



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
FACULTADES DE QUÍMICA E INGENIERÍA
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA ENERGÍA



**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS DE
CuSbSe₂ POR LA TÉCNICA DE ABLACIÓN LÁSER PARA APLICACIONES
FOTOVOLTAICAS”**

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de
Maestro en Ciencias de la Energía

Presenta

Lic. Mónica Colunga Saucedo

Dirigido por:

Dr. Francisco Javier De Moure Flores

CU, Santiago de Querétaro, Qro. A septiembre, 2022



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
FACULTADES DE QUÍMICA E INGENIERÍA
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA ENERGÍA



**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS DE
CuSbSe₂ POR LA TÉCNICA DE ABLACIÓN LÁSER PARA APLICACIONES
FOTOVOLTAICAS”**

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de
Maestro en Ciencias de la Energía

Presenta

Lic. Mónica Colunga Saucedo

Dirigido por:

Dr. Francisco Javier De Moure Flores

Secretario: Dra. Karla Gutiérrez Zayas-Bazán

Vocal: Dr. José Santos Cruz

Suplente: Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández

Suplente: Dra. María Lucero Gómez Herrera

CU, SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO.

Septiembre, 2022



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultades de Química e Ingeniería
Maestría en Ciencias de la Energía



**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS DE
CuSbSe₂ POR LA TÉCNICA DE ABLACIÓN LÁSER PARA APLICACIONES
FOTOVOLTAICAS”**

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de
maestro en Ciencias de la Energía

Presenta:

Lic. Mónica Colunga Saucedo

Dirigido por:

Dr. Francisco Javier de Moure Flores

Dr. Francisco Javier de Moure Flores
Presidente

Firma

Dra. Karla Gutiérrez Zayas-Bazán
Secretario

Firma

Dr. José Santos Cruz
Vocal

Firma

Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández
Suplente

Firma

Dra. María Lucero Gómez Herrera
Suplente

Firma

Dra. Silvia Lorena Amaya Llano
Director De La Facultad

Dra. Ma. Guadalupe Flavia Loarca
Piña
Director De Investigación Y Posgrado

Dedicatoria

Para mi mama, quien me cuida y acompaña a donde quiera que vaya.

Agradecimientos

Antes que nada, quisiera agradecer la ayuda que me han prestado a todas las personas y compañeros involucrados durante el proceso de la investigación y la redacción del presente trabajo.

Quisiera agradecer a mi padre, mis hermanas y mi cuñado, quienes me han ayudado y apoyado durante toda mi vida universitaria.

A mi Asesor, Francisco Javier De Moure Flores, por haberme orientado en todo momento.

A todos mis amigos, vecinos y futuros colegas que me ayudaron de una manera desinteresada, gracias infinitas por toda su ayuda y buena voluntad.

Así mismo, deseo expresar mi reconocimiento a la Facultad de Química por todas las atenciones e información brindada a lo largo de esta indagación.

A CONACYT por el apoyo económico brindado durante la realización de este proyecto.

Y, por último, deseo agradecer a la Universidad Autónoma de Querétaro por ser la sede de todo el conocimiento adquirido durante estos años.

Índice De Contenido

| | | |
|--------------|---|-----------|
| 1 | RESUMEN | 1 |
| 2 | ABSTRACT | 3 |
| 3 | INTRODUCCIÓN | 4 |
| 4 | JUSTIFICACIÓN | 7 |
| 5 | DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA | 9 |
| 6 | ANTECEDENTES | 10 |
| 6.1 | CELDA DE SILICIO AMORFO | 10 |
| 6.2 | CELDA DE CdTe | 11 |
| 6.3 | CELDA DE Cu(In, Ga)Se₂ (CIGS) | 13 |
| 6.4 | Fases de Cu-Sb-S y Cu-Sb-Se | 14 |
| 6.4.1 | Cu-Sb-S | 14 |
| 6.4.2 | Cu-Sb-Se | 16 |
| 6.5 | CELDA DE CuSbSe₂ (CSe) | 17 |
| 7 | FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA | 22 |
| 7.1 | RADIACIÓN SOLAR | 23 |
| 7.2 | CELDA SOLARES EN PELÍCULA DELGADA | 25 |
| 7.3 | ESTRUCTURAS | 27 |
| 7.4 | FUNCIONAMIENTO DE LA CELDA SOLAR | 30 |
| 7.5 | DEPÓSITO POR ABLACIÓN LÁSER (PLD) | 33 |
| 7.6 | DIFRACCIÓN DE RAYOS X | 37 |
| 7.7 | ESPECTROSCOPIA RAMAN | 39 |
| 7.8 | EFFECTO HALL | 40 |
| 7.9 | MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA | 41 |

| | | |
|---------------|--|-----------|
| 8 | HIPÓTESIS | 43 |
| 9 | OBJETIVO GENERAL | 44 |
| 9.1 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 44 |
| 10 | METODOLOGÍA | 45 |
| 10.1 | MATERIALES | 45 |
| 10.2 | SÍNTESIS DE LOS MATERIALES | 45 |
| 10.2.1 | PASTILLAS DE CuSbSe₂ | 45 |
| 10.2.2 | LIMPIEZA DE LOS SUSTRATOS | 46 |
| 10.2.3 | ABLACIÓN LÁSER | 46 |
| 10.2.4 | TRATAMIENTO TÉRMICO | 47 |
| 10.3 | CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES. | 47 |
| 10.4 | INFRAESTRUCTURA DISPONIBLE PARA LA REALIZACIÓN DEL PROYECTO | 47 |
| 11 | RESULTADOS | 48 |
| 11.1 | PASTILLAS DE CuSbSe₂ | 48 |
| 11.2 | ESPECTROSCOPIA RAMAN | 48 |
| 11.3 | DIFRACCIÓN DE RAYOS X | 49 |
| 11.4 | PELICULAS DE CuSbSe₂ | 53 |
| 11.5 | ESPECTROSCOPIA RAMAN | 56 |
| 11.6 | ESPECTROSCOPIA UV-Vis | 62 |
| 11.7 | MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA | 64 |
| 11.8 | EFEECTO HALL | 67 |
| 12 | CONCLUSIONES | 71 |
| 13 | REFERENCIAS | 72 |

Índice De Figuras

| | |
|---|-----------|
| Figura 1. Mapa de radiación solar en México.[2] | 5 |
| Figura 2. Estructura de la producción de energía primaria en México en 2017 (PetaJoules). | 7 |
| Figura 3. Estructura del enrejado molecular de la calcopirita y TEM de la sección transversal de una celda solar de calcopirita [11]...... | 14 |
| Figura 4. Se muestra una subsección del espacio de fase ternario isotérmico (300 ° C) de Cu-Sb-S que contiene todos los compuestos ternarios estables. | 15 |
| Figura 5. Simetría Pnma n°62 [20]...... | 17 |
| Figura 6. Estructura del compuesto CuSbSe₂ a) celda unitaria, b) enlace tetraédrico, c) enlace piramidal trigonal y d) deformación del enlace tetraédrico por la configuración electrónica del antimonio..... | 18 |
| Figura 7. Tipos de enlaces en el compuesto CAs₂Se..... | 19 |
| Figura 8. Difractograma de Rayos X las fases obtenidas de CuSbSe₂ por distintas temperaturas reportado por <i>Takei et al., (2015)</i>. | 20 |
| Figura 9. Tipos de radiación solar. | 24 |
| Figura 10. Estructuras típicas de dispositivos en película delgada. a) Celda de CdTe en configuración superestrato [34]. b) celda de Cu(In, Ga)Se₂ en configuración sustrato [35]. | 27 |
| Figura 11. Formación de la región de carga espacial en la unión p-n por difusión de electrones y huecos. Fuente: [36]. .¡Error! Marcador no definido. | |
| Figura 12. Principio de celda solar con el modelo de bandas de energía [33]. | 32 |
| Figura 13. Procesos opto-eléctricos en una celda solar irradiada [36]...... | 33 |
| Figura 14. Esquema de un equipo de Ablación Láser (PLD)...... | 34 |
| Figura 15. Ablación láser de nanosegundos. | 37 |
| Figura 16. Ley de Bragg. [51] | 38 |

| | |
|--|----|
| Figura 17. Angulo crítico A) si el ángulo de incidencia es menor a θ_c , todos los rayos x incidentes son reflejados, B) cuando el ángulo de incidencia es igual a θ_c , los rayos se propagan a lo largo de la superficie. C) En caso de que la incidencia sea mayor a θ_c , los rayos X penetran en la muestra por refracción. | 38 |
| Figura 18. Esquema de la metodología seguida en este trabajo. | 45 |
| Figura 19. Espectros Raman de los blancos de CuSbSe ₂ | 49 |
| Figura 20. Difractogramas de rayos x de los blancos de CuSbSe ₂ | 50 |
| Figura 21. Refinamiento Rietveld del blanco CAs ₂ Se ₃ | 52 |
| Figura 22. Depósito de la pastilla de CuSbSe ₂ ablacionado por pulsos de 532 nm. | 54 |
| Figura 23. Depósitos CF_1 a CF_6 respectivamente de películas de CuSbSe ₂ | 55 |
| Figura 24. Depósitos a) CF_22, b) CF_24 y c) CF_25 de películas de CuSbSe ₂ con una potencia del láser al 60% y en rotación del sustrato. | 55 |
| Figura 25. Espectros Raman de películas de CuSbSe ₂ a diferentes distancias en a) el spot de material y b) lo remanente en el sustrato. | 56 |
| Figura 26. . Espectros Raman de las muestras CF_4, CF_5 y CF_6 | 57 |
| Figura 27. Espectros Raman de las muestras CF_1, CF_2 y CF_3 con un postratamiento térmico en ambiente inerte a 250°C | 58 |
| Figura 28. Espectros Raman de las muestras CF_1, CF_2 y CF_3 con un postratamiento térmico en ambiente inerte a 300°C. | 59 |
| Figura 29. Espectros Raman de películas con tratamiento térmico a 350°C. | 60 |
| Figura 30. Películas de CuSbSe ₂ con temperatura de sustrato durante el crecimiento por Ablación Láser. | 61 |
| Figura 31. Coeficiente de absorción de las muestras CF_1-CF_3 con tratamiento térmico a 300°C | 62 |
| Figura 32. Gráficas con el método de Tauc para predecir el ancho de banda indirecto de las muestras CF_21, CF_22, CF_24 y CF_31 con tratamiento térmico a 300°C..... | 63 |

Figura 33. Gráficas con el método de Tauc para predecir el ancho de banda indirecto de las muestras CF_1, CF_2, CF_3. 63

Figura 34. imágenes SEM de películas delgadas de CAsSe electrodepositadas y con un tratamiento térmico con nitrógeno a 250 y 500°C por 10 minutos. 67

Índice De Tablas

| | |
|---|-----------|
| Tabla 1. Compuestos Cu-Sb-S/Se..... | 17 |
| Tabla 2 Diferentes técnicas de depósito de CuSbSe₂ en una heteroestructura. | 21 |
| Tabla 3. Proporción para la obtención de blancos de CuSbSe₂..... | 46 |
| Tabla 4. Variables para la síntesis de películas delgadas por PLD. | 47 |
| Tabla 5. Variables utilizadas para la elaboración de blancos..... | 48 |
| Tabla 6. Variantes de los depósitos de CuSbSe₂ por Ablación Láser. | 53 |
| Tabla 7. Imágenes AFM 2D y 3D de las muestras CF_3, CF_24 a 5 y 2 μm. ... | 65 |
| Tabla 8 imágenes AFM 2D y 3D de las muestras CF_31 a 5 y 2 μm..... | 66 |
| Tabla 9. Mediciones de Efecto Hall de las películas delgadas de CuSbSe₂... | 69 |

Abreviaturas y Siglas

CASe: Compuesto CuSbSe_2

PLD: Depósito por Ablación Láser

DRX: Difractómetro de Rayos X

Raman: Espectroscopía Raman

UV-vis: Espectroscopía Ultravioleta Visible

AFM: Microscopía por Fuerza Atómica

TCO: óxido conductor transparente

CIGS: Compuesto Cu(In-Ga)Se_2

CIS: Compuesto CuInS_2

LTPED: Depósito por electrones pulsados a baja temperatura

1 RESUMEN

Una de las alternativas más viables para la generación de electricidad son las celdas solares. La celda fotovoltaica basada en el compuesto CuInGaSe₂ con una estructura cristalina ortorrómbica tipo calcopirita se ha reportado con una eficiencia de 23% no obstante el indio es escaso y el galio presenta alta toxicidad por lo se opta por la sustitución de estos dos elementos por el antimonio, obteniendo el compuesto ternario CuSbSe₂, el cual presenta una configuración química parecida sin embargo modifica su estructura ortorrómbica a una tipo calcostibita por el estado de oxidación 3⁺ del antimonio, que a diferencia del indio, contiene dos electrones no enlazantes de un solo par que frustran el enlace tetraédrico, obteniendo una temperatura de crecimiento menor y mayor índice de absorción. En el presente trabajo se estudiaron las propiedades estructurales, ópticas y electrónicas de películas de CuSbSe₂ por la técnica de depósito por láser pulsado. Primeramente, se obtuvieron blancos del material CuSbSe₂ por la técnica de reacción en estado sólido, a partir de los precursores Cu₂Se y Sb₂Se₃ variando las condiciones del tratamiento térmico para obtener la fase cristalina deseada y posteriormente se obtuvieron películas delgadas. La caracterización estructural mostró que para una temperatura de tratamiento térmico de 300 °C se obtienen películas con una mayor presencia de la fase CuSbSe₂. La caracterización óptica permitió determinar un ancho de banda prohibida de entre 1.1-1.5 eV y la caracterización por efecto Hall permitió corroborar que las películas de CuSbSe₂ tienen una conductividad tipo P.

DECLARACIÓN DE RESPONSABILIDAD DE ESTUDIANTE

Declaro que los datos propios obtenidos en esta investigación fueron generados durante el desarrollo de mi trabajo de tesis de forma ética y que reporto detalles necesarios para que los resultados de esta tesis sean reproducibles en eventuales investigaciones futuras.

Finalmente, este manuscrito de tesis es un trabajo original en el cual se declaró y dio reconocimiento a cualquier colaboración o cita textual presentadas en el documento.

2 ABSTRACT

One of the most viable and profitable alternatives is the generation of electricity from solar cells, The photovoltaic cell based on the CuInGaSe₂ compound with a chalcopyrite type orthorhombic crystalline structure has reported an efficiency of 23%. However, the Indium is scarce, and the Gallium has high toxicity, so the replacement of these two elements with Antimony corresponds to CuSbSe₂ ternary compound, having a similar chemical configuration. This change modifies its orthorhombic structure to a chalcostibite type due to the oxidation state 3+ of the Antimony, leading the formation two non-binding single-pair electrons that frustrate the bond tetrahedral, unlike the Indium. As a result, it obtains a lower growth temperature and higher absorption rate. In this work, it will study the structural and optoelectronic properties of a semiconductor material based on CuSbSe₂ growing by pulsed Láser deposition technique. Firstly, a target of the CuSbSe₂ material will be made by the Solid-State Reaction Technique through the Cu₂Se and Sb₂Se₃ precursors, later it will be heat treated to obtain the desired crystalline phase and subsequently deposited in the thin film on glass substrates by Pulsed Láser Deposition. The structural characterization showed for a heat treatment temperature of 300 °C, films with a better presence of CuSbSe₂ phase are obtained. The optical characterization allowed to determine a forbidden band width between 1.1-1.5 eV and the Hall effect characterization allowed to corroborate that the CuSbSe₂ films have a p-type conductivity.

3 INTRODUCCIÓN

Desde la prehistoria, la humanidad se ha concentrado en el hallazgo y el uso de la energía. El descubrimiento del fuego y el aprovechamiento agrícola y ganadero, como fuente de energía en forma de alimentos, así como la aparición de los transportes con la invención de la rueda son algunos ejemplos. Para el siglo XX a.C. se emplearon las velas para captar la energía del viento para posteriormente surgir la rueda hidráulica y los molinos de viento. En el siglo XVIII, la invención de la máquina de vapor dio paso a la revolución industrial, pero fue hasta que se perforo el primer pozo de petróleo que se comenzó a producir una gran cantidad de inventos que lo utilizaban como fuente de energía; como el generador eléctrico, el motor de combustión interna, la luz eléctrica y el automóvil.

Por distintas razones económicas y ambientales, actualmente se están buscando diferentes formas alternas de generación de energía eléctrica, que a la vez sean consideradas como limpias, sustentables y que preserven el equilibrio ecológico en el área en que se colocó. Una de las alternativas más estudiadas y utilizadas son las derivadas del sol, ya que ésta es una fuente que está presente todos los días y llega a todos los lugares, por lo que se puede utilizar en comunidades remotas.

México se encuentra dentro de la denominada franja solar gracias a su ubicación geográfica, donde la radiación solar es mayor en todo el planeta; en promedio el territorio nacional cuenta con una insolación de 5.56 kWh/m² por día, con promedio máximos de 6 kWh/m² por día [1], lo que representa un potencial energético importante y renovable que puede aprovecharse en beneficio del país; la distribución de radiación solar en el país se muestra en la

Figura 1.

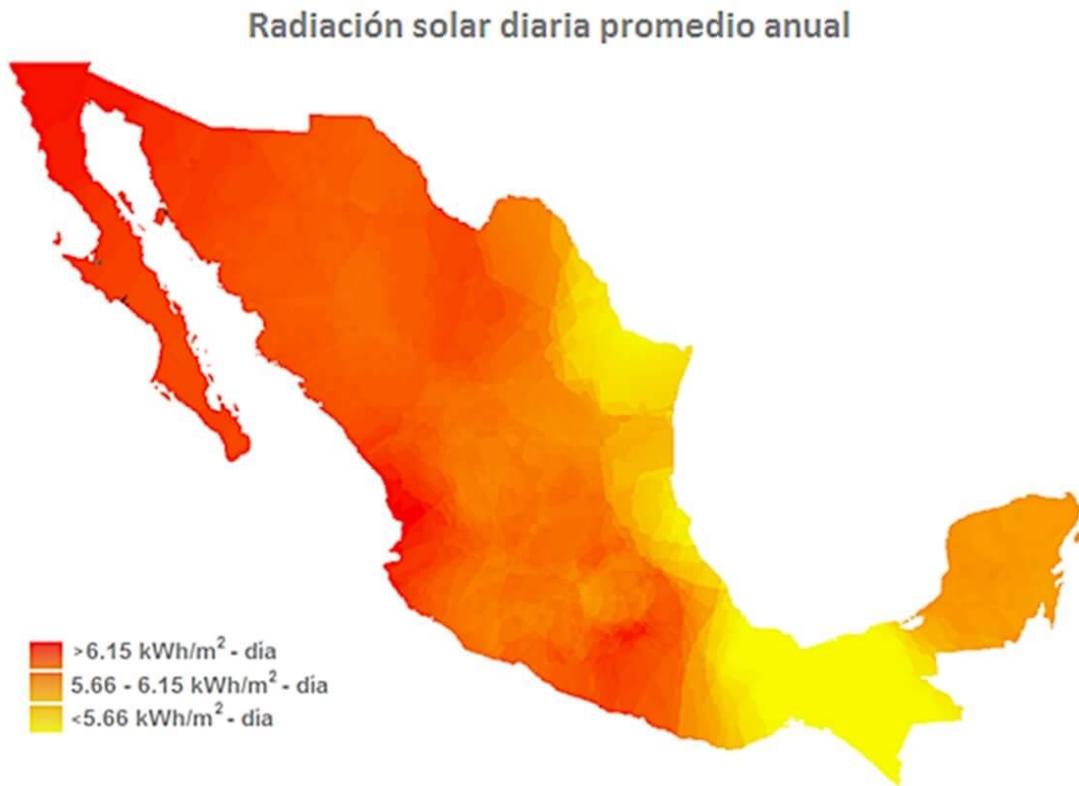


Figura 1. Mapa de radiación solar en México.[2]

La investigación de la energía solar en México empezó en 1966 en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, donde se iniciaron las investigaciones sobre materiales semiconductores para la fabricación de celdas solares [3]. Con estos trabajos se dio principio a la formación de uno de los grupos de investigación dedicados al estudio y al aprovechamiento de las fuentes de energía renovables más importantes del país.

Los recientes éxitos, técnicos y comerciales, de las tecnologías de celdas solares de película delgada existentes, motivan la exploración de materiales absorbentes fotovoltaicos de próxima generación; en particular, los compuestos

como CuSbSe_2 , que no tienen los enlaces de un semiconductor tetraédrico convencional.

CuSbSe_2 es un novedoso material absorbente, interesante porque presenta una química bastante similar al CuInGaSe_2 , pero estructuralmente muy diferente debido al estado de baja valencia de antimonio. En el CuSbSe_2 , el antimonio está en el estado de oxidación 3+ como el indio en CuInGaSe_2 ; sin embargo, a diferencia del In, el antimonio contiene dos electrones no enlazantes de un solo par que frustran el enlace tetraédrico, lo que resulta en una calcostibita ortorrómbica (grupo espacial Pnma) en su estructura cristalina [4].

