



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TUXTLA GUTIÉRREZ

REPORTE TÉCNICO DE RESIDENCIA PROFESIONAL

Caracterización Eléctrica del Material $\text{Cu}_3\text{ZnAlS}_4$ para Aplicaciones en Celdas Solares

Carrera: Ingeniería eléctrica

Autor: Alondra Matus Arrambide Ramírez

No. De Control: 11270091

Correo: alondramatusarrambider@gmail.com

Asesor Interno: Dr. Rubén Herrera Galicia

TUXTLA GUTIERREZ, CHIAPAS, JUNIO 2015

Índice

1. Introducción.....	3
1.1 Antecedentes	3
1.2 Estado del Arte	3
1.3 Justificación	5
1.4 Objetivo.....	5
1.5 Metodología.....	6
2. Fundamento teórico	6
2.1 Semiconductores.....	6
2.2 Celdas solares.....	14
2.3 Caracterización estructural de las películas delgadas.....	16
3. Desarrollo Experimental	16
3.1 Evaporación de los compuestos (CuS/AlS/ZnS) y (CuS/ZnS/AlS)	16
3.2 Tratamiento térmico en vacío y vacío-azufre	19
3.4 Técnicas de caracterización	19
4. Resultados y Conclusiones	20
4.1 Resultados.....	20
4.2 Conclusiones	28
5. Referencias	29
ANEXO A	30
Limpieza de sustratos (desengrasado).....	30
Limpieza de sustratos (ataque químico).....	31
Uv-Vis	31
Perfilometro KLA-Tencor D-100.....	35

1. Introducción

1.1 Antecedentes

Los cambios medioambientales promueven el crecimiento de energías renovables, energía que se genera de manera natural. Estas energías se disponen como energía geotérmica, energía mareomotriz y energía solar. Estas 2 últimas se pueden subdividir en energía hidroeléctrica, energía eólica, biomasa/biocombustibles, centrales térmicas/sistemas de calentamiento solar y solar/fotovoltaicas.

La energía solar estadísticamente es una fuente constante que podría cubrir el consumo mundial de energía. La inversión en la investigación para incorporar la energía solar como medio de producción es considerable. La principal tecnología solar activa en el mundo es la energía fotovoltaica, que convierte la luz solar en electricidad. El porcentaje de generación de electricidad con luz solar en el mundo comparado con otras fuentes de energía convencionales es bajo.

Generar nuevas condiciones de desarrollo para la energía solar, mediante una drástica reducción de sus costos y la disminución en los residuos y el impacto medioambiental provocado es el objetivo general para sustentabilidad en el mundo. Las células solares de película delgada son la opción más interesante en este punto frente a las tradicionales células fotovoltaicas.

Como consecuencia del alto costo y escasez de los materiales tal como el silicio utilizado para la fabricación de celdas fotovoltaicas con tecnología de película delgada, es necesaria la investigación de nuevos materiales fotovoltaicos con propiedades apto para su aplicación como capa absorbente en celdas solares.

1.2 Estado del Arte

Tenoch González Sánchez, Universidad Autónoma de México, México, fabrica y caracteriza películas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), para aplicaciones como material absorbente en celdas solares de película delgada. El CZTS es un semiconductor tipo-p con características para obtener la mejor eficiencia en una celda solar, como lo son: su ancho de banda de energía directa de 1.4 eV y su coeficiente de absorción de 10^4 cm^{-1} . Además de que cuenta con materiales económicos, abundantes en la corteza terrestre [1].

G. Y. Wu, Y. N. Dai, Institute of Vacuum Metallurgy & Materials, Kunming University of Science and Technology, China, desarrollan la deposición química en vapor de películas de aluminio en acero usando una reacción de desproporción con sulfuro de aluminio. La deposición química se realizó usando $2\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{C} + \text{Al}_2\text{S}_3$ o $4\text{Al} + \text{Al}_2\text{S}_3$ como reacción mixta a 1100°C a 5 Pa [2].

A. Hooper, G. L. Fisher, K. Konstadinidis, D. Jung, H. Nguyen, R. Opila, R. W. Collins, N. Winograd, D. L., Pennsylvania State University, estudian la interacción por deposición por vapor los átomos de aluminio con monocapas autoensambladas de HS(CH₂)₁₅-CH₃ y HS(CH₂)₁₅CO₂CH₃ químicamente absorbidas a Au{111} usando Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, espectroscopia infrarroja, espectrometría de masas de iones secundarios de tiempo de vuelo, y elipsometría [3].

Atsushi Nakajima, Zhang, Hiroshi Kawamata, Takasuke Hayase, Kojiro Nakao, Koji Kaya, Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, desarrollan espectros de fotoelectrones de sulfuro de aluminio, en aniones en grupos. Se midieron energías de fotones de 3.49 y 4.66 eV, mediante el uso de un espectrómetro de electrones que genera un campo magnético ya sea angosto o fino [4].

Woo-Sik Jung, Sang-Kyeong Ahn, School of Chemical Engineering and Technology, College of Engineering, Yeungnam University, Gyongsan, South Korea, desarrollan la síntesis de nitrato de aluminio con la reacción de sulfuro de aluminio con amoniaco. El nitrato de aluminio con una reacción de gas-sólido. El proceso de conversión del sulfuro de aluminio fue investigado mediante XRD y NMR spectroscopy [5].

R. Brini, G. Schmerber, M. Kanzari, J. Werckmann, B. Rezig, Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, Francia, desarrollan el crecimiento de múltiples capas delgadas de CuAlS₂ sobre Si a una temperatura de sustrato 723 K. Uno, dos y tres capas de 60, 120 y 180 nm, la difracción de rayos X muestran que son policristalinas [6].

Hiroshi Senoh,, Tomonari Takeuchi, Hiroyuki Kageyama, Hikari Sakaebe, Masaru Yao, Koji Nakanishi, Toshiaki Ohta, Tetsuo Sakai, Kazuaki Yasuda, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, desarrollan una batería secundaria de litio con alta densidad de energía, el sulfuro de aluminio fue estudiado para uso como un material activo [7].

B. V. Korzun, K. Bente, R. R. Mianzelen, TH. Doering, G. Kommichau, W. Schmitz, A. A. Fadzeyeva, Institute of Physics of Solids and Semiconductors, Alemania, desarrollan el diagrama de fases del sistema T-x del Cu₂S-Al₂S₃, a partir de 35 diferentes mezclas de los compuestos binarios. Los resultados se comprueban mediante las técnicas de difracción de rayos X, el análisis térmico diferencial y análisis de microsonda [8].

P. D. Mar'yanchuk, I. P. Koziarskyi, Fedkovich Chernovtsy National University, Ucrania, desarrollan una investigación acerca de la susceptibilidad de (3HgS)_{1-x}(Al₂S₃)_x (x = 0.5) cristales dopados con magnesio con el método de Faraday. Estas particulares propiedades pueden ser debido a la presencia de grupos de Mn-S-Mn-S en esos cristales [9].

O. V. Ivanova, S. A. Zelepugin, Russian Academy of Sciences, Rusia, simulan en términos de un modelo multi componente la síntesis del estado sólido explosivo en

sistema de Al-S. Presentan la influencia de dispersidad inicial y la duración de choque sobre la dinámica de reacciones inducidas de choque. Dependiendo de las condiciones, la reacción procede en 3, 2 o 1 estados.

Ilsun Yoon, Chang-Duk Kim, Bong-Ki Min, Young-Ki Kim, Bongsoo Kim, Woo-Sik Jung, Yeungnam University, Corea del sur, desarrollan láminas de grafeno formados por la reacción de monóxido de carbono con sulfuro de aluminio en la reacción temperaturas ≥ 800 °C se caracterizaron por difracción de rayos X, espectroscopia Raman, y microscopía electrónica de alta resolución de transmisión [11].

S. B. Bonsall, F. A. Hummel, Pennsylvania State University, Estados Unidos, desarrollan las relaciones de fase entre 720 y 1110 °C se determinaron en el sistema de ZnS-Al₂S₃, incluyendo la ubicación de un eutectoide a 740°C y 15% mol Al₂S₃ y los límites de solubilidad de Al₂S₃ en cinc blenda y formas wurtzita de ZnS y el spinela y formas wurtzita de ZnAl₂S₄ [12].

Lo que aquí se propone como proyecto, es desarrollar y caracterizar el material Cu₃ZnAlS₄ para utilizarlo como material tipo-p en celdas solares. Este material de acuerdo a sus características ópticas es un semiconductor con prometedores resultados, económicos y abundantes en la corteza terrestre, y con ello lograr una eficiencia mayor que otras celdas solares a costos bajos.

