

Fabricación de un Reactor para la Síntesis de Películas Delgadas de Kesterita Aplicadas en Celdas Solares.

Ing. Carlos Eduardo Rondón Almeйда.

Trabajo de Grado para Optar el título de Magister en Ingeniería de Materiales.

Directora

Mónica Andrea Botero Londoño.

Doctora en Ciencias Físicas.

Codirector

Rogelio Ospina Ospina.

Doctor en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales.

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingeniarías Fisicoquímica.

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales.

Magister en Ingeniería de Materiales

Bucaramanga

2020

Dedicatoria

A mi madre, *Luz Amparo Almeyda*, por ser mi razón para seguir adelante, por ser la
mujer que me motiva para cumplir mis metas.

Carlos Eduardo Rondón Almeyda.

Agradecimientos

A Dios por darme fuerzas cada día, por colocar en mi camino personas que me permitieron con una palabra, con un consejo y con su compañía, comprender un poco más la vida y siempre perseguir mis sueños y que, aunque se presenten dificultades siempre habrá solución.

A la profesora Mónica Botero y Al profesor Rogelio Ospina y todas las personas que compartieron su tiempo, contribuyendo en mi formación profesional y personal

A Maylen Katiana Otero Vega por su tiempo, comprensión consejo y ayuda para culminar con éxito este proceso, por creer en mí y motivarme para continuar.

Tabla de contenido

	Pag
Introducción	13
1. Objetivos	17
1.1 Objetivo general	17
1.2 Objetivos específicos	17
2. Marco teórico	18
2.1 Celdas Solares	18
2.1.1 Efecto fotovoltaico	19
2.1.2 Celda solar de película delgada	20
2.2 Estado del Arte	20
2.2.1 Kesteritas fotovoltaicas	23
2.2.2 Perovskitas fotovoltaicas	26
2.3 Tecnología de vacío	29
2.4 Técnicas de Caracterización	35
2.4.1 Difracción de rayos X (DRX)	36
2.4.2 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)	37
2.4.3 Transmitancia Espectral UV-VIS	37
2.4.4 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)	38
3. Metodología Experimental	38

3.1 Análisis por elementos finitos de un sistema de evaporación de tres electrodos.....	39
3.1.1 Diseño y simulación de un modelo para sintetizar perovskitas.	39
3.1.2 Síntesis de películas de perovskita.....	43
3.1.3 Caracterización de películas de perovskita.	43
3.2 Análisis por elementos finitos de una cámara de evaporación para sintetizar CZTS	44
3.2.1 Construcción de un modelo de 5 electrodos con electrodo común.....	44
3.2.2 Diseño de una cámara de vacío para sintetizar películas delgadas de kesterita.....	47
3.2.3 Selección de materiales.....	48
3.2.4 Análisis por elementos finitos mediante COMSOL.	49
3.2.4.1 Distribución de esfuerzos.....	49
3.2.4.2 Distribución de calor.....	50
3.2.5 Implementación del sistema de evaporación.	51
3.2.5.1 Diseño del Rack 19.	51
3.2.5.2 Diseño de la caja para la fuente AC.....	52
3.2.5.3 Montaje del sistema de evaporación.	52
3.2.6 Síntesis de películas delgadas	53
3.2.6.1 Limpieza de los sustratos.....	54
3.2.6.2 Proceso de Síntesis.....	54
3.2.6.3 Proceso de sulfuración.	55
3.2.6.4 Caracterización XPS.	55

4. Análisis de resultados	56
4.1 Síntesis de Perovskitas	56
4.1.1 Análisis de la distribución de la temperatura mediante COMSOL en el modelo diseñado para la síntesis de perovskitas	56
4.1.2 Síntesis de perovskitas.	58
4.1.2.1 Difractograma obtenido a partir de películas delgadas de perovskita	58
4.1.2.2 AFM obtenido para películas delgadas de perovskita	59
4.1.2.3 Análisis de transmitancia espectral de películas delgadas de perovskita.	59
4.2 Análisis por elementos finitos de un sistema para sintetizar Kesteritas utilizando un electrodo común.....	60
4.3 Análisis por elementos finitos de la cámara fabricada y síntesis de películas de Cu, Cu-Sn y Cu-Sn-Zn-S.	65
4.3.1 Análisis de distribución de esfuerzos en la cámara de evaporación..	65
4.3.2 Análisis de la distribución de la temperatura en la cámara de evaporación.	66
4.3.3 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X de las películas obtenidas.	67
5. Conclusiones	72
Referencias Bibliográficas	74

Lista de Tablas

	Pag
Tabla 1. Características de las diferentes capas en una celda de película delgada	20
Tabla 2. Rangos de presiones para trabajo en vacío.	30
Tabla 3. Masa de los precursores Cu, Zn, Sn, S	54
Tabla 4. Temperaturas promedio y máximas de las navesillas en cada etapa de evaporación.....	58
Tabla 5. Temperaturas promedio de las navesillas en cada etapa de evaporación distribución 1.	62
Tabla 6. Temperaturas promedio de las navesillas en cada etapa de evaporación distribución 2.	64
Tabla 7. Temperatura máxima de la navecilla de deposición del Zn en cada etapa de evaporación.	65

Lista de figuras

Figura 1. Adición anual de capacidad para diferentes energías renovables.	13
Figura 2. Representación típica de una unión p-n.....	18
Figura 3. Capacidad y adicción de la energía solar fotovoltaica 2009 -2019.	21
Figura 4. Configuración de una celda solar de película delgada.	22
Figura 5. Estructura de una celda solar de perovskitas.	28
Figura 6. Métodos de deposición de perovskitas. a) Slot die, b) doctor blade, c) spray, d) evaporación térmica y e) spin-coating..	29
Figura 7. Tipos de cámaras más utilizadas a nivel comercial a) Cubo b) Cilíndrico c) Esférica d) Campana de vidrio e) Campana de metal.	31
Figura 8. Aplicación de bombas según el rango de presión.	33
Figura 9. Modelo de 3 electrodos a) vista frontal b) vista superior sin porta sustrato.....	40
Figura 10. Distribución de los precursores en el sistema de evaporación.	41
Figura 11. Malla ajustada por la física en el sistema para el desarrollo de elementos finitos.	42
Figura 12. Diseño del modelo con 5 electrodos a) vista isométrica b) vista superior.	45
Figura 13. Distribución inicial de los precursores en sistema de evaporación.	46
Figura 14. Malla ajustada por la física en el modelo 1 para el desarrollo de elementos finitos. ..	47
Figura 15. Cámara de evaporación construida con SOLIDWORKS a) diseño preliminar b) cámara con modificaciones.	48
Figura 16. Malla ajustada por la física para la cámara diseñada.	50
Figura 17. Malla ajustada por la física para el sistema de evaporación en la cámara diseñada. ..	51
Figura 18. Montaje sistema de evaporación construido.....	52

Figura 19. Variación de la temperatura en la etapa de evaporación de a) CH ₃ NH ₃ I b) CH ₃ NH ₃ I (ampliada) c) PbI ₂ d) PbI ₂ (ampliada).	56
Figura 20. Difractograma simulado y experimental de una película de perovskita.....	59
Figura 21. AFM para una película delgada de Perovkita.....	59
Figura 22. a) Espectro de transmitancia b) grafica $(\alpha hv)^2$ vs hv para la película perovskita sintetizada.	60
Figura 23. Distribución de temperatura en la etapa de evaporación de a) S-Cu b) S-Sn c) S-Zn. 61	
Figura 24. Distribución de los precursores en sistema de evaporación.	63
Figura 25. Distribución de temperatura en la etapa de evaporación de a) S-Cu b) S-Sn c) S-Zn 64	
Figura 26. Distribución de esfuerzos en la cámara de evaporación diseñada.....	65
Figura 27. Distribución de temperatura en la etapa de evaporación para el modelo de la cámara diseñada de a) S-Cu b) S-Sn c) S-Zn.	66
Figura 28. Espectro de barrido general de la película delgada de Cu sintetizada.....	67
Figura 29. Espectro de barrido general de la película delgada de Cu-Sn sintetizada	68
Figura 30. Espectro de barrido general de la película delgada de Cu-Zn-Sn-S sintetizada.....	69
Figura 31. Espectro amplio de los picos spin-orbita para los elementos a) Zn b) Cu c) Sn d) S obtenidos del espectro amplio de la película Cu-Zn-Sn-S.....	70

Lista de Apéndices

	Pag
Apéndice A	79
Apéndice B.....	84
Apéndice C.....	85
Apéndice D	89
Apéndice E.....	90

Resumen

Título: Fabricación de un Reactor para la Síntesis de Películas Delgadas de Kesterita Aplicadas en Celdas Solares. *

Autor: Rondón Almeyda, Carlos Eduardo. **

Palabras Clave: Kesterita, Perovskita, Vacío, Distribución de precursores, Distribución de calor, Comsol, Celdas solares de película delgada.

Descripción: Actualmente, existe interés en celdas solares de película delgada con capa absorbente tipo Kesterita ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) o tipo Perovskita. La síntesis de películas de Kesterita por evaporación ha alcanzado eficiencias a nivel de laboratorio del 11.6%, mientras que la de Perovskitas ha logrado superar las eficiencias de las celdas de silicio, aunque estos son buenos resultados, realizar un diseño apropiado tanto de la cámara de evaporación como de la distribución de los electrodos puede permitir obtener mejores resultados, debido al mejor control de los parámetros de síntesis. En este proyecto se presenta el diseño y la fabricación de una cámara de evaporación que pueda lograr un vacío de 10^{-5} mbar, aumentar la superficie de deposición y evitar la evaporación de cada precursor en una etapa no correspondiente, además de esto se analizó la aplicación de un electrodo común en el proceso de evaporación por etapas. Estos objetivos fueron estudiados mediante análisis por elementos finitos, utilizando el software Comsol multiphysics R. (producto licenciado), donde se determinó la aplicación de un electrodo común en el proceso de evaporación con base en la síntesis de perovskitas y la distribución adecuada de los precursores metálicos (zinc, cobre y estaño) para sintetizar películas de Kesterita manteniendo la secuencia de evaporación Cu-Sn-Zn. Posteriormente se analizó la distribución de esfuerzos en la cámara de evaporación diseñada mediante la física de mecánica de sólidos. Por último, se construyó la cámara de evaporación y se sintetizaron películas de Cu, Cu-Sn y Cu-Sn-Zn-S y caracterizadas mediante XPS con la intención de corroborar que los estudios realizados y establecer que la cámara permite obtener síntesis de películas delgadas Kesterita mediante evaporación por etapas.

* Proyecto de Grado.

** Facultad de Ingeniería Físico-químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Programa Maestría en Ingeniería de Materiales. Directora: Mónica Andrea Botero Londoño, Doctora en Ciencias Físicas. Codirector: Doc. Rogelio Ospina Ospina, Doctor en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales.

Abstract

Title: Manufacture of a Reactor for the Synthesis of Kesterite Thin Films Applied in Solar Cells.

*

Author: Rondón Almeyda, Carlos Eduardo. **

Key Words: Kesterite, Vacuum, Precursor Distribution, Heat Distribution, Comsol, Thin Film Solar Cells.

Description: There is currently an interest within the scientific community in thin-film solar cells with a Kesterite ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) type absorber layer or Perovskite type absorber layer. The synthesis of Kesterites by evaporation has allowed for efficiencies at the laboratory level of 11.6%. In contrast, the thin film of Perovskite has achieved to get better than efficiencies of silicon cells. Although these are good results, the evaporation chamber's design and the electrodes' distribution are essential to control synthesis parameters and evaporate each precursor in the corresponding stage. This project shows a design and fabrication of an evaporation chamber that can achieve a 10^{-5} bar vacuum, increase the deposition surface, and avoid each precursor evaporation in a non-corresponding stage. Also, it was analyzed the application of a common electrode in the evaporation process for stages. These objectives were studied using Comsol Multiphysics R. (licensed product) software. It was determined the application of the common electrode and the suitable disposition of metallic precursors (zinc, copper, and tin) to synthesize kesterite thin films. Then, the stress distribution in the evaporation chamber designed using solid mechanics physics was analyzed. Finally, the evaporation chamber was built. Films of Cu, Cu-Sn, and Cu-Sn-Zn-S were synthesized and characterized by XPS to corroborate the studies. It was established that the chamber allows synthesis films thin Kesterite by step evaporation.

* Graduation Project.

** Facultad de Ingeniería Físico-químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Programa Maestría en Ingeniería de Materiales. Directora: Mónica Andrea Botero Londoño, Doctora en Ciencias Físicas. Codirector: Doc. Rogelio Ospina Ospina, Doctor en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales.

Introducción

La generación mundial de energía crece constantemente para satisfacer las necesidades y comodidades diarias, lo que lleva a establecer estrategias y tecnologías que permitan abastecer el consumo energético mundial. Actualmente, se sabe que las reservas de petróleo han disminuido y que los impactos del cambio climático debido al consumo de combustibles fósiles son un problema mundial. Además, se prevé, un crecimiento del consumo energético mundial del 47% entre el 2008 y 2035, basado principalmente en el petróleo, el carbón y el gas natural (McCann, Buckeridge, & Carpita, 2014). Por tanto, es necesario desarrollar fuentes alternativas de energía y tecnologías que reemplacen los combustibles fósiles que permitan disminuir la generación de gases de efecto invernadero y suplir la demanda energética mundial. El Global Status Report (REN21) en su informe del año 2020, reporta a la energía solar fotovoltaica como la fuente de mayor crecimiento (figura 1), con una adición de 115GW del total de la energía renovable recién instalada, esto es debido a que se considera una fuente con costos competitivos (Renewables 2020 Global Status Report, 2020).

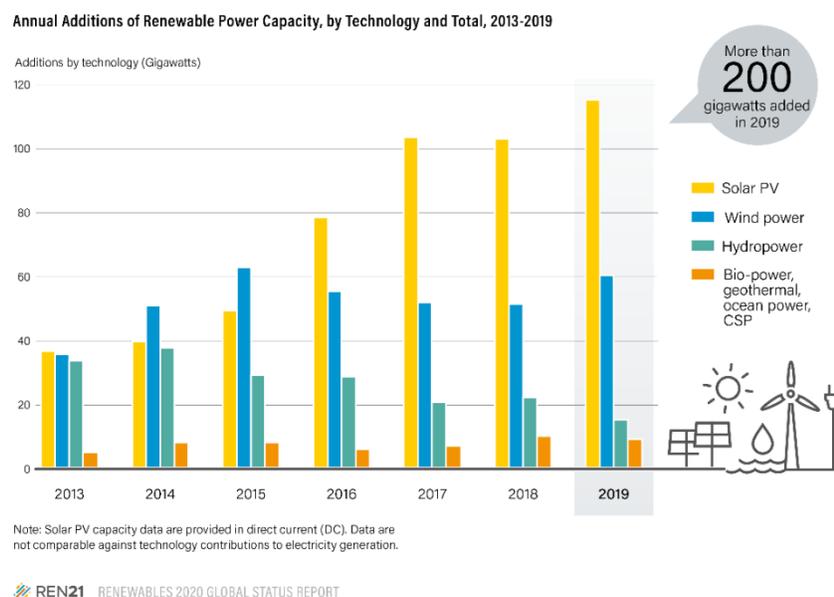


Figura 1. Adición anual de capacidad para diferentes energías renovables. Tomada de Renewables 2020 Global Status Report, 2020. <https://www.ren21.net/reports/global-status-report/>

Colombia no es ajena a la situación mencionada y mediante la ley 1715 de 2014 establece normativas, que buscan otorgar beneficios tributarios para la implementación de sistemas fotovoltaicos, además actualmente en su plan de desarrollo plantea bases que le permiten al país construir un sistema energético sostenible aportando al cumplimiento de los objetivos de desarrollo sostenible. Asimismo, el departamento de Santander en su plan de desarrollo, mediante el programa de energías renovables promueve la energía solar fotovoltaica, ya que es una región con una buena radiación solar durante todo el año (promedio diario entre 3.5 kWh/m² y 4.5 kWh/m²) lo cual le permitiría alimentar mediante paneles solares zonas no interconectadas, microempresas e industrias, reduciendo los costos de vida e impacto ambiental (Castillo , Castrillon Gutierrez, Vanegas Chamorro, Valencia, & Villacaña , 2015; Murillo , Murillo López , Rojas Laserna, & Suárez , 2016).

Este proyecto está enfocado en la fabricación de una cámara de evaporación para la síntesis de semiconductores de película delgada utilizados en celdas solares, considerando que se puedan fabricar materiales cuaternarios como la kesterita y en un futuro celdas solares mediante procesos in-situ. Estas celdas presentan una estructura ventana óptica/capa absorbente, siendo la capa absorbente la más importante de la celda, ya que es la capa activa del dispositivo. Uno de los material más utilizado actualmente en este tipo de celdas de película delgada es el Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS), debido a que ofrece una buena relación eficiencia/costo, lo que permite competir a nivel comercial con las celdas de silicio cristalino (González, Abelenda, & Sanchez, 2016, pág. 5). Sin embargo, el selenio (Se) y el galio (Ga) en determinadas proporciones pueden ser tóxicos. Por otro lado, el indio (In) es un elemento con una baja abundancia en la corteza terrestre, por tanto, es difícil de adquirir y presenta un alto costo. A raíz de esto, se ha centrado la atención en el desarrollo de nuevos compuestos Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) tipo kesterita ya que este material está formado por

elementos con una elevada abundancia relativa en la corteza terrestre y no son tóxicos. En la actualidad las kesteritas son de gran interés debido, entre otras características, a su alta eficiencia de conversión de energía teórica ($PCE > 30\%$) (Zúñiga Santiz, Conde Díaz, & Hernández Como, 2020).

La síntesis del CZTS se ha realizado por diversos métodos tanto en solución como en sistemas de vacío. Los métodos de síntesis por deposición en vacío son los más utilizados debido a que mediante el ajuste de las condiciones de síntesis se logra controlar las propiedades, mientras que el método garantiza la reproducibilidad de las muestras. Dentro de los métodos físicos de deposición se destacan la evaporación multietapa y el sputtering.

Teniendo en cuenta lo anteriormente mencionado, en el grupo de Investigación en Sistemas de Energía Eléctrica (GISEL), se ha emprendido una iniciativa que permita en el mediano plazo obtener las capacidades técnicas y científicas para la elaboración de celdas solares emergentes basadas en kesteritas y perovskitas; este trabajo de maestría se enmarca dentro de los esfuerzos institucionales.

Por consiguiente, en este proyecto se diseñará y fabricará una cámara de vacío para sintetizar películas delgadas de CZTS por evaporación, utilizando como precursores elementos de alta pureza.

Por último, este documento está estructurado en 3 capítulos. En el primer capítulo, se presenta un estado del arte relacionado con películas delgadas de perovskita y kesterita, información relevante sobre tecnología de vacío y tipos de reactores. El capítulo 2, se centra en la metodología realizada, la cual está dividida en dos etapas, una primera parte que corresponde a análisis de distribución de calor en un sistema para evaporar precursores de forma secuencial en un reactor

tipo campana; este análisis se hizo con base en la síntesis de perovskitas, una segunda parte donde se realizó un análisis de distribución de temperatura para determinar la distribución adecuada de los precursores en la síntesis de kesteritas utilizando un electrodo común, además se realizó el diseño de un reactor tubular y se efectuó un análisis mediante COMSOL de la distribución de esfuerzos debido a la variación de presión generada por el proceso de vacío y de la distribución de calor en el sistema, luego se fabricó el reactor diseñado y se montó el sistema para sintetizar películas delgadas de kesteritas, en esta etapa se sintetizaron películas delgadas de Cu, Cu-Sn, Cu-Sn-Zn-S. En el tercer capítulo se realiza el análisis de los resultados obtenidos y se presentan las conclusiones y recomendaciones.

1. Objetivos

1.1 Objetivo general

Construir un reactor para la fabricación de películas delgadas de Kesterita empleadas en celdas solares de tercera generación.

1.2 Objetivos específicos

- Seleccionar los materiales, el tipo de sellos y dispositivos adecuados para la construcción de un reactor de evaporación empleado para fabricar películas delgadas de kesterita.
- Diseñar un reactor y los electrodos para la fabricación de celdas solares de kesterita por evaporación.
- Determinar mediante elementos Finitos utilizando la herramienta COMSOL multiphysics la distribución correcta de las navcillas para la evaporación de los precursores.
- Fabricar un reactor para evaporar celdas solares de películas delgadas tipo Kesterita

2. Marco teórico

2.1 Celdas Solares.

Las celdas solares son una tecnología de generación de energía limpia, que permiten absorber parte del espectro solar, transformando directamente la energía de los fotones en energía eléctrica, mediante el efecto fotovoltaico (Hersch & Zweibel, 1982, pág. 9; Luque, Antonio; Hegedus, Steven; et al. , 2002, pág. 3). La figura 2 muestra una celda solar con estructura tipo p/n, formada por la unión de un semiconductor tipo p (exceso de huecos libres) y un semiconductor tipo n (exceso de electrones libres) los cuales pueden ser intrínsecos (conductividad controlada por las impurezas) o extrínsecos (conductividad controlada por dopaje). Aunque el semiconductor tipo p presenta un exceso de huecos y el semiconductor tipo n un exceso de electrones, cada semiconductor individualmente será neutro, en contraste, cuando los semiconductores tipo p y n están en contacto generan la difusión de los electrones desde el semiconductor tipo n al tipo p formando una variación del campo eléctrico en la unión, denominado como zona de carga espacial (ZCE) (figura 2) importante para la extracción de los electrones formados por el efecto fotovoltaico hacia el exterior de la celda (Askeland & Wright, 2016; Markvart & Castañer , 2003).

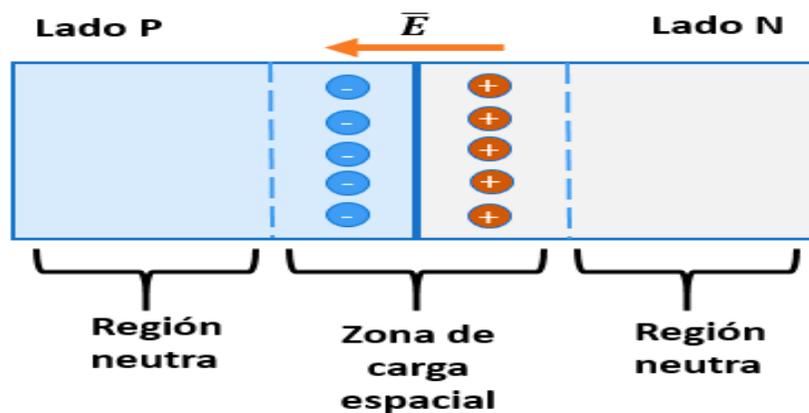


Figura 2. Representación típica de una unión p-n Tomada de (Villamizar Bautista , Bohórquez , Botero , Rondón Almeyda, & Ferreira , 2018)

2.1.1 Efecto fotovoltaico. El efecto fotovoltaico sucede cuando se excitan los electrones a la banda de conducción generando pares electrón/hueco al absorber fotones con energía mayor o igual a la banda de energía prohibida (band gap, E_g), cuando el material semiconductor es expuesto a la radiación solar. En una unión PN, los portadores de carga fotogenerados son transportados al exterior del módulo mediante procesos de difusión y procesos de arrastre, siendo este último generado por el campo eléctrico de la ZCE (Abou Ras, Kirchartz, & Rau, 2011; Pagliaro, Palmisano, & Ciriminna, 2008; Neuschitzer & Pérez Rodríguez, 2016). No obstante, el flujo de los portadores de carga se ve influenciado negativamente por diversos procesos de recombinación que influyen en el proceso de generación de fotocorriente y por tanto en la eficiencia de la celda (Pagliaro, Palmisano, & Ciriminna, 2008; Hurtado Morales, Gordillo Guzmán, & Romero Malagón, 2014). Los procesos que afectan el transporte de los portadores de carga son:

- Atrapamiento de electrones en estados superficiales.
- Recombinación de electrones en el volumen.
- Recombinación de electrones en las impurezas.
- Captura de electrones en estados interfaciales.
- Recombinación por efecto túnel.
- Barrera Schottky.

Las celdas solares tipo película delgada formadas por uniones tipo heterojuntura, presentan una marcada recombinación de electrones en estados interfaciales, debido a las tensiones generadas por la unión de los semiconductores con diferentes parámetros red, por lo que al fabricar una celda

es necesario caracterizar las películas n y p para determinar sus parámetros de red y con base a los resultados seleccionar materiales que permitan reducir las pérdidas de corriente.

2.1.2 Celda solar de película delgada. Las celdas solares de película delgada también conocidas como celdas de segunda generación presentan una configuración ventana óptica/capa absorbente. Estas celdas tienen una estructura compuesta por un contacto eléctrico inferior/capa absorbente/capa buffer/óxido conductor transparente/contacto eléctrico superior, en la tabla 1 se pueden observar las diferentes capas de la celda y las características que deben presentar para generar una buena eficiencia en el dispositivo.

Tabla 1. *Características de las diferentes capas en una celda de película delgada.*

Capa	Características de la Capa	Ejemplos
Substrato	Estabilidad mecánica, térmica y protección de la celda.	Vidrios soda lime Molibdeno Titanio
Contactos	Extracción de las cargas, alta reflexión(contacto inferior)	Molibdeno, Titanio, Óxido conductor transparente
Capa absorbente	Semiconductor tipo p, Coeficiente de absorción mayor a 10^4 cm^{-1} , baja recombinación y banda de energía prohibida directa entre 1.1 y 1.6 eV	CZTS, CdTe, CIGS, Perovskita.
Capa buffer	Semiconductor tipo n	CdS, ZnS, ZnSe.

Nota: Adaptado de: Vallejo Lozada , 2012

2.2 Estado del Arte

Actualmente, se ha centrado la atención en el desarrollo de fuentes de energía renovable, ya que son menos contaminantes y permiten cubrir parte de la demanda energética mundial, debido a lo anterior se han consolidado energías renovables como la eólica, solar, geotérmica, entre otras. El Global Status Report (REN21) en su informe para el año 2020 sobre energías renovables, reporta

a la energía solar fotovoltaica como la fuente de energía de mayor crecimiento a nivel mundial (figura 3) (Renewables 2020 Global Status Report, 2020).