En este trabajo, a partir de un blanco con los precursores de Cu_2Se y Sb_2Se_3 , obtenido por la técnica de reacción en estado sólido, el ternario CuSbSe_2 se utilizó en la técnica de crecimiento de ablación Láser para obtener películas delgadas.

4 JUSTIFICACIÓN

Según el Balance Nacional de Energía del 2017 por la SENER, México solo produce 9.5% de energía limpia, basando aproximadamente el 86% de la energía en derivados fósiles como se muestra en la . Mientras que, en la producción mundial, la energía limpia (también llamada renovable), es de 14% **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, lo que hace notar que en México hay un rezago en cuanto a la instalación y producción de energías limpias y renovables [5].

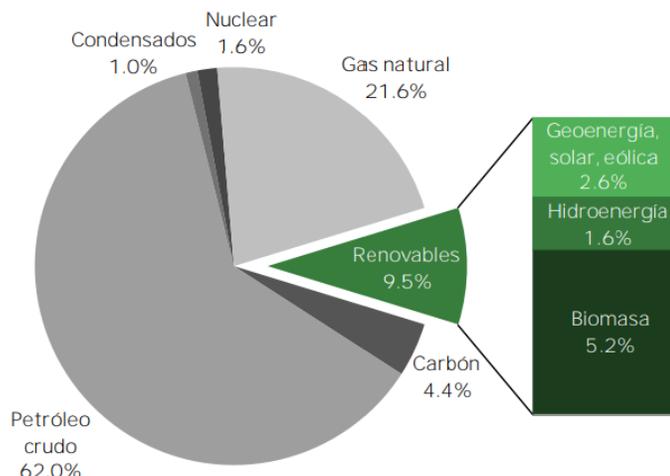


Figura 2. Estructura de la producción de energía primaria en México en 2017 (PetaJoules).

En cuanto al tema de energía para los próximos 10 años, en México se pretende integrar tecnologías limpias al desarrollo productivo nacional, esquemas socioeconómicos que incentiven el uso de energías limpias, sistema de incentivos que promuevan las mayores ventajas del uso de combustibles no fósiles, la

eficiencia energética, el ahorro de energía y el transporte público sustentable con relación al uso de los combustibles fósiles [5]. La meta del gobierno federal es alcanzar una capacidad instalada de tecnologías limpias de 35 % para el año 2024 y se estima que para el 2025 se incrementen 18,716 MW a la ya existente capacidad instalada para la generación de electricidad a partir de energías renovables, liderada por una mayor participación del sector eólico (60.3 %) e hidráulico (24.3 %), por lo que aún queda mucho por hacer [6] [7].

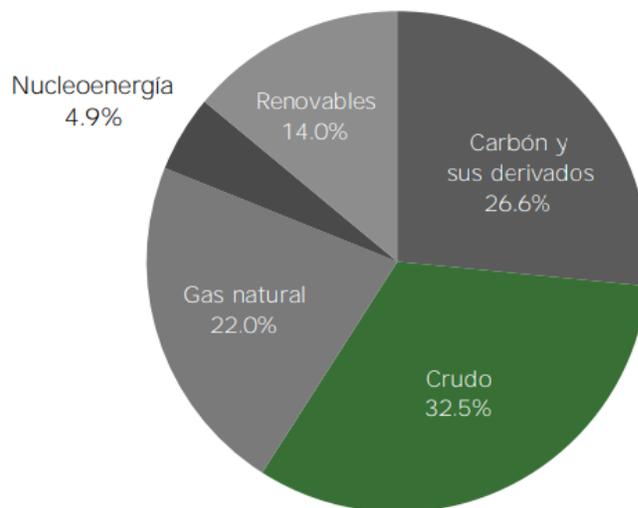


Figura 3. Producción mundial de energía primaria, 2016
13,760.81 MMtep. [7]

5 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

México es un país con una capacidad solar desaprovechada y con un notable atraso en la utilización de las energías renovables; A pesar de los esfuerzos del gobierno para proporcionar a la sociedad con hidrocarburos más accesibles, es un hecho que para el año 2030 la sociedad, nacional y mundial, ya no podrá sostenerse en una economía petrolera por lo que se requiere nuevas formas de obtención y ahorro de energía.

Por lo cual, una de las áreas de gran interés es la creación de materiales semiconductores de bajo costo y replicables para su aplicación en celdas fotovoltaicas. Estas aplicaciones se han basado en tecnología de Silicio, pero en los últimos años se ha tenido un avance en el desarrollo de materiales de múltiple unión para aumentar la eficiencia y abarcar una mayor región del espectro electromagnético. Entre las investigaciones de múltiple unión, se ha optado por utilizar materiales abundantes, de bajo costo y menor toxicidad, por ende, se propone trabajar con un material ternario Cobre, Antimonio y Selenio mediante dos métodos físicos de crecimiento, de los cuales en uno no se han reportado trabajos con este ternario.

6 ANTECEDENTES

Las celdas de películas delgadas se hacen de semiconductores depositados en capas finas sobre un soporte de bajo costo. Hay tres categorías principales de película delgada la cuales son:

- Silicio amorfo
- Telurio de cadmio
- Seleniuro de cobre-indio (CIS) y Seleniuro de cobre-indio-galio (CIGS)

6.1 CELDA DE SILICIO AMORFO

Las películas delgadas de silicio amorfo hidrogenado (aSi:H) producidas por depósito química de vapor asistida por plasma (PECVD, por sus siglas en inglés) han sido utilizadas en la industria fotovoltaica debido a su mejor coeficiente de absorción y bajo costo de producción, en comparación con los materiales cristalinos. En general, estos materiales se obtienen descomponiendo el silano (SiH₄) en un plasma rico en hidrógeno. Sin embargo, a pesar de los esfuerzos que han permitido optimizar los procesos de plasma y el diseño de las celdas solares, la degradación inducida por la luz sigue siendo uno de los principales obstáculos de esta tecnología.

Por otra parte, las películas de silicio microcristalino ($\mu\text{c-Si}$) obtenidas también por PECVD presentan mejores propiedades de transporte de portadores de carga y estabilidad ante exposición prolongada a la radiación solar. Sin embargo, este material no tiene la capacidad de absorción del silicio amorfo (a-Si:H) y su costo de producción es mayor. Idealmente, se busca un material que tenga propiedades ópticas del a-Si:H, con propiedades de transporte y una estabilidad similar a la de $\mu\text{c-Si}$. Recientemente, por PECVD y utilizando silano (SiH₄) como gas precursor de silicio en altas diluciones en hidrógeno se han obtenido nuevos materiales formados por una matriz de silicio amorfo con inclusiones nanométricas de silicio cristalino embebidas [8].

Las técnicas de PECVD permiten modificar la microestructura de las películas depositadas, y en consecuencia sus propiedades optoelectrónicas, con la variación de los parámetros del proceso de depósito.

6.2 CELDA DE CdTe

En la estructura de una celda de película delgada podemos encontrar de forma convencional: un sustrato, un óxido conductor transparente (TCO, por sus siglas en inglés), una capa ventana, una capa absorbente y una capa metálica que sirve para realizar el contacto posterior.

El sustrato es, en principio, un componente pasivo o inactivo en la estructura y debe ser estable a nivel mecánico, presentar un coeficiente de dilatación similar al de las capas depositadas y ser inerte químicamente durante el proceso de fabricación. Así, sustratos de tipo flexible (como películas continuas de acero inoxidable o de polímeros) permiten procesos de fabricación muy compactos basados en bobinas. Por otro lado, un sustrato que sea conductor eléctrico fuerza a configurar a la celda utilizándolo como contacto frontal o posterior, mientras que sustratos aislantes permiten realizar celdas que se interconectan de forma monolítica en el mismo proceso de fabricación del panel.

En general los TCOs son semiconductores de tipo-n degenerados con buena conductividad eléctrica y alta transparencia en el intervalo visible del espectro (que asegura que buena parte de la luz incidente alcance las capas absorbentes). En principio, se persigue un incremento de la movilidad en esta capa, pero es preferible mejorar su cristalinidad en lugar de aumentar la concentración de portadores, porque esto reduce su transparencia. Algunos de los óxidos más investigados son el In₂O₃:Sn, SnO₂, o el ZnO:In, que muestran resistividades del orden de 10⁻⁴ Ω cm y transmitancia por encima del 80%.

Los TCOs permiten el depósito de una doble capa compuesta, formada por una capa de conductividad muy alta (que favorece la baja resistencia de contacto y

el flujo lateral de la corriente) y otra de alta resistividad que reduce los efectos de fugas de corriente a través de la capa ventana. Los dispositivos de CdTe y CIGS más eficientes utilizan este tipo de capas dobles. Los TCOs (mono y bicapa) admiten, además el texturizado, aspecto que se utiliza para mejorar la absorción luminosa [9].

La capa ventana realiza aproximadamente el papel del emisor en una unión p-n de una celda cristalina, pero con el requisito adicional de no absorber radiación para que la luz alcance la zona de la unión y la capa absorbente. En esta capa, por tanto, no se produce corriente fotogenerada. Así, el ancho de banda prohibida de energía de esta capa ventana debe ser tan alto como sea posible (para minimizar su absorción óptica) mientras que su espesor debe ser muy delgado para no incrementar la resistencia serie. En cuanto a la unión, es importante que no aparezcan saltos o discontinuidades (o se reduzcan en lo posible) en la banda de conducción al formar una heteroestructura porque mejora las propiedades de transporte de los portadores.

La capa absorbente, o simplemente, el absorbente, y que corresponde aproximadamente a la base de una unión p-n de una celda cristalina, es la responsable de la fotogeneración de portadores y es la que da nombre a la celda. El CdTe es un material absorbente ideal para celdas policristalinas en película delgada gracias a sus propiedades optoelectrónicas y químicas. Presenta un ancho de banda prohibida de 1.5 eV y un coeficiente de absorción muy elevado. Aunque el material es muy flexible en cuanto a los métodos de depósito, muchos procesos se realizan a alta temperatura y resultan deficientes en Cd resultando en un material de tipo-p.

Celdas basadas en CdS/CdTe han alcanzado eficiencias de hasta el 16.7%, pero con escasos progresos en los últimos años por diversos aspectos tecnológicos que requieren de un mayor esfuerzo de investigación y las reticencias en el uso de un material problemático a nivel medioambiental como el Cd. Debido al alto

coeficiente de absorción de luz en el CdTe alrededor de 105 cm^{-1} para absorber radiación a una longitud de onda a 800 nm, una película delgada con pocos micrómetros (3-7 μm) de espesor es suficiente para una absorción completa de luz.

6.3 CELDA DE Cu(In, Ga)Se₂ (CIGS)

Los compuestos de calcopirita son materiales absorbentes activos, algunos con los más altos rendimientos en celdas fotovoltaicas de película delgada. En general, parece que las celdas solares CIGS son tan estables como cualquier otro dispositivo fotovoltaico de película delgada y suficientemente estable para satisfacer las demandas de funcionamiento a largo plazo en una variedad de climas.

Las celdas solares basadas en Cu(In_{1-x} Ga_x)Se₂ (CIGS) se han convertido en uno de los candidatos más prometedores para las celdas solares de película delgada de alta eficiencia a un bajo costo, se han reportado eficiencias de 20.0% [10].

La estructura básica del enrejado cristalino de la calcopirita y el esquema de la disposición de sus capas se muestra en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..** Los dispositivos normalmente son crecidos sobre un sustrato alcalino de vidrio recubierto con molibdeno como un contacto posterior. El diodo es formado por el depósito de materiales en la heterounión, típicamente se usa CdS. La estructura se termina con un conductor transparente [11].

Calcopirita Cu (In, Ga) Se₂ (CIGS) es el más prometedor material de absorción de luz para celdas solares de película delgada. Las eficiencias fotovoltaicas de las celdas solares CIGS han alcanzado el 20,3% (tamaño de celda: 1 cm²) y el 15.7% (tamaño de celda: 1 cm²) [12], comparables a las celdas solares de silicio policristalino comerciales. Sin embargo, la gran dificultad para sintetizar películas delgadas CIGS de alta calidad entorpece el progreso de la celda solar.

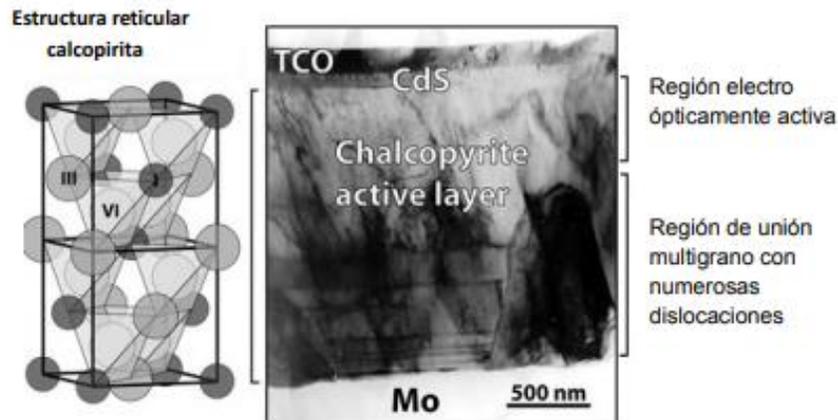


Figura 4. Estructura del enrejado molecular de la calcopirita y TEM de la sección transversal de una celda solar de calcopirita [11].

Las películas delgadas de CIGS necesitan ser cristalizadas con granos de tamaño micrométrico y adhesivo para el contacto posterior. Sinterizado de alta temperatura podría resultar en una película CIGS de grano grande, pero podría desprenderse fuera de la capa de Mo fácilmente. Entonces, es deseable sinterizar la película CIGS a baja temperatura. Con el fin de obtener películas con un tamaño de grano grande y con un margen de banda óptimo, algunas investigaciones de dopaje (Na, Al, Cd, Sb, Mn y S) se han realizado para sinterizar la capa CIGS a baja temperatura [13] [14]. Por ejemplo, el dopante más popular, Na, difundido de la soda-lima. Se ha comprobado que el sustrato de vidrio mejora eficazmente el crecimiento del grano.

6.4 Fases de Cu-Sb-S y Cu-Sb-Se

6.4.1 Cu-Sb-S

El sistema de equilibrio Cu-Sb-S contiene cuatro compuestos ternarios estables; CuSbS_2 , $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, Cu_3SbS_3 y Cu_3SbS_4 . Todas de estos aparecen en la Figura 5, que representa un subconjunto del espacio composicional completo reproducido de estudios mineralógicos [15]; La línea de unión entre Cu_2S y Sb_2S_3 , muestra la

progresión de la fase Sb^{3+} , que contiene dos ternarios, Cu_3SbS_3 y CuSbS_2 . La línea entre Cu_2S y Sb_2S_5 (no se encuentra en la naturaleza) muestra la progresión de la fase Sb^{5+} , con solo un ternario, Cu_3SbS_4 . $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ es un compuesto fuera de estequiométrico que consta de dos fases; rico en cobre y pobre en cobre[16]. Primero, aunque de composición muy similar, Cu_3SbS_3 y $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ son dos fases separadas y estables. Al igual que las muchas fases variadas de Cu_{2-x}S , $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ se entiende mejor como una fase desordenada fuera de estequiométrico en lugar de un ternario estricto. Segundo, con la excepción de $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, todos los ternarios caen a lo largo de dos secciones verticales, de Cu_2S y Sb_2S_5 , y Cu_2S y Sb_2S_3 . Estas dos secciones verticales representan los dos estados de oxidación de Sb, 5+ y 3+, respectivamente.

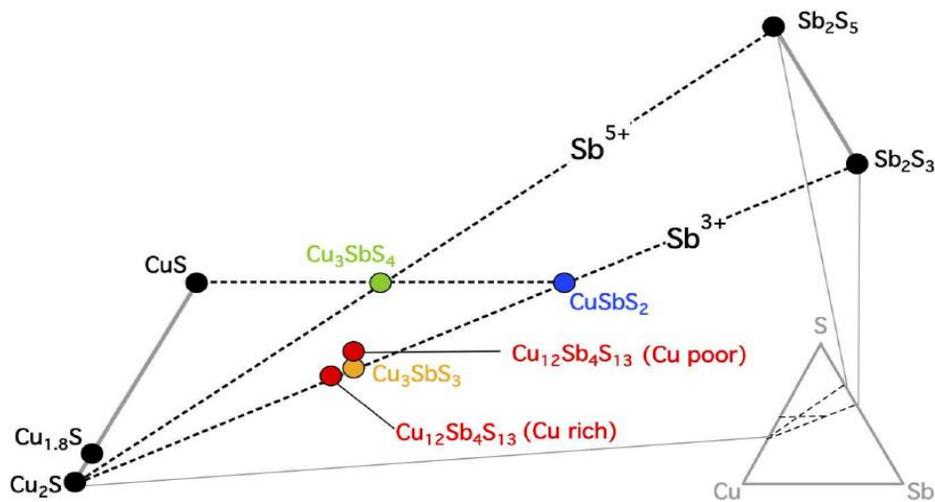


Figura 5. Se muestra una subsección del espacio de fase ternario isotérmico (300 ° C) de Cu-Sb-S que contiene todos los compuestos ternarios estables.

El Compuesto CuSbS_2 (calcosibita) tiene una proporción uniforme de catión a anión, con Sb en la oxidación 3+ estado (como en todas las fases discutidas anteriormente). No hay alótropos competidores. Existe en una simetría ortorrómbica, pero a diferencia de los calcógenos de metales de transición

estratificados que tienen unión S-S van der Waals entre capas, CuSbS₂ contiene "par solitario" sin unión electrones (que se originan en Sb³⁺) en el espacio entre capas. La banda prohibida informada está bien emparejada con el espectro solar, entre 1,4 y 1,6 eV [17].

6.4.2 Cu-Sb-Se

El sistema de seleniuro no está tan bien estudiado como el sulfuro, aunque esto está comenzando a cambiar a medida que la comunidad termoeléctrica gana interés en los seleniuros. Un estudio teórico reciente sugiere que puede haber hasta cinco ternarios de seleniuro estables. Sin embargo, restringiremos esta discusión a las tres fases ternarias enumeradas en la base de datos de estructura de cristal inorgánico (ICSD).

Cada fase es un análogo estructural de la del sulfuro, sin ninguna fase que tenga alótropos reportados. Cu₃SbSe₃ es quizás la fase de seleniuro más interesante para aplicaciones fotovoltaicas, con un intervalo de banda entre 1.2 y 1.6 eV. También es muy interesante para la fotovoltaica la fase CuSbSe₂. Es isoestructural a CuSbS₂, y tiene una banda prohibida similar de 1.2 eV [4].

La Tabla 1. resume la revisión anterior, enumerando la estructura, el estado de oxidación del antimonio, y propiedades de foto conversión informadas de cualquier fase de sulfuro o seleniuro que pueda encontrarse durante la síntesis. Como se indicó en la introducción, debido a la banda prohibida ideal e interesantes estructuras alternativas, el objetivo de este proyecto es la síntesis de 1:1:2 (Cu:Sb:S, Se) y 3:1:3 fases, pero es probable que coexistan otras fases, por lo que se incluyen en el resumen. El estado de oxidación del antimonio muestra las fases 1:1:2 y 3:1:3 con la estructura alternativa también tienen el estado de oxidación más bajo del antimonio, y por lo tanto deberá ser considerado en el análisis de las propiedades eléctricas medidas.

Tabla 1. Compuestos Cu-Sb-S/Se.

| Estequiometria | estructura | Sb ^x | Ancho de banda (eV) | J _{photo} (mA/cm ²) | V _{photo} (mV) | ref. |
|--|--------------------------|-----------------|---------------------|--|-------------------------|------|
| Cu ₃ SbS ₃ | Monoclínica/ortorrómbica | 3+ | 1.83 | 1.6 | 3.5 | 25 |
| Cu ₁₂ Sb ₄ S ₁₃ | Cubica, +Cu intersticial | 3+ | 1.7 | 0.05 | - | 27 |
| CuSbS ₂ | Ortorrómbica laminar | 3+ | 1.5 | 14.73 | 490 | 33 |
| Cu ₃ SbS ₄ | Zinc blenda | 5+ | 0.9 | 0.1 | - | 27 |
| Cu ₃ SbSe ₃ | Ortorrómbica | 3+ | 1.6 | 0.1 | - | 36 |
| CuSbSe ₂ | Ortorrómbica laminar | 3+ | 1.1 | 11.84 | 274 | 38 |
| Cu ₃ SbSe ₄ | Zinc blenda | 5+ | 0.3 | - | - | 29 |

6.5 CELDA DE CuSbSe₂ (CAsE)

El material basado CuSbSe₂ (CAsE) se cristalizan en la estructura de tipo calcostibita, la cual se basa en la estructura de tipo wurtzita, en la que los sitios de cationes están sustituidos alternativamente por los átomos de Cu y Sb [18].