1.3 Justificación

Las celdas solares son una solución en la producción de energía eléctrica sustentable, es por ello que la investigación en este ámbito es importante para mejorar la eficiencia en las celdas solares. El presente proyecto es ejemplo de ello, impactando de manera económica, en el caso de los materiales utilizados en la elaboración, ya que los materiales son económicos y abundantes en la corteza terrestre.

El proyecto impacta de manera social ya que el país se verá beneficiado con el uso de las celdas, mayores empleos y por lo consiguiente el crecimiento económico se verá impactado en el país, esto conlleva el crecimiento científico permitiéndonos competir y debatir en temas de investigación y en otros ámbitos con los países desarrollados.

Con este proyecto el desarrollo tecnológico tendrá gran impacto, con el uso de la energía solar convertida a energía eléctrica, no solo la industria eléctrica se verá beneficiada si no también la química, la mecánica y conforme la investigación avanza más áreas, aunando a la transferencia de tecnología con el fin de no alterar el medio ambiente.

1.4 Objetivo

Desarrollar y caracterizar el material Cu₃ZnAlS₄ para utilizarlo como material tipo-p en celdas solares.

1.5 Metodología

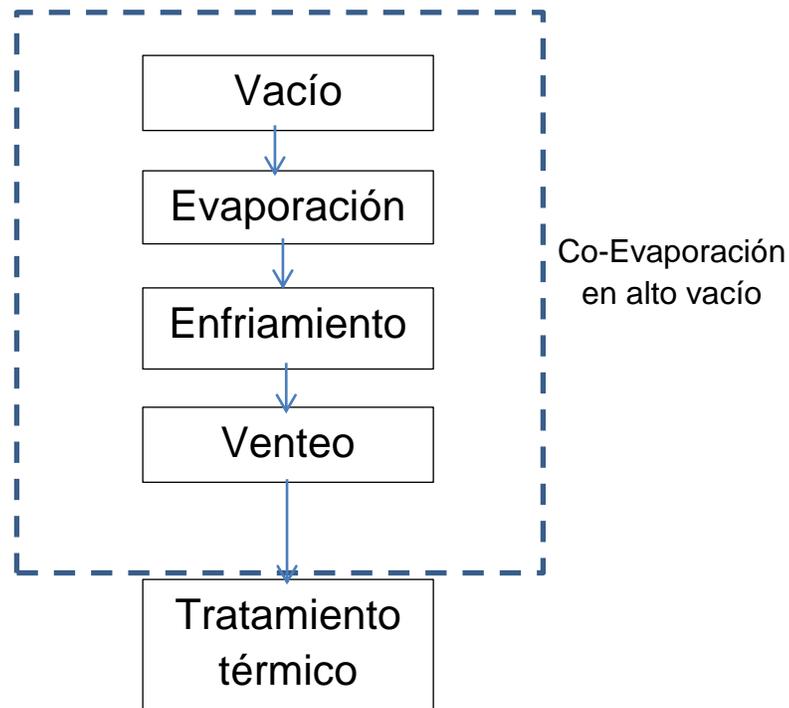


Fig. 1.1 Diagrama a bloques del hardware

Vacío.- En este proceso el equipo realiza el vacío llegando al orden de 5×10^{-6} Torr. **Evaporación.-** En este proceso se evapora la sustancia elevando la temperatura, la cual va a depender de las características de nuestra película. El proceso comienza en 80 Amperes y aumenta de 20 en 20 Amperes en el término de 10 segundos hasta llegar a corriente final, para que la deposición sea uniforme.

Enfriamiento.- Después de que finaliza la evaporación, comienza el tiempo de enfriamiento en un tiempo mínimo de 10 minutos y máximo 15 minutos. **Venteo.-** En este proceso se elimina el vacío hasta presión atmosférica y retiramos nuestros sustratos **Tratamiento térmico.-** Mejora las propiedades físicas y en ocasiones químicas, de un material metálico o no, usando para ello hornos de atmósfera controlado.

2. Fundamento teórico

2.1 Semiconductores

Los semiconductores tienen propiedades eléctricas intermedias entre los conductores y aislantes eléctricos. Las características eléctricas de los semiconductores son extremadamente sensibles a la presencia de diminutas concentraciones de átomos de impurezas. Estas concentraciones se deben controlar en regiones espaciales muy pequeñas.

La estructura de los sólidos cristalinos.- Los materiales sólidos se pueden clasificar según la regularidad con que se sitúan, unos respecto de otros, los átomos o iones. En un material cristalino, los átomos se sitúan en una disposición repetitiva o periódica a lo largo de muchas distancias atómicas; es decir, existe un orden de largo alcance tal que, al solidificar el material, los átomos se sitúan según un patrón tridimensional repetitivo.

En un patrón tridimensional repetitivo cada átomo está enlazado con su vecino más próximo. Los metales, muchas cerámicas y ciertos polímeros adquieren estructuras cristalinas en condiciones normales de solidificación. El orden de largo alcance no existe en los materiales que no cristalizan. Estos materiales denominados no cristalizados o amorfos.

Algunas propiedades de los sólidos cristalinos dependen de la estructura cristalina del material; es decir, de la ordenación espacial de átomos, iones y moléculas. Hay un número muy grande de estructuras cristalinas diferentes que tienen, todas ellas, orden atómico de largo alcance. Estas estructuras varían desde las relativamente simples de los metales a las excesivamente complejas de los materiales cerámicos y poliméricos.

Al describir la estructura cristalina se consideran los átomos o iones como esferas sólidas con diámetros muy bien definidos. Es el denominado modelo atómico de esferas rígidas, en el cual las esferas representan átomos macizos en contacto. En el contexto de las estructuras cristalinas a menudo se utiliza la palabra red; en este sentido red significa disposición tridimensional de puntos coincidentes con las posiciones de los átomos o centros de las esferas.

El orden atómico de los sólidos cristalinos indica que grupos de pocos átomos forman un patrón que se repite en el espacio. Al describir la estructura cristalina conviene dividirla en las pequeñas entidades, que se repiten, llamadas celdillas unidad. La celdilla unidad de la mayoría de las estructuras cristalinas son paralelepípedos o prismas con tres conjuntos de caras paralelas.

La celdilla unidad se elige para representar la simetría de la estructura cristalina, de modo que las posiciones de los átomos en el cristal se puedan representar desplazando a distancias discretas la celdilla unidad a lo largo de los ejes. De este modo, la celdilla unidad es la unidad estructural fundamental y define la estructura cristalina mediante su geometría y por la posición de los átomos dentro de ella.

Ordinariamente la claridad aconseja que los vértices del paralelepípedo coincidan con los centros de las esferas rígidas que representan los átomos. Para definir algunas estructuras cristalinas es necesario establecer más de una celdilla unidad; sin embargo, generalmente se usa la celdilla unidad que tiene el mayor nivel de simetría geométrica.

Estructura cristalinas de los metales.- El enlace atómico de este grupo de materiales es metálico y de naturaleza no direccional. Por consiguiente, no hay restricciones en cuanto al número y posición de átomos vecinos más próximos; lo

cual conduce, para la mayoría de los metales, a estructuras cristalinas con gran número de vecinos muy próximos y densamente empaquetados [16].

Estructura cristalina de los semiconductores.- El silicio puro tiene estructura tetraédrica. Al igual que el carbono cristalino (diamante), el silicio está formado por átomos rodeados por cuatro vecinos a los que les une enlaces de tipo covalente o electrones compartidos. Cada átomo de silicio está en el centro de un tetraedro. Cada enlace covalente está formado por dos electrones, uno de cada átomo. Estos electrones forman la capa de valencia del silicio.

Conductividad eléctrica en metales.- Para que una sustancia sea conductora deben existir portadores de carga capaces de moverse dentro de la sustancia al aplicar un campo eléctrico. La corriente eléctrica, es de hecho, el movimiento de las cargas dentro de una sustancia. En un metal, por ejemplo, las cargas móviles son los electrones.

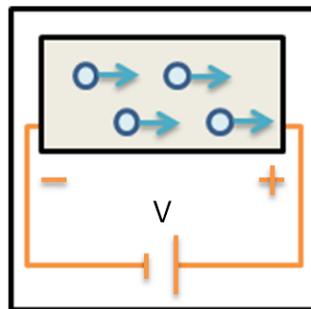


Fig. 2.1 Conducción en un metal

Cuando se aplica un campo eléctrico a un metal, los electrones, que tienen carga negativa se mueven hacia la zona positiva del campo de alto potencial, con lo que se establece una corriente eléctrica. Los electrones no pueden moverse con libertad absoluta dentro del metal porque van “tropezando” con los átomos fijos de la red. Es decir que es un movimiento con rozamiento que hace que la velocidad de los electrones se mantenga constante y el metal se caliente.