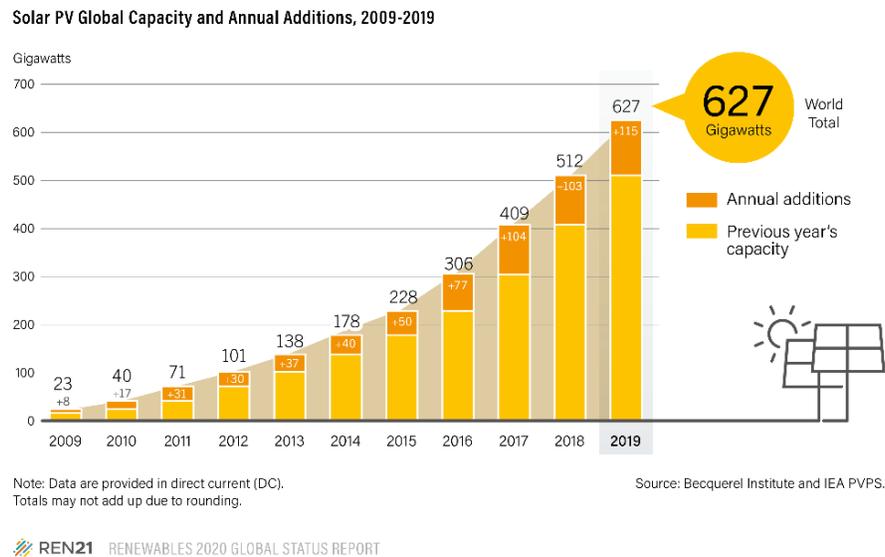


Figura 3. Capacidad y adición de la energía solar fotovoltaica 2009 -2019. Tomada de Renewables 2020 Global Status Report, 2020 - <https://www.ren21.net/reports/global-status-report/>

Los paneles solares son una tecnología de producción de energía limpia basada en celdas solares que permiten absorber parte del espectro solar, transformando directamente la energía de los fotones en energía eléctrica, mediante el efecto fotovoltaico (Hersch & Zweibel, 1982, pág. 9; Luque, Antonio; Hegedus, Steven; et al. , 2002, pág. 3). Su aplicación inicial por años fue suplir energía en los vehículos espaciales (Goetzberger & Wirt Volker , 2005, pág. 2).

La tecnología de celdas solares actualmente es clasificada en generaciones por M. Green (Green, 2003); así, las celdas solares de primera generación se basan en silicio policristalino y monocristalino, esta tecnología se encuentra a nivel comercial, con eficiencias cercanas al 26.1% a nivel de laboratorio. El siguiente grupo son las celdas solares de segunda generación, denominadas películas delgadas y sus tres principales familias son el silicio amorfo y microamorfo, telurio de cadmio (CdTe) y Cu (In,Ga)Se₂, (CIGS). Green et al. (2019) reporto para

una celda CIGS una eficiencia del 23,3%. Por último, las celdas de tercera generación, basadas en materiales teóricamente con mayores eficiencias debido a sus diseños físicos; sus principales familias son $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (película delgada), celdas multijuntura, celdas de perovskita, celdas orgánicas basadas en polímeros conductores, celdas DSSC (Dye Sensitive Solar Cell) y QDSSC (quantum dot-sensitized solar cells). Estas celdas se encuentran en procesos de desarrollo. (González, Abelenda, & Sanchez, 2016, pág. 3; Izquierdo, Perez, Garrido, & Dimitrievska, 2015, pág. 30; López Gordillo, Conde Díaz, & Pola Albores, 2020; Hernández Granados, Menchaca Campos, & Zhao Hu, 2020).

En la actualidad la investigación ha centrado su atención en las celdas solares tipo película delgada con configuración capa absorbente/ventana óptica como se presenta en la figura 4. La capa absorbente es la capa activa del dispositivo y se caracteriza por ser un semiconductor tipo p con un valor de brecha de energía prohibida directa entre 1.1 y 1.6 eV y espesores mayores o iguales a $1\mu\text{m}$ (Bube, 1998).

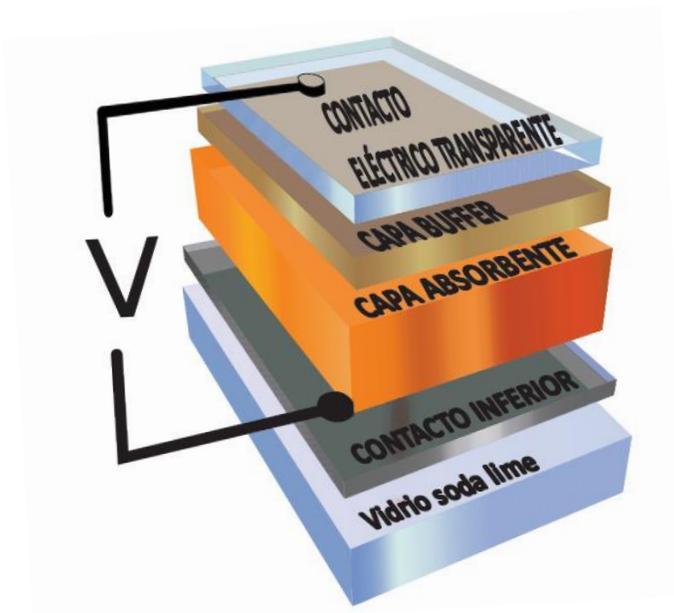


Figura 4. Configuración de una celda solar de película delgada.

Debido a la reducción en los costos de fabricación, las celdas solares tipo película delgada han llegado a ser una tecnología competitiva a nivel industrial (Carda , Stoyanova , & Martí , 2016). Actualmente las celdas CdTe y principalmente las de CIGS han comenzado a ser competitivas frente a las tecnologías de primera generación, debido a su relación eficiencia/costo. No obstante, estas celdas presentan dos inconvenientes: (González, Abelenda, & Sanchez, 2016, pág. 5)

- Están fabricadas con selenio, galio y cadmio, elementos tóxicos que complican su manipulación.
- Tanto el indio como el telurio, son elementos que no son abundantes en la corteza terrestre y su uso en otras aplicaciones genera un incremento en costos de producción.

Estas razones han generado la búsqueda de nuevos materiales fotovoltaicos, que permitan resolver las necesidades planteadas y que sean competitivos en la industria solar fotovoltaica. Estos materiales emergentes son los materiales de tercera generación, siendo prometedores el $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), compuesto de elementos no tóxicos y de mayor abundancia relativa en la corteza terrestre que los empleados actualmente y las perovskitas que son compuestos que permiten obtener una alta eficiencia y generan bajos costos de fabricación (González, Abelenda, & Sanchez, 2016; Xiangbo Song et al. , 2014).

2.2.1 Kesteritas fotovoltaicas. El CZTS es un material cuaternario tipo kesterita el cual está constituido estequiométricamente con 50% de azufre, 25% de cobre y 12.5 % tanto para el cinc como para el estaño; además es un semiconductor tipo p con una banda de energía prohibida directa entre 1,45 y 1,60 eV y un coeficiente de absorción mayor a 10^4 cm^{-1} , por tanto, su espesor puede ser del orden de $1\mu\text{m}$ (González, Abelenda, & Sanchez, 2016; Xiangbo Song et al. , 2014; Thiruvankadam, et al, 2018). Es importante resaltar que el CZTS es considerado como candidato para fabricar celdas solares tipo película delgada, debido a que presenta una eficiencia teórica de

conversión de energía estimada en 32% (Carda , Stoyanova , & Martí , 2016; Gonzáles, Abelenda, & Sanchez, 2016).

En la década de los 50 Spencer, J. L. publicó una lista de 21 minerales donde reporta a Z. V. Orlova como la persona que determinó y nombró por primera vez en la literatura el CZTS. Ito & Nakazawa, (1988) estudiaron sus propiedades fotovoltaicas estableciendo la posibilidad de usar este material como capa absorbente. Katagiri et al (1997) reportaron por primera vez, el desarrollo de una celda solar basada en CZTS con una eficiencia del 0.66%, en el 2013 debido a la compresión de los procesos de fabricación se obtuvo una eficiencia del 2.62% (Katagiri, Jimbo, Moriya, & Tsuchida, 2003). En la actualidad, a nivel de laboratorio, se mantienen los records de eficiencias obtenidos por UNSW para el CZTS e IBM para el $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSS) con valores de 11% y 12.6% respectivamente (Green et al, 2018, pág. 429; Wei, et al. 2014; Taesoo & Abasifreke, 2017; Suzanne, David , & Aron , 2017). A pesar de esto, no se han logrado eficiencias cercanas a los valores teóricos, debido a la dificultad en el control de las variables de síntesis, que llevan a la formación de fases secundarias y defectos asociados con el déficit de voltaje y por consiguiente con la reducción de la eficiencia (Taesoo & Abasifreke, 2017, pág. 1294).

En el año 2010 Chen et al. afirmaron que es más complejo sintetizar CZTS que CIGS debido a la pequeña región en el diagrama cuaternario donde obtiene el CZTS con estructura tipo kesterita; en estos reportes se comprueba la facilidad de formación de compuestos secundarios, razón por la cual es necesario el control del Zn, ya que su bajo potencial químico favorece la formación de ZnS.

Diversos métodos de síntesis se han empleado para el desarrollo del CZTS, estos métodos están clasificados en métodos químicos en solución y métodos con sistemas de vacío, es importante recalcar que, aunque los métodos de vacío generan un mayor costo de síntesis y producción, estos métodos permiten tener un mejor control y reproducibilidad de las muestras que los métodos

químicos (García-Llamas, et al. 2017; Neuschitzer, Saucedo , & Pérez , 2016). De los métodos en sistemas de vacío, se destacan los métodos de síntesis por sputtering y evaporación multietapa. Actualmente se han reportado diversos estudios de síntesis de kesterita por estos métodos (Tunaka, y otros, 2010; Lin, Chi, Hsieh, Chen , & Huang, 2016; Chalapathi, Uthanna, & Sundara Raja, 2017).

El método de evaporación multietapa es realizado en la síntesis de kesterita debido al control de la secuencia de evaporación de los precursores y el control de la temperatura en el sustrato, sin embargo, el crecimiento de cristales de kesterita por este método ha presentado la formación de fases secundarias. A pesar de este inconveniente, en el 2010 se logró obtener celdas solares con eficiencias de 6.8% y en el 2012 mejorando el control del proceso de evaporación se logró obtener una eficiencia con un valor del 9.1% (Dongxiao, Wangen, Yi, & Shengzhong, 2018). Lee, et al. (2015) mejoró la ruta de síntesis y certificó una eficiencia del 11.6% para el CZTSS.

La síntesis de una película delgada con la formación única de la fase CZTS tipo kesterita es difícil de obtener, debido a la formación de compuestos secundarios generados por la síntesis no estequiometría y la composición no uniforme de las películas; no controlar la presencia de fases secundarias perjudica las características optoelectrónicas de la kesterita y contribuye a la reducción de la eficiencia en el dispositivo final (Fontané Sanchez , Pérez Rodríguez , & Izquierdo Roca , 2011, pág. 55; Shiyou, 2016, pág. 88; Xiangbo Song et al. , 2014; García-Llamas, et al., 2017).

En el año 2003 Katagiri , Jimbo , Moriya , & Tsuchida desarrollaron celdas solares de película delgada utilizando como capa absorbente el compuesto CZTS con porcentajes atómicos de azufre entre 47.8 y 48.6% y las relaciones $Cu/(Zn+Sn)$ y Zn/Sn con valores entre 0.96-0.95 y 1.08-1.19 respectivamente, obteniendo una eficiencia de conversión máxima del 0.6%. Ching Hsu, et al. en el 2013 sintetizaron películas de kesterita a partir de método de co-evaporación, con la intención

de estudiar el efecto del exceso de Zn, determinando que la formación de ZnS o ZnSe en la interface Sustrato/kesterita no afecta la eficiencia del dispositivo, pero la formación de estos compuestos en la interfase kesterita/buffer disminuye la eficiencia de la celda en un 2%. En el 2010 Tunaka, et al. estudiaron la relación de las propiedades estructurales y eléctricas del material con la variación de la composición del material, determinando que el crecimiento del tamaño de grano y la cristalinidad se encuentran únicamente influenciados con el aumento de la relación Cu/(Zn+Sn) y que las películas ricas en cobre y estaño presentan valores de resistividad del orden $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ no adecuados para la fabricación de celdas solares. En el 2018 Chalapathi , Uthanna , & Sundara Raja sintetizaron películas delgadas de CZTS por evaporación multietapa con porcentajes atómicos de azufre entre 40 y 51.3%, relaciones Cu/(Zn+Sn) entre 0.86 y 0.89 y relaciones Zn/Sn entre 0.98 y 1, obteniendo brechas de energía prohibida entre 1.40 y 1.45 eV. Kaur et al. en el año 2018 estudiaron la relación Zn/Sn, manteniendo constante el porcentaje atómico de cobre, para reducir la formación de fases secundarias Cu_{2-x}S debido que son perjudiciales en las películas delgadas CZTS sintetizadas; determinando, que relaciones Zn/Sn con valores cercanos a 1.1 son adecuados para que no haya evaporación de estaño que propicie la formación de estas fases secundarias.

2.2.2 Perovskitas fotovoltaicas. Las perovskitas, son materiales con fórmula química ABX_3 que presentan estructuras cristalinas ortorrómbicas, tetragonales o cúbicas, este material es utilizado al igual que la kesterita como capa absorbente en celdas solares, por lo tanto, es el responsable de la fotogeneración. Las perovskitas más comunes en aplicaciones fotovoltaicas están compuestas por: un catión monovalente (los más empleados hasta la fecha son Cesio, formamidinio y metilamonio), un catión divalente (Pb^{2+} usualmente) y un haluro (principalmente

yoduro y bromuro), iones que corresponden A, B y X respectivamente. (Herrera, 2019; Lei , y otros, 2018; Li , y otros, 2020)

Dado el rol que desempeña las películas delgadas de perovskita en el funcionamiento de una celda solar, deben cumplir con características similares a la kesterita, es decir, un alto coeficiente de absorción, además, debe contar con adecuadas propiedades de transportes eléctrico (alta constante dieléctrica, alta movilidad y longitud de difusión de portadores), de manera que permita una eficiente separación de los portadores fotogenerados y su transporte hacia las interfases perovskita-HTL y perovskitas-ETL. (Camacho, 2017; Olaleru, Kirui, Wamwangi , Roro, & Mwakikunga, 2020)

Las celdas solares basadas en perovskitas están compuestas generalmente por 5 capas de diferentes materiales, 3 semiconductores (tipo p, tipo i y tipo n) y 2 conductores que actúan como contactos eléctricos. Cada material es depositado en forma de capa o película delgada de manera secuencial sobre un sustrato transparente. Normalmente, la estructura de las celdas solares de perovskita, la cual se observa en la figura 5, es depositada sobre sustratos transparentes como vidrio o PET (tereftalato de polietileno), para el proceso de fabricación se sintetiza inicialmente una capa de TCO (óxido conductor transparente) que generalmente es FTO (óxido de estaño dopado con flúor) o ITO (óxido de estaño dopado con In) la cual actúa como contacto eléctrico inferior. Sobre la capa de FTO se deposita la capa ETL (capa transportadora de electrones o semiconductor tipo n) que debe ser altamente transparente en la región visible e infrarroja cercana para no afectar la absorción de radiación por parte de la capa activa (perovskita), así mismo, debe favorecer el transporte selectivo de electrones fotogenerados hacia el contacto eléctrico inferior. Los materiales más comúnmente empleados como capa ETL son el óxido de titanio (TiO_2) y el óxido de cinc (ZnO). (Estrada, 2017; Olaleru, Kirui, Wamwangi , Roro, & Mwakikunga, 2020)

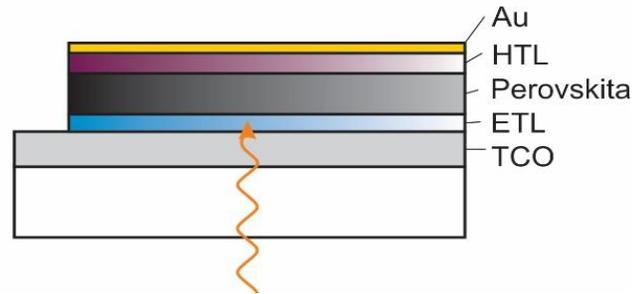


Figura 5. Estructura de una celda solar de perovskitas tomada de Otalora B., 2018.

Sobre la capa ETL se deposita la capa activa del dispositivo (perovskita) donde ocurre la absorción de los fotones que llevan a la fotogeneración de los portadores (electrones y huecos), esta capa tiene la mayor influencia en el desempeño del dispositivo, de modo que los esfuerzos en investigación de esta tecnología se centran en la síntesis y caracterización de esta capa. Sobre la capa de perovskita se deposita una película HTL (capa transportadora de huecos o semiconductor tipo p) cuya función es facilitar la transferencia de huecos fotogenerados desde la perovskita hacia el contacto eléctrico superior. Los dos compuestos más empleados y con mejores resultados como HTL son poli[bis(4 - fenil)(2, 4, 6-trimetilfenil)amina (PTAA) y 2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene (spiro-MeOTAD). Para finalizar la fabricación del dispositivo, sobre la capa de HTL se deposita un contacto eléctrico metálico cuya función de trabajo permite la formación de un contacto óhmico con la HTL. Los dos metales más empleados para este propósito son oro (Au) y plata (Ag). (Villa, 2017; Liu, y otros, 2018)

Las perovskitas empleadas para la elaboración de celdas solares, generalmente se depositan usando métodos basados en soluciones, tales como: i) spin-coating, que puede subclasificarse en métodos de un paso, dos pasos y antisolvente, ii) slot die, iii) doctor blade, iv) spray y métodos de síntesis con vacío como la evaporación térmica que se sub-clasifica como secuencial o simultánea. En la figura 6, se muestran los esquemas básicos de estos métodos de deposición. (Herrera, 2019; Liu, Ono, & Qi, 2020; Lei, y otros, 2018)

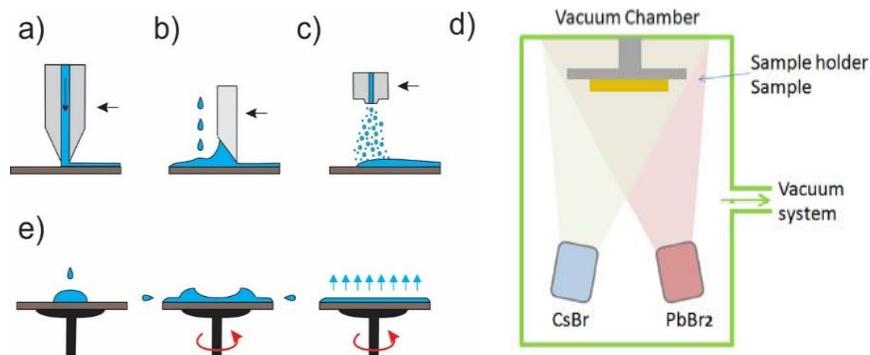


Figura 6. Métodos de deposición de perovskitas. a) Slot die, b) doctor blade, c) spray, d) evaporación térmica y e) spin-coating. tomado de Otalora B., 2018 y Lei , y otros, 2018.

Hasta la fecha, la técnica más empleada es la de spin-coating, no obstante, este método presenta dificultades para su aplicación a escala industrial, razón por la cual es importante adelantar investigaciones en otros métodos. Una técnica cada vez más utilizada para realizar crecimiento de películas de perovskitas para dispositivos fotovoltaicos, es la evaporación térmica, este método requiere de sistemas de alto vacío y crisoles de calentamiento para la evaporación o sublimación de precursores sólidos, sin embargo, pese a un incremento de costos, la calidad de las muestras obtenidas suele ser notablemente mayor, por esta razón es una alternativa muy llamativa para la producción en masa de dispositivos. La co-evaporación térmica de perovskitas se basa en la evaporación dos precursores (PbI_2 y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) a partir de dos crisoles evaporadores, mientras que la evaporación secuencial consiste en la evaporación de un precursor (normalmente PbI_2) y luego el siguiente ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$). (Herrera, 2019; Xiang, y otros, 2020)

2.3 Tecnología de vacío

Actualmente, el vacío es establecido como un espacio con una presión menor a la presión atmosférica y según la norma ISO 3529 el vacío es un medio al cual le corresponde una densidad de masa menor a 2.5×10^{19} moléculas / cm^3 , por lo que al reducir la presión en un sistema se logra

incrementar el vacío. La variación de la presión permite clasificar los sistemas en bajo, medio, alto y ultra alto vacío (tabla 2). Conocer las diversas clasificaciones de vacío permite seleccionar adecuadamente los materiales para construir un sistema o reactor utilizado en una determinada aplicación. (Villamizar Mora & Duarte Franco , 2019; Arato Sastre & Ortega Hertogs, 2015).

Tabla 2. Rangos de presiones para trabajo en vacío.

Tipos de vacío	Intervalos de vacío		
Medio-Bajo Vacío	Mayor a 10^{-1} Pa	Mayor a 10^{-5} mbar	Mayor a 10^{-2} torr
Alto Vacío	10^{-1} Pa - 10^{-5} Pa	10^{-5} mbar - 10^{-7} mbar	10^{-3} torr - 10^{-7} torr
Ultra Alto Vacío	Menor a 10^{-5} Pa	Menor a 10^{-7} mbar	Menor a 10^{-7} torr

Nota: Adaptado de-Villamizar Mora & Duarte Franco , 2019; Talledo , 2013

Durante los procesos de vacío, los materiales con los cuales son construidas las cámaras de trabajo afectan el vacío, debido a que existen moléculas de gas que se encuentran en el espacio o formando delgadas capas sobre las superficies de los reactores, por lo que se establece que durante el proceso de vacío los materiales presentan desgasificación. Algunos procesos que conforman la desgasificación en sistemas de vacío pueden ser la vaporización y desorción (Chirino Ortega , Escobar Alarcón , & Rincón Mejía , 2001; Arato Sastre & Ortega Hertogs, 2015).

Los aceros en vacío despiden principalmente hidrógeno, vapor de agua y dióxido de carbono en intervalos de alto y ultra alto vacío. En contraste, los vidrios despiden vapor de agua junto con dióxido de carbono, oxígeno, nitrógeno y otros gases.

En la industria podemos encontrar diferentes tipos de cámaras. Entre las cámaras más utilizadas están los reactores tipo caja, esfera, cilindro y campana de vidrio o de metal. No obstante, cada una es utilizada dependiendo del rango de presiones de trabajo y su aplicación. En la figura 7 se pueden observar los tipos de cámaras (Villamizar Mora & Duarte Franco , 2019).

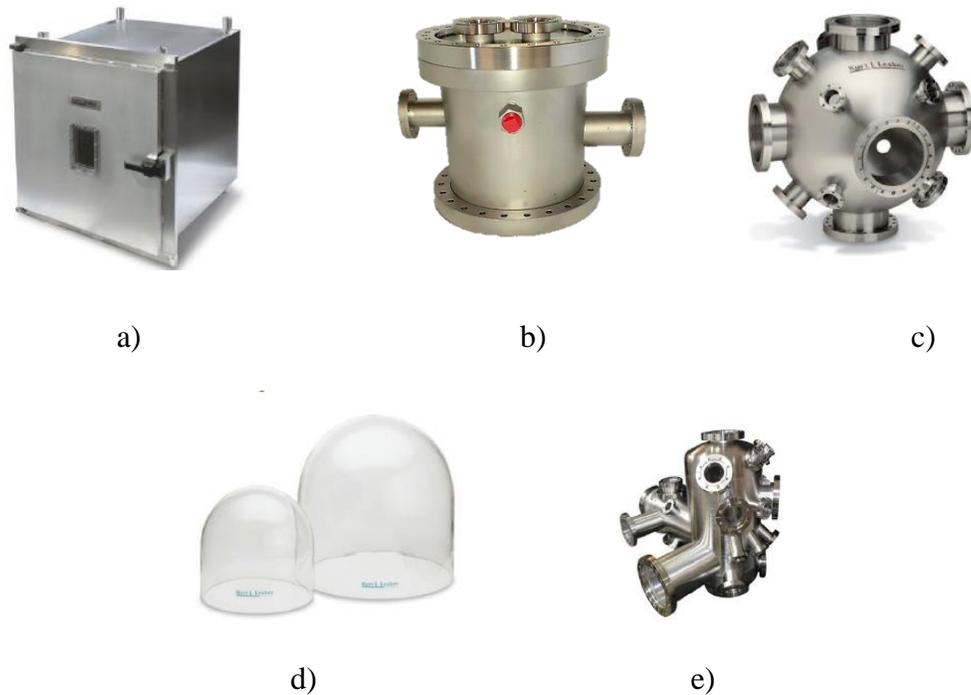


Figura 7. Tipos de cámaras más utilizadas a nivel comercial a) Cubo b) Cilíndrico c) Esférica d) Campana de vidrio e) Campana de metal. Tomado de construcción de sistemas de presión en el intervalo de alto y bajo vacío (Villamizar Mora & Duarte Franco , 2019)

Las cámaras de vacío presentan una configuración conformada principalmente por un cuerpo, un sistema de bridas, sellos, ventanas, bombas y sensores. En nuestro caso el sistema de vacío será diseñado para la síntesis de materiales, por lo que también se tendrán en cuenta los tipos de crisoles y los electrodos (Chirino Ortega , Escobar Alarcón , & Rincón Mejía , 2001; Arato Sastre & Ortega Hertogs, 2015; Gualán Jiménez, Vanegas Tonato , Andrade, & Alcoser, 2006).

Dependiendo del tipo de cámara de vacío el cuerpo tendrá una forma específica, donde podemos encontrar cámaras en forma de campana hechas de vidrio utilizadas especialmente a nivel de laboratorio y cámaras fabricadas en acero inoxidable o aluminio.

Así mismo, las bridas son las partes en un reactor que tienen la característica de ser semipermanentes y permiten el acople entre la cámara y diversos elementos, entre los que se

destacan los electrodos, bombas de vacío, ventanas, sensores, sistemas de carga y descarga o conexiones entre diversas cámaras. Para seleccionar una brida se deben tener en cuenta algunos aspectos, como el tipo de material o sello, la compatibilidad de la brida con otros elementos del sistema (tamaño y el tipo de brida), presión y temperatura de trabajo. Entre las bridas según las normas ISO podemos encontrar dos grupos: las bridas KF del alemán Kleinflansch que traduce brida pequeña con un sello de polímero y es utilizada en sistemas de alto vacío y las bridas de borde de cuchilla conocidas también como Conflat o CF las cuales presenta sellos de tipo metálico y son utilizadas especialmente en ultra alto vacío.

Por otro lado, una cámara de vacío debe contar con sellos, que son elementos utilizados para unir componentes sin necesidad de soldadura, generando una fuga despreciable, son desmontables y fabricados en polímero o en metal. La aplicación de cada tipo de sello depende de las presiones de vacío, temperaturas de trabajo, exposición química, permeabilidad y características de desgasificación. Los sellos de polímero tienen un tiempo de vida largo mientras que los sellos de metal son sellos de sacrificio, debido a que son aplastados y deformados mediante las cuchillas de las bridas CF, usualmente son de un único uso.