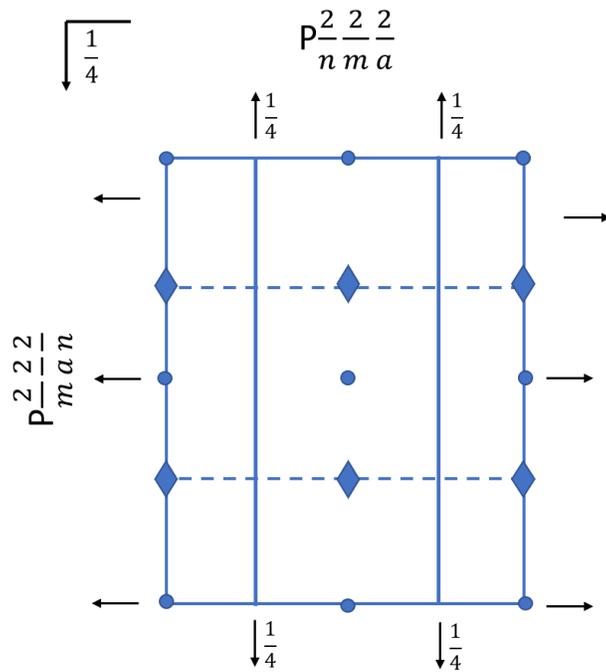


Figura 6. Simetría Pnma n°62 [20].

Las estructuras cristalinas se refinan sobre la base de la estructura cristalina ortorrómbica con el Grupo espacial Pnma No. 62 (este grupo espacial no es simorfo, pertenece a la red de Bravais primitivo ortorrómbico (P) y tiene lo siguiente elementos de simetría: planos $n \perp \vec{a}$, $m \perp \vec{b}$ y $a \perp \vec{c}$, y 21 perpendiculares a cada uno de ellos, a los planos como se muestra en la **¡Error! No se encuentra el origen d e la referencia.**Entonces, un centro de inversión se obtiene que es \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} .)

En la celda unitaria Figura 7 a), los átomos de Cu están coordinados por cuatro átomos de Se b), y los átomos de Sb están coordinados por tres átomos de Se b). La sustitución del antimonio por el In y Ga provoca una deformación en el enlace tetraédrico formando una pirámide trigonal ya que el antimonio tiene una configuración electrónica 5s²5p³, donde el 5s es conformado por un par solitario de electrones (lone pair), los cuales son en cierta forma inertes; al no poder enlazarse con más átomos, este par solitario provoca que el material se ordene en una estructura en capas. Estas capas se conectan por enlaces de van der Waals y los enlaces entre las capas son covalentes (Figura 8).

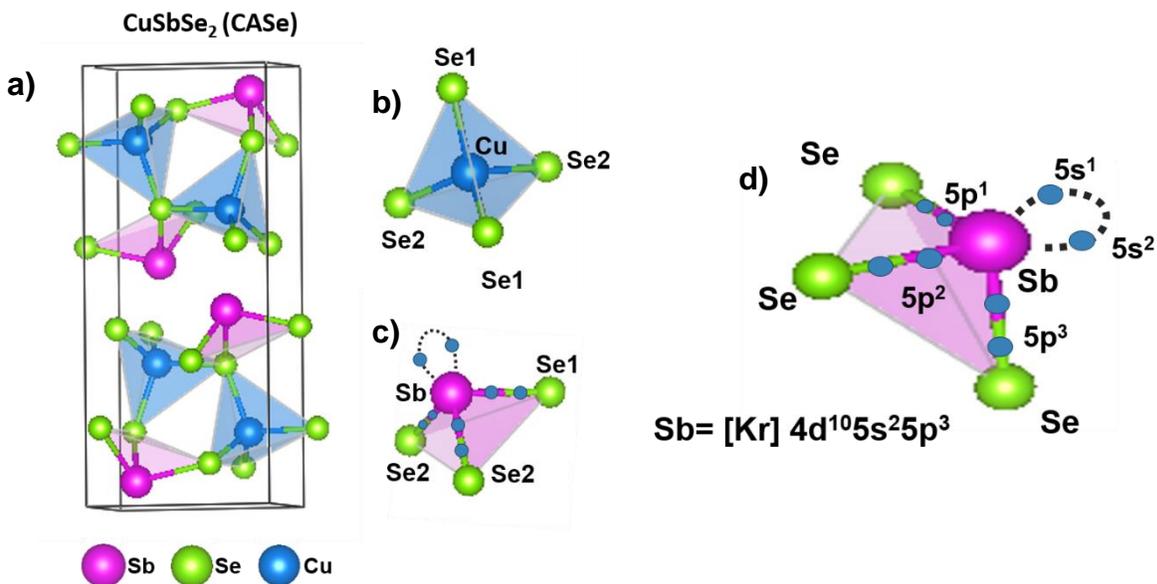


Figura 7. Estructura del compuesto CuSbSe₂ a) celda unitaria, b) enlace tetraédrico, c) enlace piramidal trigonal y d) deformación del enlace tetraédrico por la configuración electrónica del antimonio.

Por el principio de energía, las capas paralelas al sustrato que se unen por fuerzas de Van der Waals son más fáciles de formar que las capas perpendiculares que se unen por enlaces covalentes, donde las nubes de electrones superpuestas son beneficiosas para el transporte de portadores. Los enlaces libres en los límites de grano actúan como centros de recombinación, causando pérdida de eficiencia.

Esta característica de estar construido por capas permite que los portadores de carga se transporten con mayor facilidad entre las capas, por los enlaces covalentes; en cambio se genera una barrera de potencial si los portadores de carga saltan entre las capas. Es esta la razón por la que la anisotropía en que se acomoda en la hora del depósito es importante.

Estas capas son las responsables en el aumento de la densidad de estados (density of state, DOS) y que el átomo de Sb tenga un par solitario de electrones en el orbital 5s. estos factores son los responsables del mayor coeficiente de absorción que conducen a masas efectivas más alta y una recolección menos eficiente de portadores de carga.

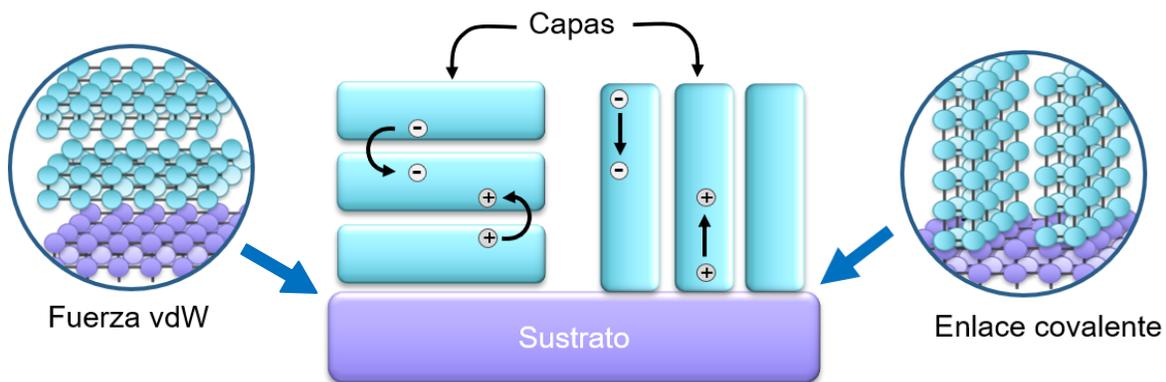


Figura 8. Tipos de enlaces en el compuesto CuSbSe₂.

Además, que los electrones 5s contribuyen de alguna manera a la formación de estados de enlace en la banda de valencia y estados de antienlace en la banda de conducción, lo cual se asocia con el aumento de los niveles de energía de las bandas. Una alta DOS propicia transiciones electrónicas de estados localizados en la banda de conducción cambiando la absorción en energías bajas.

El tratamiento térmico aumenta el tamaño de grano sin afectar la composición o la pureza de fase. Mejora la calidad estructural y las propiedades optoelectrónicas, teniendo en cuenta lo siguiente:

- Rico en Se tiende a formarse la fase Cu₃SbSe₄
- A 400°C Sb₂Se₃ está en fase gaseosa debido a su alta presión de vapor a esta temperatura
- A más de 400°C se descompone CuSbSe₂ en Cu₃SbSe₃

Se reportan polvos de CuSb(S_{1-x}Se_x)₂ (0.0 ≤ x ≤ 1.0) sintetizados mediante un proceso mecánico-químico y un post-calentamiento. Los materiales de partida de polvos elementales tales como Cu, Sb, S y Se se pesaron para proporcionar una relación molar de Cu:Sb:S:Se = 1:1:2 (1-x):2x. Los polvos elementales se pusieron en un frasco de zirconio con bolas de zirconia. La molienda se realizó en un molino de bolas a 1.000 rpm durante 100 min en una atmósfera de gas N₂. Los polvos mezclados se calentaron a una velocidad de 20°C/min y se recoció a 100-550°C durante 30 min en una atmósfera de gas N₂ con un horno de tubo de sílice de una sola zona. Las fases en los polvos obtenidos se identificaron mediante difracción de rayos X (DRX) utilizando radiación de Cu-Kα como se ve en la Figura 9 [19].

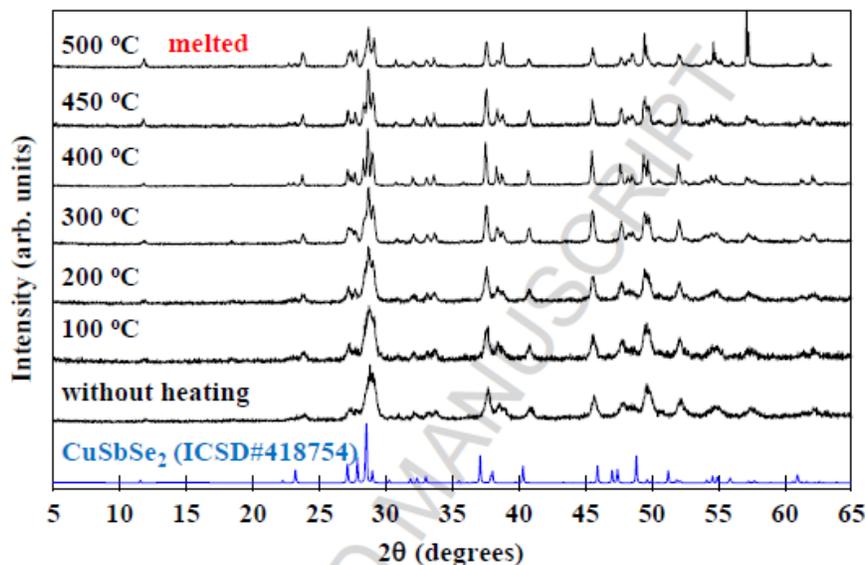


Figura 9. Difractograma de Rayos X las fases obtenidas de CuSbSe₂ por distintas temperaturas reportado por Takei [20].

Se han usado diferentes técnicas de crecimiento de películas delgadas, como depósito hidrotermal [18], evaporación [21], electrodeposición, spin coating [22], co-sputtering [23] [24], LTPED [25] y Ablación láser [26]. Donde destacaron los depósitos físicos en la aplicación para celdas fotovoltaicas para controlar la composición de crecimiento y evitar desviaciones estequiométricas (Tabla 1Tabla 2).

Tabla 2. Diferentes técnicas de depósito de CuSbSe₂ en una heteroestructura.

| Heteroestructura con CuSbSe ₂ (CAsE) como capa tipo p | Técnica de crecimiento | Eficiencia (%) |
|--|------------------------|----------------|
| Mo/CAsE/CdS/ZnO/ZnO:Al/Ni-Al | Co-sputtering | 4.7 |
| Mo/Na-dopedCAsE/CdS/ZnO/ZnO:Al/Ni-Al | Co-sputtering | 4.2 |
| Mo/CAsE/CdS/i-ZnO/Al:ZnO | LTPED | 3.8 |
| Mo/CAsE/CdS/ZnO/ZnO:Al/Ni-Al | Co-sputtering | 3.5 |
| Mo/CAsE/CdS/ZnO/Ni:Al/MgF | Co-sputtering | 3.4 |
| Mo/CA(S _{0.08} , Se _{1.92})/CdS/ZnO/ZnO:Al/Au | Spin-coating | 2.7 |
| FTO/CAsE/CdS/ZnO/ITO/Al | Spin-coating | 1.3 |

7 FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

Las energías renovables (eólica, solar, geotérmica, biomasa, hidroenergía y del océano) son consideradas como energías limpias, es decir, que no emiten cantidades significativas de gases de efecto invernadero, por lo cual son necesarias para transitar hacia economías de bajo carbón, condición para resolver la problemática del cambio climático. Todos los escenarios de largo plazo, tanto de entidades multinacionales, nacionales o privadas, muestran una participación importante de estas energías primarias para satisfacer la demanda energética requerida para un desarrollo sustentable mundial.

Las energías provenientes del sol, viento y de la tierra (geotérmica) son las opciones más factibles, pero la energía del sol tiene una ventaja extra con respecto a otras dos fuentes: El Sol emite energía 24 horas al día, los 365 días, por lo que es capaz de llegar a casi cualquier parte del planeta, aunque según su latitud del lugar se determina la cantidad de horas e irradiación que recibe. Además, la energía del sol es un excelente candidato porque [27] [28] [29]:

- Es abundante y gratuita.
- No es contaminante, como el petróleo y el carbón.
- No tiene desechos radioactivos, como la nuclear.
- Ocupa menor área por watt de la producción de energía.
- El Sol es responsable de que en nuestro planeta existan las condiciones adecuadas para la supervivencia de la vida humana, animal y vegetal.

Por otra parte, también se tienen algunas desventajas al utilizar la energía del sol, algunas de ellas enuncian a continuación:

- Alta inversión de capital inicial.
- Almacenamiento de energía modular, lo que aumenta los costos.
- La falta de infraestructura y el acceso limitado a los servicios técnicos en

áreas remotas.

- La producción de energía es intermitente, como todas las condiciones meteorológicas.

Es por lo que se tiene una constante búsqueda de nuevas alternativas de materiales y de métodos para la reducción de costos, para así poder desarrollar ampliamente esta tecnología y hacer uso de energías limpias.

7.1 RADIACIÓN SOLAR

El sol es una estrella que emite luz y calor sobre nuestro planeta tierra. La radiación solar la podemos definir como el flujo de energía que recibimos del sol en forma de ondas electromagnéticas que permite la transferencia de energía solar a la superficie terrestre. Estas ondas electromagnéticas son de diferentes frecuencias y aproximadamente la mitad de ellas están entre los intervalos de longitud de onda de 0.4 μm y 0.7 μm (luz visible). De la otra mitad, la mayoría se sitúa en la parte infrarroja y una pequeña parte en la ultravioleta.

Se define como constante solar al “flujo de energía captado por una superficie perpendicular a la dirección de la radiación solar, estando dicha superficie ubicada fuera de la atmósfera. El valor medio de la constante solar es de 1.353 W/m²” [30].

La constante solar solo es un valor medio, debido a que la radiación captada varía día a día, siendo menor en enero (1.308 W/m²) y mayor en julio (1.395 W/m²). Sin embargo, esta radiación es interceptada por la atmósfera terrestre, produciendo una dispersión y provocando la disminución de la intensidad de la radiación solar a su llegada a la superficie de la Tierra. Esta radiación solar directa incidente suele tenerse con una constante de 1.100 W/m² válida para cualquier punto del planeta [30].

En los días nublados la radiación que llega del sol es más débil y se le conoce con el nombre de radiación solar difusa. Así mismo, las radiaciones solares también

se reflejan en otras superficies como en las nubes, en la nieve, suelos pulidos, etc., creando nuevas radiaciones solares llamadas albedo o radiación solar reflejada (Figura 10). Teniendo esto en cuenta, la radiación total es igual a la suma de la radiación directa, la radiación difusa y el albedo.

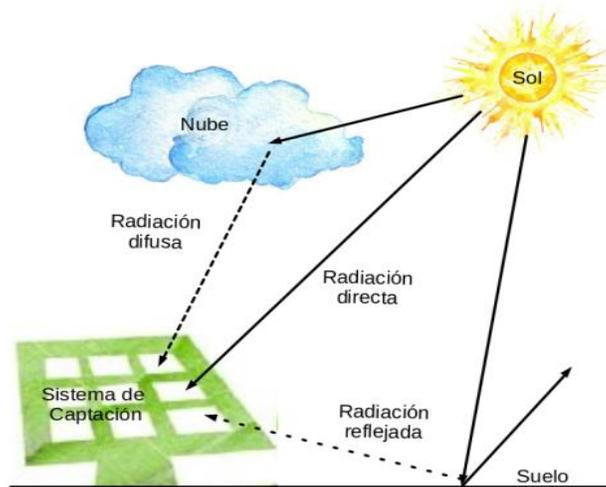


Figura 10. Tipos de radiación solar.

La irradiancia es la potencia solar, es decir, la rapidez de incidencia de energía radiante sobre una superficie por unidad de área. Es representado generalmente con el símbolo **G**, **G_o**, **G_b**, **G_d** corresponde a la irradiancia extraterrestre, directa y difusa respectivamente. Las unidades más comúnmente utilizadas para la irradiancia son W/m^2 , que es la energía que incide instantáneamente sobre una superficie.

Por otro lado, la irradiación es la cantidad de energía por unidad de área (J/m^2) que incide durante un tiempo dado. Generalmente se usa el símbolo **I** para la irradiación por hora y **H** para la irradiación en el periodo de un día. La ecuación (1) representa la relación entre la irradiancia y la irradiación en el periodo de tiempo t_1 a t_2 :

$$I = \int_{t_1}^{t_2} G(t) \quad (1)$$

Según la teoría cuántica, la luz puede comportarse bien como onda o como partícula, dependiendo de la interacción específica de la luz con la materia, este fenómeno se conoce como dualidad onda-partícula de la luz. En la descripción de partícula, la luz está compuesta de partículas discretas (como paquetes de energía) llamados fotones.

La luz solar contiene fotones con energías que reflejan la temperatura de la superficie del Sol; en unidades de energía de electrón-volts (eV), el intervalo de energía solar en fotones ($h\nu$) es de aproximadamente 3.5 eV (región ultravioleta) a 0.5 eV (región infrarroja). La energía de la región visible está en el intervalo de 3.0 eV (violeta) a 1.8 eV (rojo); la potencia pico del Sol se produce en la región del amarillo de la región visible, en alrededor de 2.5 eV.

7.2 CELDAS SOLARES EN PELÍCULA DELGADA

La energía solar puede ser convertida directamente en energía eléctrica mediante el uso de las celdas solares, por medio del efecto fotovoltaico. Esta transformación siempre requiere de un material semiconductor que tiene su conductividad (σ) en el intervalo de $10^4 > \sigma > 10^{-8} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$.

Los semiconductores poseen dos propiedades que mejoran notablemente su utilidad. La primera propiedad es que, a diferencia de aislantes y conductores cuya conductividad es esencialmente fija, es posible alterar la conductividad de una muestra dada de semiconductores. La alteración puede ser por varios órdenes de magnitud y se puede lograr por métodos relativamente simples. Por ejemplo, la conductividad del semiconductor comúnmente utilizado, silicio (Si), se puede variar fácilmente, desde $0.001\text{-}1000 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. Esta capacidad para la alteración permite una gran flexibilidad en el diseño y construcción de celdas solares.

La segunda ventaja es que, en un semiconductor, la corriente eléctrica puede ser llevada ya sea por electrones cargados negativamente o por las partículas cargadas positivamente conocidos como huecos, o por ambos. Es esta propiedad que lleva a la habilidad para construir celdas solares, transistores y circuitos integrados [31].

El silicio es el semiconductor más empleado para celdas solares, sin embargo, el costo de purificación y la gran cantidad que se requiere para su obtención ha llevado a la búsqueda de nuevos materiales que puedan mejorar la eficiencia de las celdas, empleando así la tecnología en película delgada, ya que se requiere de mucho menos material y por lo tanto un menor costo.

Una película delgada está formada por un material creado mediante procesos de crecimiento y/o nucleación aleatoria a partir de compuestos (en forma atómica, iónica o molecular) que condensan o reaccionan sobre un sustrato. Las propiedades estructurales, químicas, metalúrgicas y físicas de las películas dependen de un gran número de parámetros de depósito y también de su espesor.

Bajo la denominación de película delgada estamos incluyendo a dispositivos que presentan espesores de entre unos pocos nanómetros a decenas de micras y, por lo tanto, estarían mejor definidos en términos de los procesos que permiten crearlos que en términos del espesor final obtenido. Son precisamente esos procesos de crecimiento y nucleación aleatoria los que confieren propiedades novedosas a las películas delgadas, que los difieren de las de capas finas obtenidas mediante técnicas más convencionales (por ejemplo, adelgazando una capa gruesa, por serigrafía, aerosoles, etc.).

Lo que hace atractiva a este tipo de tecnología, es la flexibilidad de producir un mismo material por técnicas muy diversas, la variabilidad en crear estructuras cristalinas con órdenes de coherencia muy amplios desde materiales amorfos y nanocristalinos a materiales micro y policristalino.

7.3 ESTRUCTURAS

En el campo de las tecnologías de película delgada, se han explorado estructuras de celdas basadas en homouniones, heterouniones o barreras Schottky, utilizando dispositivos mono celda o tándem multiunión, con uniones abruptas o graduales, y con materiales que presentan conductividades muy distintas. Sin embargo, los dispositivos con mejores eficiencias se han logrado con configuraciones en sustrato o en superestrato, como las mostradas en la Figura 11 [32].

