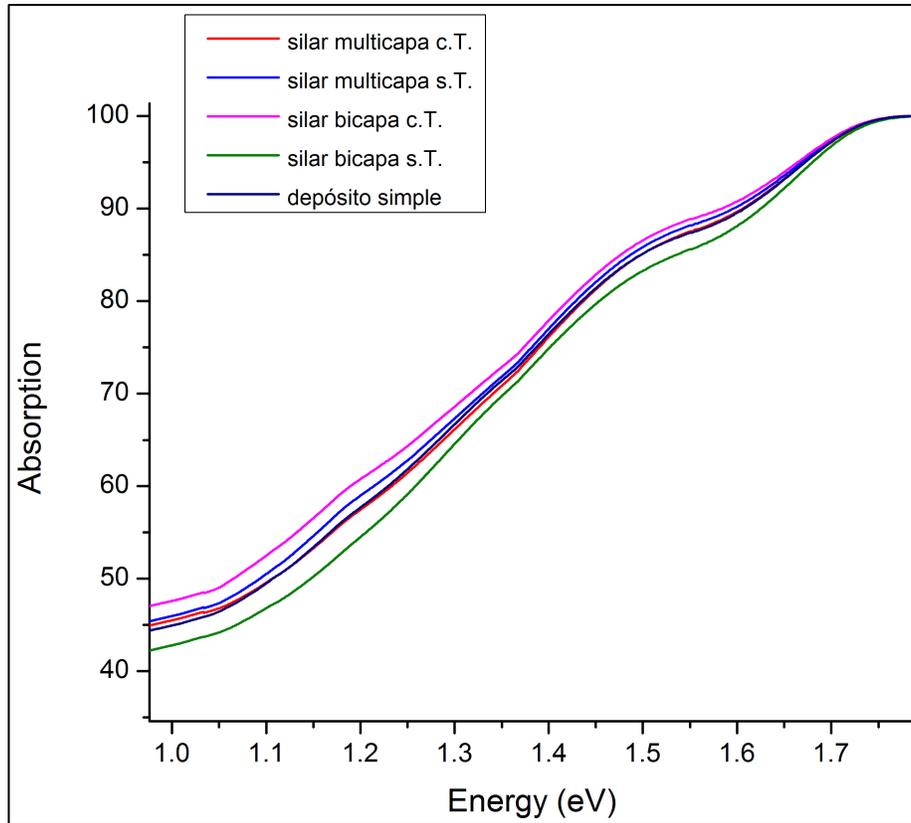


Figura 31. Gráfica del espectro de absorción para las muestras: depósito simple, SILAR bicapa y multicapa con y sin tratamiento térmico.

De manera general podemos observar lo siguiente en esta gráfica:

- los puntos de inflexión de las pendientes indican el nivel de energía en donde el material empieza a absorber.
- cada punto de inflexión indica una variación en la absorción del material

Es por eso que alrededor del valor de 1.1 eV encontramos la primera inflexión correspondiente al *band gap* del silicio que es precisamente de 1.1 eV.

Entre 1.20 y 1.35 eV encontramos otra serie de variaciones que se analizarán en Figura 32.

Finalmente entre 1.45 y 1.60 encontramos la última variación notable que pudiera deberse a una posible síntesis de compuesto ternario cobre-estaño-azufre.

Dado que las pendientes de todas las curvas son similares entre sí, se procedió a realizar un análisis más a detalle de la región de nuestro interés que es alrededor de 1.20 y 1.35 eV. Para efectos de este análisis, se obtuvo la primera derivada de la absorción respecto a la derivada de la energía, y los resultados se muestran en Figura 32.