En las cámaras de cuerpo metálico, se instalan ventanas que son unidas mediante bridas, con la intención de permitir ver y en ocasiones dependiendo de la automatización de la cámara controlar el interior, reduciendo la necesidad de abrir el sistema y por consiguiente reduciendo su contaminación.

De igual manera, la selección adecuada de las bombas de vacío depende de la presión trabajo requerida, ya que son sistemas utilizados para reducir la cantidad de gas que permanece en un recipiente, llevando los reactores desde una presión atmosférica hasta la presión deseada. Los sistemas de bombeo se clasifican en bombas de compresión y bombas de condensación. Las

bombas de compresión se encargan de trasladar las moléculas de gas por medio de compresión hasta el exterior de la cámara, mientras que las bombas de condensación remueven las partículas mediante sustratos activos que permiten la captación y extracción de los gases. Existen varios tipos de bombas y cada una es empleada dependiendo del rango de presión de trabajo. En la figura 8 se observa una gráfica representativa de las bombas que existen y el rango en cual se aplican.

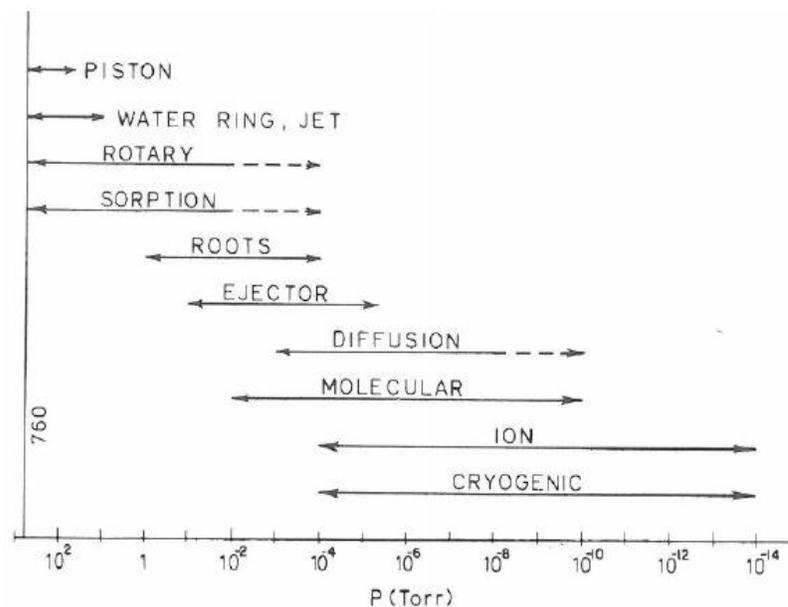


Figura 8. Aplicación de bombas según el rango de presión. Tomada: (Lozano Vega & Gaona Couto, 2005).

En los procesos de síntesis de películas delgadas mediante procesos de evaporación, la selección de los crisoles también conocidos como navecillas es importante, ya que son contenedores donde se depositan los precursores ya sea particulados o en polvo para ser sometidos a sus temperaturas de evaporación mediante flujo de corriente, estos materiales normalmente son fabricados en tántalo o wolframio debido a que presentan baja presión de vapor y altas temperaturas de evaporación (Camacho Hernández & Gordillo, 2017; Olivera Ruiz & Corrales Mendoza, 2019). No obstante, además de conocer las partes que conforman los sistemas de evaporación es importante seleccionar materiales adecuados.

La selección de los materiales para la construcción de cámaras de vacío depende tanto de la aplicación como del rango de presiones en el que se vaya a trabajar y el propósito a cumplir por parte de la pieza que la conforma. Normalmente las cámaras de vacío están constituidas por partes que se encuentran fabricadas en vidrios, metales o polímeros (Chirino Ortega , Escobar Alarcón , & Rincón Mejía , 2001; Villamizar Mora & Duarte Franco , 2019). La selección de estos materiales se debe realizar de forma estratégica ya sea para ser utilizados en el cuerpo de la cámara, sellos, bridas o ventanas y su elección debe realizarse teniendo en cuenta el vacío de trabajo.

Los metales en el desarrollo de cámaras de vacío, depende de la aplicación, por lo que si no se requieren presiones inferiores a 10^{-4} Pa podemos utilizar aceros suaves. En contraste, si las presiones son del orden de alto vacío o ultra alto vacío se suele utilizar aceros inoxidable de la serie 300 o aluminios de las series 5000 y 6000.

Además, para la selección de metales en la fabricación de cámaras de vacío, se debe tener en cuenta que sean fáciles tanto de maquinarse como de unirse (soldadura) y también deben poseer una alta resistencia, ya que durante el proceso de vacío el material estará expuesto a una variación de presión en su cara interna con respecto a la presión atmosférica en el exterior. También es importante tener en cuenta que en el proceso de selección se deben utilizar metales que presenten una baja presión de vapor y una baja velocidad de desgasificación. A raíz de esto, es importante tener en cuenta que no se deben utilizar metales o aleaciones que contengan cinc, plomo, cadmio, selenio y azufre ya que estos metales tienen altas presiones de vapor, por lo que sus aplicaciones en sistemas de vacío no son recomendables. También es importante tener en cuenta el tipo de gas que se encuentre presente en la cámara de evaporación, debido a que algunos gases tienen la facilidad de ser solubles en los metales, un claro ejemplo es el hidrogeno el cual es capaz de permear la mayoría de los metales en grandes cantidades.

Los metales además de ser utilizados como materiales para la construcción del cuerpo de una cámara de vacío, son utilizados para la fabricación de los sellos aplicados en presiones de alto vacío y ultra alto vacío ya que los polímeros utilizados como sellos, presentan permeación a bajas presiones. Los metales utilizados comúnmente son el oro, el cobre, el aluminio, el plomo y el indio.

En los sistemas de vacío también son utilizados los vidrios principalmente en campanas, las cuales son manipuladas en sistemas de laboratorio donde las temperaturas de trabajo no superan los 500°C, también son utilizados como ventanas, aislantes térmicos o eléctricos.

Los vidrios más utilizados en la tecnología de vacío son vidrios duros, conocidos como vidrios de borosilicato, ya que tienen un bajo coeficiente de dilatación, son menos sensibles al choque térmico y tienen temperaturas de ablandamiento de 820°C. Si estos vidrios son expuestos a temperaturas mayores a los 500°C, deberán ser utilizados durante cortos periodos de tiempo. Por tanto, para aplicaciones con temperaturas de trabajo mayores a los 500°C se utilizan vidrios de cuarzo.

En la tecnología de vacío los polímeros son utilizados como sellos, en situaciones donde utilizar un sello metálico resultaría costoso, en bridas KF o en zonas donde es necesario retirar una pieza después de cada operación. Se emplean principalmente los elastómeros de Vitón para temperaturas menores a 200 °C o Buna-N para temperaturas de trabajo menores a 120 °C. Los sellos de polímero son utilizados hasta presiones de 10^{-6} Pa.

2.4 Técnicas de Caracterización.

En una celda solar de película delgada, cada capa debe presentar determinadas características que le permitan ser competitiva a nivel industrial. A raíz de esto la capa absorbente (kesterita, perovskita) debe presentar propiedades ópticas, estructurales y morfológicas adecuadas, por lo que

utilizar técnicas de caracterización como espectrofotometría UV-Vis, difracción de rayos X (XRD), microscopia de fuerza atómica (AFM), entre otras permite determinar si las películas sintetizadas presentan características adecuadas para ser utilizadas como capa absorbente. En este trabajo las películas de perovskitas fueron caracterizadas mediante XRD, AFM, y espectroscopia UV-Vis mientras que las películas de Cu, Cu-Sn y Cu-Zn-Sn-S fueron caracterizadas mediante XPS.

2.4.1 Difracción de rayos X (DRX). La difracción de rayos X es una técnica muy utilizada para el estudio estructural de los materiales ya que permite obtener información de la estructura cristalina del material.

La difracción de rayos X compara las posiciones 2θ de las reflexiones obtenidas en los difractogramas experimentales para obtener información estructural. Sin embargo, ya que las muestras de análisis son películas, los datos reportados en esta base de datos no se pueden relacionar con los difractogramas experimentales. A raíz de esto, materiales con una orientación preferencial a lo largo de un plano se analizan, por medio de una simulación teórica de los difractogramas.

La difracción de rayos X da lugar a un difractograma con picos muy estrechos y su posición es determinada por la ley de Bragg (W. H. & W. L., 1913; Askeland & Wright, 2016)

$$n\lambda = 2d' \sin \theta \quad (1)$$

Dónde:

n: Número entero.

λ : Longitud de onda de la radiación de rayos X.

d' : Separación entre planos cristalinos de la muestra.

θ : Ángulo de incidencia del haz de rayos-X.

A partir de las distancias interplanares obtenidas, se pueden calcular las fases cristalográficas, las constantes de red y los índices de Miller (Warren , 1990; Cullity, 2001; Percharsky & Zabalij, 2005).

2.4.2 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM). La morfología superficial es una característica importante en la caracterización de películas delgadas utilizadas como capas absorbentes, ya que la formación de películas con un menor tamaño de grano (mayor límite de grano) genera pérdidas de fotocorriente. De igual manera la formación de una superficie no homogénea influye en la unión entre la capa absorbente y la capa buffer por lo que caracterizar la superficie del material es importante en la fabricación de una película absorbente adecuada.

Por este motivo la aplicación de microscopia de fuerza atómica permite obtener información de la superficie por medio de la interacción de las fuerzas intermoleculares entre los átomos de la superficie del material y la punta encargada de escanear la superficie, permitiendo determinar la morfología del material (Goberna & Faraldos , 2011).

2.4.3 Transmitancia Espectral UV-VIS. Las propiedades ópticas de los materiales semiconductores son un factor importante en su aplicación en sistemas fotovoltaicos, debido a que la eficiencia se ve afectada con la variación de estos parámetros. Por tanto, determinar el coeficiente de absorción (α) y brecha de energía prohibida es importante en la caracterización de películas delgadas (Goberna & Faraldos , 2011).

La transmitancia espectral se determina a partir de la relación generada entre la intensidad de luz que logra atravesar una muestra con respecto a la intensidad de la radiación incidente. A partir de

la ley de Beer-Lambert, se puede determinar la constante de absorción de un material a una determinada longitud de onda y mediante la gráfica $\tau \alpha c$, es decir $(\alpha \cdot h \cdot \nu)^2$ vs energía $h \cdot \nu$ (electrón volts), se pueden determinar la brecha de energía prohibida del material.

2.4.4 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS). Esta técnica es muy utilizada en el campo de los materiales debido a la información que permite obtener de las superficies de estudio. En esta técnica un haz de rayos X, Al-K α (1486.6 eV) o Mg-K α (1253.6 eV) irradia la muestra excitando los electrones de los átomos. Cuando la energía de los orbitales electrónicos internos es menor a la energía de los rayos X incidentes, la transferencia de energía puede generar un fotoelectrón. No obstante, la mayoría de los fotoelectrones generados en el interior de la muestra terminan reabsorbidos, pues en su recorrido hacia la superficie van perdiendo parte de la energía adquirida y solo aquellos fotoelectrones producidos sobre la superficie a una profundidad entre 10 y 100 angstroms logran saltar al vacío, donde mediante un detector se analiza su energía y se compara con respecto a la energía de los rayos incidentes y partir de los espectros obtenidos se adquiere información sobre la composición elemental y el entorno químico de cada átomo en el material analizado (Goberna & Faraldos , 2011; Teixeira Mendes , 2011)

3. Metodología Experimental.

Se realizó una revisión detallada mediante diversos recursos bibliográficos sobre conceptos relacionados con la fabricación de sistemas de evaporación y síntesis de películas delgadas de perovskitas y kesteritas. En la primera parte de la metodología experimental, se presenta el proceso para realizar los estudios mediante elementos finitos que permitan establecer si es posible sintetizar películas delgadas por evaporación utilizando un electrodo común, estos análisis se realizan con base en la síntesis de perovskita; luego se presenta el proceso utilizado para sintetizar películas

delgadas de perovskita en un reactor de campana de vidrio que permitan validar los diseños; en la segunda parte se presenta una modificación del diseño empleado en la primera parte, para ser utilizado en la síntesis de películas delgadas de kesteritas a partir de precursores en estado elemental y el proceso realizado para establecer mediante elementos finitos una distribución de los precursores, que permitan sintetizar películas delgadas utilizando un electrodo común. Posteriormente se presenta el diseño de una cámara de evaporación cilíndrica y la metodología para obtener la distribución de calor y la distribución de esfuerzos en el sistema mediante elementos finitos, por último, se presenta la estrategia de trabajo para sintetizar películas delgadas de Cu, Cu-Sn y Cu-Sn-Zn-S en la cámara de evaporación fabricada, que permitan validar los estudios realizados. A continuación, se detallan las etapas del proyecto.

3.1 Análisis por elementos finitos de un sistema de evaporación de tres electrodos.

Esta etapa se realiza para establecer la aplicación de un electrodo común en procesos de evaporación por etapas, con base en la síntesis de películas delgadas de perovskita, por tanto, se presenta la metodología realizada para obtener la distribución de temperatura en el diseño y el proceso utilizado para sintetizar películas delgadas de perovskita para validar el diseño.

3.1.1 Diseño y simulación de un modelo para sintetizar perovskitas. A partir de una cámara de evaporación de tres electrodos que pertenece al grupo de investigación CIMBIOS, se construyó un modelo utilizando la herramienta CAD-SOLIDWORKS. En el apéndice A se presentan las medidas de cada una de las partes que conforman el sistema (base, electrodos, pasa muros, navecillas). A partir de esto, se ensambló la zona de evaporación estableciendo un electrodo común como tierra, conectado a dos electrodos mediante navecillas. En la figura 9 se observa el modelo construido en SOLIDWORKS.

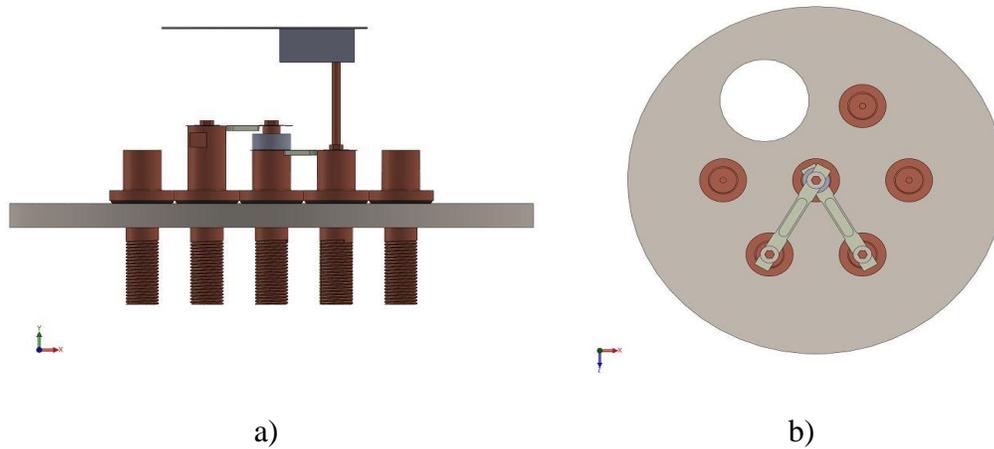


Figura 9. Modelo de 3 electrodos a) vista frontal b) vista superior sin porta sustrato.

El análisis por elementos finitos realizado en cada uno de los modelos de estudio fue llevado a cabo mediante la herramienta de ingeniería asistida por computadora CAE COMSOL multiphysics versión 5.2a, utilizando una unidad central con 8GB de RAM, un procesador Intel Core i5 CPU 240 GHz y un sistema operativo de 64 bits.

El proceso de simulación en COMSOL multiphysics se realizó a partir de la física de transferencia de calor en sólidos, con el fin de analizar el perfil de distribución de temperatura y determinar si con un electrodo común, se pueden sintetizar películas delgadas evaporando los precursores por etapas. En esta parte del estudio se sintetizaron películas delgadas de perovskitas por tanto, se tuvieron en cuenta las temperaturas de evaporación de los precursores yoduro de plomo (PbI_2) y yoduro de metilamina ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$), con valores de temperatura de evaporación a la presión de trabajo (10^{-5} mbar) de 360 y 260 °C respectivamente.

Para este estudio se plantea evaporar inicialmente el $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ y posteriormente el PbI_2 . La disposición de cada precursor en el modelo, se observa en la figura 10.

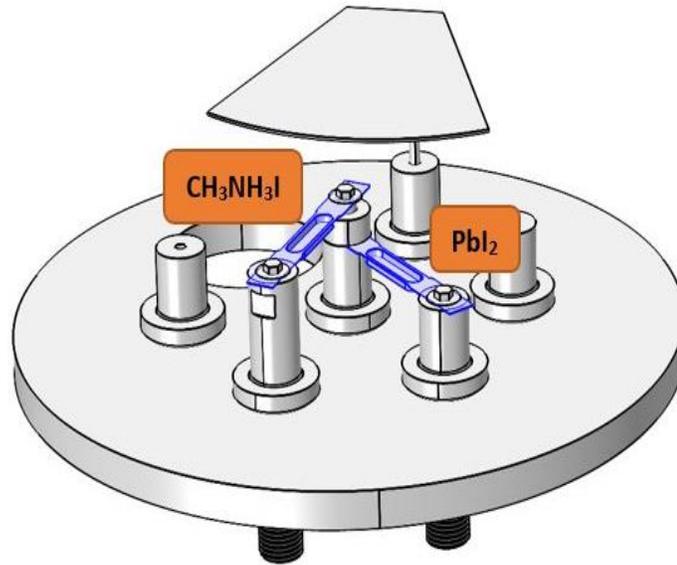


Figura 10. Distribución de los precursores en el sistema de evaporación.

El sistema de estudio fue modelado mediante las siguientes ecuaciones de distribución de calor en estado estacionario.

$$\rho C_p \mathbf{u} \cdot \nabla T + \nabla \cdot \mathbf{q} = 0 \quad (2)$$

$$\mathbf{q} = -k \nabla T \quad (3)$$

Donde: C_p = capacidad calorífica a presión constante, k = Conductividad térmica y ρ = Densidad

Para llevar a cabo la simulación, el modelo construido en SOLIDWORKS fue cargado a COMSOL, posteriormente se seleccionaron los materiales de cada parte del modelo. Los materiales añadidos en el diseño son: acero Inoxidable 304 en la base, las arandelas, los tornillos y el porta sustrato; cobre en los electrodos y el cilindro utilizado para aumentar el contacto entre las navacilla y el electrodo común, tungsteno en las navacillas (Pinto Uribe , Anaya Riaño , Botero

Londoño, & Mantilla Villalobos , 2017), alúmina como aislante térmico entre las navecillas, y silicona como sellos en la parte inferior de los pasa-muros y los electrodos. En el apéndice B se pueden observar las propiedades utilizadas para cada material a las temperaturas de estudio.

Posteriormente se establecieron los valores frontera para cada una de las etapas de estudio. En la simulación correspondiente a la evaporación de los precursores se establecieron como valores frontera una temperatura fija de 25°C en la parte inferior de los electrodos y la temperatura de evaporación del $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ en la navecilla correspondiente. Para la simulación correspondiente a la segunda etapa de evaporación de igual forma se fijó la temperatura de 25°C en la superficie inferior de los electrodos y la temperatura de evaporación del PbI_2 en la navecilla correspondiente.

Luego de esto, se realizó el mallado en cada una de las simulaciones teniendo como resultado un estudio con un total de 5561573 elementos y una calidad promedio de elemento de 0.66. En la figura 11 se observa la distribución de malla utilizada en las simulaciones.

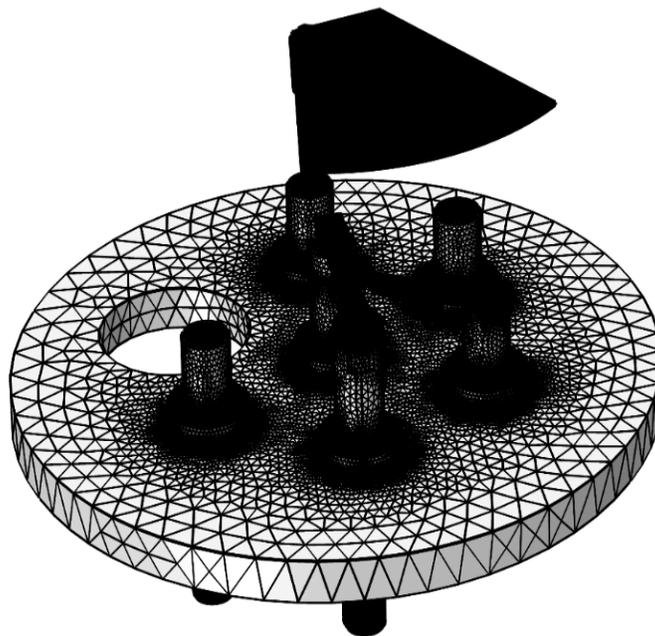


Figura 11. Malla ajustada por la física en el sistema para el desarrollo de elementos finitos.

A partir de los resultados obtenidos se determinaron las temperaturas promedio y máximas en las superficies donde se establecieron los precursores mediante la opción de valores derivados del módulo de resultados. Luego se analizó lo obtenido.

3.1.2 Síntesis de películas de perovskita. Con la intención de corroborar el modelo planteado se realizó una síntesis de películas delgada de perovskita sobre sustratos de vidrio soda lime. Previo a la síntesis de la película los vidrios se limpiaron utilizando una solución sulfocrómica con el fin de remover las impurezas presentes en los sustratos.

Para la síntesis de las películas delgadas de perovskita, inicialmente se hizo vacío en la cámara mediante una bomba turbomolecular acoplada a un sensor full range, al alcanzar la presión de 10^{-5} mbar se inició el proceso de síntesis, donde se evaporó primero $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ y posteriormente PbI_2 , el proceso de evaporación se realizó mediante el calentamiento de las navetas a una diferencia de potencial de 30 V. Las masas de los precursores fueron 14 mg y 6 mg de yoduro de plomo y yoduro de metilamina respectivamente.

3.1.3 Caracterización de películas de perovskita. Estas películas se caracterizaron mediante transmitancia UV-Vis para determinar la brecha de energía prohibida y el coeficiente de absorción del semiconductor, Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) con el fin de establecer la morfología, difracción de rayos X para determinar la estructura cristalográfica y perfilometría para encontrar el espesor de la película delgada.

Para las medidas de transmitancia se utilizó un espectrofotómetro Varian Cary 5000. La caracterización estructural se llevó a cabo mediante un difractor analítico Philips X'Pert Pro PAN, utilizando la radiación $\text{Cu-K}\alpha$ (1.540598 \AA), con un voltaje de 40 kV y una corriente de 40 mA para determinar las fases presentes en el material. Las imágenes AFM se obtuvieron a partir

de un microscopio de fuerza atómica Hitachi Modelo AFM5100N. Además, se tomaron medidas de espesor usando un perfilador de superficie Veeco Dektak 150.

Luego de realizar el proceso el modelado para el sistema de dos electrodos con un electrodo común y la síntesis de películas delgadas de perovskita, se modificó el sistema de evaporación de tres electrodos a uno de cinco electrodos y se estudiaron las distribuciones de los precursores, con el fin de sintetizar películas delgadas de CZTS, a continuación, se presentan los detalles del estudio.

3.2 Análisis por elementos finitos de una cámara de evaporación para sintetizar CZTS

Luego de haber determinado que es posible utilizar un electrodo común, esta etapa plantea una metodología para estudiar si la variación de la posición de los precursores influye en la utilización del electrodo, con base en la síntesis de kesteritas a partir de precursores en estado elemental. También se presenta el diseño de un reactor cilíndrico y la metodología utilizada para analizar la distribución de esfuerzos y la distribución de temperatura, por último se presentan los procesos realizados para la instalación del sistema de evaporación y para la síntesis de películas delgadas de Cu, Cu-Sn y Cu-Sn-Zn-S con la intención de validar si con la cámara diseñada y los estudios realizados se pueden sintetizar películas de CZTS por etapas utilizando un electrodo común con la secuencia Cu-Sn-Zn.

3.2.1 Construcción de un modelo de 5 electrodos con electrodo común. A partir de las medidas tomadas en la etapa anterior se realizó la construcción del modelo mediante SOLIDWORKS, en esta etapa se utilizaron cinco electrodos, manteniendo un electrodo común para la instalación de las navetas de tungsteno y una celda knudsen. En la figura 12 se observa el diseño realizado.

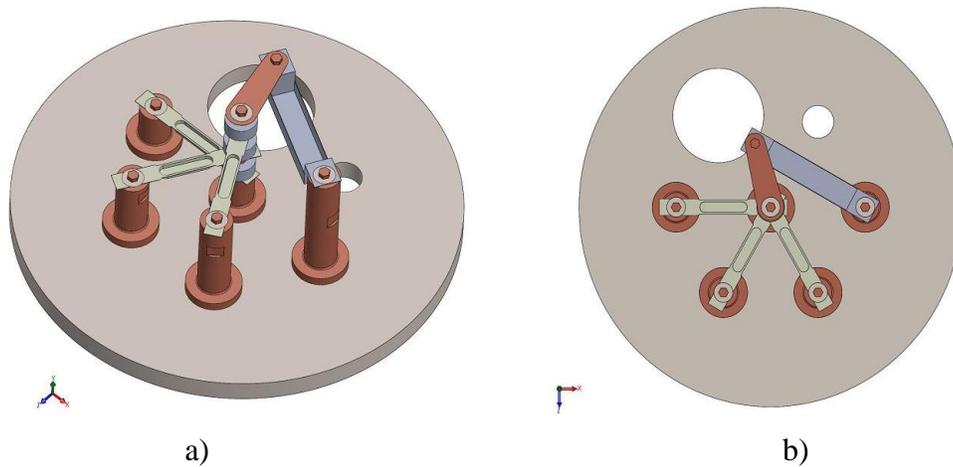


Figura 12. Diseño del modelo con 5 electrodos a) vista isométrica b) vista superior.

Posteriormente, utilizando COMSOL multiphysics se realizó el proceso de simulación a partir de la física de transferencia de calor en sólidos, con la intención de analizar el perfil de distribución de temperatura.