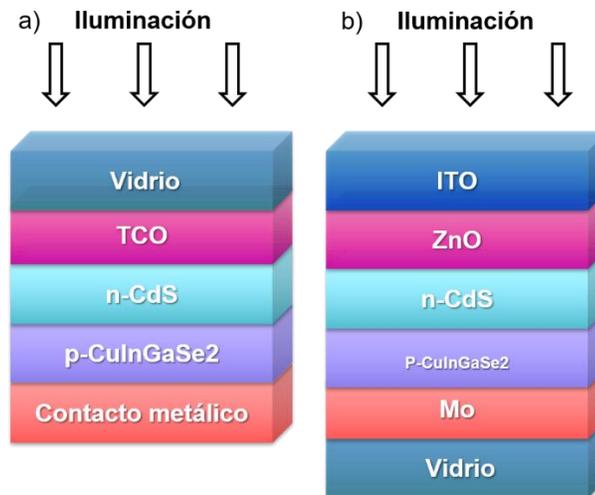


Figura 11. Estructuras típicas de dispositivos en película delgada. a) Celda de CdTe en configuración superestrato [33]. b) celda de $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ en configuración sustrato [34]

.En la estructura de una celda de película delgada podemos encontrar de forma convencional: un sustrato, un óxido conductor transparente (TCO, que forma el contacto frontal), una capa ventana, una capa absorbidora y una capa metálica (que sirve para realizar el contacto posterior).

El sustrato es, en principio, un componente pasivo o inactivo en la estructura y debe ser estable a nivel mecánico, presentar un coeficiente de dilatación similar al de las capas depositadas y ser inerte químicamente durante el proceso de fabricación.

Para la configuración en superestrato, el sustrato debe ser transparente, y el contacto frontal se realiza mediante un TCO depositado sobre el sustrato. Para la configuración en sustrato, éste puede ser un metal o una capa metálica depositada sobre un vidrio o un polímero, que actúan como contacto posterior.

El absorbente corresponde aproximadamente a la base de la unión p-n de la celda, la función principal de esta capa es la de absorber fotones de la radiación solar y convertir la energía electromagnética para generar pares electrón-hueco.

Los principales requisitos de los materiales utilizados como absorbente son:

- La energía de banda prohibida del material debe coincidir con la región espectral en la que se espera que la celda vaya a operar.
- El coeficiente de absorción óptico del absorbente tiene que ser alto con el fin de absorber la mayor parte de la radiación solar dentro de la película delgada. El valor de la energía de banda prohibida (E_g) en semiconductores con transiciones indirectas, es en general, menor en comparación a materiales con E_g de transición directa, por lo general, muestran mucha menor absorción óptica y requieren un esquema complicado de luz-atrapamiento. Los semiconductores tipo calcopirita para aplicaciones en celdas solares como CuInSe₂ y CuInS₂ (CIS) son semiconductores que presentan transiciones directas, por lo que coeficientes de absorción grandes se pueden lograr con este tipo de materiales [35].
- Tiempos de vida y longitudes de difusión altos para los portadores de carga minoritarios, para lograr celdas solares con buenas eficiencias. Si bien, estos requisitos no son tan estrictos para celdas de película delgada en comparación con las de granel (bulto), debido a una distancia mucho menor a los portadores tienen que difundirse a través de la celda. Con el fin de lograr una gran longitud de difusión de portador, se deben evitar defectos e impurezas cristalinas, lo cual podría producir niveles de recombinación cerca

de la mitad de la banda prohibida y también puede disminuir la movilidad del portador.

- Ninguna degeneración debería ser posible en el material, independientemente de los defectos, de otra manera, impurezas arbitrarias harán que el semiconductor degenerado presente fenómenos de tunelamiento, a través de estrecha región de carga espacial, ocasionando cortocircuito en la estructura.

En condiciones de producción realistas, ninguna degeneración puede ser alcanzada sólo si el nivel de Fermi es fijado en la energía de banda prohibida cerca del borde de la banda. Esta condición está en la competición con la anterior, limitando la elección de materiales convenientes considerablemente [36].

Los principales materiales utilizados como absorbente son:

- El Silicio, cristalino (y policristalino) tiene una energía de banda prohibida indirecta que resulta en un bajo coeficiente de absorción óptico, con la consecuencia de que las obleas tienen que ser mayor que 200 μm de espesor para absorber la mayor parte de la luz incidente. Las celdas solares de silicio de película delgada tienen las siguientes ventajas importantes en comparación con las celdas cristalinas: (i) El espesor de Si se puede reducir de manera drástica a 50 μm ; (ii) Las películas delgadas pueden depositarse sobre sustratos de bajo costo, (iii) Las películas delgadas se pueden fabricar en sustratos tamaño modular y en estructuras integralmente interconectados [32] [11]. Actualmente, el sector fotovoltaico está dominado por celdas solares de obleas de silicio, con una demanda en el mercado alrededor del 90 %, el otro porcentaje corresponde a las celdas solares con tecnología en película delgada [37].
- El CdTe, las celdas solares de este material son un fuerte candidato de celdas solares en película delgada, con eficiencia de las celdas de más de 16.5% y con la eficiencia de módulo de 10.9 % [38] [39] [40]. Durante los

últimos 10-15 años, celdas solares de películas delgadas policristalinas de CdS/CdTe fabricadas en sustratos de vidrio se han considerado como uno de los candidatos más prometedores para aplicaciones a gran escala en el campo de la conversión de la energía fotovoltaica [41]. Las propiedades que presenta el CdTe son una banda prohibida directa de 1,45 eV y coeficiente de absorción óptica alto, lo que hace que sea un material atractivo para aplicaciones fotovoltaicas terrestres. Algunos de los aspectos a considerar sobre las celdas solares de CdS/CdTe es que no han existido progresos importantes en cuanto a una mayor eficiencia, por lo cual se necesita un mayor esfuerzo en la investigación de este material. Además, de los problemas medioambientales por el uso de Cadmio, ya que es uno de los materiales más tóxicos que existen [42].

7.4 FUNCIONAMIENTO DE LA CELDA SOLAR

Las celdas solares están hechas de materiales semiconductores, generalmente de silicio, y son especialmente tratados para formar un campo eléctrico con un lado positivo (lado posterior) y el otro lado negativo, hacia el Sol. Cuando la energía solar (fotones) llega a la celda solar, los electrones son golpeados y sacados de los átomos en el material semiconductor, creando pares electrón-hueco. Si los conductores eléctricos están fijados a los lados positivo y negativo, formando un circuito eléctrico, los electrones son capturados en la forma de corriente eléctrica llamada fotocorriente (I_{ph}). Como puede entenderse a partir de esta descripción, en la oscuridad, la celda solar no está activa y funciona como un diodo, es decir, una unión p-n que no produce ninguna corriente o voltaje. Sin embargo, si está conectado a una fuente de alimentación externa, se genera una corriente, llamado diodo o corriente en oscuridad (I_D) [43].

La generación de la corriente en una celda solar, conocida como la "corriente fotogenerada", implica dos procesos clave. El primer proceso es la absorción de fotones incidentes para crear pares electrón-hueco. Los pares electrón-hueco serán

generados en la celda solar siempre que el fotón incidente tenga una energía igual o mayor que la de la banda prohibida. Sin embargo, los electrones (en el material tipo p), y los huecos (en el material tipo n) son metaestables y sólo existirán, en promedio, durante un período de tiempo igual al tiempo de vida de los portadores minoritarios antes de que se recombinen. Si los portadores se recombinan, entonces el par electrón-hueco fotogenerado se pierde y no hay corriente o potencia que pueda ser generada.

Si un semiconductor tipo-p y uno tipo-n se ponen en contacto, se crea la denominada unión p-n. Debido a los diferentes portadores mayoritarios, los electrones se difunden de la región-n a la región-p, y los huecos de la región-p a la región-n (¡**Error! No se encuentra el origen de la referencia.**!).

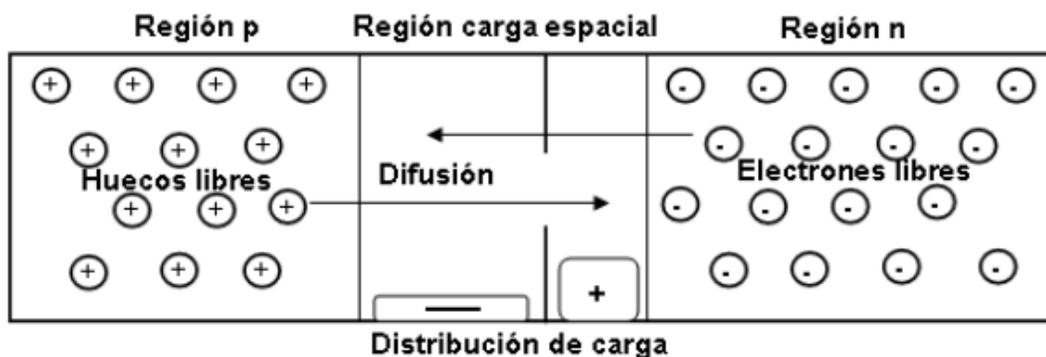
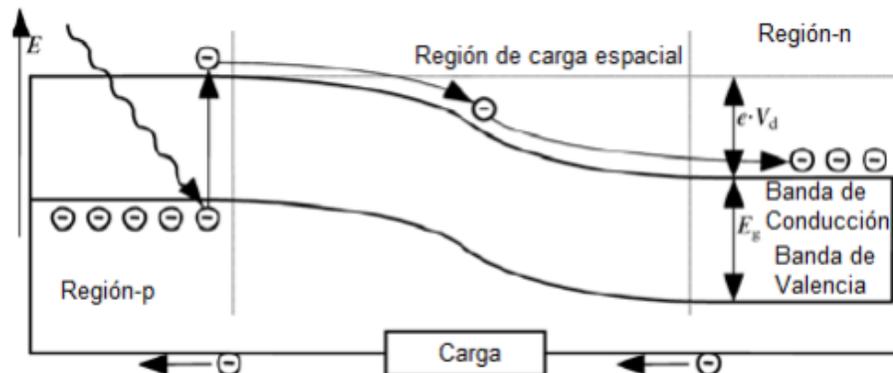


Figura 12. Formación de la región de carga espacial en la unión p-n por difusión de electrones y huecos [35].

Una región con muy pocos portadores de carga libres emerge en la frontera. Cuando los electrones se han difundido en la región-p, átomos ionizados positivamente permanecen. Ellos crean una región de carga espacial positiva. Cuando los huecos se han difundido en la región-n, átomos ionizados negativamente permanecen y crean una región de carga espacial negativa, creando así un campo eléctrico entre la región-n y la región-p, contrarrestando los portadores de carga y por lo tanto la difusión no puede continuar indefinidamente.

Finalmente, se forma un voltaje V_{bi} que se denomina “autoconstruido”. Cuando los electrones son elevados de la banda de valencia a la banda de conducción y por lo tanto liberado del átomo en la zona de carga espacial, el campo eléctrico tendrá que tirar de ellos en la región-n. Del mismo modo, los huecos generados se trasladarán a la región-p. Esto se puede explicar en el modelo de banda de energía por la banda de flexión en la región de carga espacial (**¡Error! No se encuentra el o**



rigen de la referencia.).

Un segundo proceso, la colección de estos portadores por la unión p-n, impide esta recombinación mediante el uso de ésta para separar espacialmente el electrón y el hueco. Los portadores son separados por la acción del campo eléctrico existente en la unión p-n. Si los portadores minoritarios fotogenerados alcanzan a la unión, se hace circular por el campo eléctrico, donde actualmente se encuentra un portador mayoritario. Si el emisor y la base de la celda solar están conectados entre sí (es decir, si la celda solar está en cortocircuito), los portadores

Figura 13. Principio de celda solar con el modelo de bandas de energía [33].

fotogenerados fluyen a través del circuito externo [44].

La celda solar sólo puede convertir una parte de la energía de los fotones en corriente eléctrica. Para valores más pequeños de energía del fotón que el intervalo de la banda de energía, la energía no es suficiente para promover un electrón desde

la banda de valencia a la banda de conducción. Este es el caso de longitudes de onda por encima de:

$$\lambda_{\max} = \frac{hc}{E_g} = \frac{1.24 \mu\text{m eV}}{E_g} \quad (2)$$

donde h es la constante de Planck, c la velocidad de la luz y la E_g es la energía de banda prohibida del semiconductor. No toda la energía de los fotones con longitudes de onda cercanas a la banda de energía se convierte en electricidad.

La superficie de la celda solar refleja una parte de la luz entrante, y alguna se transmite a través de la celda solar. Además, los electrones pueden recombinarse con los huecos. En otras palabras, pueden caer de nuevo a la banda de valencia antes de que se conviertan en electricidad [45]. La Figura 14 describe estos procesos.

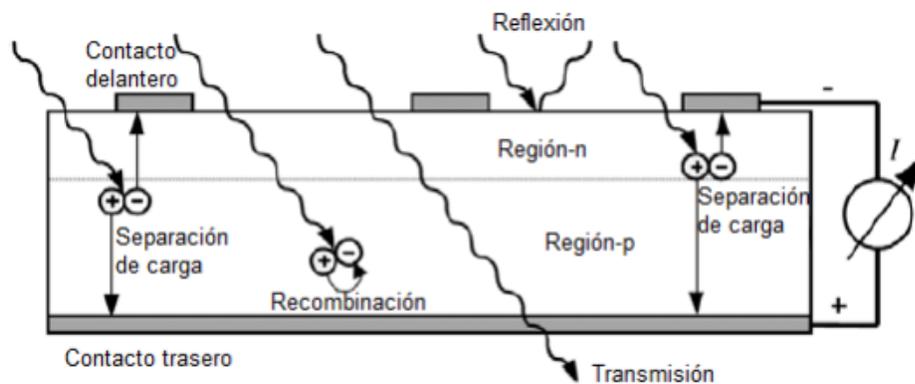
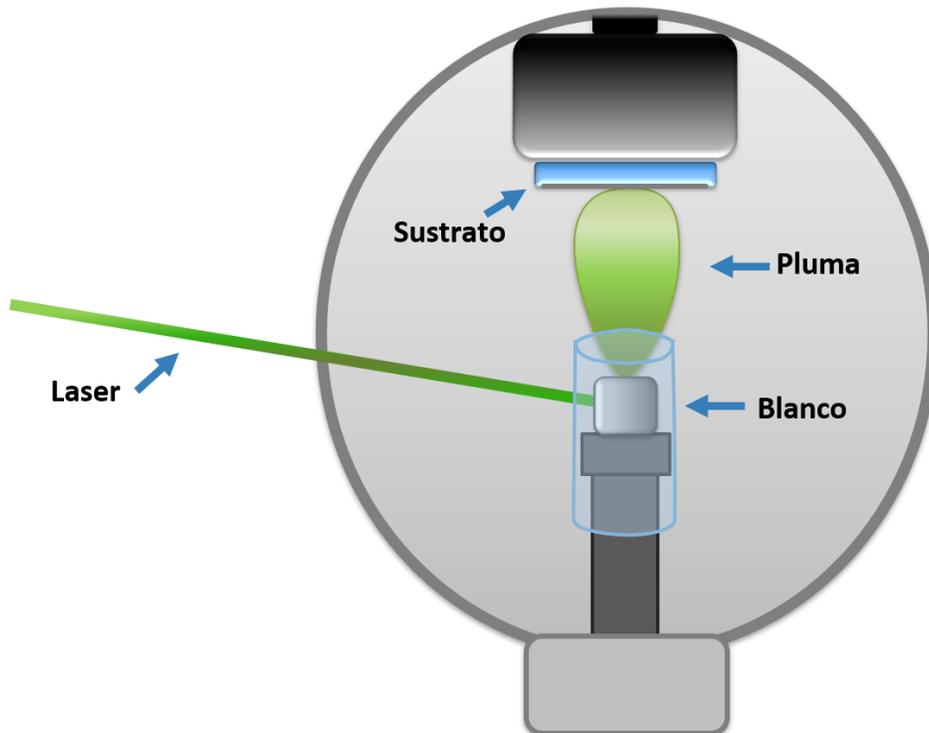


Figura 14. Procesos opto-eléctricos en una celda solar irradiada [35].

7.5 DEPÓSITO POR ABLACIÓN LÁSER (PLD)

Este método es conocido por su gran versatilidad, debida en gran medida a que la fuente energética (láser), está situada fuera de la cámara, esto permite depositar en ultra alto vacío, así como en atmósferas controladas.

Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de luz láser pulsada y enfocada de alta potencia sobre el blanco, dentro de una cámara de vacío. Al golpear la luz en el blanco, es tal la concentración de energía por unidad de superficie que se rompe el material y sale desprendido en forma de plasma de ablación, conocido como pluma, como se muestra en la Figura 15. La tasa de depósito es la razón del grosor de la película entre el número de pulsos y es la cantidad que



se desea maximizar sin perder cristalinidad en el producto final.

Figura 15. Esquema de un equipo de Ablación Láser (PLD).

El PLD es reconocido por la posible transferencia de la estequiometría entre el blanco y el sustrato. Esto es, el número de átomos de cada elemento de la celda unitaria del blanco es similar al resultado obtenido en el sustrato [46]. La transferencia de estequiometría es difícil de obtener con otras técnicas como evaporación o sputtering. La transferencia de estequiometría se atribuye al rápido calentamiento del blanco, temperaturas de más de 5000 K en cuestión de pocos nanosegundos, correspondiendo a una razón de calentamiento de 10¹²

K/s, asegura que todas las componentes se evaporarán al mismo tiempo independientemente de sus energías de ligadura [47].

El proceso de PLD puede ser descrito a través de cuatro etapas [48]:

- Ablación del material blanco y creación de la pluma
- Dinámica del plasma
- Depósito del material en el sustrato y nucleación
- Crecimiento de la película en la superficie del sustrato

La ablación del blanco es el proceso en el que una parte del material en el blanco es evaporada debido a la concentración de energía luminosa en una región pequeña, conocida como spot. La remoción de átomos del blanco se lleva a cabo por vaporización en una región de la superficie en un estado de desequilibrio y es causada por una explosión de Coulomb. La profundidad de penetración del haz incidente es dependiente de la longitud de onda y el coeficiente de absorción del material. El proceso de ablación (Figura 16) abarca temporalmente 10 ps para un pulso láser de ns.

La cantidad de material eliminada durante la ablación con láser depende de la cantidad de energía absorbida por el objetivo de material a granel.

$$\partial_P \frac{1}{\alpha} \quad \partial_P = \text{profundidad de penetración}$$

α = coeficiente de absorción

La disipación de la energía absorbida generalmente ocurrirá después de la duración del pulso láser. Existen dos mecanismos principales para explicar la eliminación de material por ablación con láser:

- vaporización térmica, donde la temperatura local aumenta por encima del punto de vaporización debido a las colisiones de electrones y fonones

- la aparición de una explosión de Coulomb, donde los materiales a granel liberan los electrones excitados. y produce un campo eléctrico relativamente fuerte que revoca los iones dentro del área de impacto

El material se expande en un plasma perpendicular a la superficie del blanco debido a una repulsión Coulomb y retroceso respecto a la superficie del blanco. La distribución espacial de la pluma es dependiente de la presión de fondo dentro de la cámara de vacío.

La dependencia de la forma de la pluma según la presión puede ser descrita según las siguientes etapas: Etapa de vacío, al inicio la pluma es muy delgada y dirigida únicamente en la dirección normal a la superficie del blanco, en este punto no ha ocurrido dispersión con los gases de fondo.

En la siguiente etapa se observa un desplazamiento relativo entre los iones altamente energéticos de los iones de energía menor. En regiones de alta presión se encuentra una expansión difusiva.

La tercera etapa determina la calidad de la película resultante. Las partículas de alta energía salientes del blanco se encuentran bombardeando la superficie del sustrato, estas pueden causar defectos en la película depositada. Las partículas removidas de la película en formación y los incidentes por la ablación crean una región de colisión que sirve como fuente de condensación de las partículas. Cuando la tasa de condensación es suficientemente alta, se obtiene un equilibrio térmico que permite el crecimiento de la película.

Las desventajas del método recaen en el alto costo del equipo utilizado: cámara de vacío, láser pulsado de alta energía, controladores de flujo para atmósferas, bomba turbo molecular, medidores de presión, sujetador y horno para sustrato, elementos ópticos. El tamaño del sustrato también es limitado según la expansión de la pluma.