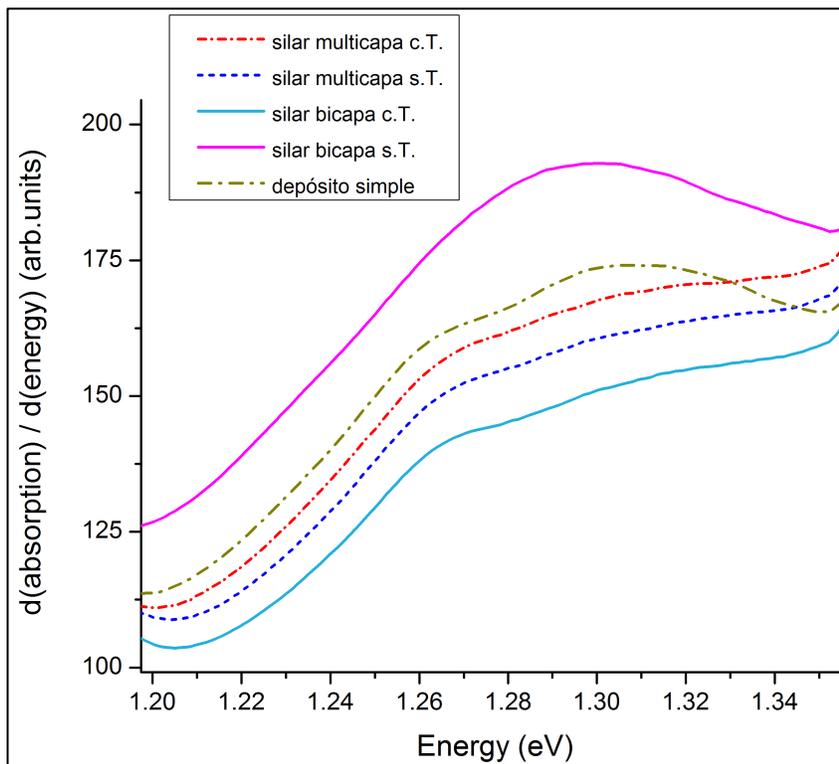


Figura 32. Gráfica de la primera derivada del espectro de absorción para las muestras depósito simple, SILAR bicapa y multicapa, con y sin tratamiento térmico.

Las observaciones de Figura 32 exhiben el siguiente análisis:

Analizando las curvas SILAR bicapa con y sin tratamiento térmico alcanzamos a notar una diferencia clara entre ellas la cual es justamente debido a

la probable síntesis del compuesto ternario Cu_2SnS_3 con un *band gap* alrededor del valor de 1.28 eV una vez que se ha realizado el tratamiento térmico.

En contraste, al analizar las curvas del depósito SILAR multicapa con y sin tratamiento, ambas curvas son similares, no se encuentra una diferencia en puntos de inflexión entre ellas, no obstante, la inflexión inicia en ambas alrededor de 1.26 eV. Podemos por tanto inferir que el compuesto ternario tuvo una síntesis incluso antes del tratamiento térmico.

Cabe también mencionar que existen compuestos binarios de sulfuro de estaño cuyos *band gap* se encuentran en los rangos señalados entre: 1.2 y 1.5 eV. Esto es consistente con los valores que se han obtenido de las gráficas Raman previamente analizadas donde se mostró evidencia de estos compuestos binarios presentes en el depósito. Por lo que se concluye que existen compuestos binarios que co-existen con el compuestos ternario en esta área.

5.3.10 Caracterización por Perfilometría

Una vez que se analizaron las muestras en sus caracterizaciones Raman, microscopía óptica y UV-visible, se procedió a analizar el grosor de la película por perfilometría. Los resultados se exponen en Figura 33. Dado que los análisis de resultados fueron más representativos para la muestra con depósito SILAR bicapa, se procedió a medir esta misma.