La fuerza que ejerce un campo eléctrico E , sobre una carga q , viene dada por $F=Qe$. Para la tensión constante y un campo constante, se produciría un movimiento uniforme acelerado si no hubiera rozamiento con los átomos fijos de la sustancia y la corriente iría aumentando de forma indefinida. El análogo mecánico del proceso es el de un bloque que cae por un plano inclinado con rozamiento y velocidad fija: toda la energía potencia, $m.g.h$, se transforma en calor.

En el conductor la energía aplicada a un electrón es $V.e$, donde V es la diferencia de potencial aplicada. El calor disipado es también $V.e$, y la potencia es $V.e/t = V.I$, siendo I la intensidad de la corriente. De modo que la potencia disipada por el conductor es $P=VI$. La intensidad depende de la resistencia de la sustancia, de acuerdo con $I=V/R$. En los metales siempre hay electrones libres aptos para la conducción: son los conductores típicos y su resistencia suele ser muy baja.

La temperatura de una sustancia depende de la agitación de los portadores. Es algo similar a lo que ocurre con los gases: la energía cinética de los átomos libres es una medida de la temperatura del gas. Una sustancia caliente es una sustancia que contiene átomos moviéndose rápidamente, no necesariamente moviéndose en una dirección única sino en todas direcciones, y que constituye lo que denominamos movimiento caótico.

En un metal ocurre lo mismo. En ausencia de campo eléctrico los electrones siempre están en movimiento, tanto más agitados cuanto mayor es la temperatura. Cuando se aplica un campo eléctrico los electrones siguen agitándose, pero sus movimientos caóticos se orientan principalmente en la dirección del campo aplicado, y se produce la corriente.

La resistencia de un metal depende de la temperatura del metal. Cuando la temperatura es muy baja, los electrones están bastante tranquilos y responden fácilmente al mandato de orientación del campo por consecuencia la resistencia es baja. Pero si la temperatura es muy alta, el movimiento caótico de los electrones es tan grande que no pueden obedecer con facilidad al campo orientador y la corriente es menor, con lo que la resistencia aumenta.

A temperaturas extremadamente bajas, próximas al cero absoluto, se puede producir incluso lo que se conoce como superconductividad, es decir, una ausencia prácticamente total de resistencia eléctrica. Por lo tanto, es necesario conocer y evaluar las temperaturas a las cuales el metal está sometido o estará sometido.

Conductividad eléctrica en el silicio.- Los fenómenos de conducción en el silicio como el germanio tienen un interés especial. El silicio a temperatura muy baja no hay conducción puesto que todos los electrones están ligados a los enlaces y no pueden contribuir a la corriente eléctrica. Si la temperatura aumenta, llega un momento en la que la agitación térmica es tan fuerte que algunos electrones se escapan de los enlaces covalentes y se convierten en portadores.

Pero al escapar un electrón de un enlace, este se rompe. Esta circunstancia no supone la destrucción de la estructura cristalina porque la proporción de electrones liberados siempre es pequeña. Ahora bien, si un electrón llega a un enlace roto y no tiene excesiva energía de agitación térmica, puede ocurrir que sea atrapada por el enlace roto y este se reconstruya. Cuanto mayor sea la temperatura, mayor será el número de electrones libres y, este se reconstruya.

A mayor temperatura, mayor el número de electrones libres, mayor la conductividad y menor resistencia. Contrario en los metales. Si se libera un electrón se produce un enlace roto, siempre el número de electrones libres y de enlaces rotos es el mismo. Si aplicas un campo eléctrico - a la izquierda y el + la derecha, los electrones se desplazarán hacia la derecha. La mayoría caerán en enlaces rotos, con lo cual el enlace roto desaparece y también el electrón libre.

Este fenómeno ha inducido a considerar que los enlaces rotos se comportan como huecos donde caen los electrones para desaparecer como portadores de carga en

la corriente eléctrica. Los huecos se comportan como partículas de carga igual a la del electrón, pero con signo positivo. Se puede pensar, así, que al encontrarse dos cargas iguales y de signo contrario se aniquilan y ambas desaparecen. Pero además los huecos tienen movilidad como los electrones.

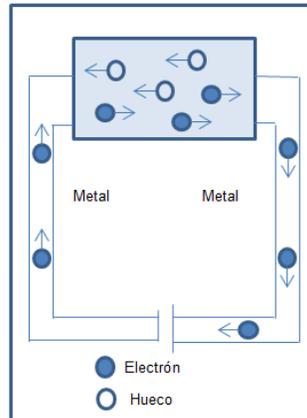


Fig. 2.2 Conducción en un semiconductor

En efecto, cuando un hueco desaparece aparece otro a la izquierda del primero, y es como si el hueco se hubiera desplazado hacia el negativo del campo. Por esta razón se utiliza el modelo de electrones y huecos libres y aptos, ambos, para la conducción. El modelo utilizado para estudiar el comportamiento de los semiconductores, por consiguiente, supone que hay electrones libres y huecos libres en igual número, y que contribuyen ambos a la conducción eléctrica.

Si la temperatura aumenta, aumenta también el número de electrones y huecos y, al existir más portadores de carga aumenta la corriente, con lo que disminuye la resistencia eléctrica de la sustancia. A temperaturas muy bajas la conductividad es muy baja también. En los metales no hay huecos porque los electrones están libres sin necesidad de que produzca la ruptura de enlaces. A un semiconductor se le llama semiconductor intrínseco.

En un semiconductor intrínseco el número de electrones es igual al número de huecos. **Conducción en semiconductores n.-** Son semiconductores, por ejemplo, a los que se les ha impurificado con algún elemento con electrones extra a los requeridos para formar el enlace significa que se añadió una pequeña cantidad de sustancia pentavalente ósea cinco electrones en la capa de valencia, llamada impureza.

Si la adición se hace correctamente, se produce una aleación o disolución sólida en la que la estructura cristalina del silicio no se altera. Es decir, sigue teniendo estructura tetraédrica. Pero algunos lugares de la red donde debía de haber un átomo de silicio, aparecen átomos de tipo pentavalente. En un semiconductor de tipo n el número de electrones es mayor que el número de huecos. Esto no quiere decir que la carga neta de un semiconductor tipo n sea negativa.

Un semiconductor debe de tener una carga neta igual a cero para poder entrar en esta clasificación. En efecto, cuando se rompe un enlace y aparece un electrón de conducción, el átomo correspondiente queda ionizado con carga positiva y la carga neta siempre es cero. Los átomos ionizados están fijos en la red y no contribuyen a la conducción.

Los semiconductores de tipo n tienen una cierta proporción de átomos pentavalentes. Esto quiere decir que en los enlaces donde haya un átomo de impureza sobra un electrón. Así, a temperatura ambiente, en un semiconductor tipo N, hay más electrones que huecos y la conducción se produce principalmente por medio de electrones.

Conducción en semiconductores p.- Son semiconductores, a los que les ha añadido una pequeña cantidad de sustancias trivalente ósea tres electrones en la capa de valencia. Si la adicción se hace correctamente se produce una aleación o disolución sólida en la que la estructura cristalina del silicio no se altera. Es decir, sigue teniendo estructura tetraédrica. Pero algunos lugares de la red donde debía haber un átomo de silicio, aparece un átomo de tipo trivalente, impureza de tipo p.

Los semiconductores de tipo p tienen una cierta proporción de átomos trivalentes. Esto quiere decir que en los enlaces donde haya un átomo de impureza falta un electrón, es decir hay un hueco. Así, a temperatura ambiente, en un semiconductor de tipo p, hay más huecos que electrones y la conducción se produce principalmente por medio de huecos. Tanto en los semiconductores de tipo p como el los de tipo n, la conductividad aumenta con la temperatura.

En todos los casos la carga neta del semiconductor es cero [17]. Se acostumbra a definir a un semiconductor como un material cuya conductividad eléctrica es intermedia entre la de un metal (resistividad de $10^{-6}\Omega.cm$) y la de un aislante (resistividad de $10^{10}\Omega.cm$). Esta definición que es valida, no es sin embargo lo bastante precisa. Los semiconductores poseen resistividades que son altamente sensibles a la temperatura y el contenido de impurezas.

Estos últimos son los llamados semiconductores extrínsecos. Los semiconductores intrínsecos poseen una conductividad que es característica del material puro. Todos los semiconductores pueden clasificarse como extrínsecos en un margen de temperaturas e intrínsecos en otro margen generalmente superior de temperaturas. Los semiconductores son conductores electrónicos; esto es, conducen debido a la presencia en el material de electrones libres o casi libres.

Existen también semiconductores iónicos en los cuales los iones son móviles, pero no nos referimos a ellos en lo que sigue. Los conductores electrónicos son de dos tipos, tipo n y tipo p. Los materiales tipo n poseen portadores de carga negativa, como si los electrones libres fueran conductores; por el contrario, los semiconductores tipo p son aquellos en que se hallan presentes electrones aparentemente positivos.