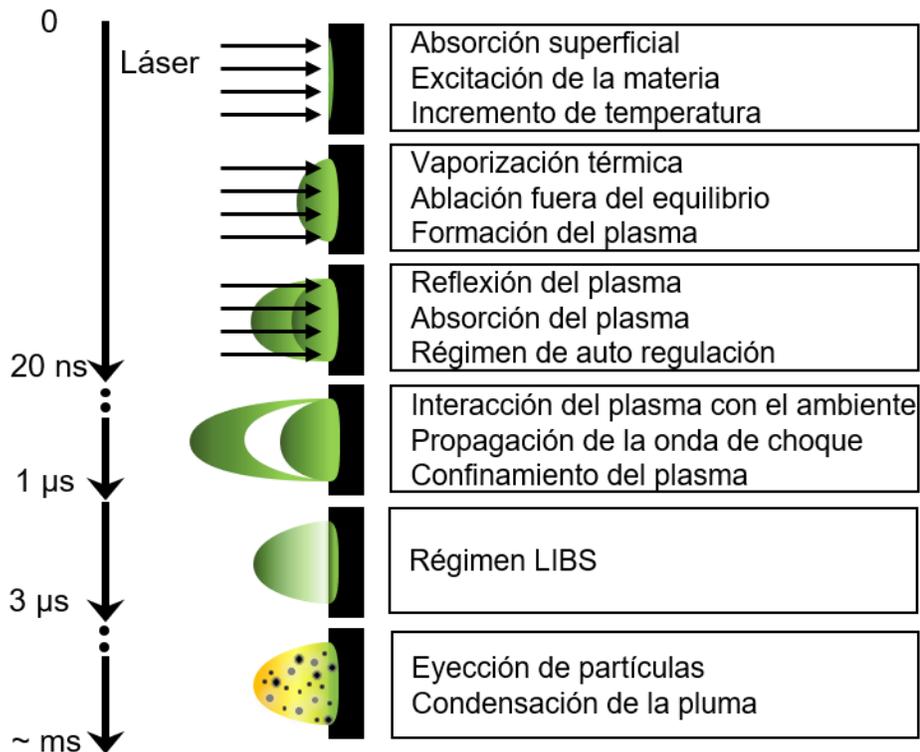


Figura 16. Ablación láser de nanosegundos.

7.6 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de los rayos X es una técnica experimental bien establecida para el estudio y análisis de materiales sólidos cristalinos [49]. Consiste principalmente en hacer incidir con un haz de rayos X la muestra a estudiar. El haz que emerge del cristal tras interactuar con el material contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino.

Los cristales, gracias a su estructura periódica, dispersan elásticamente los haces de rayos X en ciertas direcciones y los amplifican por interferencia constructiva, originando un patrón de difracción. A este fenómeno se le conoce como ley de Bragg y se observa en la Figura 17.

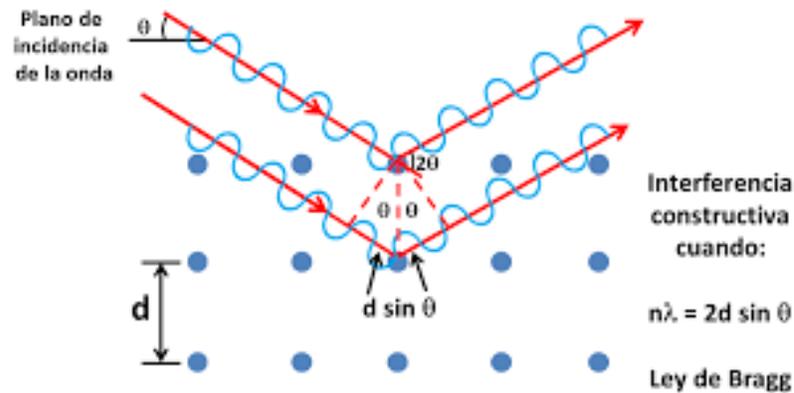


Figura 17. Ley de Bragg. [50]

Existen diferentes configuraciones con las cuales se puede obtener distinta información acerca del cristal, como ser 2 θ anchos de las capas, composición atómica, estequiometría, rugosidad, etc. Existen dos tipos de aproximaciones para los estudios de difracción, la reflectometría y difracción a altos ángulos. La reflectometría consiste en la difracción que se consigue en la geometría de ángulo rasante, con un ángulo de incidencia cercano a cero, como puede verse en la

¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..

Este método permite determinar la composición de forma más exacta que el



Figura 18. Angulo crítico A) si el ángulo de incidencia es menor a θ_c , todos los rayos x incidentes son reflejados, B) cuando el ángulo de incidencia es igual a θ_c , los rayos se propagan a lo largo de la superficie. C) En caso de que la incidencia sea mayor a θ_c , los rayos X penetran en la muestra por refracción.

Raman. Por otro lado, el ancho del orden "0" respecto del sustrato también habla de la calidad cristalina de la capa crecida, y de la distancia entre los distintos órdenes se obtiene en esta muestra en particular la información acerca de los anchos asociados a las distintas capas que conforman la superred. La estructura hiperfina observada debe ser atribuida a la interacción entre ondas incidentes y reflejadas a lo largo de la superred completa. En el caso de tener una sola capa,

se espera observar la estructura hiperfina alrededor del orden cero, y ningún orden superior [49].

7.7 ESPECTROSCOPIA RAMAN

El efecto Raman involucra la interacción inelástica de los fotones con el medio, lo que resulta en la creación de modos colectivos cristalinos, llamados fonones. Luego de la interacción inelástica, los fotones emitidos saldrán del medio habiendo ganado o perdido una energía fija, asociada a los modos vibracionales de la estructura cristalina.

La técnica resulta relevante para investigar la composición estequiométrica de los materiales, dislocaciones o el orden de la red, así como modificaciones locales en la densidad de portadores libres debido a presencia de defectos. Los fotones dispersados por efecto Raman ganan energía al absorber un fondo (corrimiento anti-Stokes), o pierden al emitir uno (corrimiento Stokes), según las reglas de conservación de energía y momento:

$$\omega_s = \omega_i \pm \Omega \quad q_s = q_i \pm K \quad (3)$$

donde ω_i y ω_s son las frecuencias y q_i y q_s los vectores de onda de los fotones incidente y dispersado respectivamente, y Ω y K son la frecuencia y el vector de onda del fondo. El efecto Raman es un proceso intrínsecamente débil, pero los láseres proveen suficiente potencia tal que los espectros Raman se miden rutinariamente. La teoría completa de dispersión por efecto Raman es compleja, por lo que usualmente no se realiza un análisis detallado del espectro completo obtenido.

7.8 EFECTO HALL

El funcionamiento básico de una celda solar consiste en transformar la radiación solar incidente en portadores de carga foto excitados. Estos portadores,

que contribuyen a la corriente útil, deben tener un camino libre medio lo más largo posible. Cuanto mayor sea la movilidad de los portadores, mejor será la respuesta del dispositivo. La técnica Hall para determinar la movilidad y densidad de los portadores libres se usa en diferentes etapas en la producción de dispositivos electrónicos, desde desarrollo de materiales hasta en procesos de fabricación y con ella se puede caracterizar prácticamente cualquier semiconductor. Las propiedades eléctricas y ópticas de los materiales utilizados para la fabricación de dispositivos son muy importantes para determinar el desempeño de estos. La movilidad μ es una de estas propiedades y determina la capacidad del dispositivo de conducir corriente. Bajo un campo eléctrico débil E la velocidad de portadores es dada por $v = \mu E$ (2.9); ya que la velocidad de respuesta del dispositivo depende fuertemente de la velocidad de los portadores, se requiere gran movilidad para obtener una respuesta de alta frecuencia. Debido a la baja resistividad de materiales con alta movilidad, los dispositivos fabricados con estos materiales pueden conducir grandes corrientes sin calentarse excesivamente. Niveles elevados de corriente son deseables en aplicaciones de alta velocidad, donde las capacitancias de los circuitos deben cargarse rápidamente.

El efecto Hall es el método comúnmente usado en la determinación de movilidad, resistividad y densidad de portadores en capas de semiconductores. La técnica está basada en el efecto descubierto por Hall en 1879. Él encontró que, si un campo magnético es aplicado perpendicularmente a la dirección del flujo de corriente en un conductor, se forma un campo eléctrico perpendicular a la corriente y al campo magnético.

Para determinar tanto la movilidad como la densidad de portadores n de una muestra, es necesario realizar una medición de resistividad junto con una medición Hall. La técnica de van de Pauw es ampliamente utilizada en la industria de semiconductores para determinar la resistividad de muestras uniformes. En este esquema se utiliza una muestra delgada de forma arbitraria con cuatro contactos

ómicos muy pequeños colocados en la periferia. Un esquema de una configuración rectangular de van der Pauw.

Debido a que el voltaje de Hall incluye voltajes generados por otros efectos, es recomendable utilizar un valor promedio para V_H , basado en voltajes medidos para todas las permutaciones de contactos, y dirección de corriente y campo magnético

7.9 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

El microscopio atómico de fuerzas (AFM) permite la obtención de imágenes tridimensionales de la superficie de muestras tanto conductoras como aislantes sin ninguna preparación especial de las muestras. Lleva acoplado un microscopio óptico que permite la visualización del conjunto punta-muestra para así poder situar la punta sobre una zona determinada de la muestra. De esta forma se vence, en cierto modo, una de las principales limitaciones de este tipo de microscopios, que es su carácter local, es decir, la imposibilidad de efectuar barridos muy grandes de la superficie. El software del equipo permite realizar el análisis cuantitativo de las imágenes obtenidas. El microscopio puede trabajar en los siguientes modos:

- a. Modo de contacto. Es el más empleado. Se utilizan puntas de nitruro de silicio. En determinadas muestras se puede alcanzar resolución atómica o molecular. En este modo se puede también obtener la imagen correspondiente, y simultáneamente, de fricción gracias al fotodetector de cuatro partes que lleva incorporado el AFM. También se tiene la posibilidad de efectuar medidas de modulación de fuerza, así como imágenes de "volumen de fuerzas" que pueden dar información sobre diferencias de las propiedades elásticas. Todos estos análisis se pueden llevar a cabo tanto en condiciones ambientales como en medio líquido. Esta última posibilidad es muy interesante ya que en las medidas en aire se producen fuertes fuerzas laterales durante la medida, las fuerzas aplicadas pueden ser de unos 10 nN, que pueden afectar a la estabilidad mecánica de la muestra si ésta es blanda (por ejemplo, de naturaleza orgánica). En ambiente

líquido estas fuerzas desaparecen llegándose a aplicar fuerzas en el intervalo de los 10 pN.

- b. Modo de contacto intermitente ("tapping"). Este modo se utiliza para analizar muestras cuyo estudio en el modo de contacto resulta problemático. Se emplean puntas de silicio y no es posible alcanzar resolución atómica. En este modo la punta no está en contacto continuo con la superficie de la muestra sino en contacto intermitente o discreto. De esta manera se reduce la interacción entre la punta y la muestra. Con el equipo actual que disponemos sólo se puede obtener información topográfica pero sí podemos realizar las medidas tanto al aire como en medio líquido.

8 HIPÓTESIS

El depósito del semiconductor CuSbSe₂ en películas delgadas mediante la técnica física de ablación Láser permitirá controlar la fase cristalina y la orientación de crecimiento, mejorando las propiedades ópticas y eléctricas como el coeficiente de absorción, el ancho de banda prohibida y la concentración de portadores.

9 OBJETIVO GENERAL

Desarrollar el material semiconductor CuSbSe_2 en la tecnología de película delgada por medio de la técnica de ablación Láser para las aplicaciones fotovoltaicas.

9.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener un blanco de CuSbSe_2 mediante la técnica de reacción en estado sólido.
- Determinar las propiedades estructurales de los blancos de CuSbSe_2
- Obtener por medio de la técnica Ablación Láser, películas delgadas a partir del blanco de CuSbSe_2 .
- Someter a un tratamiento térmico en ambiente inerte las películas delgadas obtenidas por Ablación Láser.
- Determinar las propiedades de las películas delgadas por técnicas de DRX, Raman, UV-vis, AFM, Perfilometría y Efecto Hall.

10 METODOLOGÍA

A continuación, en la figura 18 se presenta un esquema general de la metodología seguida en el trabajo.

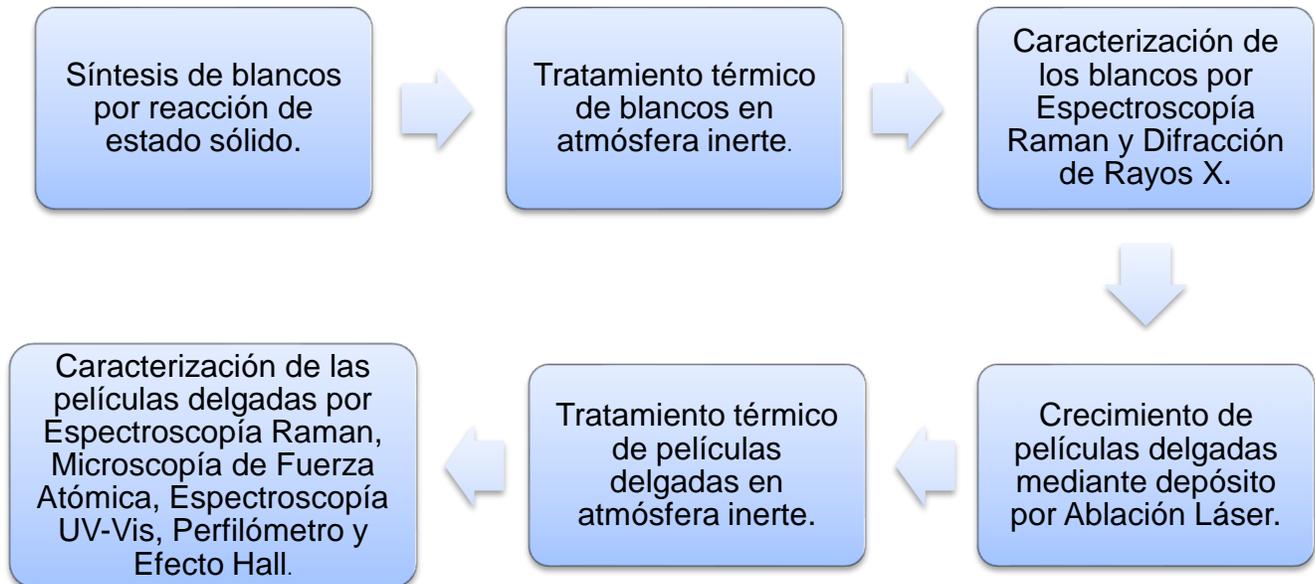


Figura 19. Esquema de la metodología seguida en este trabajo.

10.1 MATERIALES

- Blancos de 1/2 pulgada de CuSbSe_2 obtenidos por la técnica de reacción en estado sólido con los precursores Cu_2Se y Sb_2Se_3 .
- Sustratos de 3.3 x 3.3 cm de vidrio conductor.
- Sustratos de 3.3 x 2 cm de molibdeno.

10.2 SÍNTESIS DE LOS MATERIALES

10.2.1 PASTILLAS DE CuSbSe_2

Para la elaboración de las pastillas del ternario se va a partir de dos precursores: Cu_2Se y Sb_2Se_3 . En esta preparación consta de por medio de un molino o un mortero

de ágata pulverizar los precursores durante media hora en una proporción como se muestra en la

Tabla 3. Proporción para la obtención de blancos de CuSbSe₂.

| | |
|--|-----------|
| $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Sb}_2\text{Se}_3 \rightarrow 2\text{CuSbSe}_2$ | |
| Blanco de 3 gramos | |
| Cu ₂ Se | 0.9119 gr |
| Sb ₂ Se ₃ | 2.133 gr |

Después de la obtención de los polvos se procedió a encapsularlos en pastillas por medio de dados y una prensa lo cual generó varias pastillas de 1/2 pulgada las cuales se sometieron a un tratamiento térmico con gas inerte.

10.2.2 LIMPIEZA DE LOS SUSTRATOS

Los sustratos se someten a una serie de limpiezas para minimizar los contaminantes e impurezas, primero con jabón dextrán al 10% mediante un baño ultrasónico, se enjuagan con agua destilada y después con una solución de etanol al 50% por duplicado. Para su almacenamiento se dejan en agua desionizada y etanol al 50%.

10.2.3 ABLACIÓN LÁSER

Para la preparación de películas delgadas de CuSbSe₂ se tuvieron en cuenta variables como la temperatura del sustrato, la distancia del blanco al sustrato, la energía del haz láser, la potencia del haz Láser y el tiempo que dura el depósito y el tiempo de duración del pulso, estas variables algunas se mantendrán constantes y otras van a variar como se muestra en la

Tabla 4. Variables para la síntesis de películas delgadas por PLD.

| Variable | Intervalo |
|----------------------------------|------------------|
| Temperatura del sustrato | 25-350°C |
| Distancia del blanco al sustrato | 2-6 cm |
| Energía del haz Láser | 532 y 1064 nm |
| Diámetro del haz | 85 mm |
| Tiempo de pulso | 10 ns |

10.2.4 TRATAMIENTO TÉRMICO

En un horno horizontal con una entrada de nitrógeno como gas inerte, se pondrán los sustratos con las películas delgadas de CuSbSe₂ durante 15 min a diferentes temperaturas desde los 200°C hasta los 500°C

10.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES.

- La difracción de rayos X (XDR) se realiza en el CINVESTAV CDMX con un difractómetro marca XPERT-PRO, el cual utiliza la línea espectral CuK α de 1.5406 Å.
- Se hacen mediciones de espectroscopía Raman mediante un sistema micro Raman de LabRAM Dilor.
- Se mide el espesor de las películas con un perfilómetro KLA Tencor D-100.

10.4 INFRAESTRUCTURA DISPONIBLE PARA LA REALIZACIÓN DEL PROYECTO

- Sistema Micro Raman de LabRAM Dilor con un láser HeNe (632,8 nm).
- Espectrofotómetro UV-vis Perkin-Elmer Lambda 25.
- Perfilómetro KLA Tencor D-100.
- Equipo de efecto Hall

11 RESULTADOS

11.1 PASTILLAS DE CuSbSe₂

En total se realizaron 5 blancos de las cuales se obtuvieron varias pastillas de ½ pulgada de diámetro como se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. Variables utilizadas para la elaboración de blancos.

| Blanco | CASe_1 | CASe_2 | CASe_3 | CASe_4* | CASe_5 |
|-------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Temperatura | 300°C | 300°C | 400°C | 400°C | 400°C |
| Tiempo | 1 hora | 3 horas | 3 horas | 3 horas | 3 horas |
| Gas inerte | N ₂ |

*se realizó el tratamiento térmico de los polvos ya en forma de pastilla.

11.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Los blancos obtenidos se midieron por espectroscopía Raman encontrando 3 fases diferentes: los precursores Cu₂Se y Sb₂Se₃ y el ternario CuSbSe₂. En el trabajo de Xue [22], se calcularon teóricamente los modos fonones para el componente CuSbSe₂ y se propusieron un total de 22 modos Raman activos, entre los cuales, los modos vibracionales característicos B_{2g} y A_g del ternario CuSbSe₂ se encontraron en los blancos en 109, 117 y 204 cm⁻¹.