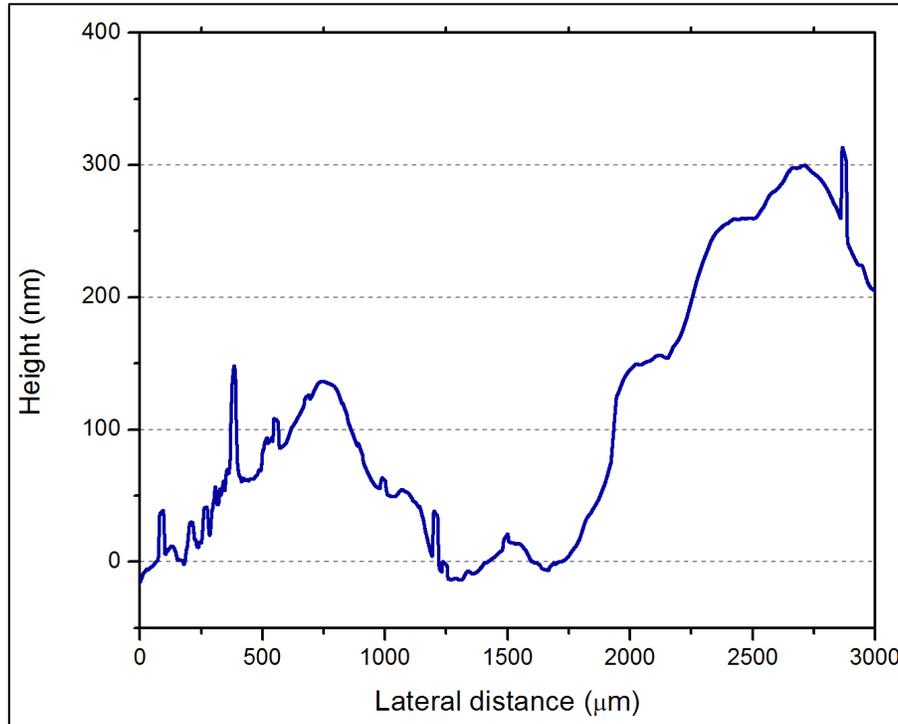


Figura 33. Gráfica de resultados de caracterización de perfilometría para muestra SILAR bicapa.

Como se aprecia en la gráfica, el espesor máximo de la película sintetizada es de 300 nm. Dado que las capas no son completamente homogéneas, encontramos picos y variación entre ellos mismos. El espesor de una capa absorbente depende del material de que se trate así como del método de depósito. Así bien, para películas de CdTe, se contempla un espesor estándar de 4-5 μm y estudios recientes hayan reportado con éxito haber obtenido espesores de 1.5 μm aunque se han manifestado sacrificios en su eficiencia [57]. Por otro lado, capas absorbentes de materiales CIGS mantienen un valor aproximado de 1.5 μm como altamente eficientes [58].

Para el compuesto Cu_2SnS_3 , se han reportado espesores en el rango de 400 a 930 nm a través del método de depósito de sputtering [52], así como también rangos de 75 a 500 nm para depósitos realizados capa por capa como en nuestro caso [15]. Por tal motivo, a pesar de que el valor de 300 nm se encuentra dentro del rango mencionado, no es totalmente concluyente ser un espesor cuyo valor sea el óptimo como capa absorbente para el material Cu_2SnS_3 .

Capítulo 6: Conclusiones

A través del depósito de las soluciones precursoras de acetato de cobre-tiourea y cloruro de estaño-tiourea, se obtuvieron películas delgadas de cobre-estaño-azufre las cuáles fueron caracterizadas por espectroscopía Raman, microscopía óptica, espectrofotómetro uv-visible y perfilometría.

Las caracterizaciones Raman dieron indicios de una muy probable síntesis del compuesto Cu_2SnS_3 por los valores de los picos reportados en la literatura en el rango que se encuentra entre 303 y 318 cm^{-1} adicionalmente están también los valores 329 y 373 cm^{-1} correspondientes a este mismo compuesto ternario.

Mediante el análisis de resultados del espectrofotómetro uv-visible, se obtuvieron valores de *band gap* alrededor de 1.28 eV , el cual coincide con el reportado para el compuesto Cu_2SnS_3 con estructura cristalina tetragonal.

Respecto a la morfología, las películas obtenidas a través del método de depósito SILAR bicapa son las que mostraron mayor homogeneidad debido al tiempo de depósito y temperatura de tratamiento térmico. El espesor obtenido fue de 300 nm , el cual se encuentra dentro del rango para este tipo de materiales.

Con base a los resultados obtenidos de las 4 caracterizaciones realizadas, se puede concluir que las películas obtenidas con un menor tiempo de depósito y con una mayor cantidad de capas presentan mayor evidencia de una síntesis exitosa del compuesto ternario Cu_2SnS_3 aún sin que sea necesaria la aplicación de un tratamiento térmico.

Con fundamento en la literatura analizada, el compuesto ternario se presume tener buenas propiedades fotovoltaicas por lo que es altamente susceptible de ser un buen material para ser usado como capa absorbente en una celda solar.

Se sugiere realizar más pruebas e investigaciones con este compuesto para mejorar su homogeneidad y con ello incrementar su eficiencia, consecuentemente, a futuro podría ser sustituto del compuesto actual a base de cobre-indio-azufre.