No existe una manera sencilla de comprender claramente cómo pueden hallarse presentes tales cargas positivas que se llaman también huecos positivos. Claro es decir que el material actúa como si se hallaran presentes cargas positivas con masa muy parecida a la del electrón. Los materiales tipo n y tipo p se distinguen por el hecho de que el efecto hall, los efectos termoeléctricos, las propiedades de rectificación y otras varias propiedades son de signo inverso en ambos.

Los semiconductores son materiales cristalinos; los mejores semiconductores son aquellos que poseen estructuras cristalinas casi perfectas. El silicio y el germanio, son los materiales utilizados en transistores, poseen estructuras cristalinas casi perfectas. Ello es necesario debido a que las propiedades, tanto del material como los dispositivos realizados con él, son muy sensibles a la presencia de imperfecciones en el cristal como: huecos y dislocaciones

Teoría básica del estado sólido. Teoría del cristal perfecto. La teoría de los semiconductores puede dividirse en tres partes: la teoría cuántica de la red cristalina perfecta, la teoría de las imperfecciones en la red y la teoría de transporte de los portadores en un cristal en función del contenido en impurezas, de la temperatura, de los campos eléctrico y magnético y otros parámetros.

La teoría de la red cristalina perfecta se basa en la teoría cuántica de los átomos individuales. Cuando se hallan juntos un gran número de átomos en un cristal, incluso en el caso de estructura cristalina perfecta, la teoría llega a ser tan complicada que no pueden hallarse soluciones exactas a las ecuaciones básicas. Se requiere utilizar aproximaciones que limitan la validez de los resultados.

Bandas y niveles de energía en un semiconductor.- Una de las teorías importantes de las redes cristalinas perfectas es la teoría de las bandas. Según esta teoría, los átomos individuales poseen niveles discretos de energía que vienen predichos por la teoría atómica cuántica. Estos niveles de energía se ensanchan en bandas de energía permisible para los electrones, separadas por regiones de energía prohibida, en las que no pueden hallarse electrones de energías intermedias a las extremas.

Pueden distinguirse dos clases de semiconductores. Los semiconductores de banda ancha, tales como el antimonio de germanio e indio que poseen bandas estrechas de energía prohibidas y bandas anchas para las energías permitidas. Tienden a ser altamente conductores, a poseer portadores que se mueven fácilmente a través de la red y a poseer puntos de fusión bajos.

La segunda clase es la de los semiconductores de banda estrecha de los cuales son un buen ejemplo los óxidos refractarios. La separación entre las bandas es grande, la amplitud de las bandas es pequeña y los materiales tienden a ser altamente refractarios, quebradizos, a poseer una resistividad elevada y a poseer una movilidad reducida de los portadores en campos eléctricos. Los dos tipos de estructuras de banda se presentan en las figuras 2.3 y 2.4

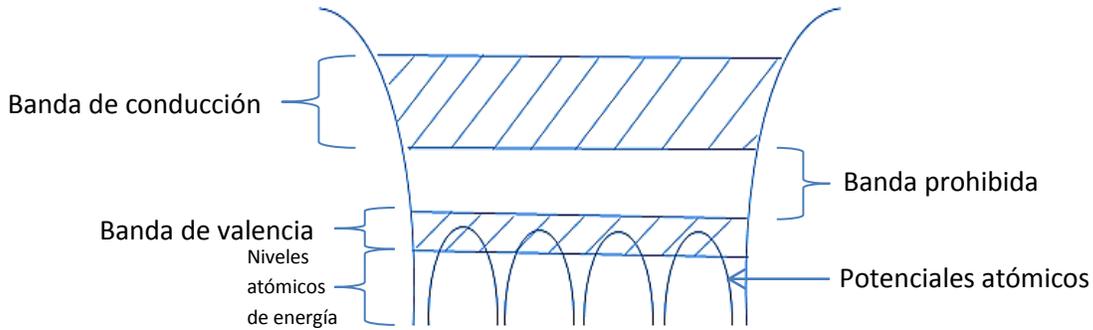


Fig. 2.3 Formación de bandas de energía a partir de niveles atómicos para los materiales de banda ancha

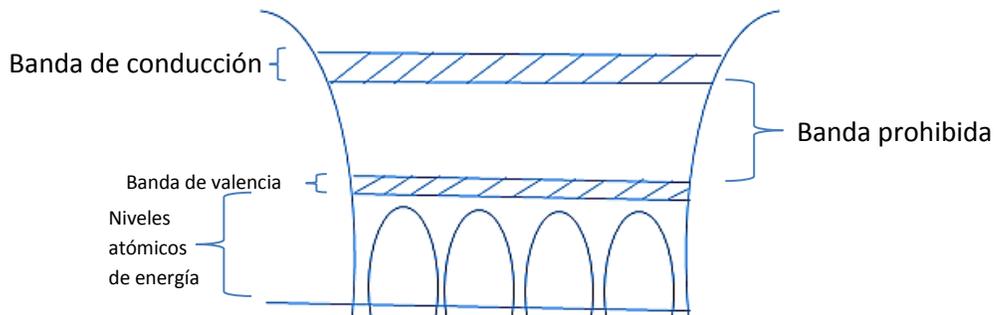


Fig. 2.4 Bandas de energía de semiconductores de banda estrecha.

Las bandas de energía de mayor importancia en los semiconductores corresponden a la capa electrónica más externa, completamente llena, del átomo aislado y a la primera capa no llena. La primera capa se representa por una banda de energía en el sólido completamente llena, llamada banda de valencia; la última hasta la primera banda de energía no llena, se llama generalmente banda de conducción.

Los semiconductores extrínsecos del tipo n poseen electrones en la banda de conducción normalmente vacía que proceden de impurezas denominadas donadores que inyectan electrones en el interior de la banda. Los semiconductores intrínsecos poseen portadores de ambos signos; electrones negativos que se mueven en el interior de la banda de conducción y huecos positivos.

Los huecos toman la forma de burbujas en la banda de valencia y se producen cuando los electrones son excitados y pasan a la banda de conducción. Los huecos actúan como las cargas conductoras positivas. Los semiconductores extrínsecos del tipo p existen por los átomos de impureza o aceptores que absorben electrones de la banda de valencia, los inmovilizan y hacen que el hueco móvil dejado por los electrones actúe como partícula conductora positiva.

Una segunda propiedad importante de los electrones no ligados en un cristal semiconductor es la de que interactúan con las imperfecciones de la red entre sí, con lo que se dispersan; esto es, sus movimientos son irregulares. Como quiera que la mayor parte de los semiconductores posee una gran densidad de portadores de carga electrónicos, del orden de 10^{10} a $10^{20} / \text{cm}^3$.

Cada tipo de semiconductor proporciona un medio único para el movimiento de los portadores electrónicos. Por ello existe de propiedades independientes para cada semiconductor y resulta de ello una gran variedad de propiedades y aplicaciones en el campo de los semiconductores para conocer su comportamiento y su estructura [18].

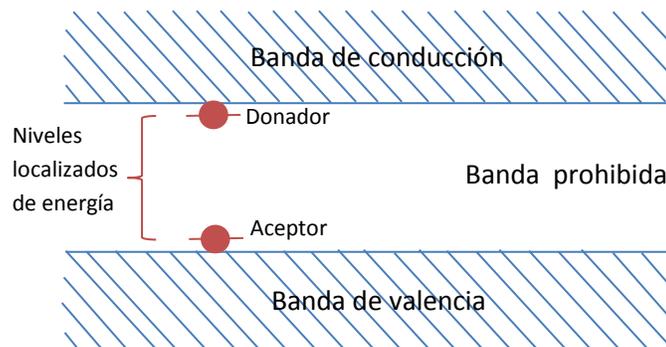


Fig. 2.5 Banda de energía de un semiconductor

2.2 Celdas solares

Las celdas solares son dispositivos que convierten la radiación solar en electricidad mediante la producción de pares electrón-hueco, vía el efecto fotovoltaico, en el cual la luz incide sobre un dispositivo semiconductor de dos capas y produce una diferencia del fotovoltaje o del potencial entre las capas. Se basan en la unión de semi-conductores tipo-p y tipo-n.

En la unión de semiconductores tipo pn se forma en un campo eléctrico interno el cual se encarga de separar los portadores de carga cualitativamente los electrones donadores tienden a difundirse del lado n, donde son mayoritarios, al lado p, donde son minoritarios y viceversa para los huecos aceptores, los cuales son conducidos a los contactos metálicos de la superficie del semiconductor donde son capaces de realizar un trabajo útil cuando la celda solar está conectada a una carga.