Como se muestra en la Figura 20 en el primer blanco CASe_1, los modos vibracionales predominantes corresponden al precursor Sb₂Se₃ en 186, 250, 370 y 450 cm⁻¹[51], y en una menor intensidad los modos del ternario CuSbSe₂. Al aumentar el tiempo del tratamiento térmico en el segundo blanco (CASe_2) se observó un aumento en la intensidad de los modos vibracionales correspondientes al CuSbSe₂, sin embargo, los modos predominantes continuaban siendo del precursor. Para el blanco CASe_3 se aumentó la temperatura a 400°C provocando un mayor cambio de fase, esto debido a que su temperatura de fase es en 350°C y

la temperatura de fusión es a los 480°C [52]. El modo de CuSbSe₂ en 204 cm⁻¹ se observó con una intensidad similar a la del modo 250 cm⁻¹ del precursor Sb₂Se₃ y una disminución en los demás modos. El cuarto blanco CAsE_4 se conservaron las mismas condiciones del tercer blanco, con la única variante que el tratamiento térmico se realizaron a las pastillas y no a los polvos como anteriormente se había realizado; los resultados obtenidos muestran un menor cambio de fase al observar poca intensidad en los modos vibracionales característicos del componente CuSbSe₂

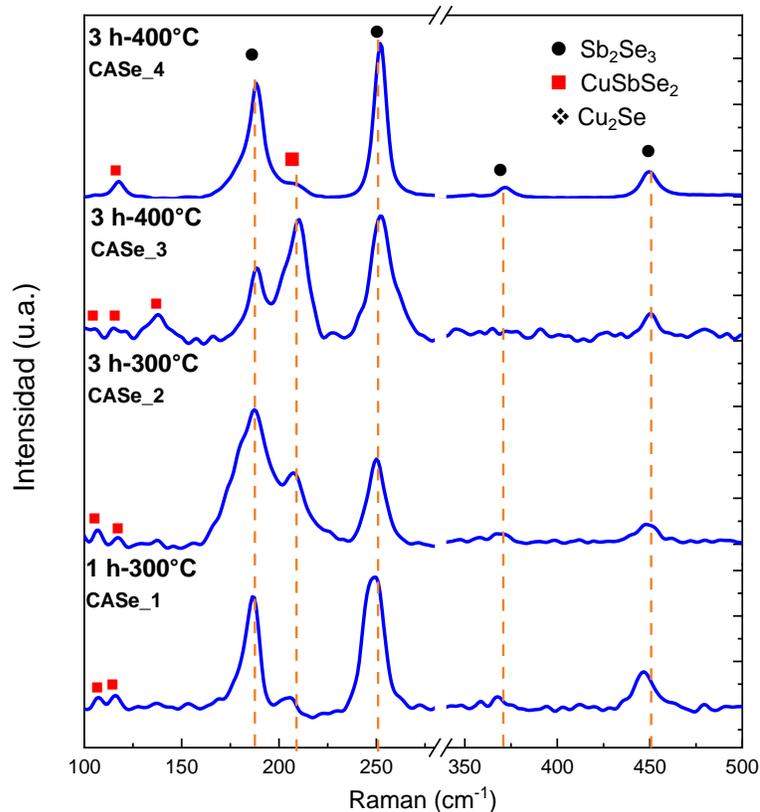
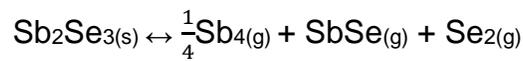
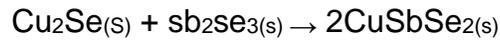
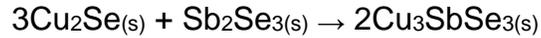


Figura 20. Espectros Raman de los blancos de CuSbSe₂

11.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

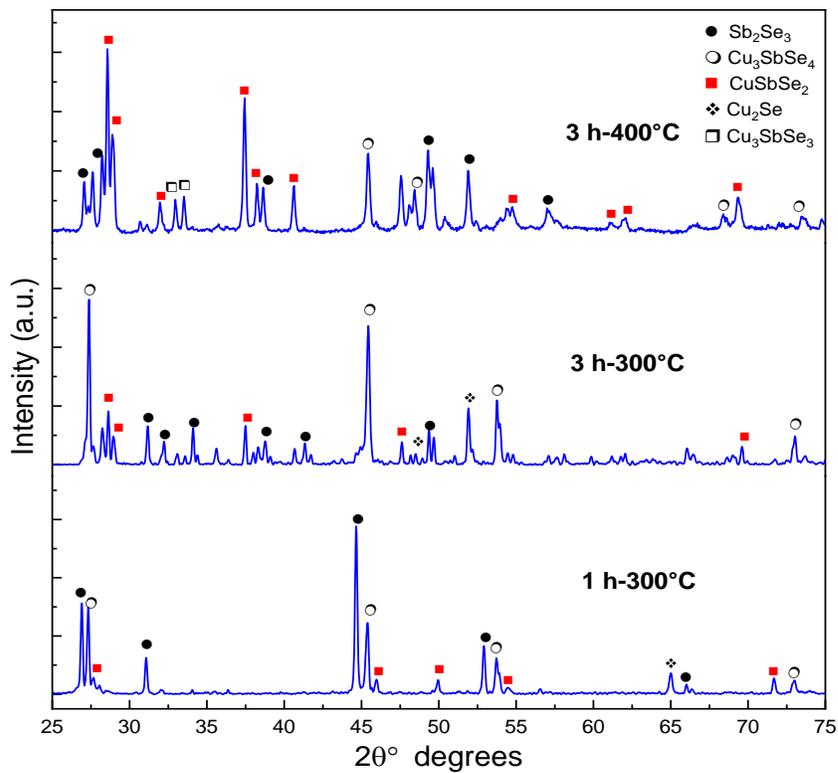
Los Difractogramas de rayos x en la Figura 21 da una idea más detallada de cuáles son las fases presentes en los blancos. Se encontraron las 5 fases posibles, las dos precursoras y tres ternarias: CuSbSe₂, Cu₃SbSe₃ y Cu₃SbSe₄. ¡Error! No se e

encuentra el origen de la referencia. Las reacciones posibles durante el tratamiento térmico son las siguientes:



donde la reacción 2 y 3 ocurren a partir de los 250°C y el Sb₂Se₃ empieza a sublimarse; al aumentar la temperatura arriba de 420°C se empieza a formar el compuesto rico en cobre [26].

Figura 21. Difractogramas de rayos x de los blancos de



En CAs_e_1 se observa picos con mayor intensidad correspondiente a Sb₂Se₃ y unos cuantos de los ternarios ricos en Se. Al aumentar el tiempo de tratamiento térmico se observó una mayor combinación de fases, donde a 300°C los picos con mayor intensidad son plano cristalográfico [103] y [012] del compuesto Cu₃SbSe₄. En cambio, el blanco CAs_e_3 presento una mayor combinación de fases con un predominio del ternario CuSbSe₂ con un porcentaje mayor al 60% según el refinamiento Rietveld (Figura 22).

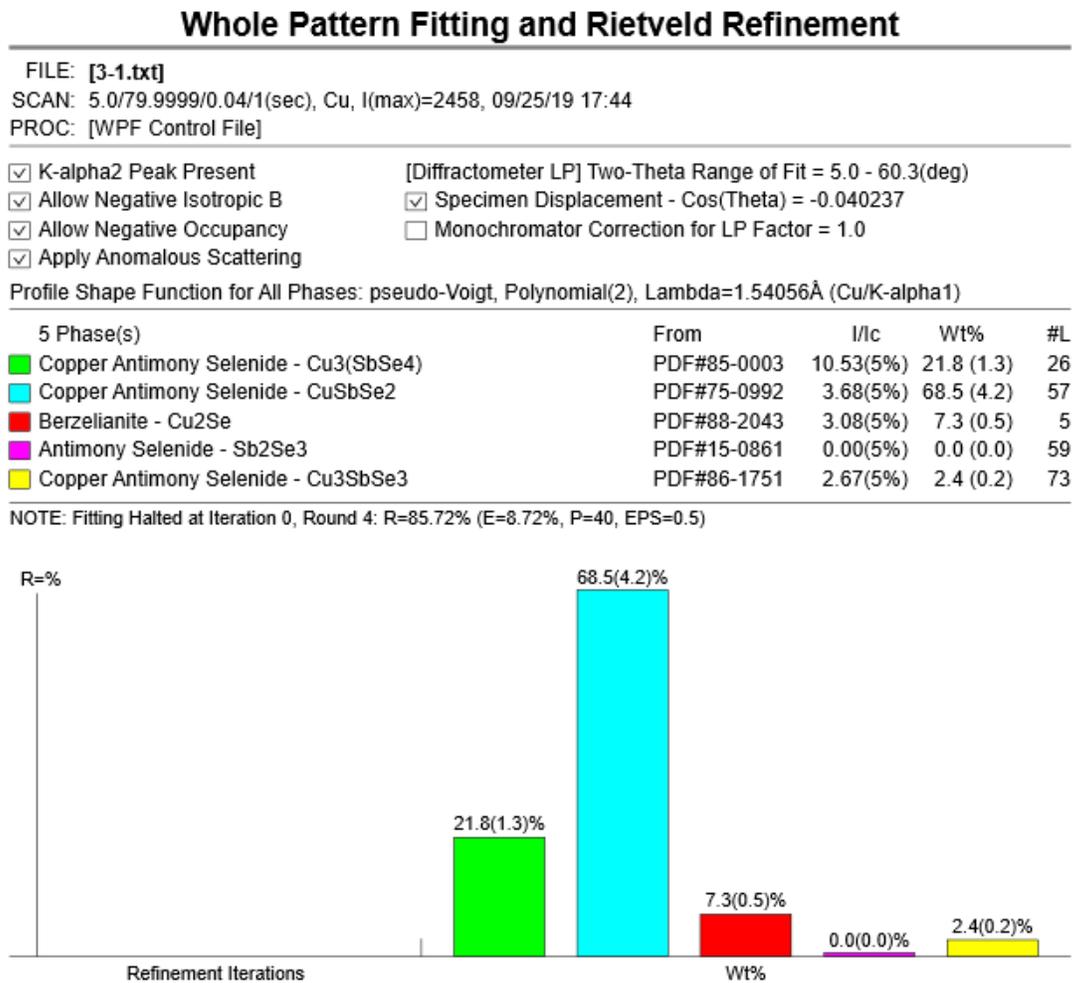


Figura 22. Refinamiento Rietveld del blanco CAs_e_3.

11.4 PELICULAS DE CuSbSe₂

Se realizaron diferentes depósitos de CuSbSe₂ en sustratos de vidrio común (Figura 23) para evaluar las características de las películas, en las cuales se variaron la distancia del blanco al sustrato, el blanco, el tiempo de crecimiento, la energía del láser, la velocidad de rotación, la temperatura de crecimiento y la potencia del láser, como se muestra en la Tabla 6

| | Muestra | Blanco | Láser (nm) | Distancia (cm) | Tiempo (min) | Temperatura (°C) | Potencia del láser (watts) | Velocidad de rotación |
|---------------------------------------|---------|--------|------------|----------------|--------------|------------------|----------------------------|-----------------------|
| Distancia, blanco y energía del Láser | CF_1 | CASe_3 | 532 | 2 | 2 | 25 | 0 | 0 |
| | CF_2 | CASe_3 | 532 | 3 | 2 | 25 | 0 | 0 |
| | CF_3 | CASe_3 | 532 | 4 | 2 | 25 | 0 | 0 |
| | CF_4 | CASe_3 | 1064 | 6 | 2 | 25 | 0 | 0 |
| | CF_5 | CASe_2 | 1064 | 4 | 2 | 25 | 0 | 0 |
| | CF_6 | CASe_1 | 1064 | 4 | 2 | 25 | 0 | 0 |
| | CF_7 | CASe_3 | 1064 | 5 | 2 | 25 | 0 | 0 |
| Temperatura | CF_10 | CASe_2 | 1064 | 5 | 3 | 250 | 0 | 0 |
| | CF_11 | CASe_4 | 1064 | 5 | 3 | 250 | 0 | 0 |
| | CF_12 | CASe_4 | 1064 | 5 | 3 | 300 | 0 | 0 |
| | CF_14 | CASe_4 | 1064 | 5 | 3 | 350 | 0 | 0 |
| | CF_15 | CASe_3 | 1064 | 5 | 3 | 250 | 0 | 0 |
| | CF_16 | CASe_4 | 1064 | 5 | 5 | 300 | 0 | 0 |
| | CF_17 | CASe_4 | 1064 | 5 | 5 | 350 | 0 | 0 |
| CF_18 | CASe_4 | 1064 | 5 | 5 | 25 | 0 | 0 | |
| Potencia y rotación | CF_21 | CASe_3 | 1064 | 6 | 5 | 25 | 80 | 1 |
| | CF_22 | CASe_3 | 1064 | 6 | 5 | 25 | 60 | 1 |
| | CF_24 | CASe_3 | 1064 | 6 | 10 | 25 | 60 | 1 |
| | CF_25 | CASe_3 | 1064 | 6 | 10 | 300 | 60 | 1 |
| | CF_31 | CASe_3 | 1064 | 6 | 12 | 25 | 60 | 1 |

Tabla 6. Variantes de los depósitos de CuSbSe₂ por Ablación Láser.

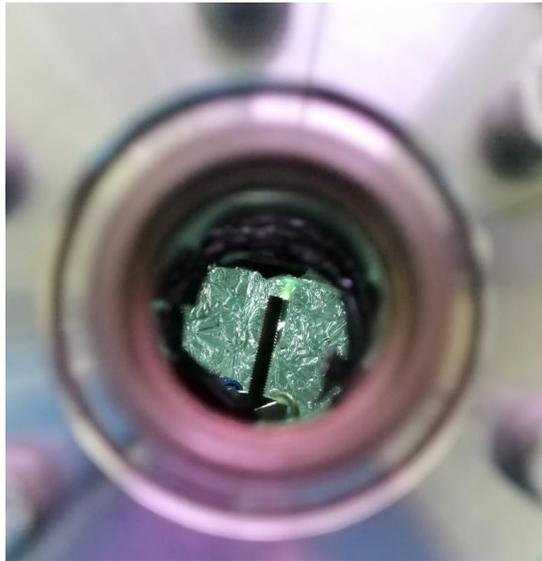


Figura 23. Depósito de la pastilla de CuSbSe_2 ablacionado por pulsos de 532 nm.

En los depósitos de CF_1 a CF_7 (Figura 24) se cambiaron las variantes de la distancia del blanco al sustrato, el blanco y la energía del láser. La energía del láser se cambió de 532 nm a 1064 nm en donde se determinó que el de menor energía sería el más conveniente por el alto coeficiente de absorción del material.

Para las muestras de CF_10 a CF_18 se modificó en un intervalo de 250 a 350°C la temperatura de crecimiento adentro de la cámara de vacío por medio de una lámpara y un controlador de temperatura. La distancia de mantuvo en 5 cm y el tiempo de depósito incremento para obtener un espesor alrededor de una micra.

En las últimas muestras, de CF_21 a CF_31, se modificó la fluencia por medio de la potencia en el controlador del láser, bajando la potencia a 80% y 60%, al mismo tiempo en que se empezó a rotar el sustrato durante el crecimiento y se volvió a incrementar el tiempo de depósito al notar que el espesor de las películas decrecía notoriamente al bajar la fluencia.

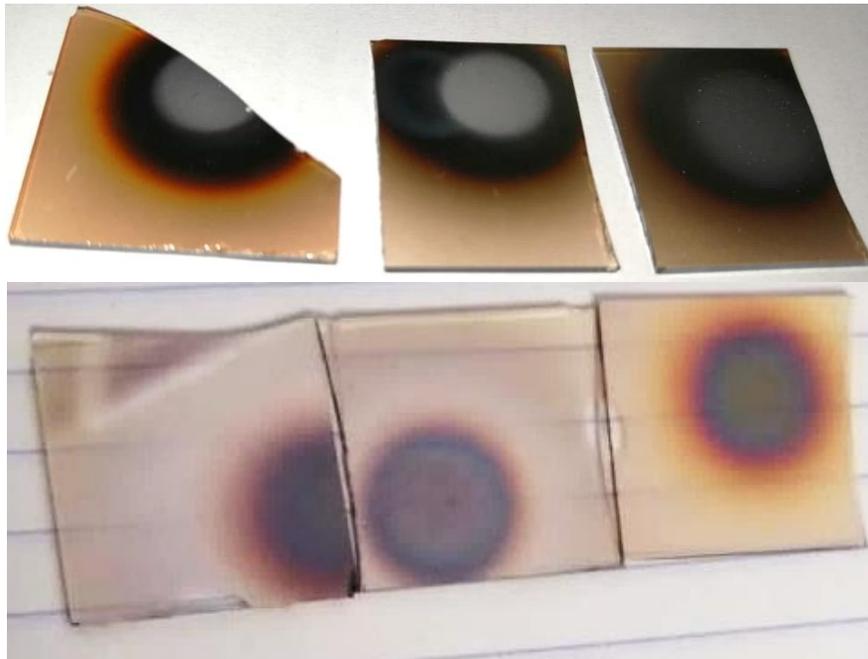


Figura 24. Depósitos CF_1 a CF_6 respectivamente de películas de CuSbSe_2

En estas películas es donde se puede apreciar una película homogénea sin el spot de material concentrado característico de la Ablación Láser, como se puede observar en la Figura 25.



Figura 25. Depósitos a) CF_22, b) CF_24 y c) CF_25 de películas de CuSbSe_2 con una potencia del láser al 60% y en rotación del sustrato.

11.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Se hicieron mediciones de los modos vibracionales presentes en las películas delgadas de CuSbSe₂ por medio de la espectroscopía Raman; Para las muestras CF_1, CF_2 y CF_3 se midió en dos regiones: en el centro del spot y lo remanente a este, eso con el propósito de observar la homogeneidad de las muestras (Figura 26). En la región del spot se encontraron los modos vibracionales de la fase Sb₂Se₃ y CuSbSe₂, donde el modo predominante en 186 cm⁻¹ fue la fase precursora en la muestra CF_1, para CF_2 y CF_3 se observan más modos correspondientes a las fases ternarias. para la región remanente, en las tres muestras se observan una mayor mezcla de fases, además de observarse con un menor grado de cristalinidad.

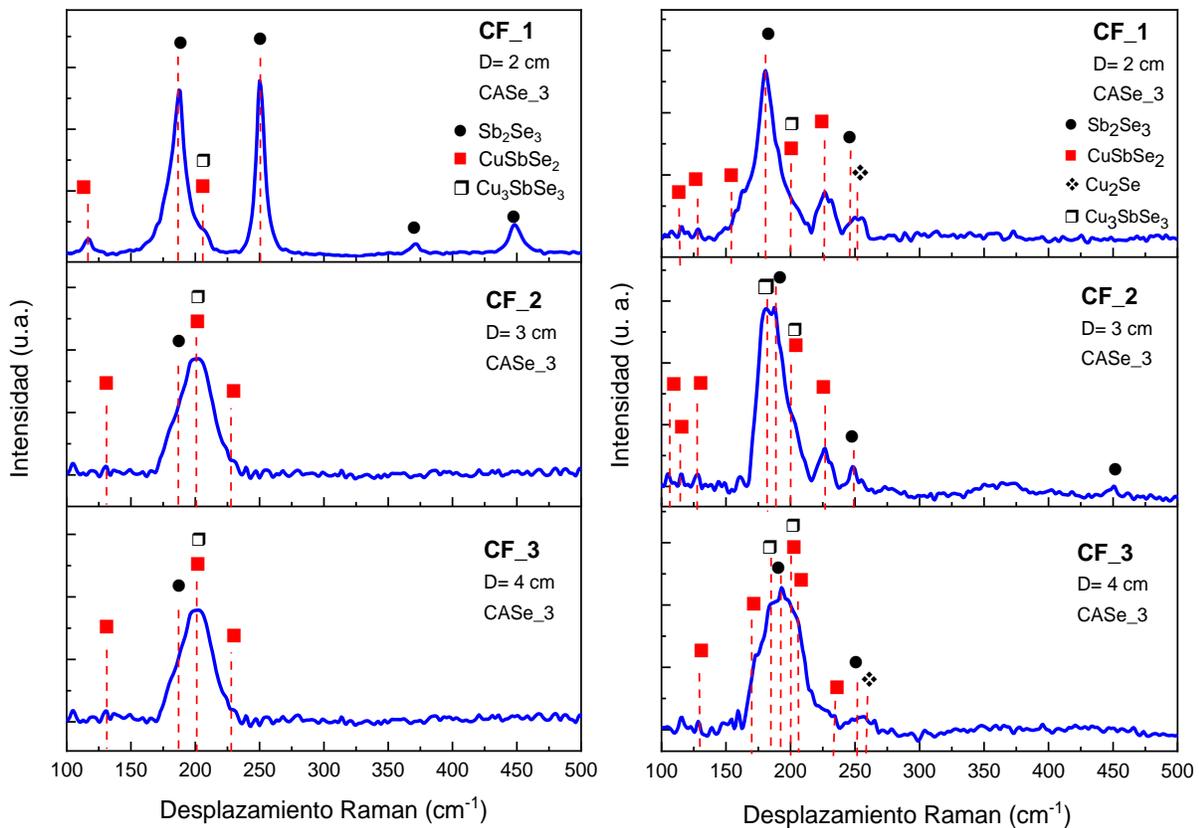


Figura 26. Espectros Raman de películas de CuSbSe₂ a diferentes distancias en a) el spot de material y b) lo remanente en el sustrato.

En la Figura 27 se observan los espectros Raman de las muestras CF_4, CF_5 y CF_6 y CF_6; estos se midieron en el spot característico de la ablación Láser, donde se encuentra que tanto para CF_5 como para CF_6, las películas se observan con un mayor grado de amorfismo, al igual que los modos predominantes en 186, 250 y 260 cm⁻¹ corresponden a las dos fases precursoras y los modos de CuSbSe₂ se encuentran con poca intensidad. Si se compara estas dos muestras con la CF_3, la cual es la que comparten la misma distancia, pero diferente blanco, es correcto asumir que el blanco CAsE_3 es el que nos dijo una mejor película, con mayor cristalinidad y una menor mezcla de fases tanto en el spot como en lo remanente. En cuanto a la muestra CF_6, donde el blanco fue el CAsE_3 y la distancia fue la mayor con 6 cm, se observó los modos vibracionales característicos del ternario CuSbSe₂ en 109, 117, 200, 209 y 227, y el 186 cm⁻¹ del precursor; sin embargo, la película no conto con el espesor esperado de una micra.