Además, al comparar en forma directa con compuestos del sistema Cu-In-S, los compuestos a base de estaño resultan mucho más económicos.

Con base a los resultados obtenidos se sugiere realizar depósitos adicionales SILAR multicapas con tratamientos térmicos más prolongados que mejoren las propiedades de las películas obtenidas para su posible uso con fines fotovoltaicos.

El método aplicado de rocío pirolítico resulta ser una alternativa simple y mucho menos costosa bajo condiciones medioambientales estándar para la síntesis del compuesto. Por lo que se considere un método prometedor que pudiera ser implementado en una producción a gran escala.

El panorama que se ha presentado, permitiría que el desarrollo de capas delgadas de mejor calidad serían buenas alternativas como capas absorbentes ayudando a ser más eficiente el área fotovoltaica con compuestos amigables con el medio ambiente.

Participación en eventos

- ✓ Congreso MHTC2015 (organismo: IEEE), 18-20 marzo 2015: presentación de poster y entrega de propuesta de investigación “Cu₂SnS₃ by spray pyrolysis as absorber layer of low cost photovoltaic cells, to make electricity available to vulnerable population”
- ✓ VI Encuentro Nacional de Ciencias “Luis Rivera Terrazas” BUAP, 23 sep 2015: presentación de poster y entrega de propuesta de investigación “Estudio de factibilidad de películas de Cu-Sn-S como alternativa sustentable en celdas fotovoltaicas”
- ✓ Congreso “Science and Sustainability”, 16 nov 2015: presentación de poster “Películas delgadas de Cu-Sn-S como alternativa sustentable en celdas fotovoltaicas”, organismos: UNPA (Universidad del Papaloapan) UTEQ (Universidad Tecnológica de Querétaro), IFUAP (Instituto de Física de la BUAP), DAAD (German Academic Exchange Service).

Referencias

- [1] Selya Price and Robert Margolis, "2008 Solar Technologies market report," Departamento de Energía de los E.U., National Renewable Energy Laboratory, DOE/GO-102010-2867, 2010.
- [2] The World Bank. (2013) World Development Indicators: Electricity production, sources, and access.. [Online]. HYPERLINK "http://wdi.worldbank.org/table/3.7" <http://wdi.worldbank.org/table/3.7>
- [3] National Renewable Energy Laboratory. (2016) U.S. Department of Energy. [Online]. HYPERLINK "www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg" www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg
- [4] Martin A. Green, "Thin-film solar cells: review of materials, technologies and commercial status," *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 18, no. DOI 10.1007/s10854-007-9177-9 , pp. S15-S19, 2007.
- [5] Titilayo A. Kuku and Olaosebikan A. Fakolujo, "Photovoltaic characteristics of thin films of Cu₂SnS₃," *Solar Energy Materials*, vol. 16 (1-3), no. DOI: 10.1016/0165-1633(87)90019-0, pp. 199-204, 1987.
- [6] Yusuke Matsumoto, Naoya Aihara, Atsushi Munemura, and Kunihiro Tanaka, "Preparation of monoclinic Cu₂SnS₃ single crystal by chemical vapor transport with iodine," *Materials Letters*, vol. 170, no. DOI: 10.1016/j.matlet.2016.02.039, pp. 213-216, 2016.
- [7] David Avellaneda, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, "Cu₂SnS₃ and Cu₄SnS₄ thin films via chemical deposition for photovoltaic application," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 157, issue 6, no. DOI: 10.1149/1.3384660, pp. D346-D352, 2010.
- [8] Yu Tan et al., "Facile solvothermal synthesis of Cu₂SnS₃ architectures and their visible-light-driven photocatalytic properties," *Materials Letters*, vol. 89, no. DOI: 10.1016/j.matlet.2012.08.117, pp. 240-242, 2012.
- [9] M. T. S. Nair, C. López-Mata, O GomezDaza, and P. K. Nair, "Copper tin sulfide semiconductor thin films produced by heating SnS–CuS layers deposited from chemical bath," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 18 (8), no. DOI: 10.1088/0268-1242/18/8/306, p. 755, 2003.
- [10] T. Srinivasa Reddy, R. Amiruddin, and M. C. Santhosh Kumar, "Deposition and characterization of Cu₂SnS₃ thin films by co-evaporation for photovoltaic application," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 143, no. DOI: 10.1016/j.solmat.2015.06.049 , pp. 128-134, 2015.
- [11] Kassim Anuar et al., "Effects of Solution Concentration on the Properties of Cu₄SnS₄ Thin Films ," *Materials Science*, vol. 14 (2), no. ISSN: 1392–1320, pp. 101-105, 2008.
- [12] John R. Arthur, "Molecular beam epitaxy," *Surface Science*, vol. 500 (1-3), pp. 189-217, 2002.
- [13] David Zubía et al., "Ordered CdTe/CdS Arrays for High-Performance Solar Cells," *Journal of Electronic Materials*, vol. 36 (12), no. DOI: 10.1007/s11664-007-0276-4, 2007.