Celdas solares de película delgada.- Una celda solar de película delgada, es una celda solar que se fabrica mediante el depósito de una o más capas delgadas de material fotovoltaico en un sustrato. El rango de espesor de esta capa es amplio y varía desde nm a decenas de μm , sin embargo, el espesor no es lo importante que define a la película, sino más bien, es la forma en que se crea con los efectos consecuentes en su microestructura y propiedades.

Técnicas de fabricación de películas delgadas.- Para desarrollar las celdas de película delgada existen diferentes formas de depósito como son: depósito físico por evaporación térmica, deposición química de vapor, depósito electroquímico y muchas más. Las celdas de película delgada tienen pequeños espesores requeridos debido a la absorción alta, longitud de difusión pequeña, alta velocidad de recombinación, posibilidad de utilizar materiales económicos y abundantes en la tierra.

Las celdas solares de películas delgadas se caracterizan de su variedad, simplicidad y sofisticados métodos de depósito, variedad de estructuras disponibles, topografía que van desde muy áspera a uniforme atómicamente, diferentes tipos de unión, posibilidad de celdas tándem, compatibilidad con dispositivos solar térmico, control de varias propiedades opto-electrónicas brecha de energía, afinidad electrónica, función de trabajo.

Estructura de las celdas de película delgada.- Existen diferentes tipos de materiales semiconductores, la mayoría de las celdas solares de película delgada tienen una estructura similar. **Sustrato.-** Ya que las celdas solares de película delgada son finas, estas se depositan sobre un sustrato. Las películas delgadas pueden ser depositadas sobre materiales flexibles, como láminas de metal o plástico, el sustrato más común es de vidrio conductor o Corning.



Fig. 2.6 Estructura de una celda de película delgada.

Contacto posterior.- Sobre el sustrato, se necesita algún tipo de contacto posterior, este permite buena conductividad, una buena función de trabajo y la estabilidad frente a la corrosión, la oxidación. **Capa Absorbedora.-** En la parte superior del contacto sigue la parte más importante de una celda solar, el absorbedor, donde se lleva a cabo la parte principal que es la producción de pares electrón-hueco.

Capa buffer.- Después del absorbedor sigue algún tipo de capa buffer, es decir, un semiconductor tipo n, utilizado para formar la unión pn. **Capa Ventana.-** Esta capa llamada generalmente así por su capacidad de transmitir luz visible.

Contacto Superior.- En la parte superior por donde los rayos inciden directamente, se debe poner una rejilla de tiras o dedos de metal con el fin de aumentar la corriente.

2.3 Caracterización estructural de las películas delgadas

Una de las cualidades primordiales en la preparación de películas delgadas es su caracterización morfológica, química y estructural. Esta información analítica particularmente se obtiene de diferentes técnicas que se clasifican tanto en función de la naturaleza de la sonda incidente como de la señal emitida por el material, bien sea radiación electromagnética fotones o partículas cargadas electrones e iones.

Las técnicas permiten modular las condiciones de crecimiento de las películas delgadas, para que cumpla los requisitos para una aplicación específica. La estructura y la composición de las superficies e interfaces, intervienen en el comportamiento de sus propiedades: conductividad eléctrica, transmitancia, reflectancia, resistividad. La determinación de la topografía y la homogeneidad de la superficie es una tarea obligatoria en la etapa de caracterización.

La información relativa a la morfología de la superficie se realiza mediante diferentes microscopías: óptica, electrónica SEM, AFM. Las técnicas de análisis químico y estructural son las que aportan la información fundamental en la caracterización de las películas depositadas, como: la composición de la película, la presencia de impurezas, la homogeneidad de la composición. Son factores determinantes en el comportamiento de la misma.

La selección de una u otra técnica en el proceso de caracterización dependerá fundamentalmente del problema que abordamos, así como de la disponibilidad de la misma. En muchos casos existe más de una técnica por lo que la selección se hace basándose en aquellas que no son invasivas o que no requieran una preparación específica de muestras

3. Desarrollo Experimental

3.1 Evaporación de los compuestos (CuS/AlS/ZnS) y (CuS/ZnS/AlS)

Para la fabricación de las películas delgadas de CuS/AlS/ZnS y CuS/ZnS/AlS se depositaron los siguientes compuestos binarios: CuS, AlS y ZnS por el método de evaporación térmica en vacío sobre sustratos de vidrio.

La razón de depositar compuestos binarios fue la siguiente: la integración del azufre a los elementos se hace para que los precursores elementales: Zn, Al pero principalmente el Cu, pueda reaccionar al menos parcialmente con azufre en la mayor parte directamente desde el principio, es decir mediante binarios (CuS, AlS y ZnS), el resultado es menos difusión de los elementos y menos expansión de la película y un crecimiento homogéneo con granos más grandes y menos huecos.

Observaremos el comportamiento de AIS o el ZnS de acuerdo a la posición en cual se deposite. El orden de apilamiento fue el siguiente: Vidrio/CuS/AIS/ZnS y Vidrio/CuS/ZnS/AIS. La razón se describe a continuación: Debido a que el Cu tiene una mayor tasa de difusión en la superficie, entonces se deposita primero de tal manera que quede debajo de los demás metales y así evitar sulfuros de cobre en la superficie, es decir, fases secundarias.

Condiciones de depósito.- La evaporación térmica de los compuestos binarios se realiza con el procedimiento y condiciones siguientes: Los precursores (CuS, AIS y ZnS) que se encuentran en forma de polvo, son depositados en una chalupa, la cual, es calentada y se lleva a cabo la evaporación del precursor. El orden de evaporación es el siguiente: CuS/ZnS/AIS y CuS/AIS/ZnS, los cuales se depositan uno por uno sobre un sustrato de vidrio (Corning), con una presión de vacío de 7×10^{-5} Torr.

	CuS	ZnS	Al_2S_3
Tiempo	4.79 minutos	5.58 minutos	2.45 minutos
Peso	0.8 g	0.2 g	0.3 g
Corriente	200 A	200 A	260 A
	CuS	Al_2S_3	ZnS
Tiempo	4.79 minutos	2.45 minutos	5.58 minutos
Peso	0.8 g	0.3 g	0.2 g
Corriente	200 A	260 A	200 A

Tabla 3.1 Proporciones de los precursores, chalupa EVS2201W.

En el caso del Sulfuro de aluminio, realizamos la curva de calibración para poder conocer el espesor del precursor, esto se lleva a cabo mediante deposiciones a diferentes tiempos sobre sustratos de vidrio, posteriormente medimos el espesor y graficamos los datos jerárquicamente, para obtener la curva como se muestra en la figura 3.1, así como conocer la ecuación de la curva y poder variar el espesor cuantas veces se requiera.

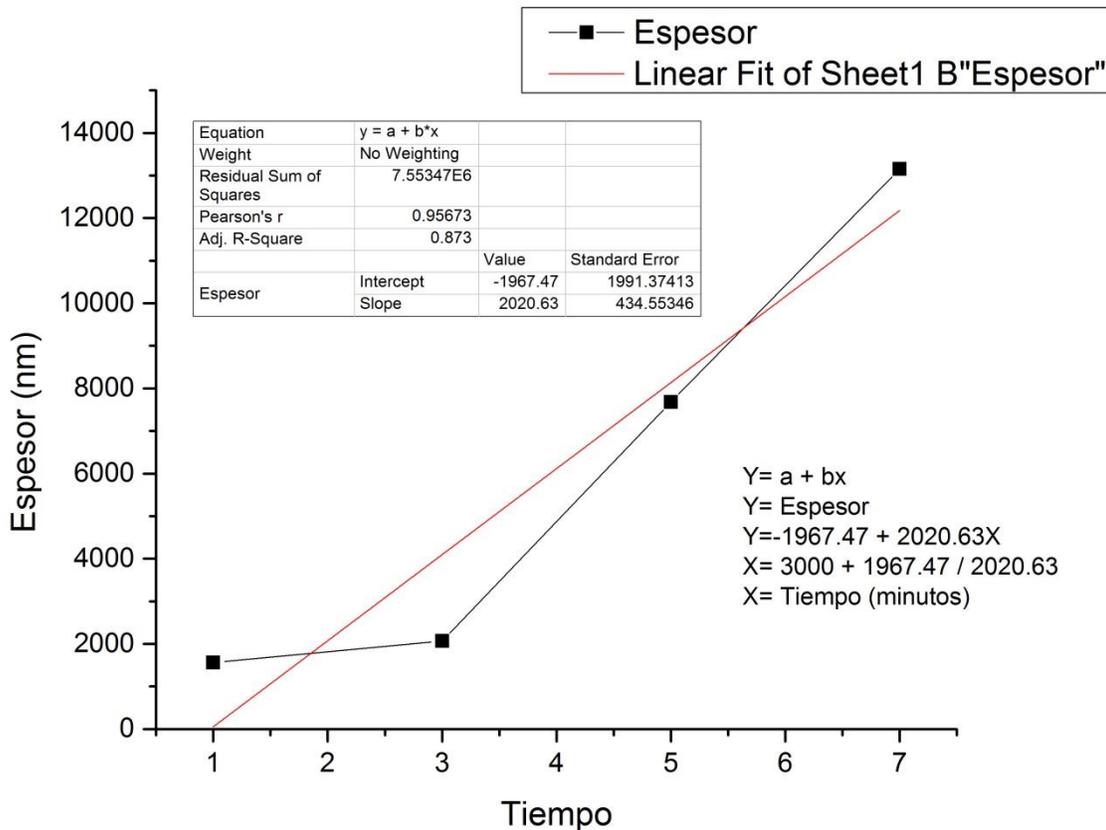


Fig. 3.1 Curva de Calibración del Sulfuro de Aluminio, chalupa EVS22010W, con una corriente de 260A.