El análisis por elementos finitos de la distribución de calor fue llevado a cabo estableciendo los precursores de cobre, estaño y cinc sobre las navetas de tungsteno mientras que el azufre fue instalado en la celda knudsen. El estudio de la variación del perfil de temperatura en el sistema fue realizado para las temperaturas de evaporación de 1017, 250, 997 y 150 °C para el Cu, Zn, Sn y S respectivamente. Valores correspondientes a presiones de operación cercanas a 10^{-4} mbar.

En este estudio se plantea evaporar azufre durante todo el proceso de síntesis. En contraste, las temperaturas de los precursores de cinc, estaño y cobre fueron establecidas por etapas en la secuencia de evaporación Cu-Zn-Sn. Por tanto, mediante este estudio se quiere definir la distribución adecuada de los precursores para la evaporación de cada elemento en su etapa correspondiente. En la figura 13 se puede observar la distribución inicial de los precursores en el

modelo de estudio. El Sistema de estudio fue modelado mediante las ecuaciones (2) y (3) correspondientes a la distribución de calor en estado estacionario.

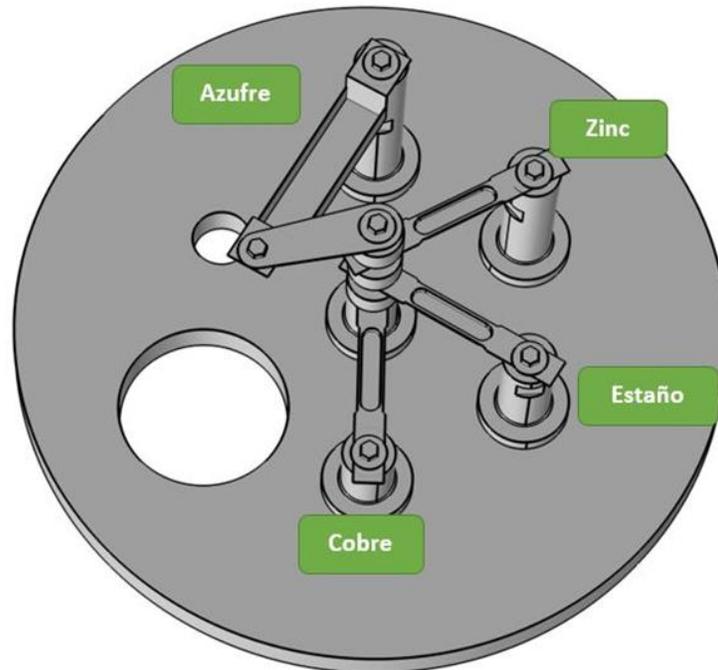


Figura 13. Distribución inicial de los precusores en sistema de evaporación.

Para llevar a cabo la simulación, el modelo construido en SOLIDWORKS fue cargado a COMSOL. Posteriormente se seleccionaron los materiales de cada una de las partes que conforman el modelo mediante la biblioteca global de materiales de COMSOL. La selección de los materiales en este diseño es igual al modelo del sistema simulado en la etapa anterior.

Luego se realizó el mallado en cada una de las simulaciones teniendo como resultado promedio un estudio con un total de 2620189 elementos y una calidad promedio de elemento de 0.66. En la figura 14 se observa la distribución de la malla utilizada en las simulaciones.

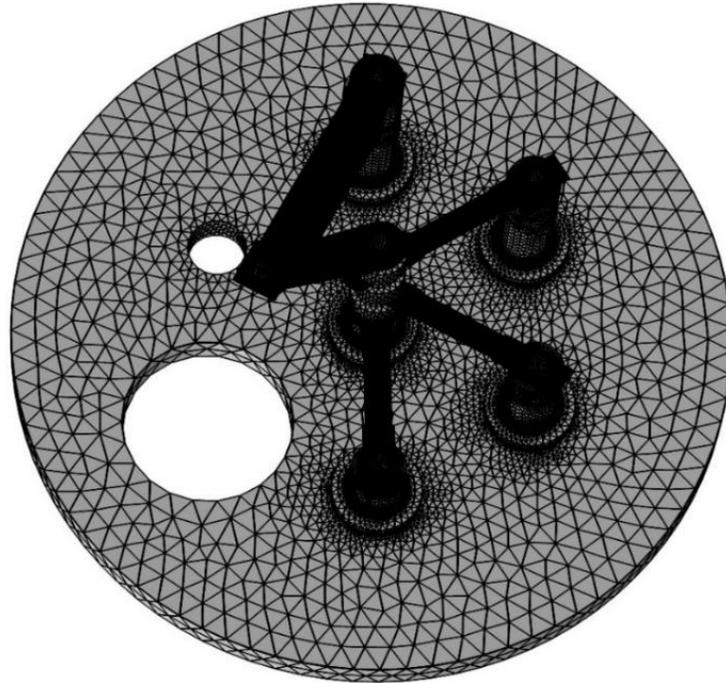


Figura 14. Malla ajustada por la física en el modelo 1 para el desarrollo de elementos finitos.

A partir de los resultados obtenidos se analizaron las temperaturas promedio y las temperaturas máximas en las superficies donde se depositan los precursores.

En esta etapa del proceso no se realizó la síntesis de la Kesterita debido a que la cámara con la cual se realizaron los diseños y los análisis correspondientes, es de campana de vidrio y debido a las altas temperaturas de síntesis, el vidrio podría alcanzar temperaturas mayores a la temperatura de ablandamiento. También es importante mencionar que el sistema presenta un sello de polímero por lo que su temperatura de trabajo debe ser menor a 300°C para que no se presente desgasificación del material. Por tanto, se diseñó y fabricó un nuevo sistema de evaporación que permita sintetizar Kesteritas.

3.2.2 Diseño de una cámara de vacío para sintetizar películas delgadas de kesterita. Se diseñó una cámara cilíndrica teniendo en cuenta las variables de operación y las temperaturas de

los precursores. Las dimensiones del sistema fueron establecidas con la intención de utilizar la cámara para la síntesis de diferentes películas delgadas y así fabricar la celda solar in-situ. En la figura 15a, se observa el diseño de la cámara, el cual cuenta con un cuerpo cilíndrico, bridas CF 2.75 y CF 6. En el apéndice C se presentan los planos correspondientes. Los diseños fueron realizados mediante la herramienta CAD, SOLIDWORKS y enviados a la compañía Kurt J. Lesker quienes se encargaron de la fabricación de la cámara. Inicialmente la compañía envió algunas sugerencias en el diseño, las cuales fueron analizadas y aprobadas. La cámara con las modificaciones realizadas se puede observar en la figura 15b.

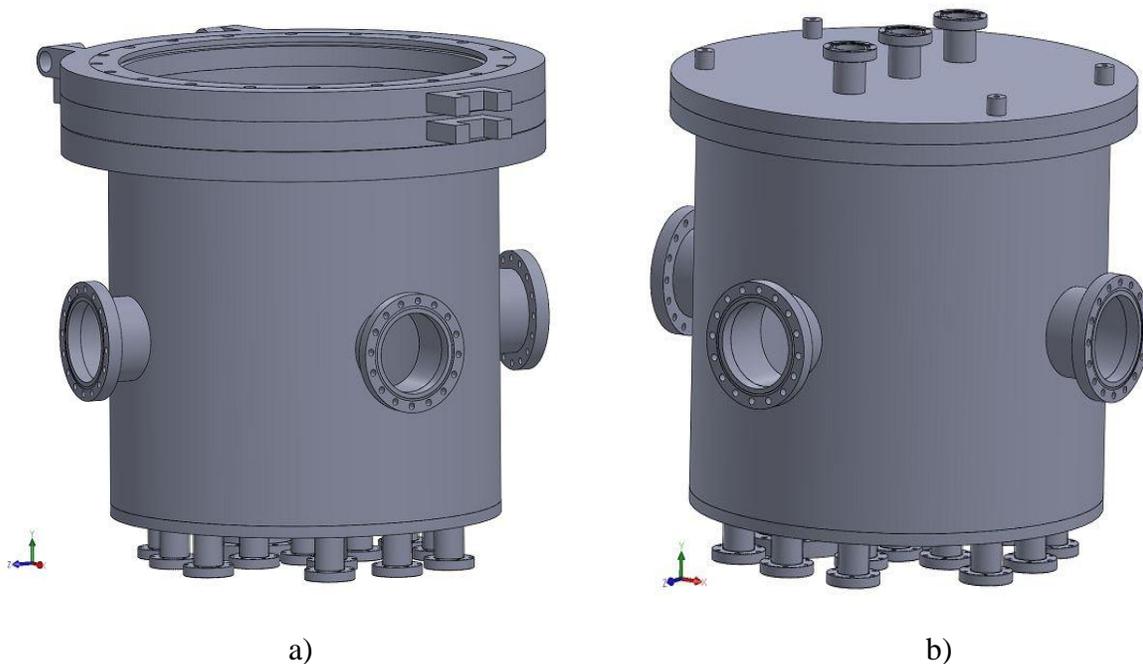


Figura 15. Cámara de evaporación construida con SOLIDWORKS a) diseño preliminar b) cámara con modificaciones.

3.2.3 Selección de materiales. La selección de los materiales fue llevada a cabo en simultáneo con el diseño del sistema. Por tanto, se seleccionó para el cuerpo de la cámara, la tapa y las bridas

acero inoxidable 304, para cada brida se seleccionaron sellos de cobre, y para la tapa superior un sello de viton. La selección se realizó teniendo en cuenta la presión de trabajo y las temperaturas de evaporación de los elementos precursores. Posteriormente se realizó el análisis por elementos finitos para determinar si la distribución presentada en la figura 13 es adecuada para sintetizar películas delgadas de kesterita con la secuencia cobré-estaño-cinc.

3.2.4 Análisis por elementos finitos mediante COMSOL. Utilizando COMSOL multiphysics se realizaron dos procesos de simulación, el primero a partir de la física de mecánica de sólidos con la intención de establecer si con los diseños actuales de la cámara, soportaría la diferencia de presión entre el interior y exterior, cuando la cámara es expuesta al vacío de trabajo y el segundo a partir de la multi-física de transferencia de calor en sólidos por efecto joule.

3.2.4.1 Distribución de esfuerzos. Para la realización del análisis de distribución de esfuerzos en la cámara de evaporación, se importó a COMSOL, el diseño realizado en SOLIDWORKS mediante el módulo de geometría, posteriormente se establecieron los materiales utilizando la biblioteca global y mediante la física de mecánica de sólidos se establecieron los valores de contorno, donde se determinó en la superficie inferior una restricción fija, una carga equivalente a la presión de vacío utilizada en la síntesis de las películas delgadas en las superficies internas y una carga equivalente a la presión atmosférica en las superficies exteriores de la cámara. El sistema fue modelado en estado estacionario.

Posteriormente, se realizó el mallado teniendo un estudio con un total de 91702 elementos y una calidad promedio de elemento de 0.63. En la figura 16 se observa la malla utilizada en las simulaciones.

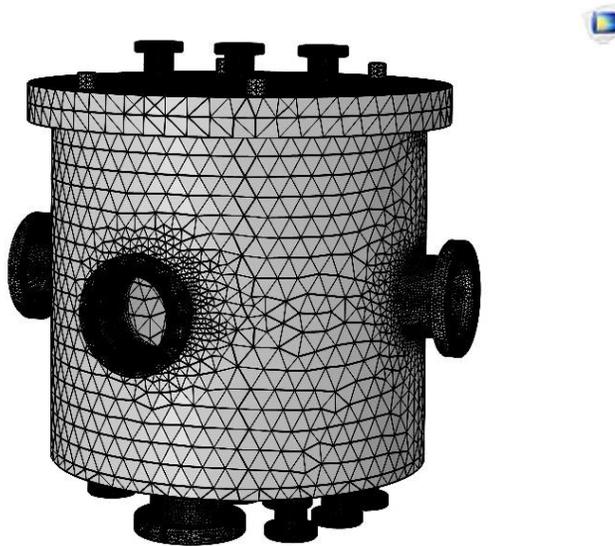


Figura 16. Malla ajustada por la física para la cámara diseñada.

3.2.4.2 Distribución de calor. Este análisis se realizó estableciendo las temperaturas de evaporación de los precursores de cobre, estaño y cinc sobre las navetas de tungsteno. El estudio de la variación del perfil de temperatura en el sistema fue realizado para las temperaturas de evaporación de 1017, 250 y 997 para el Cu, Zn, y Sn respectivamente, valores correspondientes a presiones de operación cercanas a 10^{-4} mbar.

El sistema de estudio fue modelado empleando las ecuaciones de distribución de calor en estado estacionario mediante las ecuaciones (3), (4), (5) y (6).

$$\rho C_p \mathbf{u} \cdot \nabla T + \nabla \cdot \mathbf{q} = Q \quad (4)$$

$$Q = I^2 R \quad (5)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho_0(1+\alpha(T-T_0))} \quad (6)$$

Posteriormente se seleccionaron los materiales de cada uno de las partes que conforman el modelo mediante la biblioteca global de materiales de COMSOL.

El mallado en cada una de las simulaciones tuvo como resultado promedio un estudio con un total de 3758951 elementos y una calidad promedio de elemento de 0.62. En la figura 17 se observa la malla utilizada en las simulaciones.

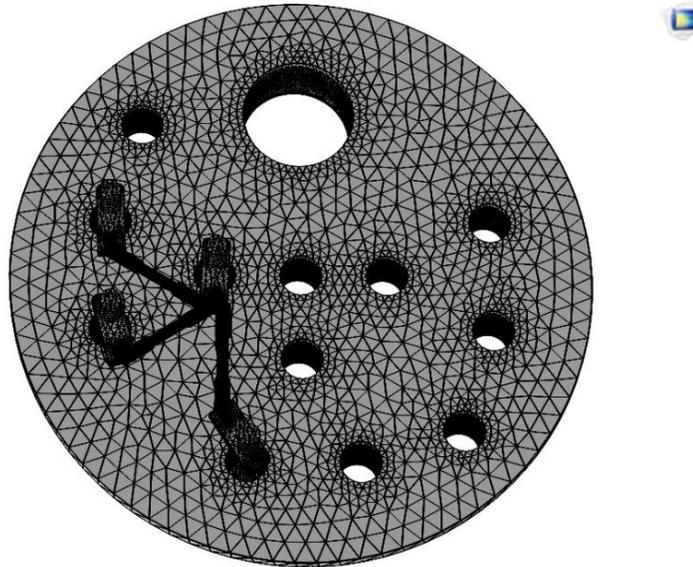


Figura 17. Malla ajustada por la física para el sistema de evaporación en la cámara diseñada.

Simultáneamente, con el apoyo de estudiantes y profesores de la E3T (Escuela de Ingenierías Eléctrica, Electrónica y de Comunicaciones) se implementó una fuente para evaporar los elementos precursores y un sistema para calentar el sustrato. (Arévalo Rolón , Robles Pallares , Mantilla Villalobos , & Botero Londoño , 2019)

3.2.5 Implementación del sistema de evaporación. Para la instalación del sistema de evaporación, se diseñó y fabricó un rack 19 y una caja para la instalación de la fuente AC utilizada para el calentamiento de las navcillas. Por último, se realizó la instalación de un diferencial de cadena para retirar la tapa de la cámara de evaporación.

3.2.5.1 Diseño del Rack 19. El rack 19 se diseñó mediante la herramienta SOLIDWORKS teniendo en cuenta las dimensiones de la cámara. En este diseño se tuvieron en cuenta las

dimensiones específicas para la ubicación de la bomba HiCube y las fuentes de calentamiento de los sustratos y las navecillas. Los detalles se pueden observar en el apéndice D.

3.2.5.2 Diseño de la caja para la fuente AC. Se realizó un diseño teniendo en cuenta el sistema conformado por tarjetas de control, transformadores, conductores, transistores y disipadores entre otros elementos necesarios para la construcción de una fuente de convertidor AC-AC. Los planos pueden ser observados en el apéndice E.

3.2.5.3 Montaje del sistema de evaporación. En la figura 18 se muestra el montaje del sistema de evaporación diseñado. Utilizando sellos temporales en base líquida (cetona y alcohol isopropílico) se revisó que la cámara de evaporación no presentará fugas en los sellos ni en las soldaduras. El vacío se llevó a cabo empleando un HiCube Eco turbomolecular marca Pfeiffer. La presión fue censada por medio de un full range PKR 361 marca Pfeiffer.

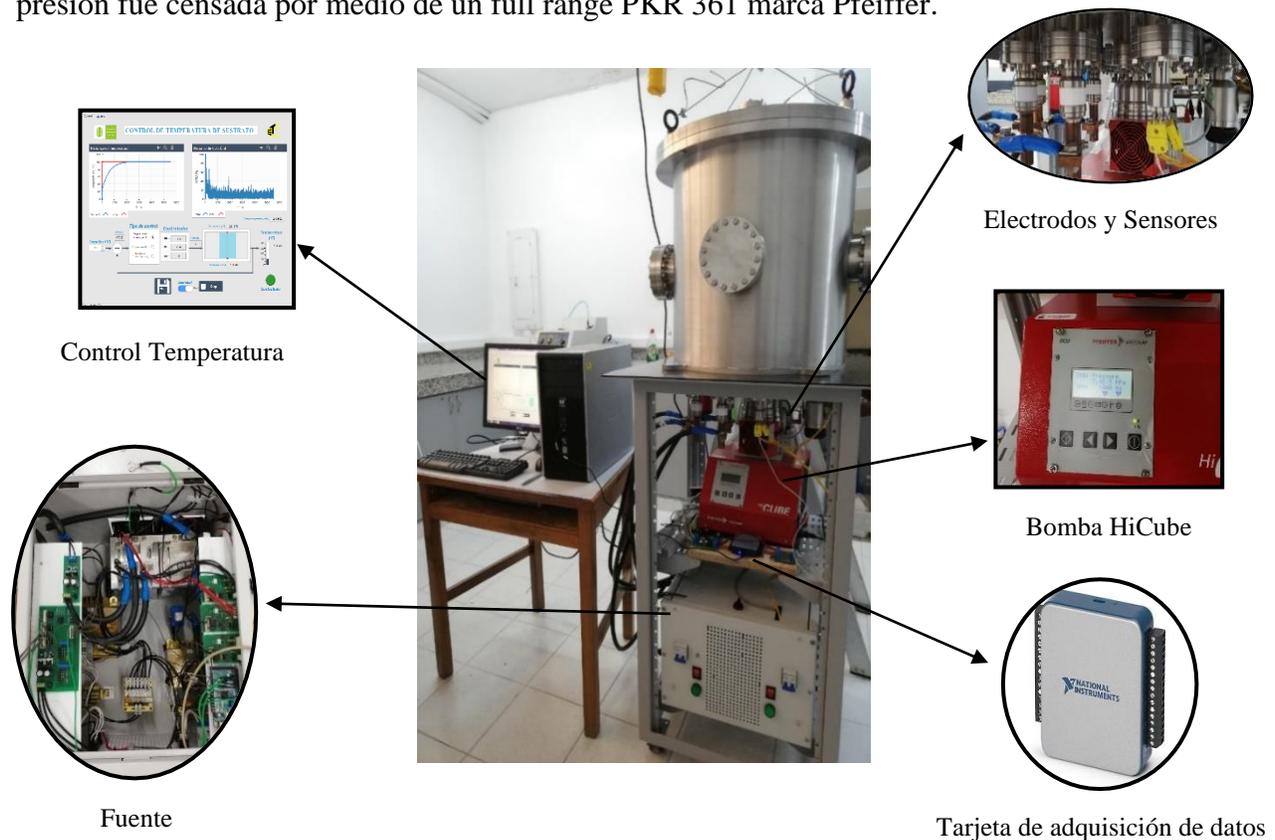


Figura 18. Montaje sistema de evaporación construido

3.2.6 Síntesis de películas delgadas. Con la intención de corroborar el modelo planteado se realizó una síntesis de películas delgadas de Cu, Cu-Sn y Cu-Sn-Zn-S sobre sustrato de vidrio soda lime. Para determinar la masa de los precursores se realizaron los siguientes cálculos.

$$\frac{f_{Cu}}{f_{Zn}+f_{Sn}} = X \quad (8)$$

$$\frac{f_{Zn}}{f_{Sn}} = Y \quad (9)$$

$$f_{Cu} + f_{Zn} + f_{Sn} = 1 - f_S \quad (10)$$

A partir de las relaciones de masa obtenemos las fracciones de cada elemento

$$f_{Sn} = \frac{1 - f_S}{(X + 1)(Y + 1)} \quad (13)$$

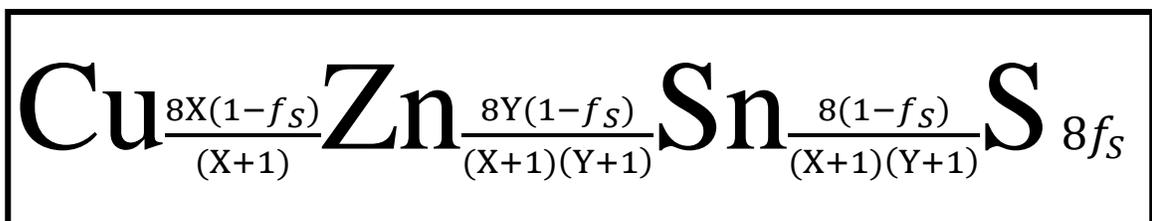
$$f_{Cu} = \frac{X(1 - f_S)}{(X + 1)} \quad (14)$$

$$f_{Zn} = \frac{Y(1 - f_S)}{(X + 1)(Y + 1)} \quad (15)$$

Empleando la ecuación 16 y las fracciones de cada elemento, se determinaron las moles cinc, cobre, estaño y azufre.

$$f_e = \frac{\text{Mol del elemento}}{8} \quad (16)$$

La ecuación no estequiométrica obtenida es:



Como se puede observar las ecuaciones determinadas dependen del porcentaje atómico de azufre y las relaciones X y Y por esta razón se determinaron los porcentajes atómicos de cobre,

cinc y estaño para 0.002 mol de CZTS utilizando como base un porcentaje atómico de azufre de 0,49 y unas relaciones X y Y con valores de 0.80 y 1.00 respectivamente. En la tabla 3 se puede observar la ecuación no estequiométrica obtenida y las masas seleccionadas para la síntesis las películas.

Tabla 3. *Masa de los precursores Cu, Zn, Sn, S*

fs	X	Y	Masa de Cu [g]	Masa de Zn [g]	Masa de Sn [g]	Masa de S [g]	Compuesto formado
0.49	0.8	1.0	0.23	0.15	0.27	0.25	$\text{Cu}_{1.81}\text{Zn}_{1.13}\text{Sn}_{1.13}\text{S}_{3.92}$

3.2.6.1 Limpieza de los sustratos. El proceso de limpieza del vidrio soda lime se realizó mediante solución sulfocrómica.

3.2.6.2 Proceso de Síntesis. Los precursores metálicos en polvo previamente pesados fueron colocados en las navecillas de tungsteno, posteriormente se realizó el vacío de la cámara mediante el Hi-cube turbomolecular hasta alcanzar una presión inicial de trabajo del orden de 10^{-4} mbar, este proceso duró alrededor de 30 minutos. Simultáneo al proceso de vacío se realizó el calentamiento del sustrato, luego se cerró la válvula del sensor de presión, esto debido a que el cinc es contaminante y puede ocasionar su falla. En una etapa posterior se encendió la fuente y se activó el interruptor que permite el flujo de corriente a través de la navecilla donde se ubicó el cobre, este proceso de flujo de corriente se mantuvo durante diez minutos y después el sistema fue apagado por diez minutos. Este procedimiento se repitió para el estaño y el cinc activando los interruptores correspondientes. Las temperaturas de trabajo de los precursores y de calentamiento del sustrato permanecieron constantes y sus valores fueron: 1017, 250 y 997 °C para el Cu, Zn, y Sn respectivamente y 250°C para el sustrato. El proceso de evaporación se realizó utilizando la secuencia **Cu/Sn/Zn**.

3.2.6.3 Proceso de sulfuración. Las películas se sulfuraron en un horno cilíndrico con 0.25 gramos azufre a 500°C durante 45 minutos.

3.2.6.4 Caracterización XPS. Para realizar el proceso de caracterización mediante espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), las muestras fueron montadas sobre una cinta conductora de carbono en portamuestras metálicos de acero inoxidable, los cuales son provistos por el fabricante SPECS. Estos portamuestras se encuentran conectados eléctricamente al espectrómetro.

Los experimentos XPS se grabaron usando la plataforma de caracterización de superficies XPS / ISS / UPS construida por SPECS (Alemania). La plataforma está provista de un analizador de energía PHOIBOS 150 2D-DLD. Durante el análisis la presión en la cámara fue aproximadamente 10^{-9} Pascales. Para las mediciones se utilizó una fuente de rayos-X Al-K α (1486.6 eV) monocromatizada (FOCUS 500) operada a 100 W. La energía de paso del analizador hemisférico se fijó en 100 eV para los espectros generales y en 15 eV para los espectros de alta resolución. La compensación de carga superficial se controló usando un *Flood Gun* (FG 15/40-PS FG 500) el cual fue operado a 70 μ A-2.0eV. Al final de cada análisis se grabó de nuevo la región C1s para verificar la evolución de la carga superficial de las muestras durante el análisis.

Los datos adquiridos fueron analizados con el programa CasaXPS (Casa Software Ltd) utilizando la biblioteca SPECS Prodigy-ACenteno provista con valores R.S.F. (Response Sensitivity Factor) determinados por el fabricante.

4. Análisis de resultados

4.1 Síntesis de Perovskitas

4.1.1 Análisis de la distribución de la temperatura mediante COMSOL en el modelo diseñado para la síntesis de perovskitas. En la figura 19, se presenta el análisis por elementos finitos de la distribución de temperatura en el sistema con electrodo común para sintetizar perovskitas en dos etapas, las imágenes a y b corresponden a la evaporación del $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ en la primera etapa y las imágenes c y d corresponden a la evaporación del PbI_2 en la segunda etapa. En las imágenes se puede observar la variación de la temperatura debido a la asignación de una barra de colores a los resultados, la cual es presentada a la derecha de cada figura.