- [14] M. Bouaziz, J. Ouerfelli, S.K. Srivastava, J. C. Bernede, and M. Amlouk, "Growth of Cu₂SnS₃ thin films by solid reaction under sulphur atmosphere," *Vacuum*, vol. 85, no. DOI: 10.1016/j.vacuum.2010.10.001, pp. 783-786, 2011.
- [15] Devendra Tiwari and Tapas K. Chaudhuri, "Electrical transport in layer-by-layer solution deposited Cu₂SnS₃ films: Effect of thickness and annealing temperature," *Applied Surface Science*, vol. 297, no. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.01.114, pp. 158-166, 2014.
- [16] P. A. Fernandes, P. M. P. Salomé, and A. F. da Cunha, "Cu_xSnS_{x+1} (x=2,3) thin films grown by sulfurization of metallic precursors deposited by dc magnetron sputtering," *Physica Status Solidi C*, vol. 7, No.3-4, no. DOI 10.1002/pssc.200982746, pp. 901-904, 2010.
- [17] Hao Guan, Honglie Shen, Chao Gao, and Xiancong He, "Structural and optical properties of Cu₂SnS₃ and Cu₃SnS₄ thin films by successive ionic layer adsorption and reaction," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 24, no. DOI: 10.1007/s10854-012-0960-x, pp. 1490-1494, 2013.
- [18] M. Bouaziz, K. Boubaker, M. Amlouk, and S. Belgacem, "Effect of Cu/Sn Concentration Ratio on the Phase Equilibrium-Related Properties of Cu-Sn-S Sprayed Materials," *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, vol. 31-6, no. DOI: 10.1007/s11669-010-9783-8, pp. 498-503, 2010.
- [19] Mehdi Adelifard, Mohamad Mehdi Bagheri Mohagheghi, and Hosein Eshghi, "Preparation and characterization of Cu₂SnS₃ ternary semiconductor nanostructures via the spray pyrolysis technique for photovoltaic applications," *Physica Scripta*, vol. 85, no. DOI: 10.1088/0031-8949/85/03/035603, p. 035603 (6pp), 2012.
- [20] Dae Soo Jung, Seung Bin Park, and Yun Chan Kang, "Design of particles by spray pyrolysis and recent progress in its application," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 27(6), no. DOI: 10.1007/s11814-010-0402-5, pp. 1621-1645, 2010.
- [21] T. H. Sajeesh, Angel Susan Cherian, C. Sudha Kartha, and K. P. Vijayakumar, "Engineering Structural and Opto-Electronic Properties of SnS Films Deposited using Chemical Spray Pyrolysis Technique by Controlling pH of the Precursor Solution," *Energy Procedia*, vol. 15, no. DOI:10.1016/j.egypro.2012.02.039, pp. 325-332, 2012.
- [22] C. Kittel, *Introducción a la física del estado sólido*. España: Reverté, 1997.
- [23] Colegio oficial de ingenieros de telecomunicación, *Energía Solar Fotovoltaica*, Gabriel Sala Pano, Ed. Madrid, España: Ibergraphi S.L.L., 2002.
- [24] Karl W. Böer, *Handbook of the physics of thin-film solar cells*, ISBN: 978-3-642-36747-2, Ed. Naples, E.U.: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.
- [25] K. L. Chopra, P. D. Paulson, and V. Dutta, "Thin-film solar cells: an overview," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 12, no. DOI: 10.1002/pip.541, pp. 69-92, 2004.
- [26] Lewis Fraas and Larry Partain, *Solar cells and their applications*, 2nd ed. New Jersey, U.S.A.: John Wiley & Sons, Inc., 2010.