Para el procedimiento de evaporación en sustratos de vidrio en este caso, son tres procesos para hacer tres capas y formar el compuesto, cada una con sus respectivas características y de acuerdo con la curva de calibración para cada sulfuro es su espesor. En este caso las películas toman una coloración café-verde.

El esquema de sistema utilizado para la deposición de los compuestos binarios, el cual está compuesto de las siguientes unidades: **Cámara de evaporación térmica** el cual se encuentra conectada a un sistema de vacío que permite alcanzar presiones del orden de 1×10^{-5} Torr. Dos pares de **barras de cobre** que permiten sujetar la chalupa que contiene los precursores en polvo CuS, AIS y ZnS. **Sistema de calentamiento y control de temperatura del sustrato** mediante radiación. **Monitor de temperatura y presión** de los precursores evaporados

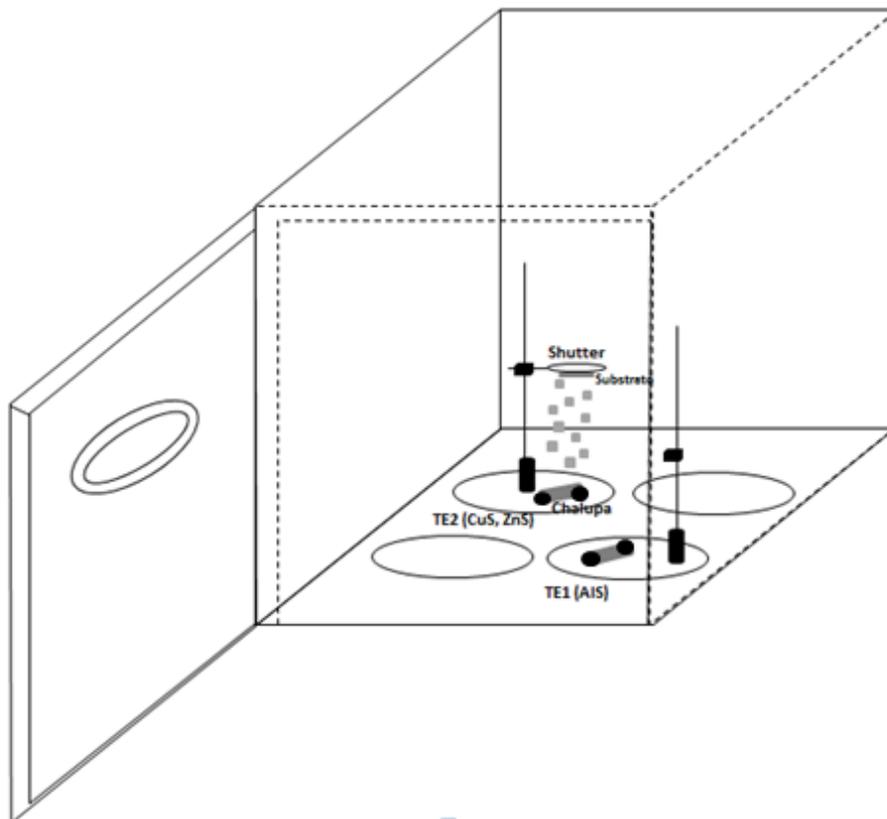


Fig. 3.2 *Cabina de evaporación térmica en vacío.*

3.2 Tratamiento térmico en vacío y vacío-azufre

Debido a que, en la literatura no se encuentra una temperatura específica para la Cristalización-sulfurización de las películas delgadas con las condiciones en las que se fabrican en este trabajo propuesto, es decir, con compuestos binarios, entonces, a partir de los antecedentes, se realizaron diferentes tratamientos térmicos (450°C, 500°C y 550°C) mediante el equipo por sublimación en espacio cercano.

Todos en ambiente de Vacío y en ambiente de Vacío con 10mg de Azufre a una presión de 1.4×10^{-1} Torr aproximadamente. El tratamiento térmico se hace en rampa de calentamiento, 120°C por 10 minutos y una meseta de 550°C por 50 minutos.

3.4 Técnicas de caracterización

Espectrofotometría de UV-Visible.- La caracterización óptica de las películas fabricadas en este trabajo fue evaluada por la medición de los espectros de transmitancia y reflectancia de las mismas, utilizando un Espectrofotómetro GENESYS 10S. La referencia para las mediciones de transmitancia fue un sustrato de vidrio limpio y para reflectancia un sustrato de vidrio limpio. Las mediciones se hicieron desde 190nm hasta 1100nm.

Perfilometría.- Para la medición de espesor de las películas CuSAISZnS se utilizó el Perfilometro KLA-Tencor D-100, el cual, es un perfilador computarizado de alta sensibilidad. **Espectrofotometría de dispersión de energía de rayos X (EDS).**- Para el análisis composicional de las películas CuSAISZnS, consiste en bombardear con electrones la película delgada.

Con el objetivo de sacar los electrones que se encuentran ligados en las capas atómicas mediante la excitación de estos. Este proceso crea vacancias en la capa atómica, que luego se llenan por los electrones de orbitales más altos. Produciendo fotones de rayos X con energías de elementos específicos característicos que pueden ser detectados para determinar el contenido.

Para el Microscopia de fuerza atómica, AFM.- Es una técnica que se basa en las fuerzas de repulsión que se producen entre los átomos de la película que se quiere estudiar y los de la punta de exploración de microscopio, colocada en el extremo de un brazo flexible con una longitud de unos pocos cientos de micras, cuando esta recorre la superficie de la muestra. Esta técnica determina la rugosidad de nuestro deposito.

Método de 4 puntas bajo la configuración Vander Paw.- Para conocer las características eléctricas de la película CuSAISZnS como: Resistividad, Conductividad, Resistencia, Resistencia de Cuadro. Medimos con el equipo Loresta GP, esto para conocer las propiedades eléctricas de la película CuSAISZnS

4. Resultados y Conclusiones

4.1 Resultados

Análisis de los espesores con el equipo KLA Tencor D-100.- En este proceso que es primordial para el desarrollo del proyecto, se miden 5 veces la misma película en diferentes puntos del sustrato para obtener un promedio del espesor de la película, ya que la evaporación no es de manera parcial en cualquier punto del sustrato. En la Figura 3.3 se muestra un ejemplo de lo que el software del programa nos muestra al momento de la medición.

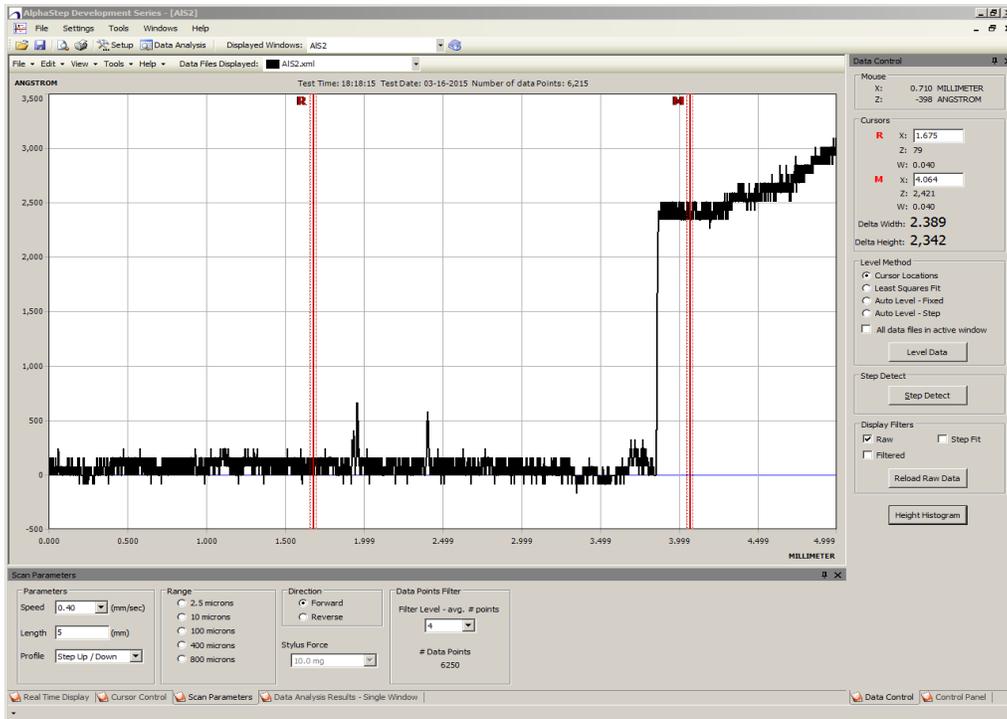


Fig. 3.3 Gráfica del espesor de una película delgada mostrada por el software del equipo KLA Tencor D-100.