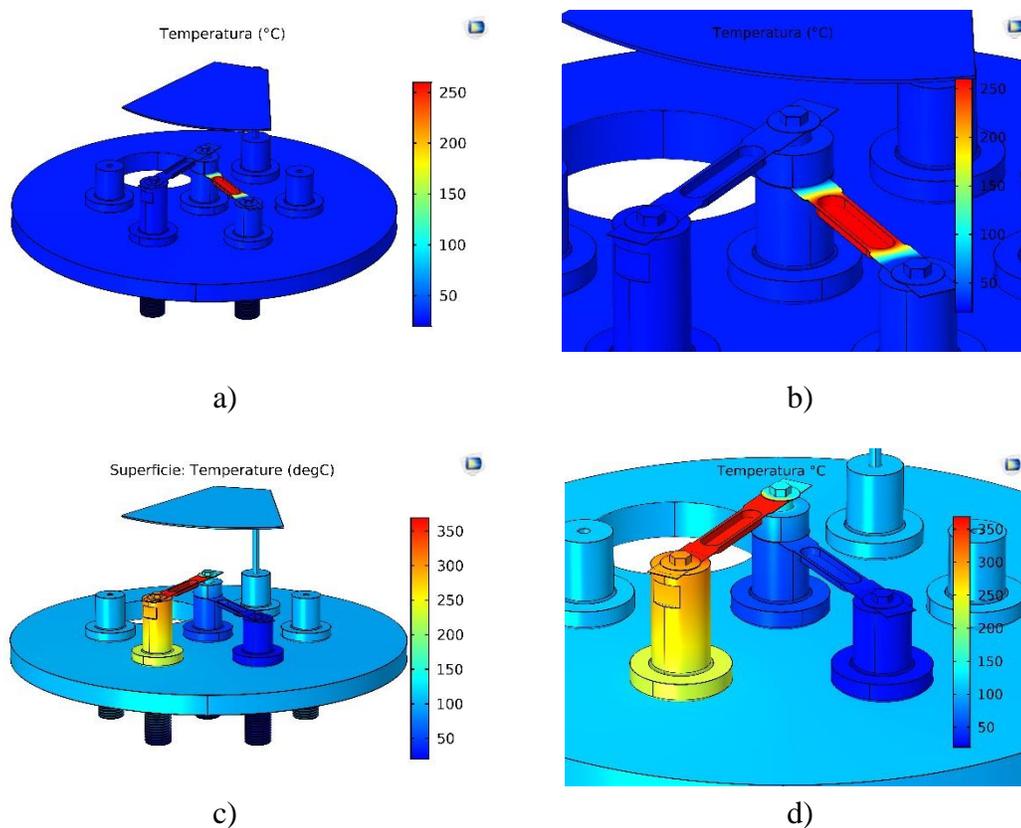


Figura 19. Variación de la temperatura en la etapa de evaporación de a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (ampliada) c) PbI_2 d) PbI_2 (ampliada).

En la figura 19a) se observa un color azul oscuro en casi todo el dominio de estudio a excepción de la navecilla del $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, el color azul corresponde a temperaturas por debajo de los 50°C mientras que en la navecilla del $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ se observa un color rojo que corresponde a temperaturas superiores a 250°C , a las cuales se evapora el precursor. En la figura 19b) se observa la variación de la temperatura en el crisol formada por colores entre el rojo y el azul. Se puede observar que en el sitio donde se deposita el yoduro de metilamina es rojo constante, por tanto, se puede confirmar que el crisol se mantiene a la temperatura requerida. Además, debido a que el resto de la superficie se mantiene azul, se establece que la temperatura de evaporación del yoduro de metilamina no genera un aumento en la temperatura del resto de superficies mayor a los 50°C .

En la figura 19c) se observa un color rojo sobre la navecilla donde se estableció la temperatura de evaporación del yoduro de plomo, el cual corresponde a temperaturas superiores a 350°C , mientras que en la navecilla correspondiente a la deposición del yoduro de metilamina se evidencia un color azul equivalente a una temperatura menor a los 100°C . Por último en la figura 19d) se observa que los electrodos conectados a la navecilla del yoduro de metilamina presentan diferentes variaciones de colores, uno presenta colores entre amarillo y naranja correspondientes a temperaturas por encima de 250°C y en el otro electrodo (electrodo común) se observan variaciones desde un color celeste hasta un azul oscuro, colores que corresponden a temperaturas por debajo de los 150°C , esto se debe a que en el electrodo común tiene un cilindro de alúmina el cual reduce el flujo de calor.

Asimismo, se determinaron las temperaturas promedio y máximas de las navecillas en cada etapa de evaporación, los resultados se pueden observar en la tabla 4.

Tabla 4. *Temperaturas promedio y máximas de las navecillas en cada etapa de evaporación*

Etapas de Evaporación	Temperatura promedio en la navecilla [°C]		Temperatura máxima en la navecilla [°C]	
	CH ₃ NH ₃ I	PbI ₂	CH ₃ NH ₃ I	PbI ₂
CH ₃ NH ₃ I	260.0	27.5	260.0	28.6
PbI ₂	39.2	360.0	46.6	360.0

Con las simulaciones realizadas y a partir de los resultados de la tabla 4, se establece que se puede utilizar un electrodo común para sintetizar perovskitas, ya que en cada etapa solo se evapora el precursor correspondiente. También se establece que el diseño utilizado a presiones de trabajo de 10^{-5} mbar, permite sintetizar películas a partir de 2 precursores teniendo en cuenta que, si el precursor con mayor temperatura de evaporación presenta un valor cercano a los 360°C, la temperatura del segundo precursor no debe ser menor a los 29 °C. Por tanto, la aplicación de este sistema de evaporación, está influenciada por el precursor con mayor temperatura de evaporación.

4.1.2 Síntesis de perovskitas. Se realizó el proceso de síntesis de películas delgadas mediante la evaporación CH₃NH₃I y PbI₂ utilizando el modelo establecido y posteriormente se caracterizaron las películas utilizando difracción de rayos X, microscopia de fuerza atómica y transmitancia espectral.

4.1.2.1 Difractograma obtenido a partir de películas delgadas de perovskita. En la Figura 20 se muestra el difractograma simulado mediante el software PowderCell y el difractograma correspondiente a la muestra experimental. El difractograma simulado es utilizado como referencia para analizar el difractograma experimental. El DRX experimental presenta una cantidad menor de picos, no obstante, la asignación corresponde con la estructura esperada. Por tanto, el material presenta cristales de perovskita CH₃NH₃PbI₃ con fase tetragonal.

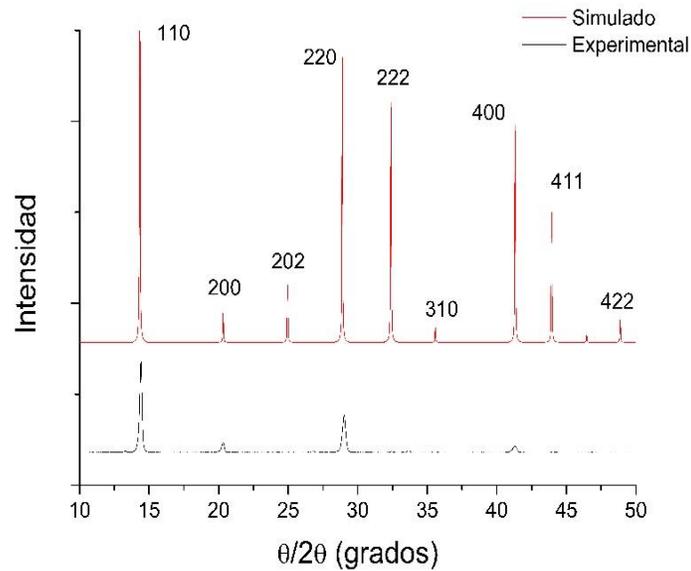


Figura 20. Difractograma simulado y experimental de una película de perovskita.

4.1.2.2 AFM obtenido para películas delgadas de perovskita. Mediante los resultados obtenidos se estimó un tamaño de grano menor a 2 micras y una cobertura total del sustrato. En la figura 21 se observan los resultados obtenidos.

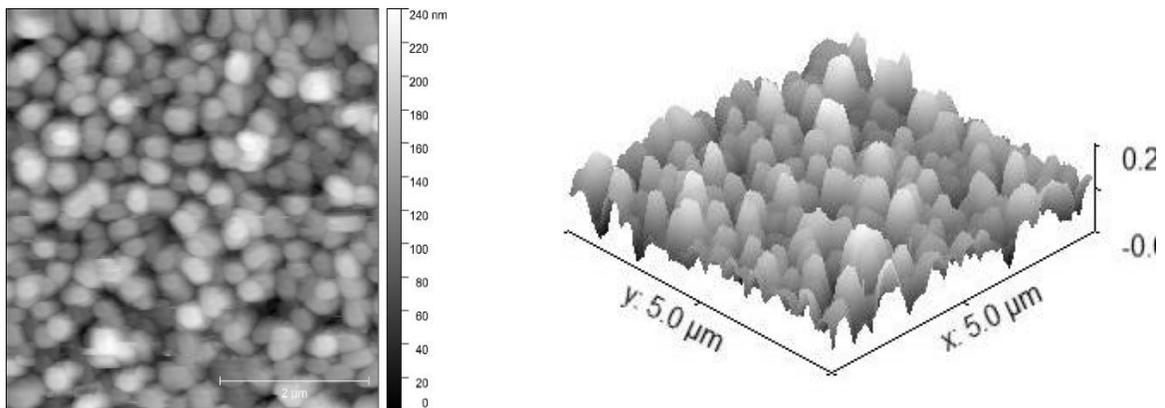


Figura 21. AFM para una película delgada de Perovkita.

4.1.2.3 Análisis de transmitancia espectral de películas delgadas de perovskita. En la figura 22a) se observa el espectro de transmitancia, y en la figura 22b) la curva $(\alpha h\nu)^2$ contra la energía

hv en electrón volts determinada mediante los valores de transmitancia y el espesor de la muestra, el cual presentó un valor de 180 ± 15 nanómetros. A partir de los resultados, se encontró que las películas presentan un band-gap de 1,58 eV que corresponde con datos reportados para este compuesto y un coeficiente de absorción $\alpha \geq 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Los valores obtenidos son adecuados para que la película pueda usarse como capa absorbente en celdas solares. También se evidencia la presencia de absorción asociada a estados de colas de banda que no son deseados.

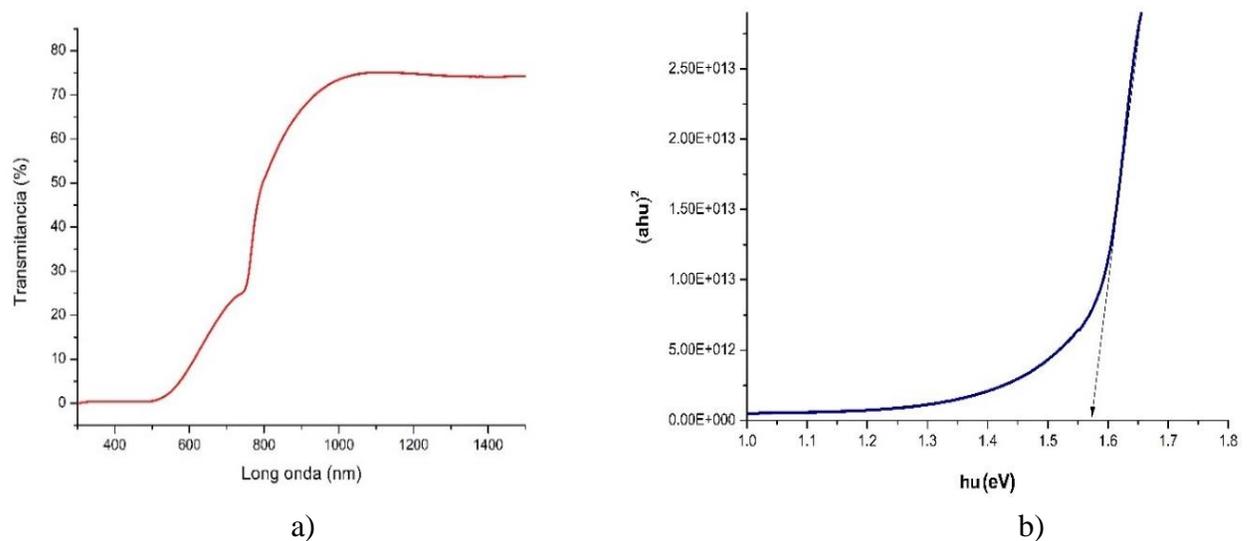


Figura 22. a) Espectro de transmitancia b) grafica $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ para la película perovskita sintetizada.

4.2 Análisis por elementos finitos de un sistema para sintetizar Kesteritas utilizando un electrodo común.

En la figura 23 las imágenes a, b y c corresponden a los análisis por elementos finitos de la distribución de temperatura, para la evaporación multietapa de películas delgadas de CZTS, en cada figura se presenta la variación de la temperatura para cada etapa de evaporación (cobre, estaño y cinc respectivamente), en todas las simulaciones se mantuvo la temperatura de evaporación de azufre. Estos análisis corresponden a la distribución de los precursores planteada en figura 13.

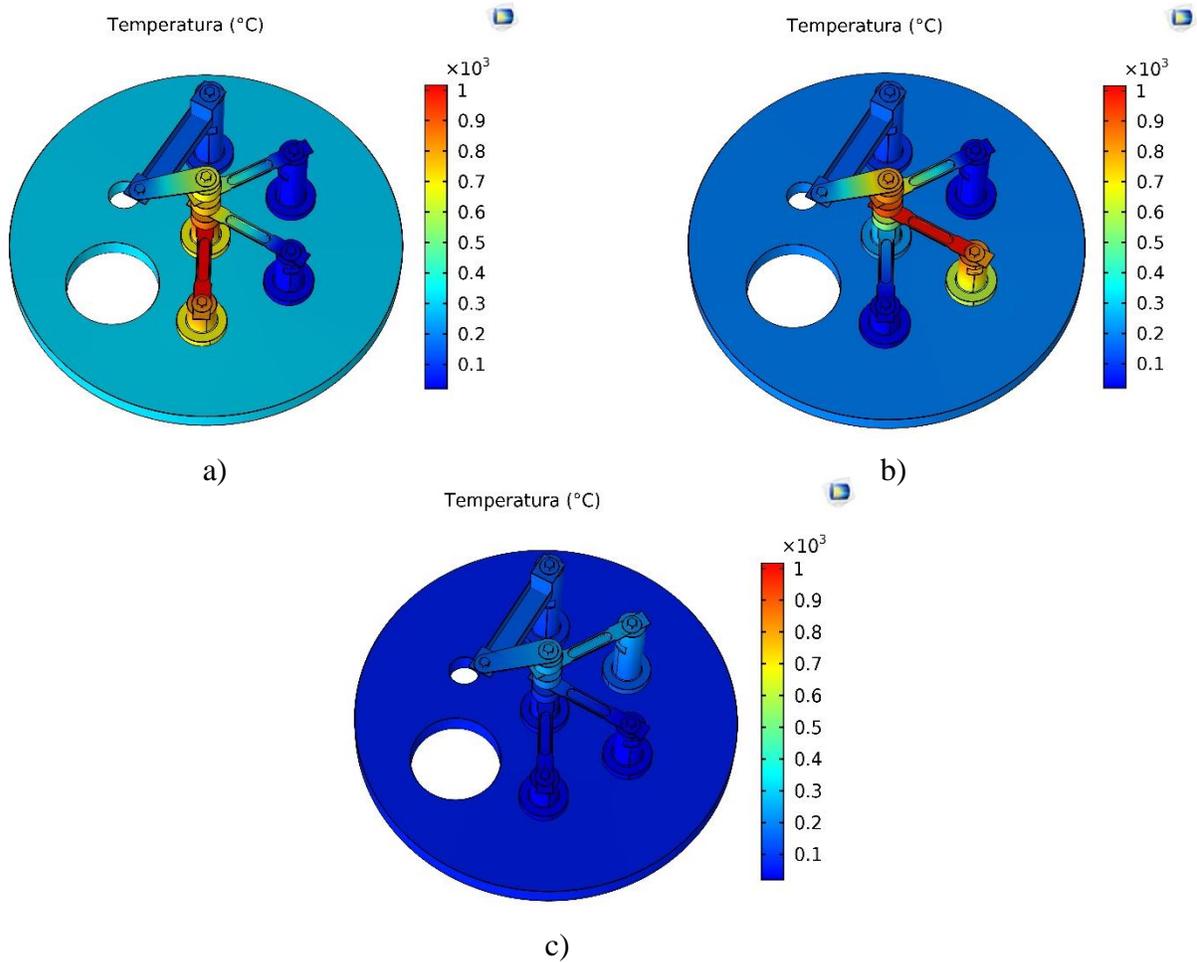


Figura 23. Distribución de temperatura en la etapa de evaporación de a) S-Cu b) S-Sn c) S-Zn.

En la figura 23a) se observa la distribución de temperaturas en la etapa que se evaporan el Cu y el S, se presenta una variación entre el color azul oscuro que corresponde a temperaturas menores a 50°C y el color rojo a la temperatura de evaporación de cobre, no obstante, en gran parte del modelo existe un color celeste correspondiente a temperaturas cercanas a los 200°C y una variación entre el color rojo y el color naranja en el electrodo común, por lo que presenta una distribución de temperatura entre los 600 y 800°C . Además, al analizar las navecillas correspondientes a la deposición de los precursores de estaño y cinc se observa una variación de temperatura entre 100°C y 550°C presentándose mayor temperatura cerca al electrodo común.

En la figura 23b) se presenta la distribución de temperaturas para la segunda etapa del proceso, es decir cuando se evaporan Sn y S simultáneamente, se puede observar que el electrodo común presenta un rango de temperatura desde 100 °C hasta 800 °C por lo que se establece, que en esta etapa la temperatura promedio del electrodo es menor que en la etapa de evaporación de cobre. Igualmente, podemos observar que en la navecilla donde se deposita el Cu, presenta una variación de color entre azul oscuro y celeste, por lo que su temperatura no sobrepasará los 300°C, en contraste la navecilla donde se deposita el cinc presenta una variación entre amarillo y azul oscuro, debido a que posee zonas con temperaturas mayores a los 300°C.

En la figura 23c) se presenta la distribución de temperaturas para la última etapa, en el cual se evapora Zn y S simultáneamente, en la imagen se observa una distribución de colores azules, por lo que las temperaturas no sobrepasan los 250°C, que es la temperatura de evaporación del cinc.

En la tabla 5 se observan las temperaturas promedio en cada una de las superficies de deposición, teniendo en cuenta las temperaturas de evaporación de los precursores utilizados en el modelo de estudio.

Tabla 5. *Temperaturas promedio de las navecillas en cada etapa de evaporación distribución 1*

Etapas de evaporación	Temperatura promedio de las navecillas [°C]			
	Cu	Sn	Zn	S
S-Cu	1017.0	367.3	326.6	150.0
S-Sn	151.8	997.0	393.9	150.0
S-Zn	35.8	72.8	250.0	150.0

Comparando los valores promedio registrados con respecto a las temperaturas de evaporación de cada precursor, se establece que al utilizar esta distribución el precursor cinc se evapora en cualquier etapa, por esta razón, es necesario modificar la distribución de los precursores.

Existen seis distribuciones en el sistema, no obstante, teniendo en cuenta las temperaturas de evaporación del cobre y el cinc, no se deben tener en cuenta las distribuciones que depositen al cinc al lado del cobre, por esta razón solo se analiza la distribución presentada en la figura 24.

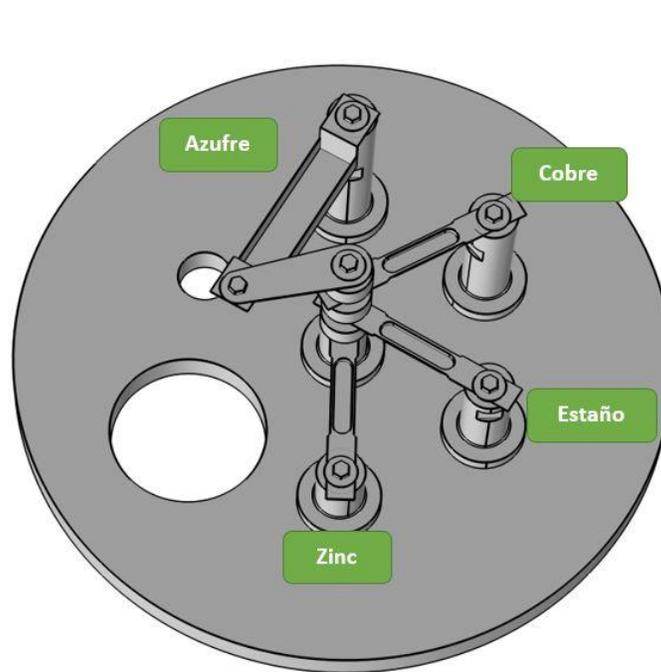
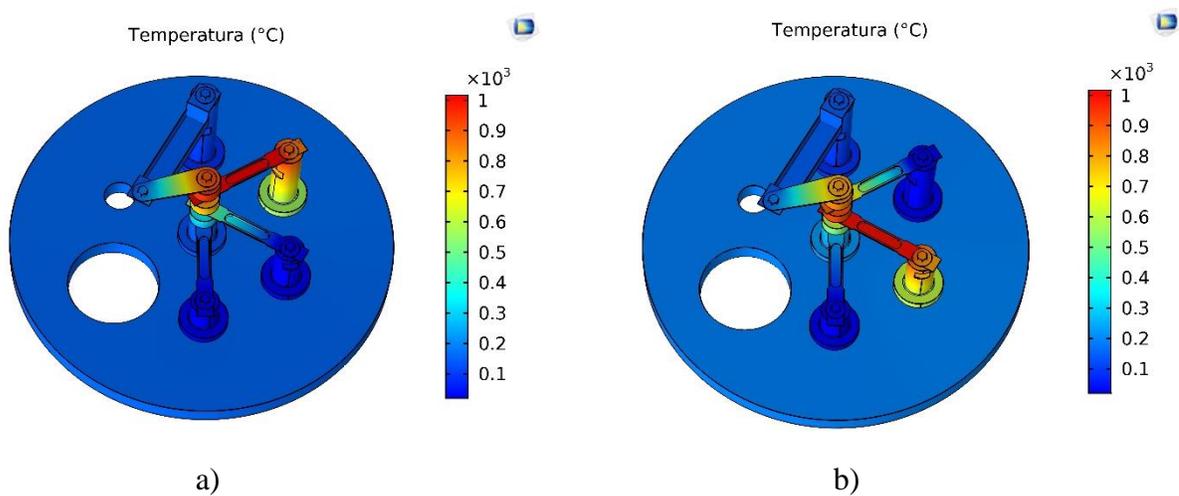


Figura 24. Distribución de los precusores en sistema de evaporación.

En la figura 25 se pueden observar las imágenes a, b y c que corresponden a los análisis por elementos finitos de la distribución de temperatura para la nueva disposición de los precusores.



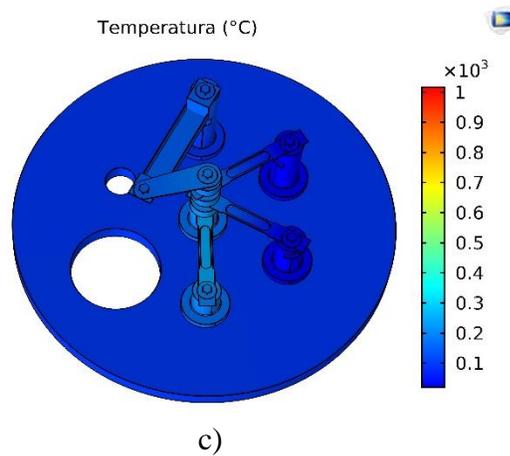


Figura 25. Distribución de temperatura en la etapa de evaporación de a) S-Cu b) S-Sn c) S-Zn

El análisis por elementos finitos realizado en la distribución presentada en la figura 25, permite observar una tendencia similar a la distribución inicial, no obstante, existen variaciones en la magnitud de las temperaturas. En la tabla 6 se observan las temperaturas promedio en cada una de las superficies de deposición y las temperaturas de evaporación de cada uno de los precursores resaltada en negrilla, se puede evidenciar que, en ninguna etapa del proceso, las temperaturas promedio sobrepasan las temperaturas de evaporación de los precursores.

Tabla 6. Temperaturas promedio de las navesillas en cada etapa de evaporación distribución 2.

Etapas de evaporación	Temperatura promedio de las navesillas [°C]			
	Cu	Sn	Zn	S
S-Cu	1017.0	251.7	90.9	150
S-Sn	393.9	997.0	151.8	150
S-Zn	35.8	72.7	250	150

Además, se realizó el análisis de las temperaturas máximas sobre la navecilla de evaporación del cinc en cada etapa, para establecer si existe alguna fracción en la navecilla a una temperatura mayor a 250°C, en la tabla 7 se pueden observar los resultados obtenidos.

Tabla 7. *Temperatura máxima de la navecilla de deposición del Zn en cada etapa de evaporación.*

Etapas de evaporación	Temperatura máxima [°C]
	Zn
S-Cu	127.8
S-Sn	221.1
S-Zn	250

Al observar las temperaturas máximas de la tabla 7, se puede concluir que el crisol en toda su superficie solo alcanzará la temperatura de evaporación en su etapa establecida, por tanto, con la segunda distribución los precursores solo se evaporan en la etapa correspondiente.

4.3 Análisis por elementos finitos de la cámara fabricada y síntesis de películas de Cu, Cu-Sn y Cu-Sn-Zn-S.

4.3.1 Análisis de distribución de esfuerzos en la cámara de evaporación. En la figura 26 se observa una distribución de colores en la superficie del sistema, donde la mayor parte del dominio corresponde al color azul que se relaciona con presiones cercanas a los 2 MPa. No obstante, se observa una variación de color en la tapa del reactor presentándose el color rojo en las zonas donde se encuentran instalados los CF 2.75, con la mayor tensión en el CF del centro de la tapa, presentando un esfuerzo von Mises con un valor de 16.9 MPa.

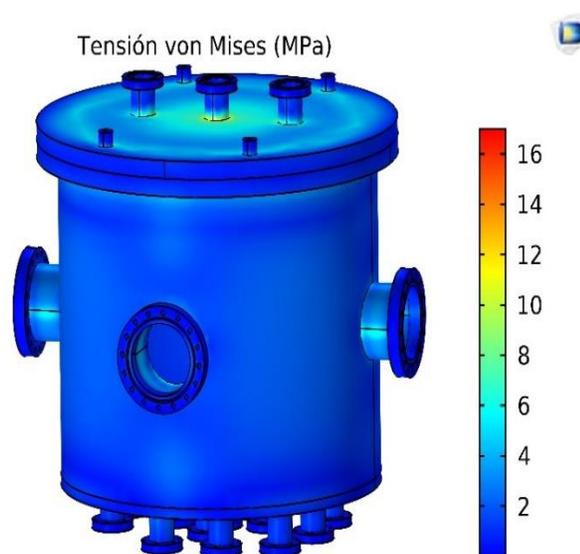


Figura 26. Distribución de esfuerzos en la cámara de evaporación diseñada.