- [27] R. W. Miles, K. M. Hynes, and I. Forbes, "Photovoltaic solar cells: An overview of state-of-the-art cell development and environmental issues," *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 51, no. DOI: 10.1016/j.pcrysgrow.2005.10.002, pp. 1-42, 2005.
- [28] Askari Mohammad Bagher, Mirzaei Mahmoud Abadi Vahid, and Mirhabibi Mohsen, "Types of Solar Cells and Application," *American Journal of Optics and Photonics*, vol. 3(5), no. DOI: 10.11648/j.ajop.20150305.17, pp. 94-113, 2015.
- [29] T. Pavlovic, D. Milosavljevic, I. Radonjic, L. Pantic, and A. Radivojevic, "Application of solar cells made of different materials in 1 MW PV Solar plants in Banja Luka," *Contemporary Materials (Renewable energy sources)*, vol. II, no. DOI: 10.5767/anurs.cmat.110202.en.155P, pp. 155-163, 2011.
- [30] Philip Jackson et al., "New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20%," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 19, no. DOI: 10.1002/pip.1078, pp. 894-897, 2011.
- [31] A. C. Lokhande et al., "Development of Cu₂SnS₃ (CTS) thin film solar cells by physical techniques: A status review," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 153, no. DOI: 10.1016/j.solmat.2016.04.003, pp. 84-107, 2016.
- [32] K. Zweibel, "Thin Film Photovoltaics," in *Technology's critical role in Energy and Environment markets NREL/CP-520-25262*, Albuquerque, New Mexico, 1998.
- [33] Lauryn L. Baranowski et al., "Control of Doping in Cu₂SnS₃ through Defects and Alloying," *Chemistry of materials*, vol. 26, no. DOI: 10.1021/cm501339v, pp. 4951-4959, 2014.
- [34] Haitao Zhang, Meng Xie, Shu Zhang, and Yong Xiang, "Fabrication of highly crystallized Cu₂SnS₃ thin films through sulfurization of Sn-rich metallic precursors," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 602, no. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.03.014, pp. 199-203, 2014.
- [35] Naoya Aihara, Hideaki Araki, Akiko Takeuchi, Kazuo Jimbo, and Hironori Katagiri, "Fabrication of Cu₂SnS₃ thin films by sulfurization of evaporated Cu-Sn precursors for solar cells," *Physica Status Solidi C*, vol. 10, no.7-8, no. DOI: 10.1002/pssc.201200866, pp. 1086-1092, 2013.
- [36] Vincent Tiing Tiong, Hydrothermal synthesis and characterisation of Cu₂ZnSnS₄ light absorbers for solar cells, 2014.
- [37] I. A. Rauf, "A novel method for preparing thin films with selective doping in a single evaporation step," *Journal of Materials Science Letters*, vol. 12 (24), no. DOI: 10.1007/BF00882536, pp. 1902-1905, 1993.
- [38] M. Paunovic and M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, 2nd ed. U.S.A.: John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- [39] Anthony R. West, *Solid state chemistry and its applications*, 2nd ed. West Sussex, U. K.: John Wiley & Sons, Ltd, 2014.
- [40] M. S. Raven, "Review Radio frequency sputtering and the deposition of high-temperature superconductors," *Journal of Material Science: Materials in Electronics*, vol. 5 (3), no. DOI: 10.1007/BF01198944, pp. 129-146, 1994.