Los resultados de espesor para cada una de las películas de CuSAISZnS son las que se muestran en la tabla 3.2

Temperatura		CuSAISZnS	CuSZnSAIS
27°C	Sin tratamiento	5294	7586.75
450°C	Tratamiento térmico en Vacío	12720	13476.5
500°C		5644.75	8416
550°C		6079	7563.6
450°C	Tratamiento térmico en Vacío-Azúfre	5919	2769
500°C		5943.25	5278
550°C		4718	No se creó película

Tabla 3.2 Resultados de espesor de las películas CuSAISZnS (Angstrom).

Análisis de las propiedades ópticas Transmitancia, Absorbancia y Band Gap.-

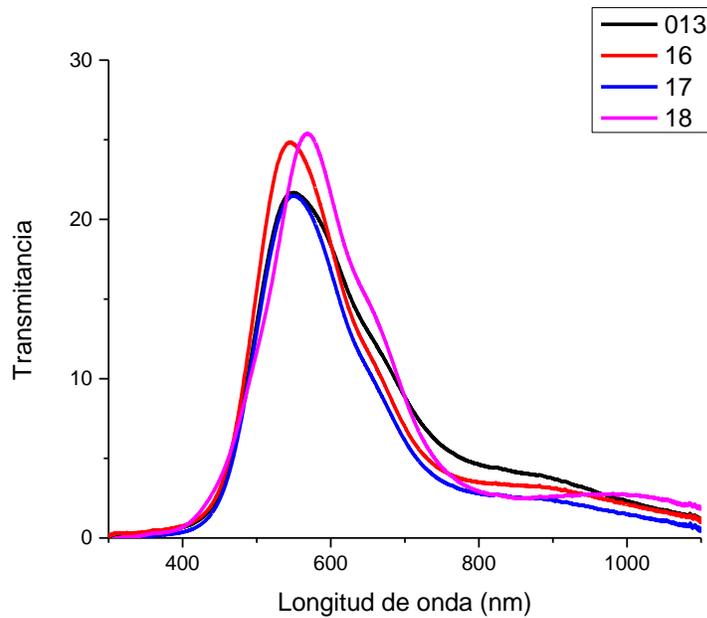


Fig. 3.4 Curva de Transmítancia de las películas CuSAISZnS en Vacío-Azufre, 013: CuSAISZnS sin tratamiento, 16: CuSAISZnS Vacío-Azufre 450°C, 17: CuSAISZnS Vacío-Azufre 500°C y 18: CuSAISZnS Vacío-Azufre 550°C.

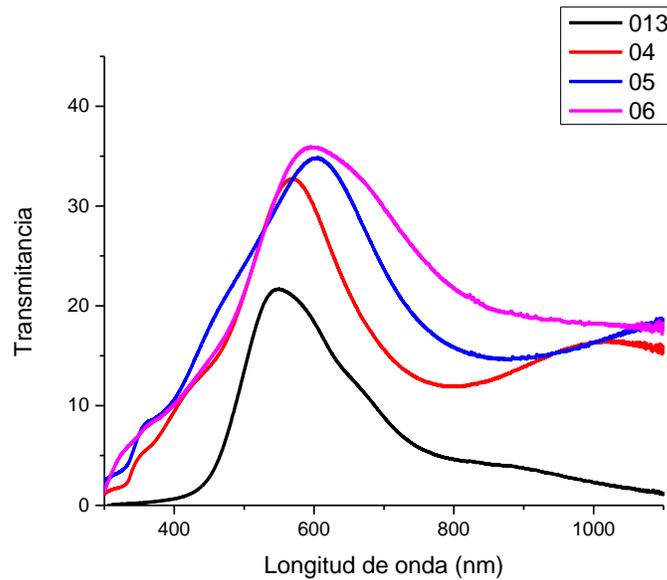


Fig. 3.5 Curva de Transmítancia de las películas CuSAISZnS en Vacío, 013: CuSAISZnS sin tratamiento, 04: CuSAISZnS Vacío 450°C, 05: CuSAISZnS Vacío 500°C y 06: CuSAISZnS Vacío 550°C.

En la Transmitancia Y Absorbancia que es medida con espectrofotometría de UV-Visible, lo que buscamos es que la energía que llega a la celda sea absorbida y no transmitida, ya que si transmite la energía se pierde, no tiene validez para la eficiencia de una celda solar. A continuación la Absorción de la película CuSAISZnS. En las imágenes de absorbancia comparado con la transmitancia se observa que se comporta en el orden de los 300nm.

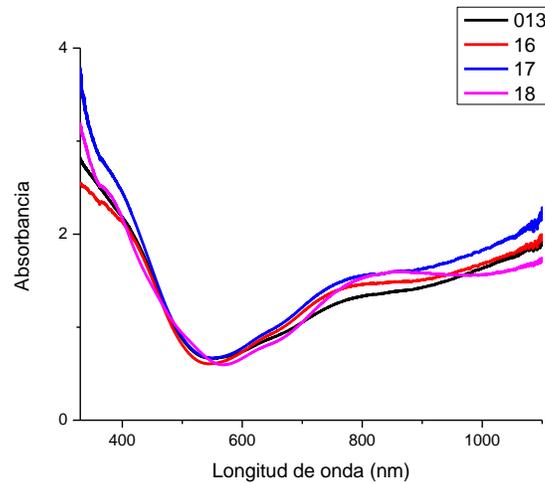


Fig. 3.6 Curva de Absorbancia de las películas CuSAISZnS en Vacío-Azufre, 013: CuSAISZnS sin tratamiento, 16: CuSAISZnS Vacío-Azufre 450°C, 17: CuSAISZnS Vacío-Azufre 500°C y 18: CuSAISZnS Vacío-Azufre 550°C.

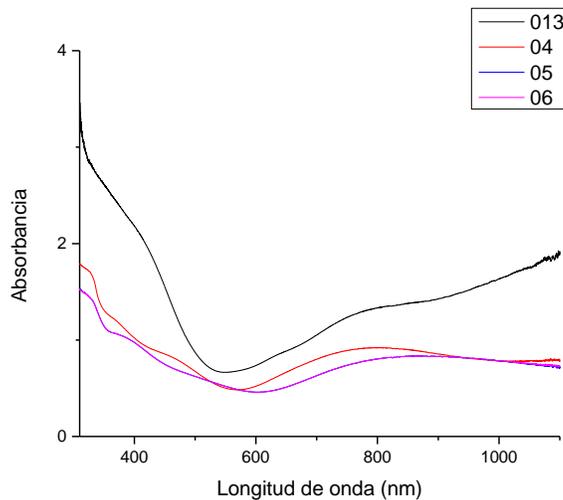


Fig. 3.7 Curva de Absorbancia de las películas CuSAISZnS en Vacío, 013: CuSAISZnS sin tratamiento, 04: CuSAISZnS Vacío 450°C, 05: CuSAISZnS Vacío 500°C y 06: CuSAISZnS Vacío 550°C.