Si se compara el esfuerzo von Mises máximo obtenido con respecto al esfuerzo de fluencia del acero inoxidable 304, el cual presenta un valor de 330 MPa (Aggen , y otros, 2005) se establece que la cámara no presentará deformación plástica.

4.3.2 Análisis de la distribución de la temperatura en la cámara de evaporación. En la figura 27, las imágenes a, b y c presentan los análisis por elementos finitos de la distribución de temperatura, para las etapas de deposición de cobre, cinc y estaño respectivamente. Este análisis mantiene la segunda distribución de los crisoles.

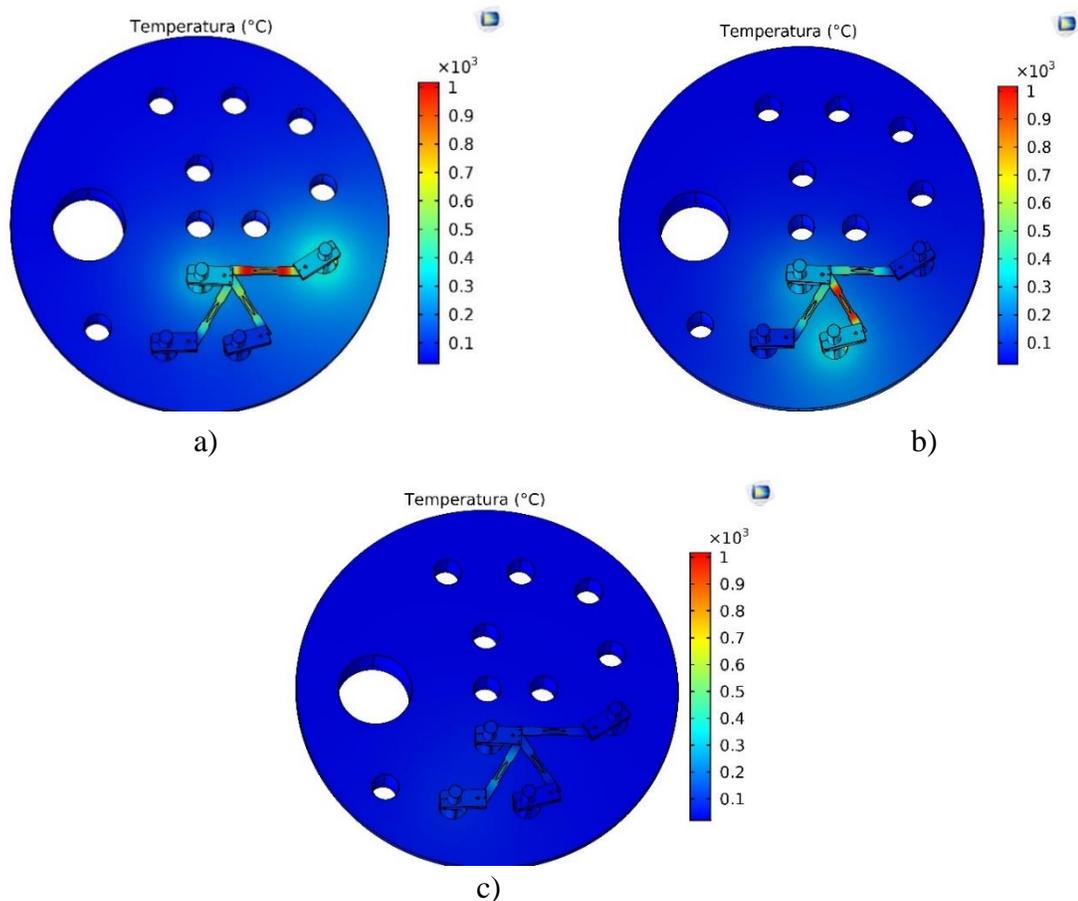


Figura 27. Distribución de temperatura en la etapa de evaporación para el modelo de la cámara diseñada de a) S-Cu b) S-Sn c) S-Zn.

Debido a lo anterior se puede determinar, que la cámara de vacío diseñada es adecuada para sintetizar películas delgadas de Cu-Zn-Sn-S mediante evaporación por etapas.

4.3.3 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X de las películas obtenidas. Las películas sintetizadas fueron caracterizadas mediante XPS para determinar si los elementos presentes en cada película correspondían a los precursores evaporados, de manera que se analizaron tres tipos de películas, el primer análisis corresponde al proceso de evaporación del cobre, el segundo se relaciona con la deposición de los precursores de cobre y estaño y por último se analizaron las películas en las que se depositaron todos los precursores presentes en la kesterita es decir cobre, estaño, cinc y azufre.

En la figura 28 se presenta un espectro XPS del barrido general o amplio de una película delgada de Cu, donde se observa la formación de picos sobre la línea base, la cual aumenta en dirección de mayor energía de enlace, fenómeno producido por el choque de los electrones fotogenerados con la materia.

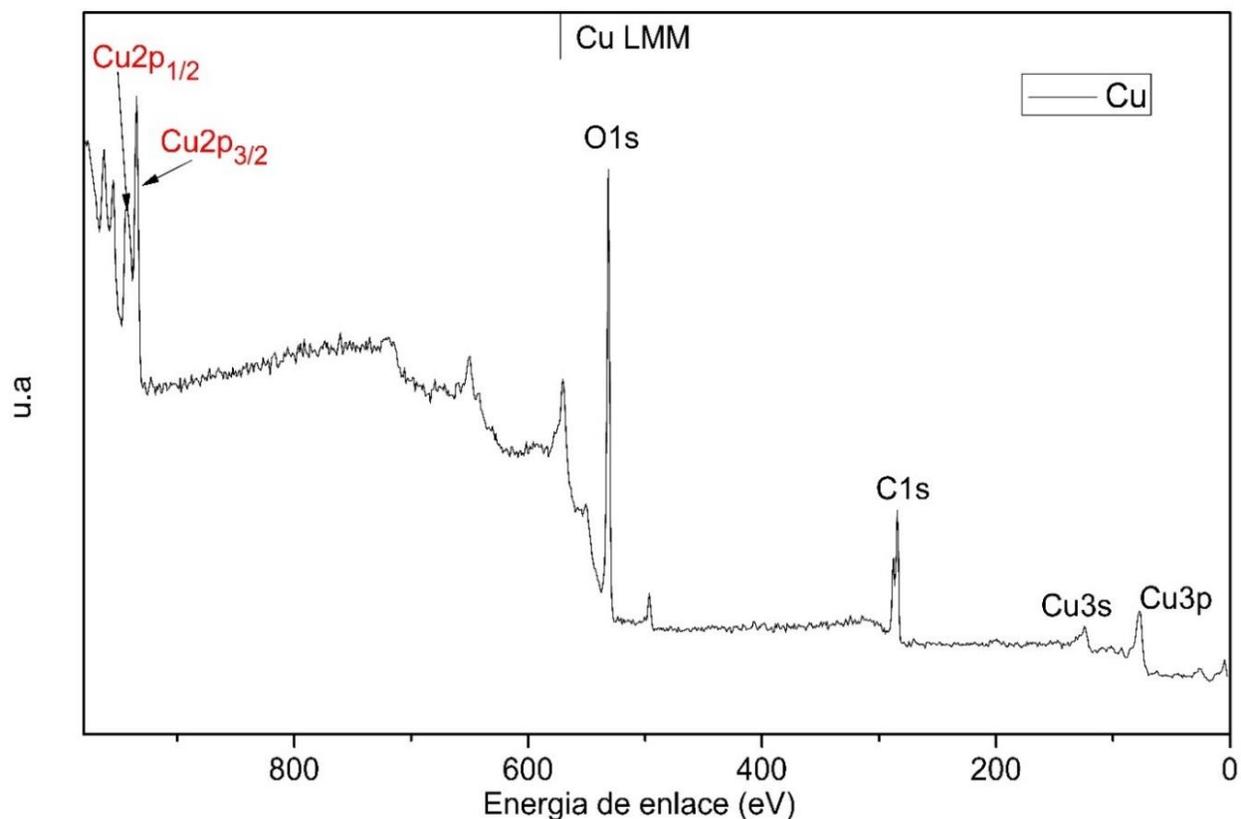


Figura 28. Espectro de barrido general de la película delgada de Cu sintetizada

En el espectro de la figura 28 se observa la formación de un pico Cu LMM correspondiente a la emisión de electrones Auger en átomos de cobre, debido a procesos de relajación después de la fotoemisión, en el cual los átomos retornan a un estado de menor energía. Además, se observa la presencia de picos Cu2p en forma de doblete, generados por el acoplamiento espín-órbita, registrando una energía de enlace de 932 eV, y formaciones de picos O1s y C1s en energías de 529 eV y 284.6 eV respectivamente. Los picos correspondientes al oxígeno y al carbono se deben a la absorción de oxígeno y posiblemente a hidrocarburos presentes en el ambiente. Por último, el espectro permite establecer que no hay presencia de Sn y Zn en la película por tanto se determina que estos elementos no se evaporaron en la etapa de evaporación del cobre.

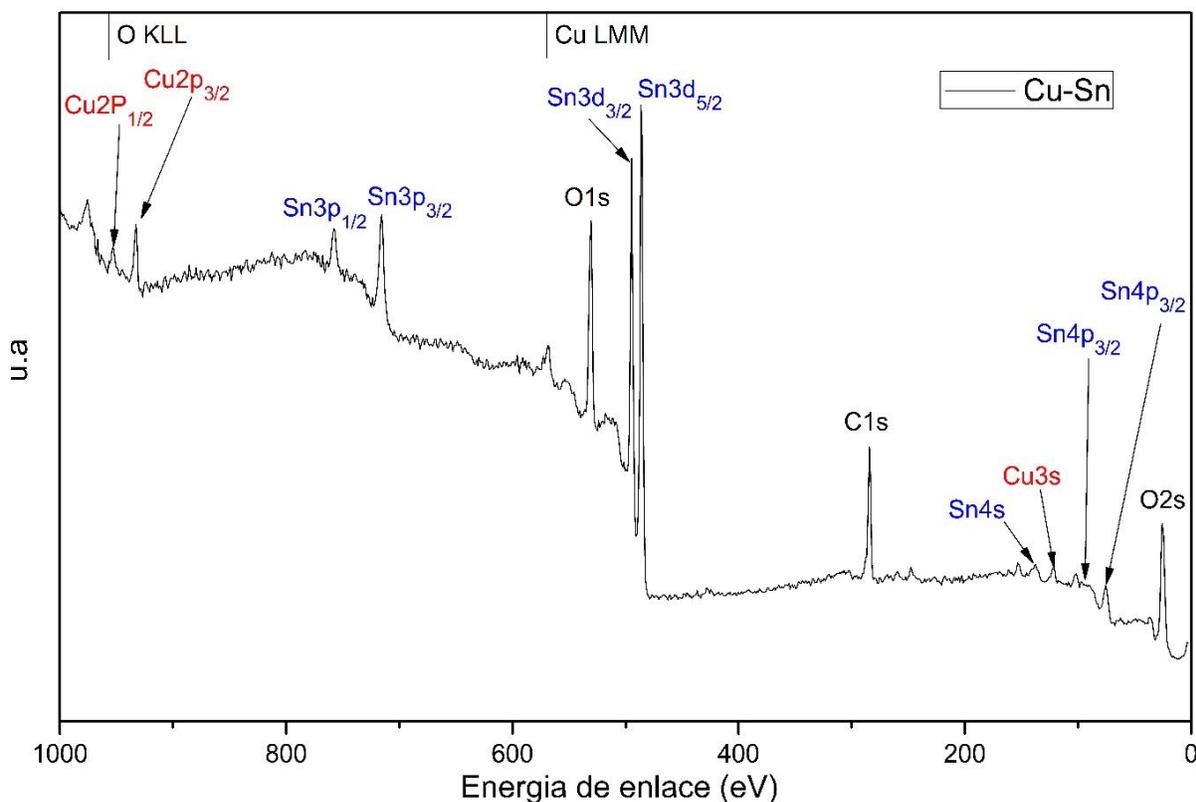


Figura 29. Espectro de barrido general de la película delgada de Cu-Sn sintetizada

En la figura 29 se presenta el espectro XPS correspondiente al barrido general realizado a películas depositadas mediante el proceso de evaporación de los precursores de Cu y Sn en el cual

se observa un comportamiento escalonado donde se presenta la formación de picos Cu LMM y de O KLL correspondientes a emisiones de electrones Auger. También, se evidencian picos Cu2p, Sn3d con valores de energía de enlace 930 y 483 eV respectivamente, correspondientes a los precursores evaporados. De igual manera que en la película anterior, se observa la formación de O1s y C1s. además se observa que no hay presencia de picos que establezcan la presencia de Zn en la película, por tanto, se establece que este elemento solo se evapora en su etapa correspondiente.

Por último, en las figuras 30 y 31 se presentan los espectros XPS tanto del barrido general como de los espectros de alta resolución para las muestras obtenidas al evaporar los precursores de Cu, Sn, Zn y S bajo las condiciones establecidas.

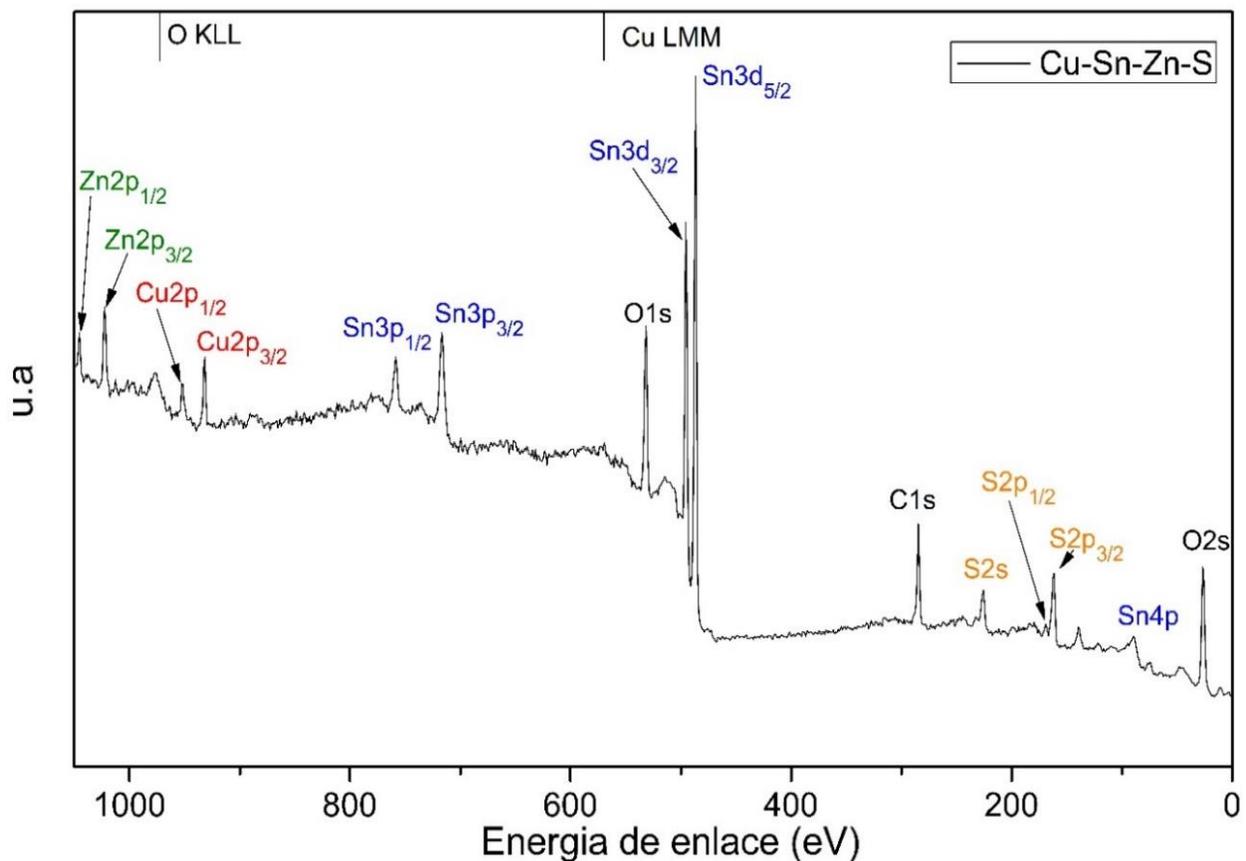


Figura 30. Espectro de barrido general de la película delgada de Cu-Zn-Sn-S sintetizada

En la figura 30, el XPS de barrido general se presenta un comportamiento escalonado donde se observa la formación de picos Cu LMM y de O KLL. Además, se observan los picos con acoplamiento spin-orbita correspondientes a Cu2p, Zn2p, Sn3d y S2p con valores de energía de enlace 930, 1021, 485 y 238 eV respectivamente, estos picos correspondientes a los precursores evaporados. También se evidencia la formación de O1s y C1s con energías de enlace de 528 y 284.6 eV respectivamente. En la figura 31 se observan los espectros de alta resolución correspondientes a los precursores evaporados.

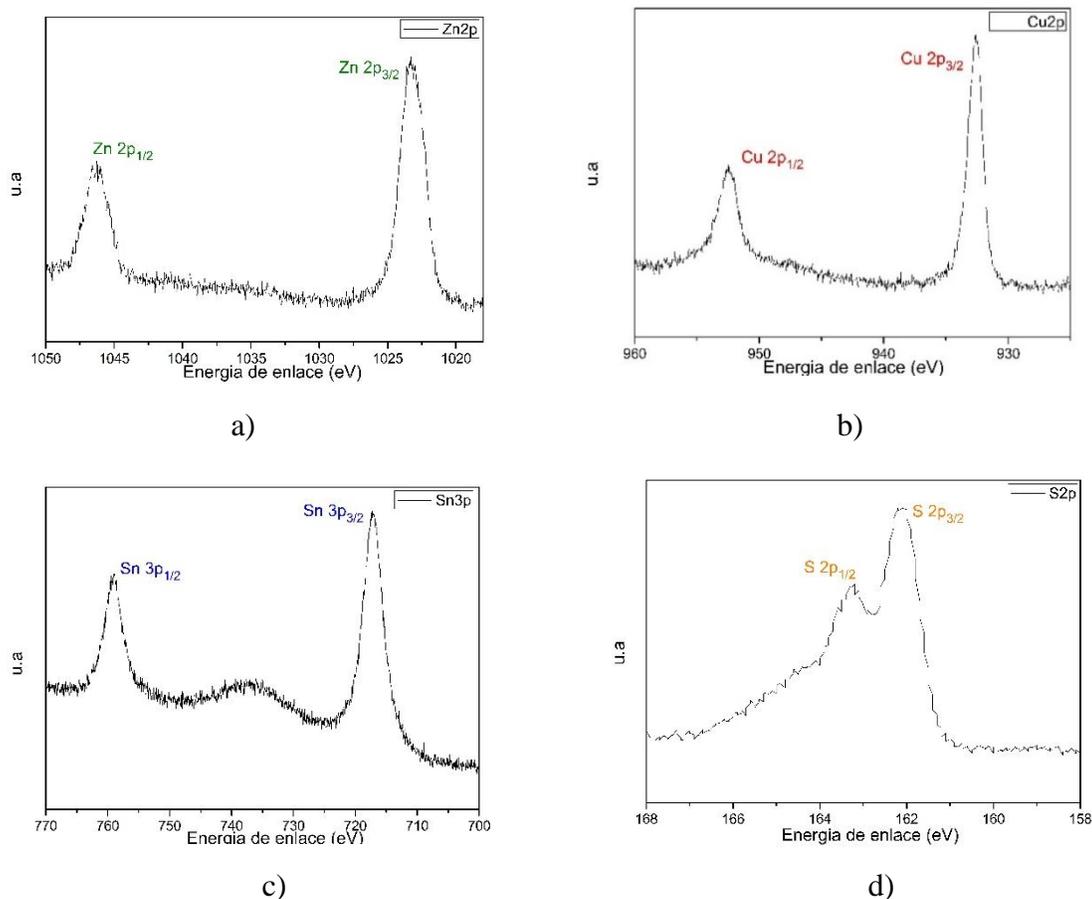


Figura 31. Espectro amplio de los picos spin-orbita para los elementos a) Zn b) Cu c) Sn d) S obtenidos del espectro amplio de la película Cu-Zn-Sn-S

En la figura 31 se puede observar en detalle la formación de dobletes generados por los acoples spin-orbita para los elementos cobre, cinc, estaño y azufre en sus orbitales P, permitiendo

establecer que en el último proceso se han depositado todos los precursores necesarios para la síntesis de películas delgadas de Kesterita.

A partir de los resultados obtenidos se determina que la cámara diseñada permite obtener películas compuestas por cobre, cinc, estaño y azufre por lo que se establece que se cuenta con condiciones adecuadas para sintetizar películas delgadas de CZTS que serán utilizadas para la fabricación de celdas solares de película delgada. No obstante, se deben realizar los estudios pertinentes que permitan establecer condiciones de trabajo como velocidad de deposición, temperatura del sustrato, relaciones de masa de los precursores entre otras, que permitan tener películas delgadas con la menor cantidad de fases secundarias y con propiedades ópticas y morfologías adecuadas para sus aplicaciones en celdas solares de película delgada. También se establece que la cámara fabricada cuenta con las dimensiones y acoples para la instalación de otras técnicas que permitan proyectarla para sintetizar varias capas de una celda solar de película delgada.

5. Conclusiones

- Se construyó un sistema para sintetizar películas delgadas de kesterita, permitiendo realizar evaporación en un proceso por etapas, el diseño es adecuado para la evaporación de los precursores mediante un electrodo común, situación que disminuye el espacio ocupado en la cámara y permite utilizar una fuente de calentamiento. Además, con base en los resultados de simulación mediante elementos finitos se determinó la configuración adecuada de los crisoles, es decir, una configuración que garantiza que en cada etapa del proceso se evapora solamente el elemento correspondiente, es decir Zn, Sn, o Cu, esta condición se pudo comprobar mediante procesos de síntesis y caracterización de las películas delgadas de Cu, Cu-Sn, Cu-Sn-Zn-. Adicionalmente, el diseño de la cámara permite en un futuro fabricar celdas solares en un proceso in situ, ya que cuenta con CF 6 a los que se pueden acoplar otras cámaras para adicionalmente reducir los tiempos de deposición.
- Mediante simulación con elementos finitos, estudio de materiales, procesos de síntesis y caracterización, se encontró que una cámara de campana de vidrio es apropiada para evaporar películas delgadas de perovskita con propiedades adecuadas para usarse en celdas solares, pero no se puede emplear para evaporar kesteritas debido a la temperatura del Cu y Sn bajo las presiones de trabajo.
- Para la síntesis de películas delgadas de kesteritas en las condiciones de trabajo establecidas se determinó que la cámara y las bridas CF2.75 y CF 6, debe ser fabricada en acero inoxidable 304 debido a que presenta características adecuadas para su trabajo en alto y ultra alto vacío, entre las que se destaca la buena soldabilidad, baja presión de vapor, baja velocidad de desgasificación y alta resistencia a la fluencia (300MPa). Los empaques deben ser de cobre debido a la baja permeación que presentan y los electrodos de cobre por su conductividad.

- Se estableció que la geometría de reactor más adecuada para la síntesis por evaporación de películas delgadas en este estudio es la cilíndrica, ya que permite distribuir adecuadamente las bridas, el sistema de porta sustratos y al establecer un diámetro de 50 cm permite establecer un mayor número de crisoles que aumentan el área de deposición. Además, debido a los CF 2.75 y CF 6 se pueden realizar conexiones a otros equipos o sistemas.
- El estudio realizado por elementos finitos de la distribución de esfuerzo von Mises, permitió confirmar que la cámara de evaporación no presentará deformación al ser expuesta al vacío durante los procesos de síntesis de películas delgadas
- A partir de simulación mediante elementos finitos se determinó que la distribución más adecuada para la síntesis de kesteritas en la secuencia de evaporación Cu-Sn-Zn debe mantener la navicilla de Sn entre la navicilla Cu y Zn, esto con el fin de evitar que se evapore el Zn en las primeras etapas del proceso.
- Se fabricó un reactor para sintetizar kesteritas y posteriormente se realizaron pruebas de evaporación permitiendo obtener películas de Cu, Cu-Sn y Cu-Sn-Zn-S las cuales fueron caracterizadas mediante XPS donde se estableció si las películas presentaban los elementos evaporados en las etapas requeridas.
- Mediante el trabajo realizado se escribió un artículo titulado, Finite Element Analysis of an Evaporation System to Synthesize Kesterite Thin Films, el cual fue enviado a la Revista de ingenierías de Medellín y actualmente se encuentra en su última etapa (producción) para ser publicado. Por último, trabajo también fue presentado en calidad de sustentación oral en X Congreso Internacional de Materiales.

Referencias Bibliográficas

- Abou Ras , D., Kirchartz, T., & Rau, O. (2011). *Advanced Characterization Techniques for thin film solar cells* . Germany: Wiley-Vch Verlag GmbH y Co.
- Arato Sastre , A., & Ortega Hertogs, R. (2015). *Diseño de un sistema para coevaporación física en una cámara de alto vacío* . Navarra : Universidad Publica de Navarra .
- Askeland , D., & Wright, W. (2016). *The science and engineering of materials*. Boston: Cengage learning.
- Bube, R. H. (1998). *Photovoltaic materials: properties of semiconductor materials*. Londres: Imperial collage press.
- Camacho, R. (2017). *Diseño e implementación de sistema automático de control del proceso de producción de películas delgadas de compuestos híbridos orgánicos/inorgánicos con estructura perovskita*. Bogotá - Colombia: Universidad Nacional de Colombia.
- Carda , J. B., Stoyanova , T., & Martí , R. (2016). *Obtención de Estructuras Calcopirita (CIGS) y Kesterita (CZTS) como Absorbentes para Dispositivos Fotovoltaicos de Capa Fina Mediante Métodos de Síntesis de bajo Coste* . Castellon de la Plana : Universitat JAUME I.
- Castillo , Y., Castrillon Gutierrez, M., Vanegas Chamorro, M., Valencia, G., & Villacaña , E. (2015). Rol de las fuentes no convencionales de energía en el sector eléctrico Colombiano. *PROSPECTIVA Una visión para la ingeniería* , 39-51.
- Chalapathi , U., Uthanna , S., & Sundara Raja , V. (2017). Growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by co-evaporation-annealing route: effect of annealing temperature and duration . *Springer Science+Business Media*, 10.
- Ching Hsu, W., Repins, I., Beall , C., DeHart, C., Teeter , G., To , B., Noufi, R. (2013). The effect of Zn excess on Kesterite solar cells . *Solar Energy Materials and solar cells* , 160-164.
- Chirino Ortega , S., Escobar Alarcón , L., & Rincón Mejía , E. (2001). *Diseño de una cámara para el depósito de películas delgadas por ablación láser* . Teluca-Mexico : Universidad Autónoma del Estado de México .
- Cullity, B. (2001). *Elements of X-ray Diffraction* . *Prentice Hall*.
- Dongxiao, W., Wangen, Z., Yi, Z., & Shengzhong, L. (2017). Path towards high-efficient kesterite solar cells. *Journal of Energy Chemistry*, 14.
- Dussan Cuenca , A., & Seña Gaibao , N. J. (2013). *Caracterización Eléctrica y Estudio de las Propiedades de Transporte del Compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ para Ser Usado como Capa Absorbente en Celdas Solares* . Bogota : Universidad Nacional de Colombia.
- Estrada, J. (2017). *Síntesis y Caracterización de películas delgadas ZnO y WO_3 para ser usadas como ETL en celdas solares tipo perovskita*. Bogotá - Colombia: Universidad Nacional de Colombia.