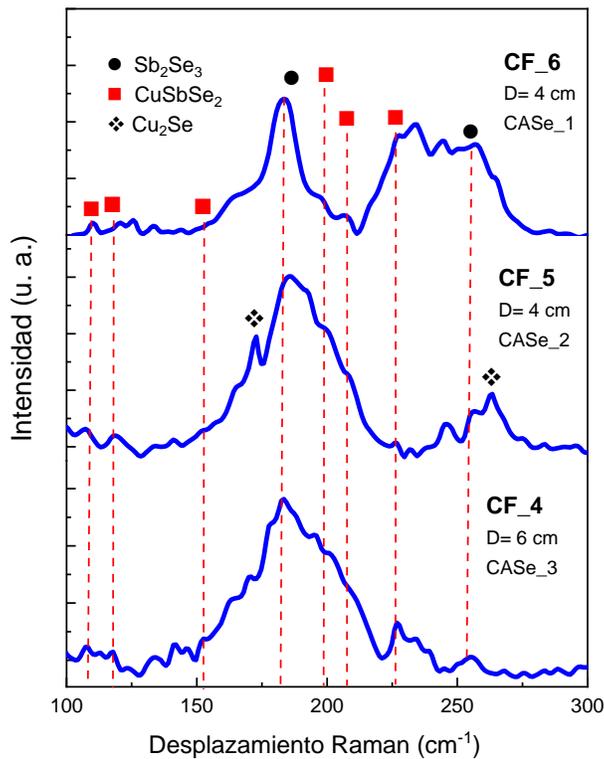


Figura 27. . Espectros Raman de las muestras CF_4, CF_5 y CF_6

A varias películas se le sometió un tratamiento térmico de 250, 300 y 350 °C, con el fin de aumentar la pureza de la fase CuSbSe₂, esto debido al aumento de la energía superficial del material. En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** Figura 28, se observa el comportamiento de las películas resultantes de un tratamiento térmico de 250°C en ambiente inerte de las muestras CF_1, CF_2 y CF_3; si se compara con los espectros obtenidos antes del tratamiento térmico, se observa una menor mezcla de fases, ya no se encuentra el modo vibracional correspondiente a la fase de Cu₂Se, así como la desaparición de los modos del Sb₂Se₃ en 250, 370 y 450 cm⁻¹. A pesar del aumento de la intensidad de los modos del ternario, el modo predominante es el 186 cm⁻¹ correspondiente al Sb₂Se₃. Esto debido a que aún no alcanza la energía necesaria para el cambio de fase.

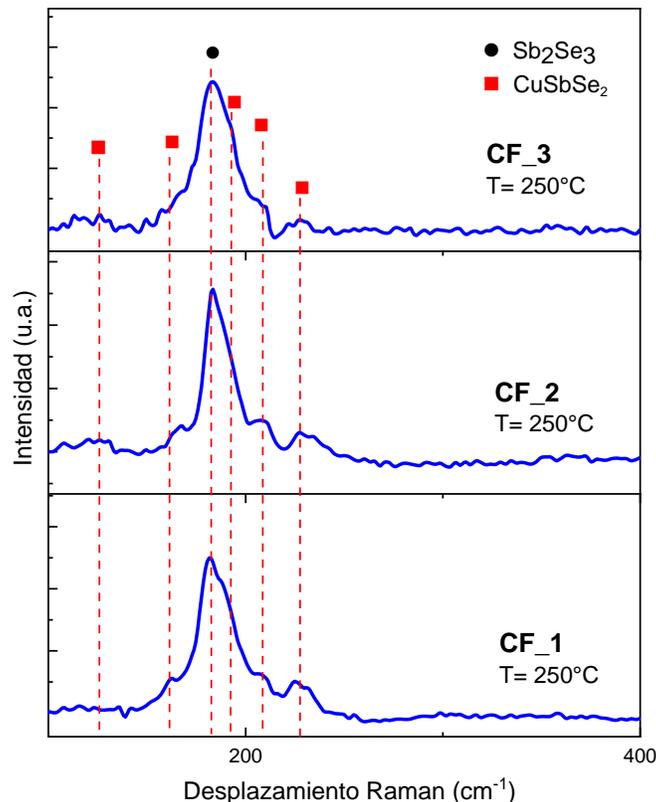


Figura 28. Espectros Raman de las muestras CF_1, CF_2 y CF_3 con un postratamiento térmico en ambiente inerte a 250°C

Para

las

muestras con el tratamiento térmico de 300°C (Figura 29) se incrementó el cambio de fase de los precursores al ternario CuSbSe₂ tanto para la muestra de 4 cm de distancia como para la de menor distancia, al mismo tiempo se observan los modos vibracionales más angostos, lo que se puede asociar con un mayor grado de cristalinidad. Con esto se puede asumir que ocurrió la reacción química de los precursores al ternario.

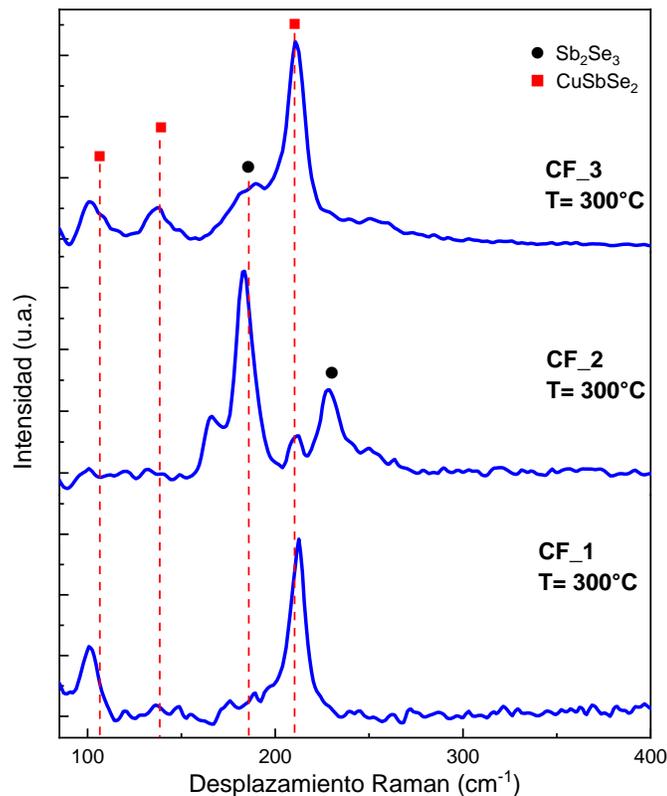
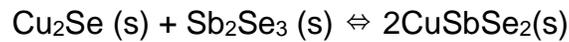
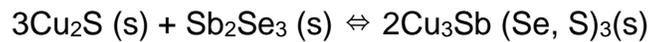


Figura 29. Espectros Raman de las muestras CF_1, CF_2 y CF_3 con un postratamiento térmico en ambiente inerte a 300°C.

Para evaluar una mayor temperatura se tomaron las muestras CF_2 y CF_4 (Figura 30) se sometieron a un tratamiento térmico a 350°C; los espectros Raman de estas películas mostraron un menor grado de cristalinidad y un cambio de fase a Cu₃SbSe₃, esto a la descomposición del CuSbSe₂ [53]:



La descomposición además de generar el cambio de fase produce Sb₂Se₃ en estado gaseoso, el cual probablemente se sublima y no conforme parte de la película. Además, que a esta temperatura el espesor de la película disminuyó casi en su totalidad.

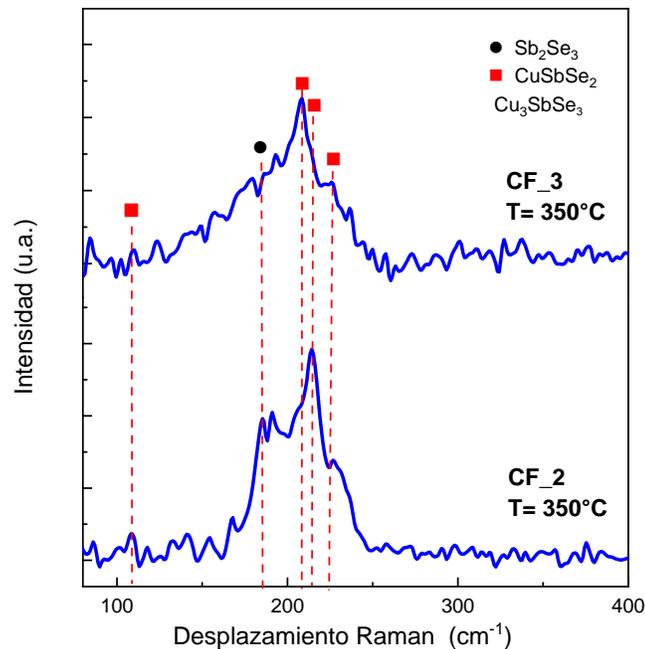


Figura 30. Espectros Raman de películas con tratamiento térmico a 350°C.

En cuanto a las películas con temperatura adentro de la cámara de crecimiento, en la Figura 31 se pueden observar 4 muestras, donde en la muestra CF_10 se usó el blanco CAsE_2 y en las CF_11, CF_12 y CF_13 se utilizó el blanco CAsE_4.

Según los trabajos previos de A. Welch donde se utilizó una temperatura de sustrato de 380°C en crecimiento por Sputtering [23] [24] y la de Rampino donde utilizó una temperatura de sustrato de 280°C en un crecimiento por LTPED [54], la temperatura se varió de 250°C a 350°C debido a que no se tenían trabajos previos con la técnica de Ablación Láser.

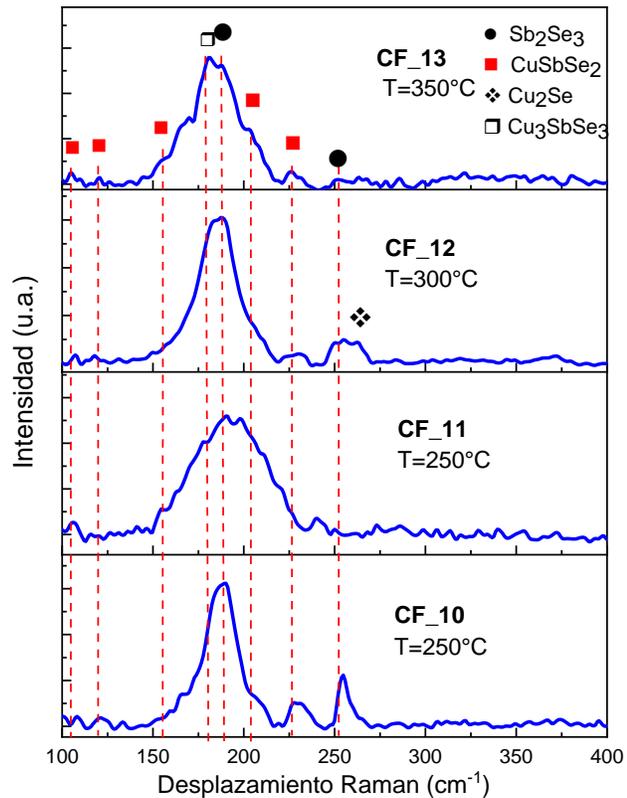


Figura 31. Películas de CuSbSe₂ con temperatura de sustrato durante el crecimiento por Ablación Láser.

Las muestras presentaron los modos vibracionales característicos de Sb₂Se₃ y Cu₃SbSe₃ de mayor intensidad a comparación con los modos vibracionales del ternario del CuSbSe₂.

11.6 ESPECTROSCOPIA UV-Vis

Según las referencias, el ternario CuSbSe₂ tiene un coeficiente de absorción mayor al 10^5 cm^{-1} [55] y el coeficiente de absorción del Sb₂Se₃ es mayor al 10^6 cm^{-1} [51] para energías de fotones 0.5 eV más altas que sus ancho de bandas.

En la Figura 32 se puede observar que la muestra CF_1 con tratamiento térmico a 300°C es la que presenta un mayor coeficiente de absorción, lo cual es congruente con los espectros Raman que indican que la película está conformada en mayor grado por la fase de Sb₂Se₃. En cuanto a la muestra CF_3 que en la que se observó el ternario CuSbSe₂ es la muestra que está más cercana a los datos reportados en la literatura.

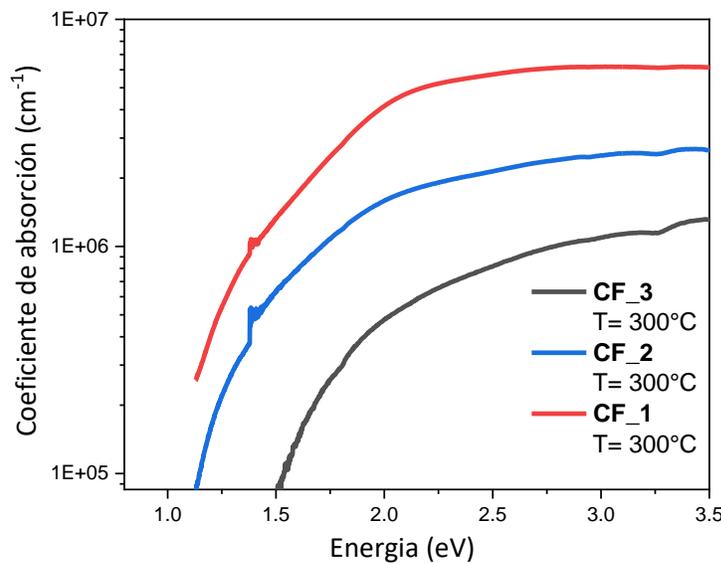


Figura 32. Coeficiente de absorción de las muestras CF_1-CF_3 con tratamiento térmico a 300°C

En cuanto al ancho de banda, se calculó para las muestras CF_1 a CF_3 con un tratamiento térmico de 300°C y a las muestras CF_10 a CF_15 a las cuales se les aplicó diferentes temperaturas de sustrato durante el crecimiento de las películas por Ablación Láser.

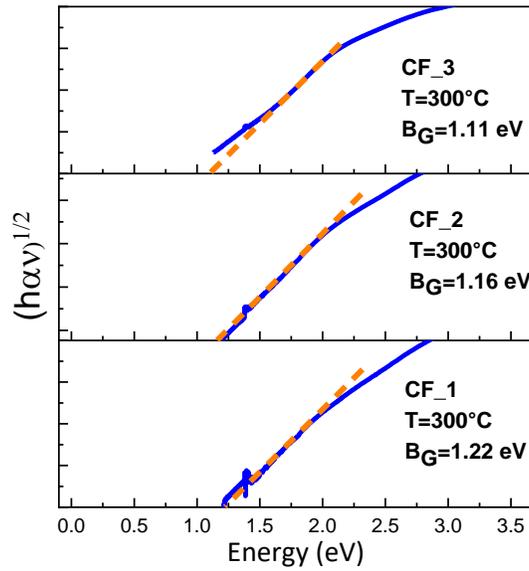


Figura 34. Gráficas con el método de Tauc para predecir el ancho de banda indirecto de las muestras CF_1, CF_2, CF_3.

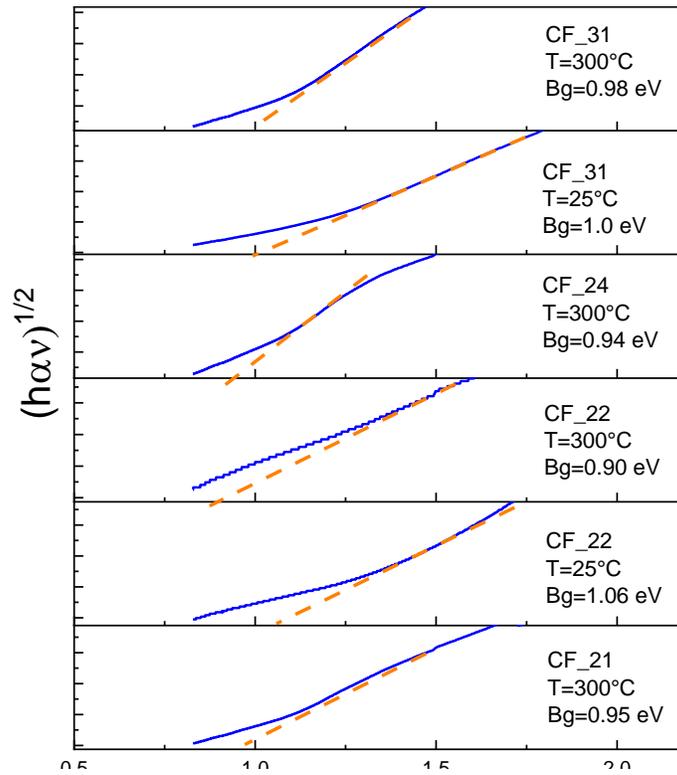


Figura 33. Gráficas con el método de Tauc para predecir el ancho de banda indirecto de las muestras CF_21, CF_22, CF_24 y CF_31 con tratamiento térmico a 300°C.

En la Figura 34 se estima el ancho de banda por el método de Tauc, en el cual, la muestra CF_3, la cual es la que se obtuvo mayor porcentaje de fase correspondiente al ternario CuSbSe₂, fue de 1.11 eV, mientras que tanto las muestras CF_2, CF_1 se calculó un ancho de banda distinto al reportado en la literatura. Esto puede ser por causa de defectos en la red cristalina de las películas.

De igual forma se calculó el ancho de banda de las películas con las que se trabajó una menor potencia de pulso (Figura 33); estos estuvieron en un intervalo de 0.95 eV y 1.06 eV, con una disminución aproximadamente de 0.5 eV a someterlas a tratamiento térmico de 300°C; Esto acorde con la literatura de películas de CuSbSe₂ ricas en cobre.

11.7 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

Se realizó microscopía de fuerza atómica en 4 de las muestras para observar la superficie morfológica del material bajo diferentes parámetros. En la Tabla 7. Imágenes AFM 2D y 3D de las muestras CF_3, CF_24 a 5 y 2 μm . se observa una superficie granular en las 4 muestras.

Para la superficie de CF_3 a 250°C de recocido, se exhibe una superficie homogénea y compacta con granos esféricos; los granos tienen una altura promedio de 26.5 nm y un diámetro promedio de 9.1 nm.

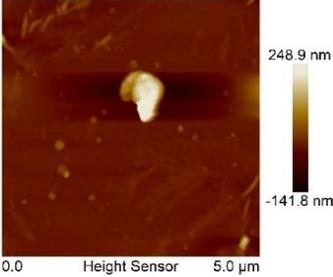
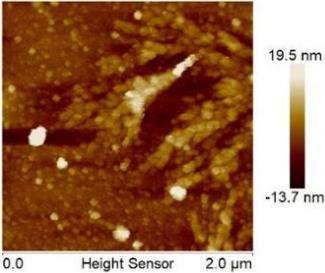
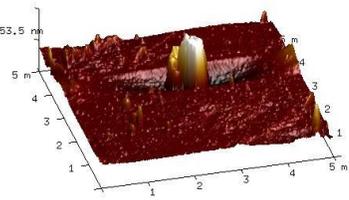
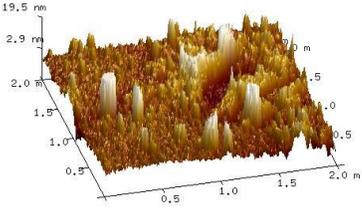
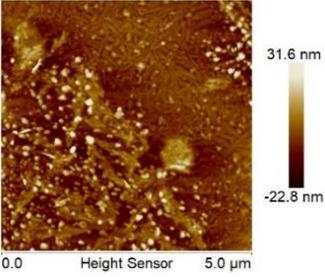
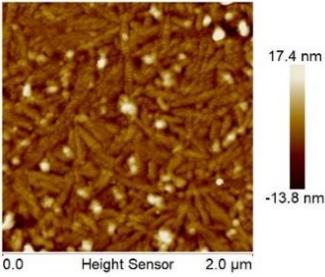
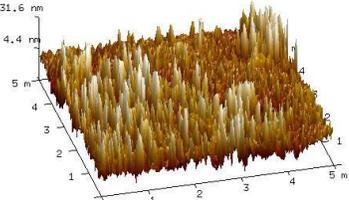
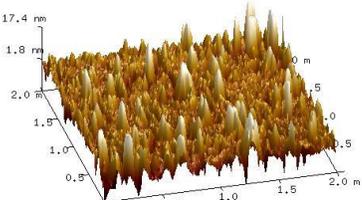
Para la película delgada CF_24 a una temperatura de recocido de 300 grados, se observó una superficie con granos esféricos distribuidos uniformemente, pero en menor densidad que en la muestra CF_3 a 250°C, así mismo una altura promedio menor (21.3 nm) y un diámetro promedio similar (9.4 nm).

En la muestra CF_31 en la Tabla 8 sin tratamiento térmico se observó un cúmulo de material Cu-Sb-Se con una altura aproximada de 50 nm con un hundimiento en su base, esto se podría explicar como un defecto propio de la técnica de crecimiento [54]; al observarla en una región próxima y a mayor escala, se percibe una superficie irregular con una formación de granos incipientes similares a hebras o hilos.