- [41] Y. F. Nicolau, "Solution deposition of thin solid compound films by a successive ionic-layer adsorption and reaction process," *Applications of Surface Science*, vol. 22-23, no. DOI: 10-1016/0378-5963(85)90241-7, pp. 1061-1074, 1985.
- [42] H. M. Pathan and C. D. Lokhande, "Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method," *Bulletin of Materials Science*, vol. 27-2, no. DOI: 10.1007/BF02708491, pp. 85-111, 2004.
- [43] Zhibin Wu, Masayuki Okuya, and Shoji Kaneko, "Spray pyrolysis deposition of zinc ferrite films from metal nitrates solutions," *Thin Solid Films*, vol. 385, 1-2, no. DOI: 10-1016/S0040-6090(00)01906-4, pp. 109-114, 2001.
- [44] Pramod S. Patil, "Versatility of chemical spray pyrolysis technique," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 59, no. PII: S0254-0584(99)00049-8, pp. 185-198, 1999.
- [45] Mihaela Girtan, H. Cachet, and G. I. Rusu, "On the physical properties of indium oxide thin films deposited by pyrosol in comparison with films deposited by pneumatic spray pyrolysis," *Thin Solid Films*, vol. 427, no. PII: S0040-6090(02)01185-9, pp. 406-410, 2003.
- [46] Bert M. Weckhuysen and Robert A. Schoonheydt, "Recent progress in diffuse reflectance spectroscopy of supported metal oxide catalysts," *Catalysis Today*, vol. 49, no. PII: S0920-5861(98)00458-1, pp. 441-451, 1999.
- [47] U.S. Geological Survey. (2016, Enero) Mineral commodity summaries 2016. [Online]. HYPERLINK "<http://dx.doi.org/10.3133/70140094>"
<http://dx.doi.org/10.3133/70140094>
- [48] Alexander G. Milekhin et al., "Combination of surface -and interference- enhanced Raman scattering by CuS nanocrystals on nanopatterned Au structures," *Journal of Nanotechnology*, vol. 6, no. DOI: 10.3762/bjnano.6.77, pp. 749-754, 2015.
- [49] Jannise J. Buckley, Carrie L. McCarthy, Joselyn Del Pilar-Albaladejo, Golam Rasul, and Richard L. Brutchey, "Dissolution of Sn, SnO and SnS in a Thiol-Amine solvent mixture: insights into the identity of the molecular solutes for solution-processed SnS," *Inorganic Chemistry*, vol. 55, no. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b00243, pp. 3175-3180, 2016.
- [50] Elijah Thimsen et al., "Atomic Layer Deposition of the quaternary chalcogenide Cu₂ZnSnS₄," *Chemistry of Materials*, vol. 24, no. DOI: 10.1021/CM3015463, pp. 3188-3196, 2012.
- [51] P. A. Fernandes, P. M. P. Salomé, and A. F. da Cunha, "Growth and Raman scattering characterization of Cu₂ZnSnS₄ thin films," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. Doi:10.1016/j.tsf.2008.11.031, pp. 2519-2523, 2009.
- [52] P. A. Fernandes, P. M. P. Salomé, and A. F. da Cunha, "A study of ternary Cu₂SnS₃ and Cu₃SnS₄ thin films prepared by sulfurizing stacked metal precursors," *Journal of Physics D: Applied physics*, vol. 43, no. DOI:10.1088/0022-3727/43/21/215403, p. 215403, 2010.
- [53] Jun Han et al., "Hydrazine processed Cu₂SnS₃ thin film and their application for photovoltaic devices," *Frontiers of Optoelectronics*, vol. 7(1), no. DOI: 10.1007/s12200-014-0389-3, pp. 37-45, 2014.

- [54] Dominik M. Berg et al., "Raman analysis of monoclinic Cu₂SnS₃ thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. Doi: 10.1063/1.4712623, p. 192103, 2012.
- [55] Shixin Wu et al., "Electrochemical deposition of Cl-doped n-type Cu₂O on reduced graphene oxide electrodes," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, no. DOI: 10.1039/c0jm02267e, p. 3467, 2011.
- [56] Yujie Xiong, Yi Xie, Guoan Du, and Huilan Su, "From 2D framework to quasi 1D nanomaterial: preparation, characterization and formation mechanism of Cu₃SnS₄ nanorods," *Inorganic Chemistry*, vol. 41, no. DOI: 10.1021/ic0200242, pp. 2953-2959, 2002.
- [57] V. Krishnakumar, A. Barati, H. J. Schimper, A. Klein, and W. Jaegermann, "A possible way to reduce absorber layer thickness in thin film CdTe solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 535, no. DOI: 10.1016/j.tsf.2012.11.085, pp. 233-236, 2013.
- [58] Mikhail Tivanov, Lev Astashenok, Alexander Fedotov, and Pawel Wegierek, "Effect of absorbing layer thickness on efficiency solar cells based on Cu(In,Ga)(S,Se)₂," *Electrical Review*, vol. 88, no. ISSN: 0033-2097, pp. 321-323, 2012.