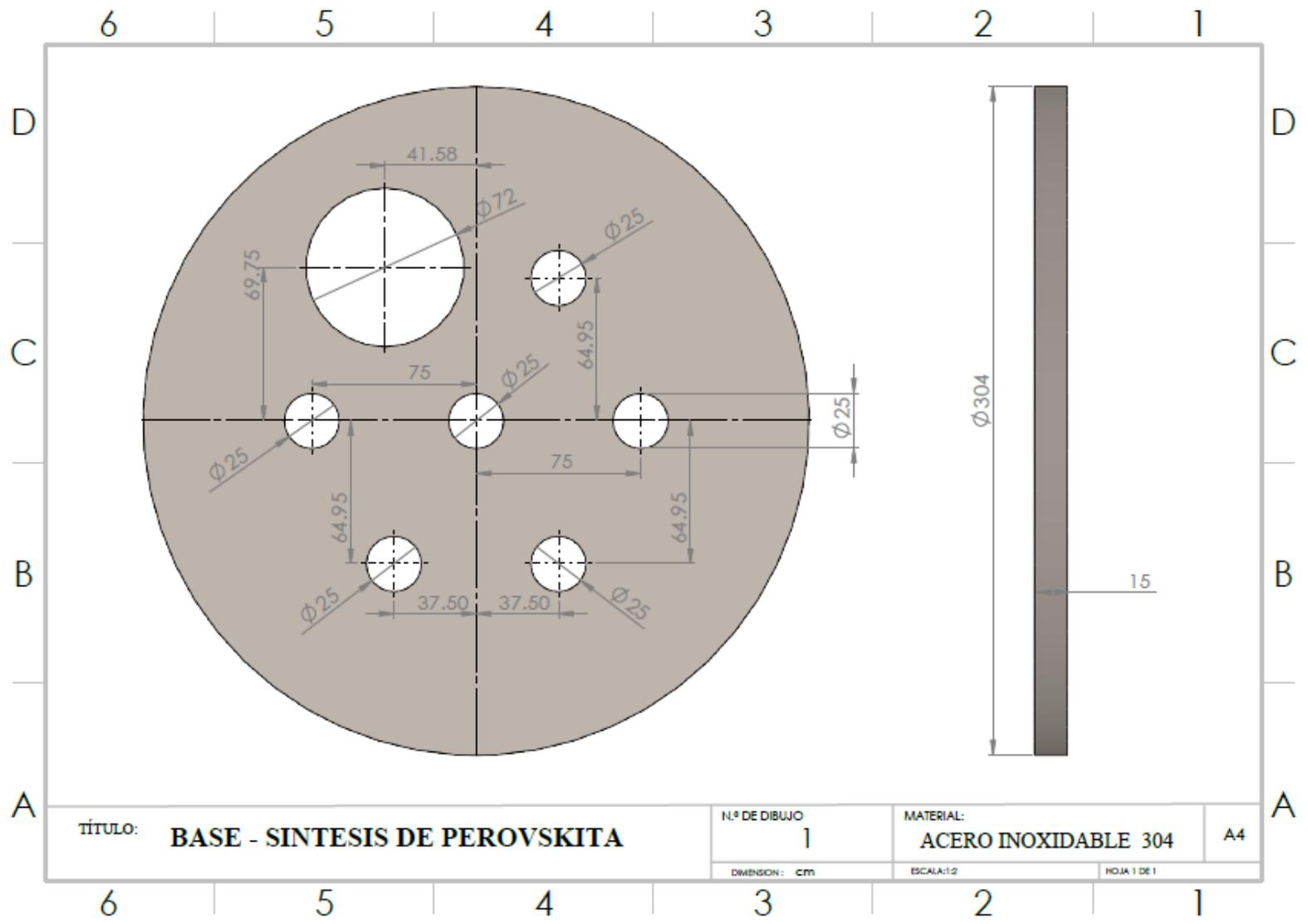
- Fontané Sanchez , X., Pérez Rodriguez , A., & Izquierdo Roca , V. (2011). *Caracterización por espectroscopia Raman de semiconductores Cu_2ZnSnS_4 para nuevas tecnologías fotovoltaicas* . Barcelona : Universidad Barcelona .
- García-Llamas, E., Merino, J., Gunder, R., Neldner, K., Greiner, D., Steigert, A., Caballero, R. (2016). *Cu_2ZnSnS_4 thin film solar cells grown by fast thermal evaporation and thermal treatment*. Elsevier, 6.
- Goberna , C., & Faraldos , M. (2011). *Técnicas de análisis y caracterización de materiales* . Madrid-España: Ministerio de ciencia e innovación.
- Goetzberger, A., & Wirt Volker , H. (2005). *Photovoltaic Solar Energy Generation* . New York : Springer Science+Business Media.
- González, J. C., Abelenda, A., & Sanchez, M. (2016). *Caracterización de Capas Delgadas de Cu_2ZnSnS_4 para Aplicaciones Fotovoltaicas* . Habana : Editorial Universitaria Eduniv.
- Gordillo , G., & Vallejo , W. (2011). *Desarrollo de Materiales Fotovoltaicos Usados como Ventana óptica en Celdas Solares* . Bogota: Tesis.
- Gordillo, G., Hurtado , M., & Romero , E. (2014). *Síntesis y caracterización de películas delgadas del semiconductor Cu_2ZnSnS_4 y su uso como capa absorbente en celdas solares*. Bogota D.C.: Universidad Nacional de Colombia .
- Green et al. (2018). *Sollar Cell Efficiency Tables (version 52)*. Australia : WILEY .
- Green, M. (2003). Third Generation Photovoltaics. *Materialstoday* , 51.
- Gualán Jiménez, H. H., Vanegas Tonato , R. S., Andrade, V., & Alcoser, J. (2006). *Diseño y construcción de un prototipo de cámara de vacío para el recubrimiento metálico en plásticos para el laboratorio de metalurgia de la F.I.M.E.-E.S.P.E.* Sangolquí: Escuela Politécnica del Ejército .
- Hernández Granados , A., Menchaca Campos , C., & Zhao Hu , H. (2020). *Estructuras mesoporosas de TiO_2 y su aplicación en celdas solares de tercera generación* . Cuernavaca-Morelos: Universidad Autónoma del Estado de Morelos.
- Herrera, L. (2019). *Síntesis y estudios de propiedades y películas delgadas del compuesto $Cs_xFA_{(1-x)}PbI_3$ crecido con estructura perovskita para se usada como capa activa en celdas solares híbridas*. Bogotá - Colombia: Fundación Universidad de América.
- Hersch, P., & Zweibel, K. (1982). *Basic Photovoltaic Principles and Methods*. Colorado: Technical Information Office.
- Hurtado Morales , M. F., Gordillo Guzmán , G., & Romero Malagón , E. R. (2014). *Síntesis y caracterización de películas delgadas del semiconductor Cu_2ZnSnS_4 y su uso como capa absorbente en celdas solares* . Bogota D.C.: Universidad Nacional de Colombia .
- Ito, K., & Nakazawa, T. (1988). Electrical and Optical Properties of Stannite-type Quaternary Semiconductor Thin Film. *Japanese Journal of Applied Physics*, 4.

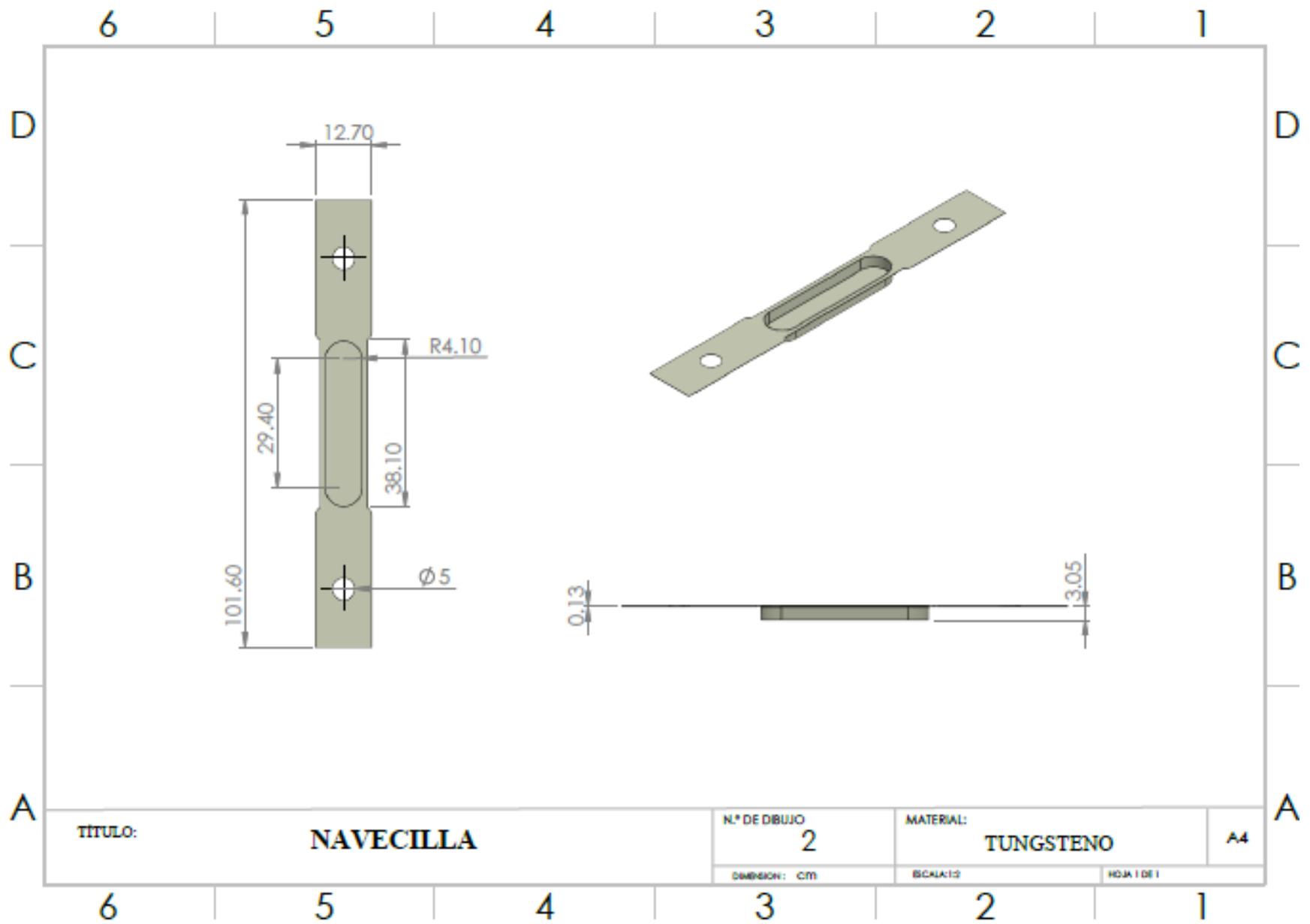
- Izquierdo , V., Perez , A., Garrido, B., & Dimitrievska, M. (2015). *Crystalline and Vibrational Properties of Kesterites* . Barcelona : University of Barcelona .
- katagiri , H., Jimbo , K., Moriya , K., & Tsuchida , K. (2003). *Solar cell without environmental pollution by using CZTS thin film* . 6.
- Katagiri , H., Sasaguchi, N., Hando, S., Hoshino, S., Ohashi, J., & Yokota, T. (1997). Preparation and evaluation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of E-B evaporated precursors. *Elsevier Science*, 8.
- Katagiri, H., Jimbo, K., Moriya, K., & Tsuchida, K. (2003). SOLAR CELL WITHOUT ENVIRONMENTAL POLLUTION BY USING CZTS THIN FILM. *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, 6.
- Kaur , K., Sood, M., Kumar, N., Nazari , H., Gudavalli, G., Dhakal , T., & Kumar , M. (2018). Critical role of Zn/Sn ratio to enhance Cu-Zn-Sn-S solar cell efficiency by suppressing detrimental Cu_{2-x} secondary phase . *Solar Energy Materials and Solar Cells* , 22-30.
- Lee, S. Y., Gershon, T., Gunawan, O., Todorov, T. k., Gokmen , T., Virgus , Y., & Guha , S. (2014). $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Thin-Film Solar Cells by Thermal Coevaporation with 11.6% Efficiency and Improved Minority Carrier Diffusion Length. *Advance Energy Materials* , 4.
- Lin, Y.-P., Chi, Y.-F., Hsieh, T.-E., Chen , Y.-C., & Huang, K.-P. (2016). Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) sputtering target and its application to the fabrication of CZTS thin-film solar cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 498-508.
- López Gordillo , C. A., Conde Díaz , J. E., & Pola Albores , J. F. (2020). *Simulación de celda solar/OLED en estructura tándem con puntos cuánticos de CdSe como capa activa*. Chiapas : Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas .
- Lozano Vega , N., & Gaona Couto , A. (2005). *Diseño y construcción de una evaporadora de recubrimientos metálicos o aleaciones sobre plásticos* . San Luis de Potosí: Universidad Autónoma de San Luis de Potosí.
- Luque, Antonio; Hegedus, Steven; et al. . (2002). *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. Great Britain: Wiley Editorial Offices.
- Markvart, T., & Castañer , L. (2003). *Practical handbook of photovoltaics fundamentals and applications* . Great Britain: Elsevier Ltd.
- McCann, M. C., Buckeridge, M. S., & Carpita , N. C. (2014). *Plants and BioEnergy*. New York: Springer Science+Business Media.
- Mitzi, D., Gunawan, O., Todorov, T., Wang, K., & Guha, S. (2011). The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cells. *Solar Energy Materials y Solar Cells* , 1421-1436.
- Murillo , L., Murillo López , C., Rojas Laserna, M., & Suárez , R. (2016). *Plan integral de gestión de cambio climático territorial Santander 2030*. Bucaramanga.
- Neuschitzer, M., & Pérez Rodríguez , A. (2016). *Development of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ based thin film solar cells by PVD and chemical based processes*. Barcelona-España: Universitat de Barcelona.

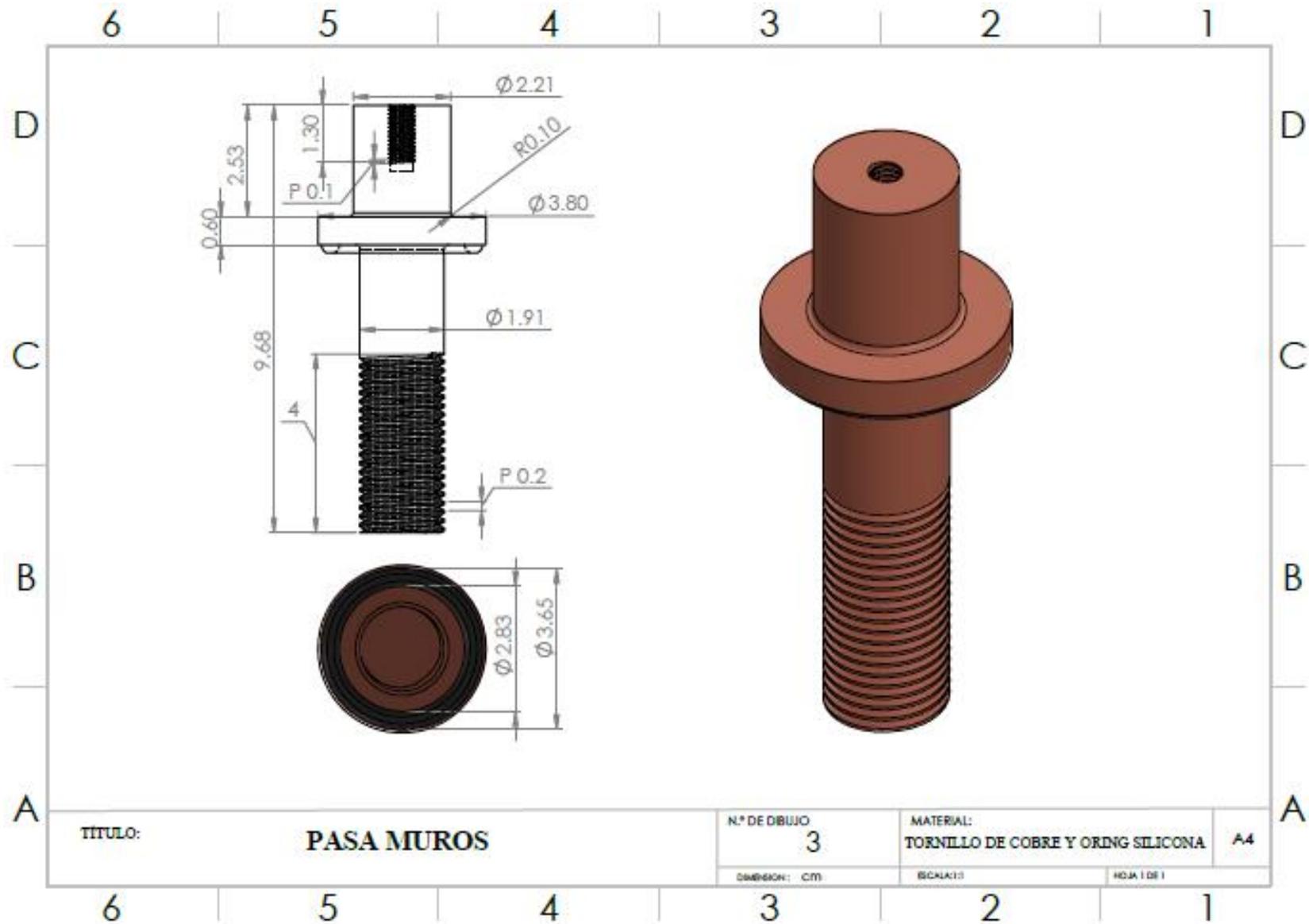
- Neuschitzer, M., Saucedo, E., & Pérez, A. (2016). *Development of Cu₂ZnSnS₄ based thin film solar cells by PVD and chemical based processes*. Barcelona: Catalonia Institute for Energy Research.
- Otalora B., C. (2018). *Estudio de películas delgadas de compuestos híbridos con estructura perovskita empleadas como capa activa en la fabricación de celdas solares*. Bogotá D.C. - Colombia: Universidad Nacional de Colombia - Tesis doctoral.
- Pagliaro, M., Palmisano, G., & Ciriminna, R. (2008). *Flexible solar cells*. Wisly-Vch verlag GmbH y Co. KGaA.
- Perchary, V., & Zabalij, P. (2005). *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. New York: Springer Science Business Media, Inc.
- Qiheng, L., Zenghua, C., Dan, H., & Shiyu, C. (2018). Natural Intermediate Band in I²-II-IV-VI₄ Quaternary Chalcogenide Semiconductors. *Scientific Reports*, 8.
- Renewables 2020 Global Status Report. (2020). *Renewables 2020 Global Status Report*. Alemania: REM 21.
- Shiyu, C. (2016). *Cu₂ZnSnS₄, Cu₂ZnSnSe₄, and Related Materials*. China: Springer Series in Materials Science 218.
- Spencer, L. (1958). Twenty-first list of new mineral names. *Formerly Keeper of Minerals*, 27.
- Steel, R., & Torrie, J. (1992). *Bioestadística: principios y procedimientos*. Mexico: Mc Graw-Hill, Interamericana de Mexico, S.A.
- Suzanne, W., David, M., & Aron, W. (2017). The Steady Rise of Kesterite Solar Cells. *ACS Energy Letters*, 4.
- Taesoo, L., & Abasifreke, E. (2016). A review of thin film solar cell technologies and challenges. *Elsevier Ltd*, 12.
- Talledo, A. (2013). *Tecnología de alto vacío-herramienta básica para el desarrollo industrial*. Lima-Peru: Guzlop editoras.
- Teixeira Mendes, F. (2011). *Introducao a tecnica de espectroscopia fotoelectronica por raios X (XPS)*. Rio de Janeiro: Synergia Editora.
- Thiruvankadam, S., Prabhakaran, S., Chakravarty, S., Ganesan, V., Sathe, V., Santhosh Kumar, M., & Leo Rajesh, A. (2017). Effect of Zn/Sn molar ratio on the microstructural and optical properties of Cu₂Zn_{1-x}Sn_xS₄ thin films prepared by spray pyrolysis technique. *Elsevier B.V.*, 6.
- Tunaka, T., Yoshida, A., Saiki, D., Saito, K., Qixin, G., Nishio, M., & Yamaguchi, T. (2010). Influence of composition ratio on properties of Cu₂ZnSnS₄ thin film fabricated by co-evaporation. *Thin Solid Films*, S29-S33.
- U, C., S, U., & V, S. (2017). Growth of Cu₂ZnSnS₄ thin films by co-evaporation-annealing route: effect of annealing temperature and duration. *Springer*, 10.

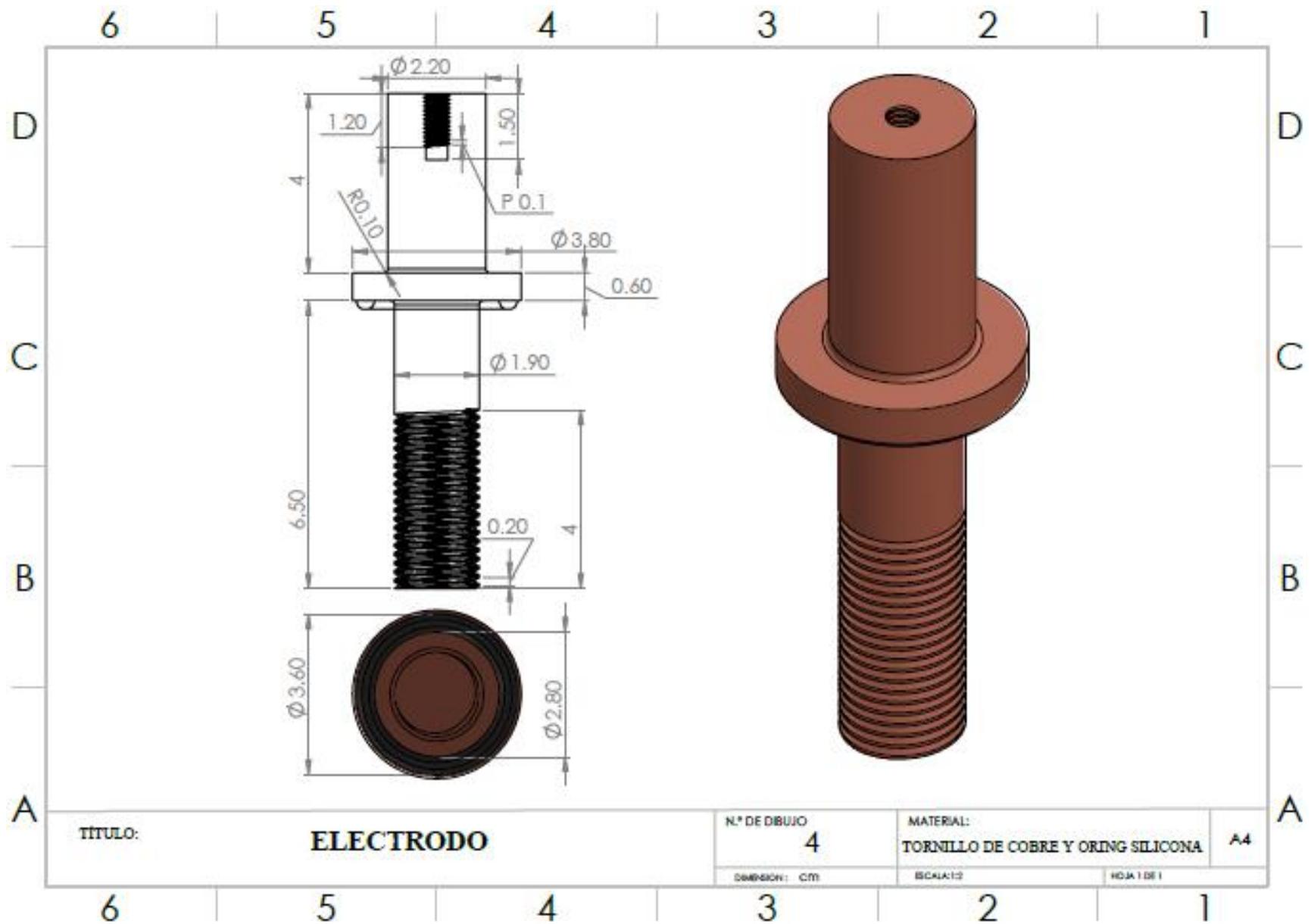
- VACOM *Vakuum Komponenten y Messtechnik GmbH*. (24 de Junio de 2020). Obtenido de VACOM Vakuum Komponenten y Messtechnik GmbH: <https://www.vacom.de/en/products/standard-components/flange-systems/cf-components/290-en/products/standard-components/flange-systems>
- Vallejo Lozada , W. A. (2012). Síntesis de capas buffer para celdas solares de película delgada . *Revista Elementos* , 84-90.
- Villa, E. (2017). *Preparación y caracterización de películas delgadas de dióxido de titanio (TiO₂) como capa conductora de electrones para celdas fotovoltaicas de perovskitas orgánicas*. Ensenada, Baja California - México: Centro de Investigación Científica y de Educación de Ensenada, Baja California.
- Villamizar Bautista , C., Bohórquez , M., Botero , M., Rondón Almeyda, C., & Ferreira , J. (2018). Avances Tecnológicos en celdas solares flexibles de segunda generación. *Universidad Industrial de Santander* .
- Villamizar Mora , C. M., & Duarte Franco , J. J. (2019). Construcción de sistemas de presión en el intervalo de medio y alto vacío . *METYFLU*, 34-47.
- W. H., B., & W. L., B. (1913). Proceedings of the Royal Society of London. 88.
- Warren , B. (1990). X-ray Diffraction. *Dover publicarions*.
- Wei, W., Mark, W., Oki, G., Tayfun, G., Teodor, T., Yu, Z., & David, M. (2014). Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency. *Advanced Energy Materials*, 5.
- Xiangbo Song et al. . (2014). A Review on Development Prospect of CZTS Based Thin Film. *Hindawi Publishing Corporation*, 11.
- Yaqun , L., Jiaxiong, X., Yuanzheng , Y., & Zhiwei, X. (2016). Effects of copper content on properties of CZTS thin films grown on flexible substrate . *Superlattices and Microstructures* , 1283-1290.