Tabla 7. Imágenes AFM 2D y 3D de las muestras CF_3, CF_24 a 5 y 2 μm.

| | |
|----------------------|--|
| <p>CF_3 a 250°C</p> | |
| <p>CF_24 a 300°C</p> | |

Tabla 8 Imágenes AFM 2D y 3D de las muestras CF_31 a 5 y 2 μm.

| | |
|----------------------|---|
| <p>CF_31 ST</p> | <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 20px;"> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div> </div> |
| <p>CF_31 a 300°C</p> | <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 20px;"> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div> </div> |

Así mismo, para la misma película delgada CF_31 sometida a tratamiento térmico de 300°C se observan granos con sus límites poco definidos, con una disminución de altura a 14.2 nm, aglomerados con una estructura de apariencia similar a hebras, lo que podría atribuirse a la fase Sb₂Se₃ evaporada, resultante de la descomposición de CuSbSe₂ [56] [55], [57]; un caso similar lo reporto Abouabassi (Figura 35. imágenes SEM de películas delgadas de CAsSe electrodepositadas y con un tratamiento térmico con nitrógeno a 250 y 500°C por 10 minutos), donde los granos de la superficie de la película delgada de CAsSe perdieron delimitación y se aglomeraron conforme la temperatura de recocido iba aumentando, atribuyéndolo a la aproximación de su punto de ebullición y a que una parte del Sb podría haberse perdido debido a la sublimación de Sb₂Se₃; El selenio liberado de la disociación de Sb₂Se₃ es recuperado por otras reacciones para formar Cu₂Se que contribuye a la

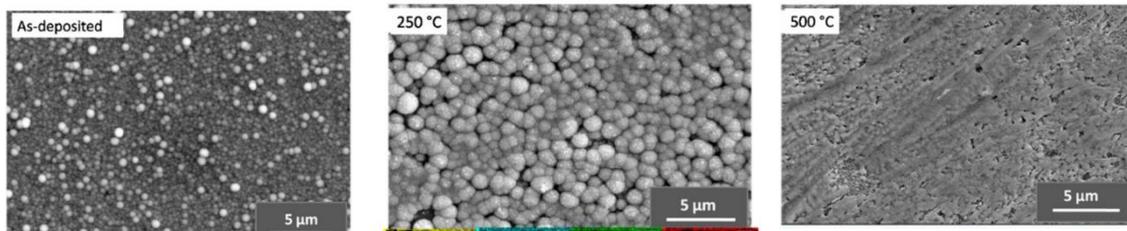


Figura 35. imágenes SEM de películas delgadas de CAsSe electrodepositadas y con un tratamiento térmico con nitrógeno a 250 y 500°C por 10 minutos.

formación de compuestos ternarios [50].

11.8 EFECTO HALL

Para las propiedades eléctricas, se realizaron mediciones de Efecto Hall para las muestras realizadas con temperatura de sustrato y para las muestras con cambios de potencia del láser durante la ablación. Según lo reportado por Rampino [54], el ternario CuSbSe₂ estequiométrico y pobre en Cu, tiende a tener concentraciones en bulto en el orden de $10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ y una baja resistividad. en los resultados obtenidos, se hicieron un promedio de 10 mediciones de cada

muestra, como se puede observar en la Tabla 9, aunado al ancho de banda indirecto calculado por el método de Tauc.

Tabla 9. Mediciones de Efecto Hall de las películas delgadas de CuSbSe₂.

| Muestra | Espesor (nm) | Concentración en bulto (cm ⁻³) | Movilidad (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹) | Resistividad (Ωcm) | Ancho de banda (eV) |
|--------------------|--------------|--|--|---------------------|---------------------|
| CF_10 | 702 | 9.47E ¹¹ | 716.6 | 2.12E ⁵ | 1.18 |
| CF_11 | 457 | 4.26E ¹³ | 3.6 | 1.76E ⁵ | 1.18 |
| CeF_12 | 445 | 2.27E ¹¹ | 4124 | 5.75E ⁴ | 1.08 |
| CF_14 | 518 | 4.07E ¹¹ | 124.5 | 1.98E ⁵ | 1.06 |
| CF_15 | 405 | 1.43E ¹³ | 5 | 1.57E ⁵ | 1.12 |
| CF_21 | 1298 | 2.67E ¹² | 43.6 | 4.71E ⁵ | 1.31 |
| CF_21 a 300°C | 1098 | 9.35E ¹⁰ | 2360 | 1.50E ⁵ | 0.95 |
| CF_22 | 792 | 9.18E ¹³ | 3.5 | 2.96E ⁵ | 1.06 |
| CF_22 a 300°C | 592 | 9.56E ¹² | 4.3 | 2.20E ⁵ | 0.90 |
| CF_24 | 1194 | 1.84E ¹¹ | 169 | 3.30E ⁵ | 1.16 |
| CF_24 a 300°C | 995 | 1.46E ¹² | 171 | 8.43E ⁴ | 0.94 |
| CF_25 | 1013 | 1.90E ¹¹ | 176 | 2.32E ⁵ | - |
| CF_25 a 300°C | 801 | 2.20E ¹³ | 3.4 | 3.02E ⁵ | - |
| CF_31 | 1224 | 1.30E ¹² | 19.2 | 4.36E ⁵ | 1.0 |
| CF_31 a 300°C | 1041 | 2.65E ¹² | 37.8 | 3.10E ⁵ | 0.98 |
| Ref. pobre Cu [54] | ≈1000 | 1.10E ¹⁶ | 20 | 2.80E ¹ | 0.95 |
| Ref. ST [54] | ≈1000 | 2.50E ¹⁷ | 56 | 4.40E ⁻¹ | 1.11 |

El material, al presentar una mayor movilidad a las referencias, significa que los electrones tienen un camino más libre en los enlaces, por lo que sus electrones van moviéndose por los enlaces covalentes del material y no por los enlaces de Van der Waals característicos de un material 2D. (La movilidad depende de los enlaces atómicos, de las imperfecciones de red, de la microestructura y de las velocidades de difusión).

Para las muestras de baja potencia del láser durante la ablación (CF_21-CF_31), se puede observar que en general, al someterlas al tratamiento térmico posterior, se aumenta la concentración de portadores junto con la movilidad y se baja la resistividad del material; esto se puede interpretar a que hubo una reestructuración del material y aumento la pureza de fases, en especial en la Muestra CF_24 a 300°C de postratamiento térmico, la cual fue depositada con las mejores condiciones obtenidas, es decir, que se usó el blanco CAs₂Se₃, a 6 cm de distancia el blanco del sustrato, con láser infrarrojo y una potencia a 60%.

Sin embargo, los valores de resistividad aún están muy por encima de la referencia en la literatura. Esto podría asumirse que, aunque se logró una buena pureza de la fase CuSbSe₂, la anisotropía no es la adecuada, es decir, la estructura 2D esta acomodada en forma paralela al sustrato y no perpendicularmente, el cual sería el caso ideal para este material. Además de que la estructura de la fase Sb₂Se₃ es considerablemente más propensa a una alta resistividad por los “dangling bonds” que se forman por su estructura de silla en una dimensión [58].

12 CONCLUSIONES

El estudio de materiales absorbentes novedosos por métodos no estudiados para la elaboración de películas delgadas para su desarrollo en celdas fotovoltaicas es de interés general. En este trabajo se obtuvieron películas delgadas de CuSbSe₂ por depósito por láser pulsado, a partir de blancos sintetizados por reacción en estado sólido. Los blancos se obtuvieron empleando Cu₂Se and Sb₂Se₃ como precursores a diferentes parámetros; temperaturas de 250°C a 350°C. La caracterización estructural mostró, realizada por difracción de rayos X y Raman, que la temperatura juega un papel importante para obtener la fase CuSbSe₂, e igualmente se encontró que el ambiente en selenio para el tratamiento térmico era similar a someterlo a un ambiente de nitrógeno por el poco tiempo en que este proceso se llevaba a cabo, es decir de 10 a 15 minutos, a temperatura de 300°C sin llegar a su punto de evaporación, por lo que el bulto no presentaba exceso de Cu.

La caracterización estructural mostró que para una temperatura de tratamiento térmico de 350 °C se obtienen películas con una mayor presencia de la fase CuSbSe₂. En el depósito de las películas delgadas por ablación láser, se observó una notable mejoría en cuanto a disminución de defectos típicos de la técnica de crecimiento, así como una mejor homogeneidad en la superficie al bajar la potencia del láser manteniendo la longitud de onda en 1064 nm y conservar la muestra en rotación constante. La caracterización óptica permitió determinar un ancho de banda prohibida de entre 1.1-1.5 eV y la caracterización por efecto Hall permitió corroborar que las películas de CuSbSe₂ tienen una conductividad tipo p.

Es importante mencionar que el depósito de películas tipo p novedosas, con un método en donde solo se necesite un blanco sin necesidad de altas temperaturas y un ambiente de vacío relativamente alto, en consideración a los valores de vacíos necesarios para el depósito de películas delgadas en técnicas físicas como lo son el depósito por epitaxia de haces moleculares, erosión catódica y co-evaporación.

13 REFERENCIAS

- [1] Huacruz Villamar J. M., *Energías renovables en el IIE, punto de apoyo para la transición energética de México*. 2016. Accedido: 2 de mayo de 2019. [En línea]. Disponible en: https://anes.org/cms/contenido/docs/libros/Libro_Energias_Renovables_en_el_IIE.pdf
- [2] «Energía solar en México y su panorama actual», *Suncore*, 21 de julio de 2019. <https://suncore.com.mx/paneles-solares/energia-solar-en-mexico/> (accedido 16 de mayo de 2022).
- [3] E. Rincón-Mejía, «Estado del arte de la investigación en energía solar en México», nov. 2015. doi: 10.13140/RG.2.1.1769.6729.
- [4] K. Tiwari, V. Vinod, A. Subrahmanyam, y P. Malar, «Growth and Characterization of Chalcostibite CuSbSe₂ Thin Films for Photovoltaic Application», *Applied Surface Science*, vol. 418, feb. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.01.279.
- [5] SENER, *Balance Nacional de Energía*. 2017.
- [6] INEGI, «Informe 2011, actividades y resultados», 2011.
- [7] Gobierno de la república, «Estrategia Nacional de Cambio Climático. Visión 10-20-40», 2013.
- [8] C. Álvarez-Macías *et al.*, «Estructura y morfología de películas de pm-Si:H crecidas por PECVD variando la dilución de diclorosilano con hidrógeno y la presión de trabajo», *Revista mexicana de física*, vol. 57, pp. 224-231, jun. 2011.
- [9] A. N. G. Esquivel, «ACTUALIDAD DE MATERIALES PARA LA CAPTACIÓN DE ENERGÍA SOLAR TÉRMICA Y FOTOVOLTAICA», p. 93.
- [10] I. Repins *et al.*, «19.9%-Efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ Solar Cell with 81.2% Fill Factor», *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 16, n.º 3, May 2008, may 2008, doi: 10.1002/pip.822.
- [11] R. W. Miles, G. Zoppi, y I. Forbes, «Inorganic photovoltaic cells», *Materials Today*, vol. 10, n.º 11, pp. 20-27, nov. 2007, doi: 10.1016/S1369-7021(07)70275-4.
- [12] P. 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, pp. 894-897, nov. 2011, doi: 10.1002/pip.1078.
- [13] K. Timmo *et al.*, «The effect of sodium doping to CuInSe₂ monograin powder properties», *Thin Solid Films*, vol. 515, n.º 15, pp. 5887-5890, may 2007, doi: 10.1016/j.tsf.2006.12.087.
- [14] C. Persson, Y.-J. Zhao, S. Lany, y A. Zunger, «n-type doping of CuInSe₂ and CuGaSe₂», *Phys. Rev. B*, vol. 72, n.º 3, p. 035211, jul. 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.72.035211.
- [15] L. T. BnYNoztl y An. M. Davrs, «Liquidus phase relations on the quasi-binary join CuS-Sb₂S₃: Implications for the formation of tetrahedrite and skinnerite», p. 7.
- [16] E. Makovicky, L. Karanovic, D. Poleti, T. Balic-Zunic, y W. H. Paar, «CRYSTAL STRUCTURE OF COPPER-RICH UNSUBSTITUTED TENNANTITE,

- Cu_{12.5}As₄S₁₃», *The Canadian Mineralogist*, vol. 43, n.º 2, pp. 679-688, abr. 2005, doi: 10.2113/gscanmin.43.2.679.
- [17] L. Kang *et al.*, «In situ growth of CuSbS₂ thin films by reactive co-sputtering for solar cells», *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 84, pp. 101-106, sep. 2018, doi: 10.1016/j.mssp.2018.05.004.
- [18] J. Zhou, G.-Q. Bian, Q.-Y. Zhu, Y. Zhang, C.-Y. Li, y J. Dai, «Solvothermal crystal growth of CuSbQ₂ (Q=S, Se) and the correlation between macroscopic morphology and microscopic structure», *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 182, n.º 2, pp. 259-264, feb. 2009, doi: 10.1016/j.jssc.2008.10.025.
- [19] D. Zhang *et al.*, «Ternary CuSbSe₂ Chalcostibite: Facile Synthesis, Electronic-structure and Thermoelectric Performance Enhancement», *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, feb. 2016, doi: 10.1039/C6TA00039H.
- [20] K. Takei, T. Maeda, y T. Wada, «Crystallographic and optical properties of CuSbS₂ and CuSb(S_{1-x}Se_x)₂ solid solution», *Thin Solid Films*, vol. 582, pp. 263-268, may 2015, doi: 10.1016/j.tsf.2014.11.029.
- [21] «Role of growth temperature in photovoltaic absorber CuSbSe₂ deposition through e-beam evaporation - ScienceDirect». <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1369800119316026> (accedido 12 de marzo de 2020).
- [22] D.-J. Xue *et al.*, «CuSbSe₂ as a Potential Photovoltaic Absorber Material: Studies from Theory to Experiment», *Advanced Energy Materials*, vol. 5, n.º 23, p. 1501203, 2015, doi: 10.1002/aenm.201501203.
- [23] A. Welch y A. Zakutayev, «Trade-Offs in Thin Film Solar Cells with Layered Chalcostibite Photovoltaic Absorbers», *Advanced Energy Materials*, 2017.
- [24] «CuSbSe₂ photovoltaic devices with 3% efficiency - IOPscience». <https://iopscience.iop.org/article/10.7567/APEX.8.082301/meta> (accedido 7 de octubre de 2019).
- [25] «CuSbSe₂ thin film solar cells with ~4% conversion efficiency grown by low-temperature pulsed electron deposition - ScienceDirect». <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024818302435> (accedido 12 de marzo de 2020).
- [26] «Structural, electrical and optical characteristics of CuSbSe₂ films prepared by pulsed Láser deposition and magnetron sputtering processes | SpringerLink». <https://link.springer.com/article/10.1007/s10854-019-02570-9> (accedido 12 de marzo de 2020).
- [27] «Goetzberger y Hoffmann - 2005 - Photovoltaic solar energy generation.pdf». Accedido: 2 de mayo de 2019. [En línea]. Disponible en: <http://www.fulviofrisone.com/attachments/article/455/Springer-Verlag%20Photovoltaic%20Solar%20Energy%20Generation.pdf>
- [28] Robert Foster, Majid Ghassemi, Alma Cota, y Robert Foster, *SOLAR ENERGY Renewable Energy and the Environment*. Taylor & Francis Group. Accedido: 2 de mayo de 2019. [En línea]. Disponible en: http://cds.cern.ch/record/1611523/files/9781420075663_TOC.pdf

- [29] «Hersch et al. - Basic Photovoltaic Principles and Methods.pdf». Accedido: 2 de mayo de 2019. [En línea]. Disponible en: <https://www.nrel.gov/docs/legosti/old/1448.pdf>
- [30] *Tecnología de las Energías Renovables*. AMV Ediciones.
- [31] Richard C. Neville, *Solar Energy Conversion, The solar cell*. ELSEVIER.
- [32] T. M. Razykov, C. S. Ferekides, D. Morel, E. Stefanakos, H. S. Ullal, y H. M. Upadhyaya, «Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects», *Solar Energy*, vol. 85, n.º 8, pp. 1580-1608, ago. 2011, doi: 10.1016/j.solener.2010.12.002.
- [33] L. Kosyachenko, E. V. Grushko, y X. Mathew, «Quantitative assessment of optical losses in thin-film CdS/CdTe solar cells», *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 96, pp. 231-237, ene. 2011, doi: 10.1016/j.solmat.2011.09.063.
- [34] A. Morales-Acevedo, «A simple model of graded band-gap CuInGaSe₂ solar cells», *Energy Procedia*, vol. 2, n.º 1, pp. 169-176, ago. 2010, doi: 10.1016/j.egypro.2010.07.024.
- [35] S. L. Loredó, «CuInSe₂ y AgInS₂ COMO CAPAS ABSORBEDORAS», p. 184.
- [36] I. Konovalov, «Material requirements for CIS solar cells», *Thin Solid Films*, vol. 451, pp. 413-419, mar. 2004, doi: 10.1016/j.tsf.2003.10.115.
- [37] C. Becker *et al.*, «Polycrystalline silicon thin-film solar cells: Status and perspectives», *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 119, pp. 112-123, dic. 2013, doi: 10.1016/j.solmat.2013.05.043.
- [38] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, y W. Warta, «Solar cell efficiency tables (Version 34)», *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 17, n.º 5, pp. 320-326, ago. 2009, doi: 10.1002/pip.911.
- [39] N. Paudel y Y. Yan, «Fabrication and Characterization of High-Efficiency CdTe-Based Thin-Film Solar Cells on Commercial SnO₂: F-Coated Soda-Lime Glass Substrates», *Thin Solid Films*, vol. 549, pp. 30-35, dic. 2013, doi: 10.1016/j.tsf.2013.07.020.
- [40] H. Lin, I. Ahmad, W. Xia, H. N. Wu, Y. Gao, y C. W. Tang, «MoOx back contact for CdS/CdTe thin film solar cells: Preparation, device characteristics, and stability», *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 99, pp. 349-355, abr. 2012, doi: 10.1016/j.solmat.2012.01.001.
- [41] L. Kosyachenko, A. I. Savchuk, y E. V. Grushko, «Dependence of efficiency of thin-film CdS/CdTe solar cell on parameters of absorber layer and barrier structure», *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 2386-2391, feb. 2009, doi: 10.1016/j.tsf.2008.11.012.
- [42] S. Krishnan, G. Sanjeev, M. Pattabi, y X. Mathew, «Effect of electron irradiation on the properties of CdTe/CdS Solar cells», *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, p. 2, ene. 2009, doi: 10.1016/j.solmat.2007.12.002.
- [43] A. Luque y S. Hegedus, Eds., *Handbook of photovoltaic science and engineering*. Hoboken, NJ: Wiley, 2003.
- [44] «Light Generated Current | PVEducation». <https://www.pveducation.org/es/fotovoltaica/light-generated-current> (accedido 2 de mayo de 2019).

- [45] «Understanding Renewable Energy Systems - PDF Free Download», *epdf.tips*. <https://epdf.tips/understanding-renewable-energy-systems.html> (accedido 2 de mayo de 2019).
- [46] H.-U. Krebs *et al.*, «Pulsed Láser Deposition (PLD) -- A Versatile Thin Film Technique», en *Advances in Solid State Physics*, vol. 43, 2003, pp. 101-107. doi: 10.1007/978-3-540-44838-9_36.
- [47] H.-U. Krebs, S. Fähler, y O. Bremert, «Láser deposition of metallic alloys and multilayers», *Applied Surface Science*, vol. 86, n.º 1, pp. 86-89, feb. 1995, doi: 10.1016/0169-4332(94)00377-7.
- [48] Rubén Obregón, «Análisis, diseño y caracterización de sensores piezoeléctricos ultrasónicos libres de plomo, en película delgada». Accedido: 2 de mayo de 2019. [En línea]. Disponible en: <http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/7078/Tesis.pdf?sequence=1>
- [49] M. Razeghi, *The MOCVD challenge: A survey of GaInAsP-InP and GaInAsP-GaAs for photonic and electronic device applications: Second edition*. 2010. doi: 10.1201/9781439807002.
- [50] «Bragg's Law». <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/quantum/bragg.html> (accedido 16 de mayo de 2022).
- [51] I. Efthimiopoulos, J. Zhang, M. Kucway, C. Park, R. Ewing, y Y. Wang, «Sb₂Se₃ under pressure», *Scientific reports*, vol. 3, p. 2665, sep. 2013, doi: 10.1038/srep02665.
- [52] C. Yang, Y. Wang, S. Li, D. Wan, y F. Huang, «CuSbSe₂-assisted sintering of CuInSe₂ at low temperature», *Journal of Materials Science*, vol. 47, pp. 7085-7089, oct. 2012, doi: 10.1007/s10853-012-6385-3.
- [53] B. Yang *et al.*, «Hydrazine solution processed CuSbSe₂: Temperature dependent phase and crystal orientation evolution», *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 168, pp. 112-118, ago. 2017, doi: 10.1016/j.solmat.2017.04.030.
- [54] S. Rampino *et al.*, «CuSbSe₂ thin film solar cells with ~4% conversion efficiency grown by low-temperature pulsed electron deposition», *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 185, pp. 86-96, oct. 2018, doi: 10.1016/j.solmat.2018.05.024.
- [55] F. W. de Souza Lucas y A. Zakutayev, «Research Update: Emerging chalcostibite absorbers for thin-film solar cells», *APL Materials*, vol. 6, n.º 8, p. 084501, ago. 2018, doi: 10.1063/1.5027862.
- [56] T. Guo *et al.*, «Preparation and characterization of CuSbSe₂ thin films deposited by pulsed Láser deposition», *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 127, p. 105716, jun. 2021, doi: 10.1016/j.mssp.2021.105716.
- [57] K. Abouabassi *et al.*, «Annealing Effect on One Step Electrodeposited CuSbSe₂ Thin Films», *Coatings*, vol. 12, n.º 1, Art. n.º 1, ene. 2022, doi: 10.3390/coatings12010075.
- [58] K. Li *et al.*, «Orientation Engineering in Low-Dimensional Crystal-Structural Materials via Seed Screening», *Advanced Materials*, vol. 31, sep. 2019, doi: 10.1002/adma.201903914.