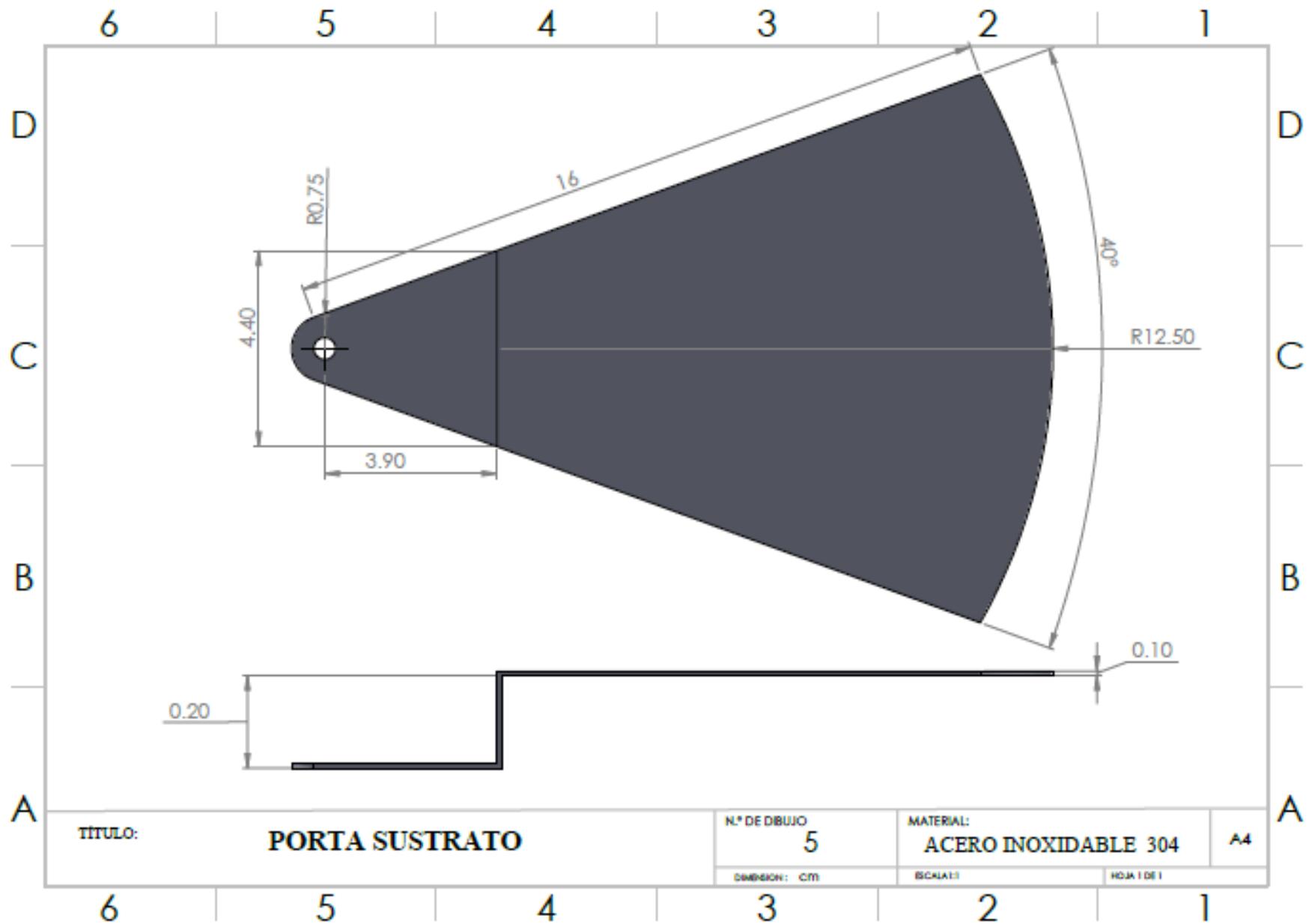
Apéndice A









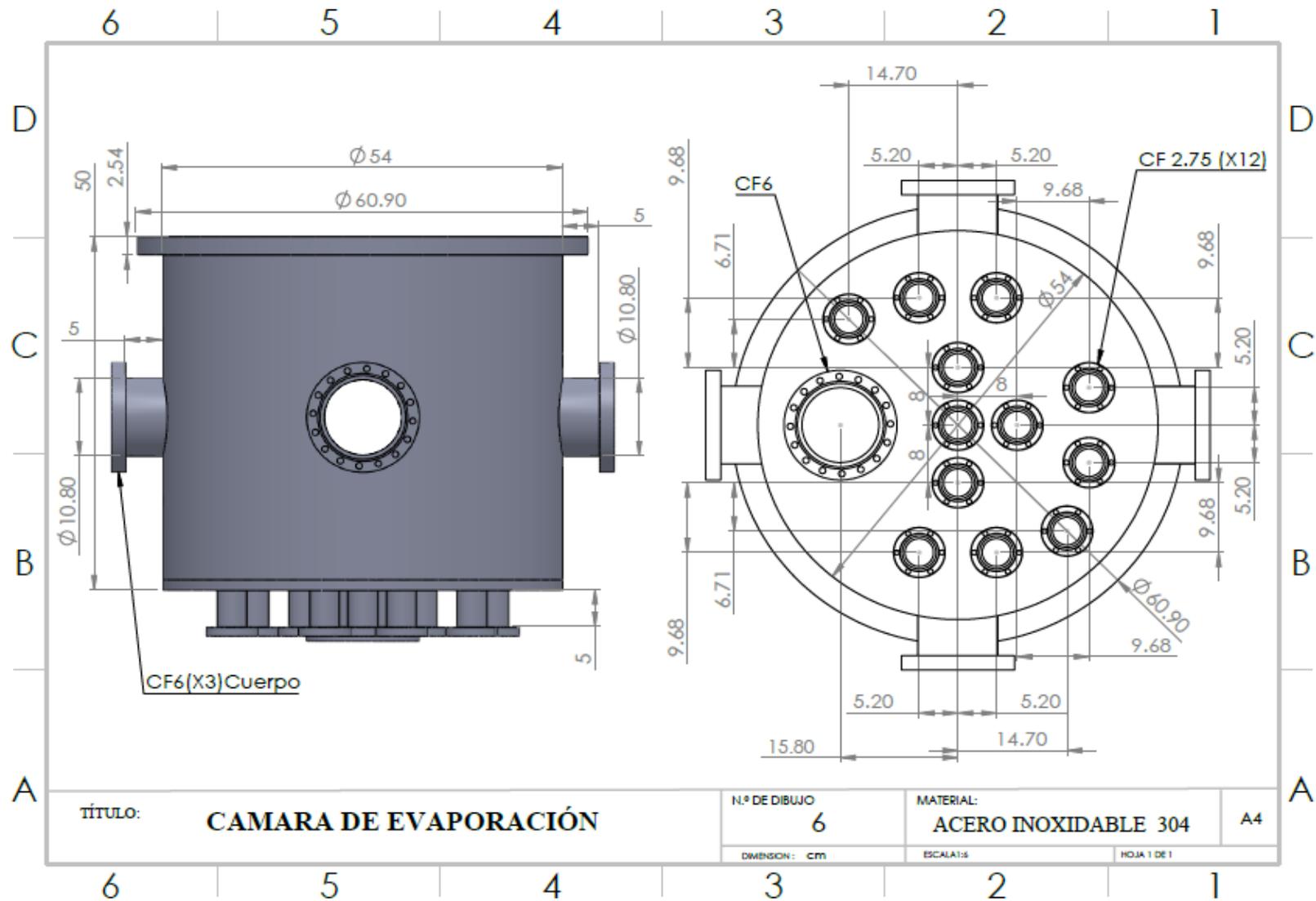


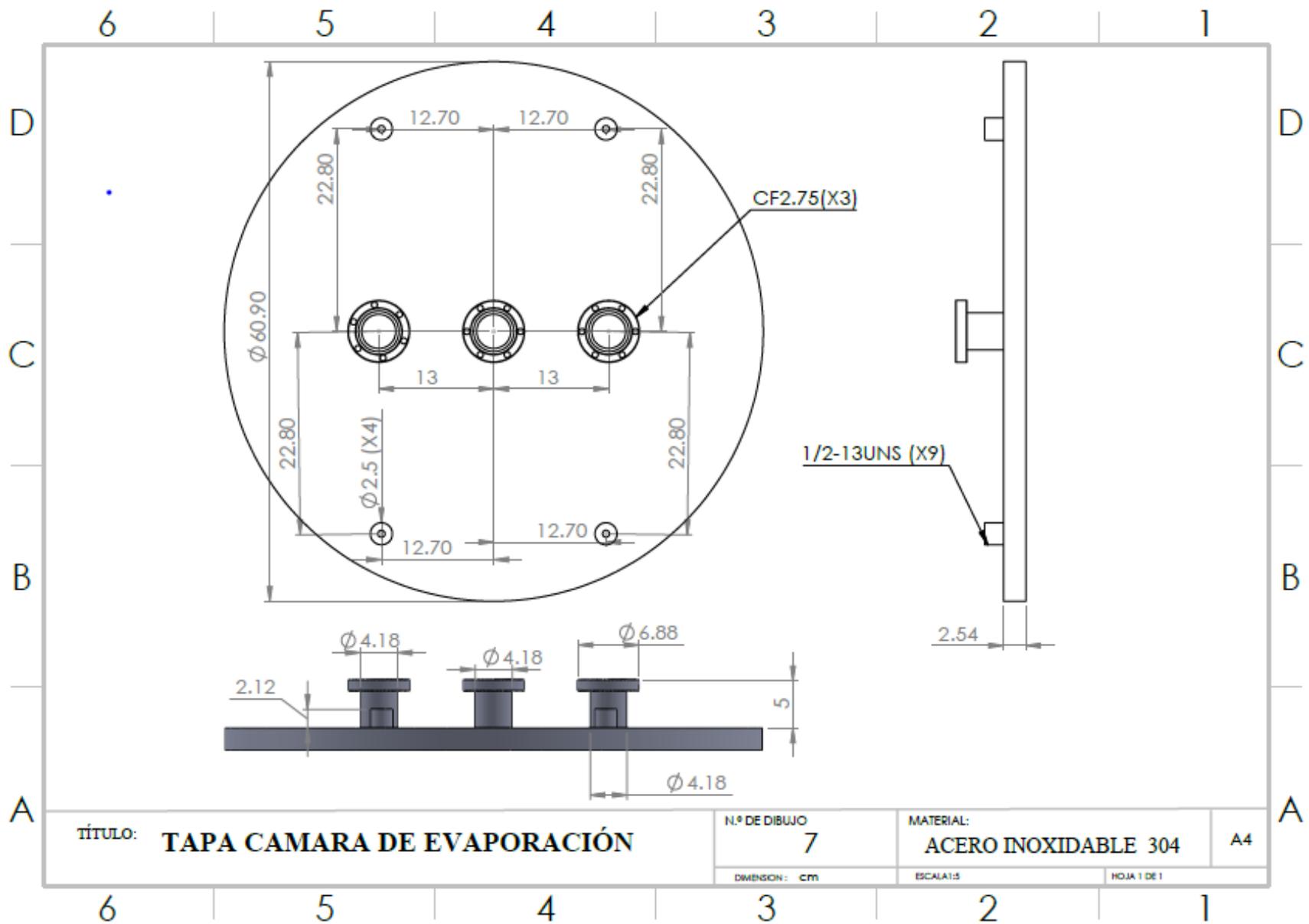
Apéndice B

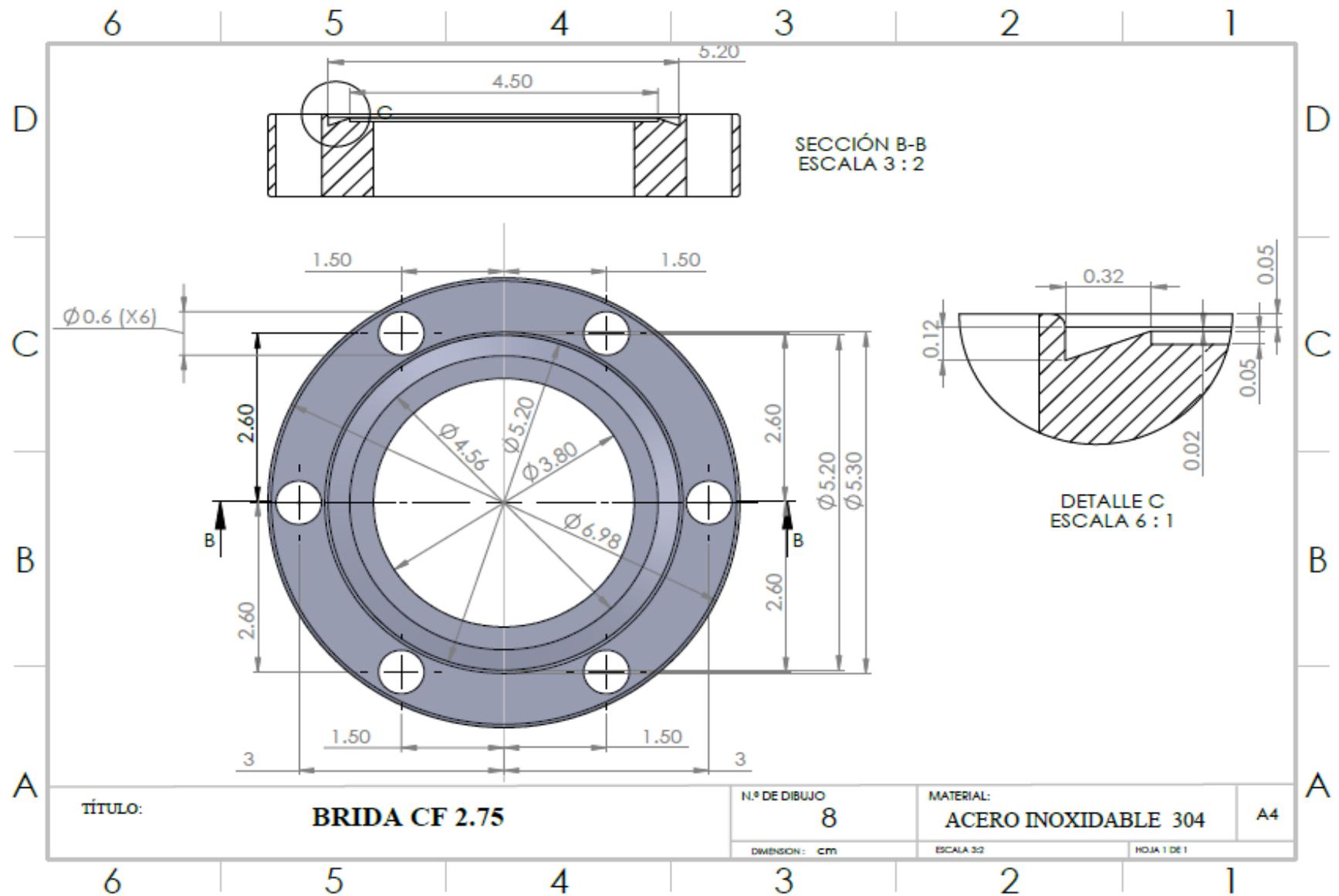
MATERIALES

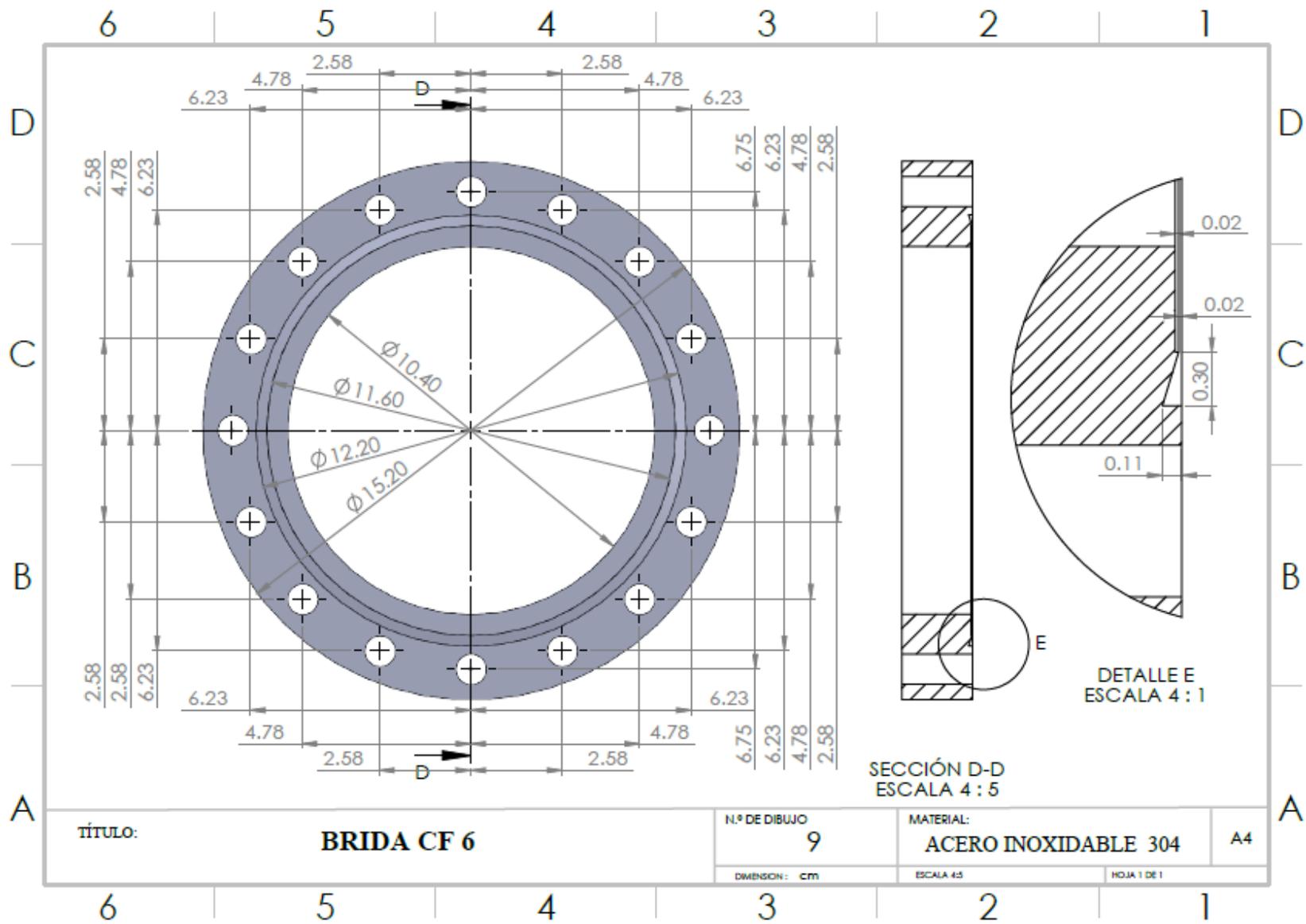
Propiedades	Acero Inoxidable 304			Cobre (Cu)			Tungsteno (W)			Tántalo (Ta)			Alumina (Al ₂ O ₃)			Silicona		
	1017	997	250	1017	997	250	1017	997	250	1017	997	250	1017	997	250	1017	997	250
Temperatura (°C)																		
Conductividad Térmica [W/(m·K)]	41	41	23	342	348	390	150	150	150	62	62	58	27	27	27	0.26	0.26	0.26
Capacidad térmica a presión constante [J/(kg·K)]	650	650	500	480	470	420	157	155	140	160	160	146	900	900	900	1800	1800	1800
Densidad [kg/m ³]	7400	7425	7770	8440	8440	8840	18900	18900	19250	16220	16220	16530	3900	3900	3900	1135	1135	1135
Resistividad [Ω·m]	1.25E-06	1.25E-06	8.70E-07	9.80E-08	9.60E-08	3.20E-08	4.20E-07	4.00E-07	1.00E-07	5.50E-07	5.50E-07	2.50E-07	-	-	-	-	-	-
Emisividad de superficie	0.19	0.19	0.13	-	-	-	0.2	0.2	0.04	0.296	0.296	0.296	-	-	-	-	-	-
Coefficiente de expansión térmica [1/K]	2.30E-05	2.00E-05	1.68E-05	1.94E-05	1.92E-05	1.77E-05	4.90E-06	4.90E-06	4.50E-06	7.20E-06	7.20E-06	6.70E-06	8.00E-06	8.00E-06	8.00E-06	2.73E+00	2.73E+00	2.73E+00
Conductividad eléctrica [S/m]	8.00E+05	8.00E+05	1.13E+06	1.00E+05	1.00E+05	1.00E+05	1.00E+05	1.00E+05	1.00E+05	1.00E+05	1.00E+05	4.00E+05	-	-	-	-	-	-
Módulo de Young [Pa]	1.20E+11	1.20E+11	1.80E+11	6.20E+10	6.20E+10	1.14E+11	3.50E+11	3.50E+11	3.90E+11	1.53E+11	1.53E+11	1.77E+11	-	-	-	6.00E+06	6.00E+06	6.00E+06
Coefficiente de Poisson	3.62E-01	3.62E-01	3.05E-01	0.334	0.334	0.334	2.96E-01	2.96E-01	2.84E-01	2.78E-01	2.78E-01	0.277	-	-	-	3.30E-01	3.30E-01	3.30E-01
Módulo compresibilidad	1.68E+11	1.68E+11	1.70E+11	1.27E+11	1.27E+11	1.27E+11	2.91E+11	2.91E+11	3.02E+11	1.72E+11	1.72E+11	1.86E+11	3.00E+11	3.00E+11	3.00E+11	5.00E+06	5.00E+06	5.00E+06
Módulo de cizalladura	4.55E+10	4.55E+10	6.80E+10	4.70E+10	4.70E+10	4.70E+10	1.34E+11	1.40E+11	1.52E+11	6.10E+10	6.10E+10	6.80E+10	2.22E+01	2.22E+01	2.22E+01	1.90E+06	1.90E+06	1.90E+06

Apéndice C

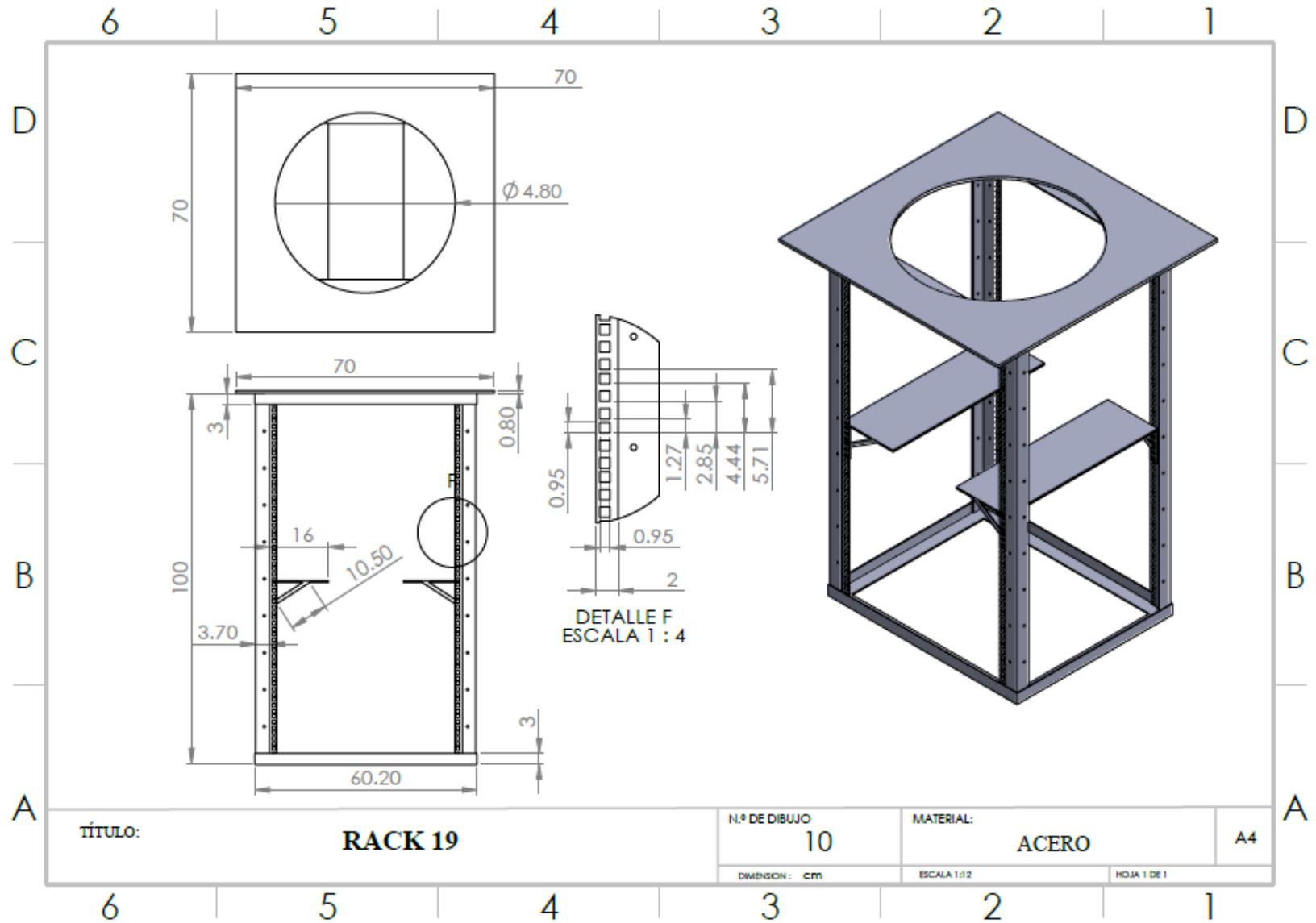








Apéndice D



Apéndice E