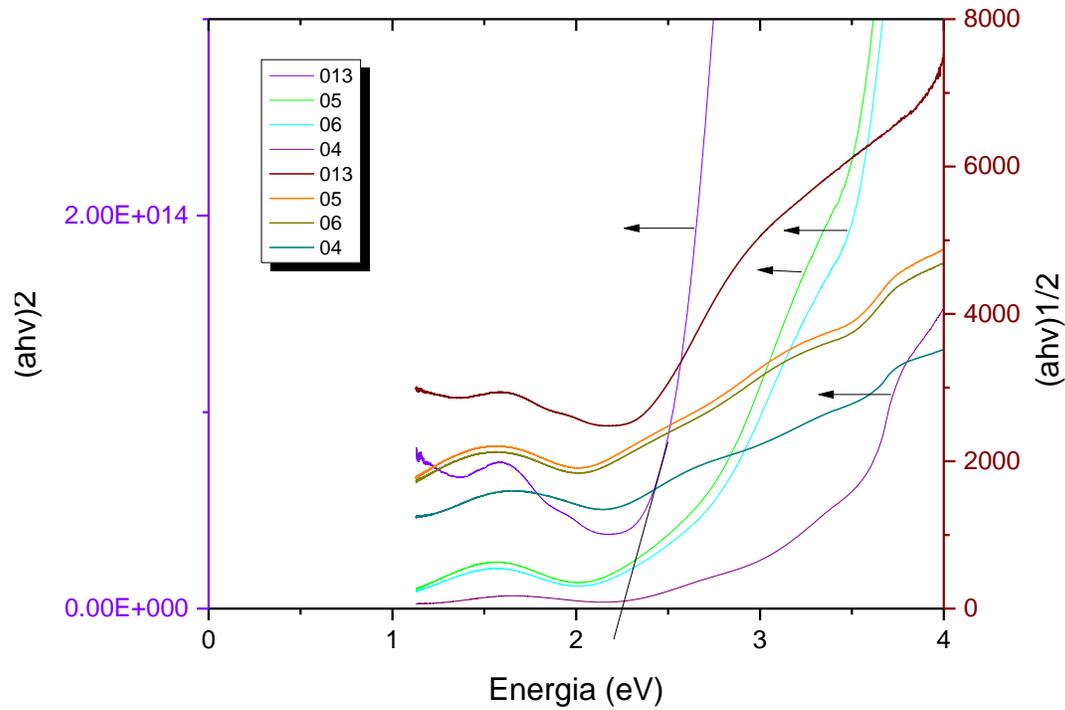


Fig. 3.8 E_g de películas CuSAISZnS en Vacío (eV).

El valor del Band Gap para las películas del CuSAISZnS oscila entre 1.8 y 2 eV. El color es entre verde y café. Este dato nos permite conocer si la película formada de acuerdo a su color, tiene el valor en eV correcto o próximo. Des pues de medir la transmitancia, absorbancia y el Band Gap podemos observar que la composición CuSAISZnS tal cual va el orden es apta para poder caracterizarla.

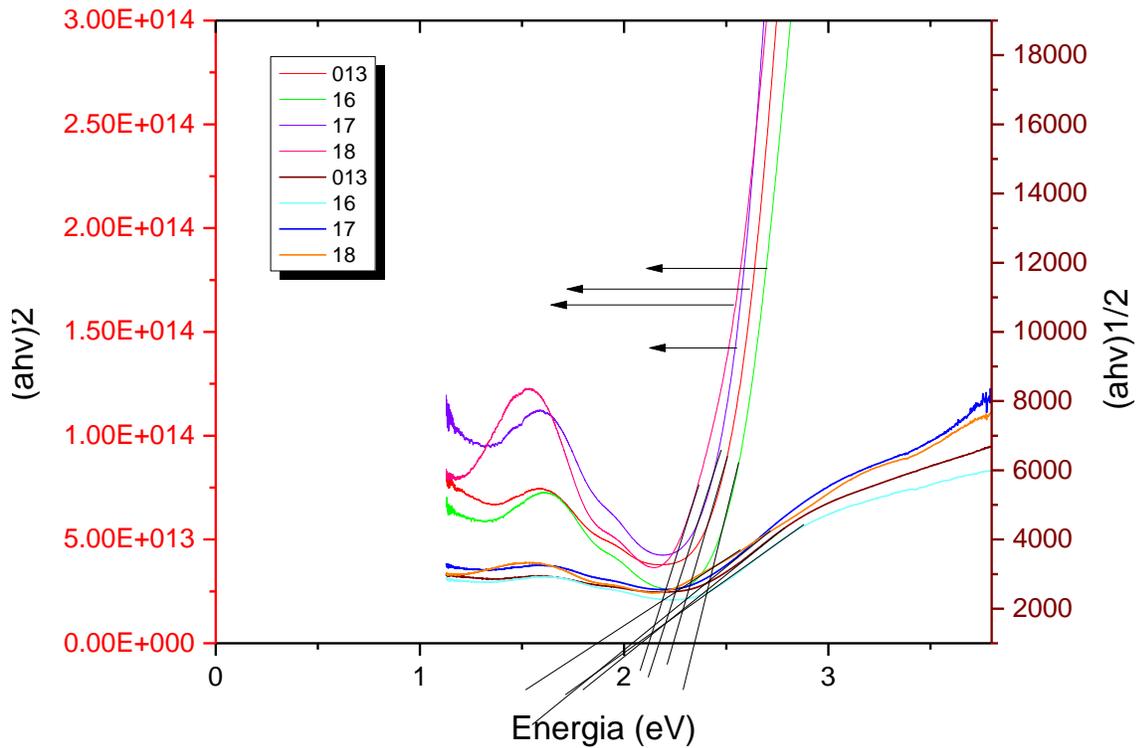
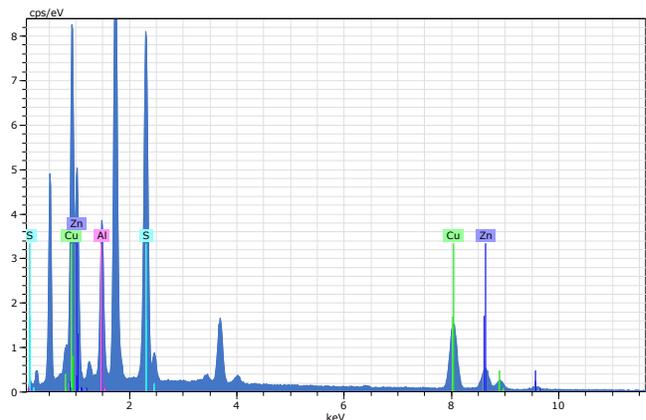


Fig. 3.9 E_g de películas CuSAISZnS en Vacío-Azufre (eV).

Análisis de composición estequiometria con EDS.- En este método automáticamente el software identifica los elementos, porcentaje atómico y masa contenidos en las películas. Los elementos que no forman la muestra o que son irrelevantes para las consideraciones se quitaron manualmente, seguido de eso se calculó la composición para los elementos. En el caso de la película que CuSAISZnS utilizaremos porcentajes de atomicidad: S: 50%, CuS: 20%, AIS: 20% y Zn: 10% para que nuestra película delgada este en equilibrada.

Spectrum: 04 1

El AN Series unn. C norm. C Atom. C Error (1 Sigma)



	[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
S 16 K-series	15.44	28.14	37.71	0.58
Cu 29 K-series	22.33	40.69	27.51	0.64
Al 13 K-series	8.39	15.29	24.35	0.43
Zn 30 K-series	8.71	15.87	10.43	0.28

Total:	54.87	100.00	100.00	

Tabla 3.3 (Izquierdo) Análisis de composición elemental de la película CuSAISZnS tratamiento en vacío (Derecho) Espectro EDS obtenido en 10 keV.

El AN	Series	unn.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)
	[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]	
S 16 K-series	13.80	28.01	36.25	0.52	
Al 13 K-series	9.52	19.31	29.71	0.48	
Cu 29 K-series	16.48	33.44	21.84	0.48	
Zn 30 K-series	9.48	19.24	12.21	0.30	

Total:	49.29	100.00	100.00		

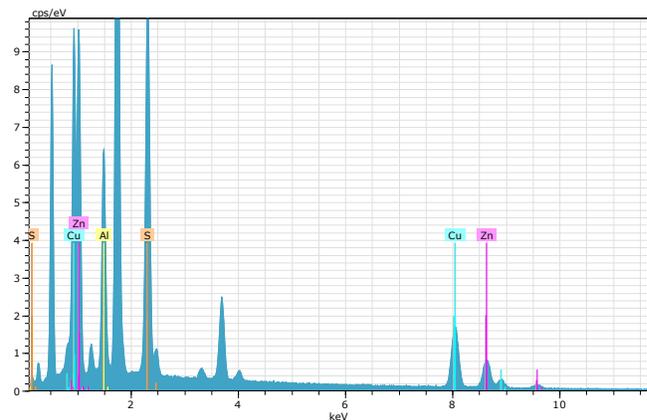


Tabla 3.4 (Izquierdo) Análisis de composición elemental de la película CuSAISZnS tratamiento en vacío- azufre 550°C (Derecho) Espectro EDS obtenido en 10 keV.

Debido a que el espesor de cada precursor es la variable más importante para la modificación considerable de la estequiometría de la película depositada, se mantienen las condiciones y solo variamos el espesor. La calibración de espesores se realiza de la siguiente manera:

$$CuS(nm) = \frac{(20\%)(300nm)}{28.653\%} = 209.4021nm$$

$$ZnS(nm) = \frac{(10\%)(200nm)}{9.36\%} = 213.675nm$$

$$AlS(nm) = \frac{(20\%)(300nm)}{23.783\%} = 252.281nm$$

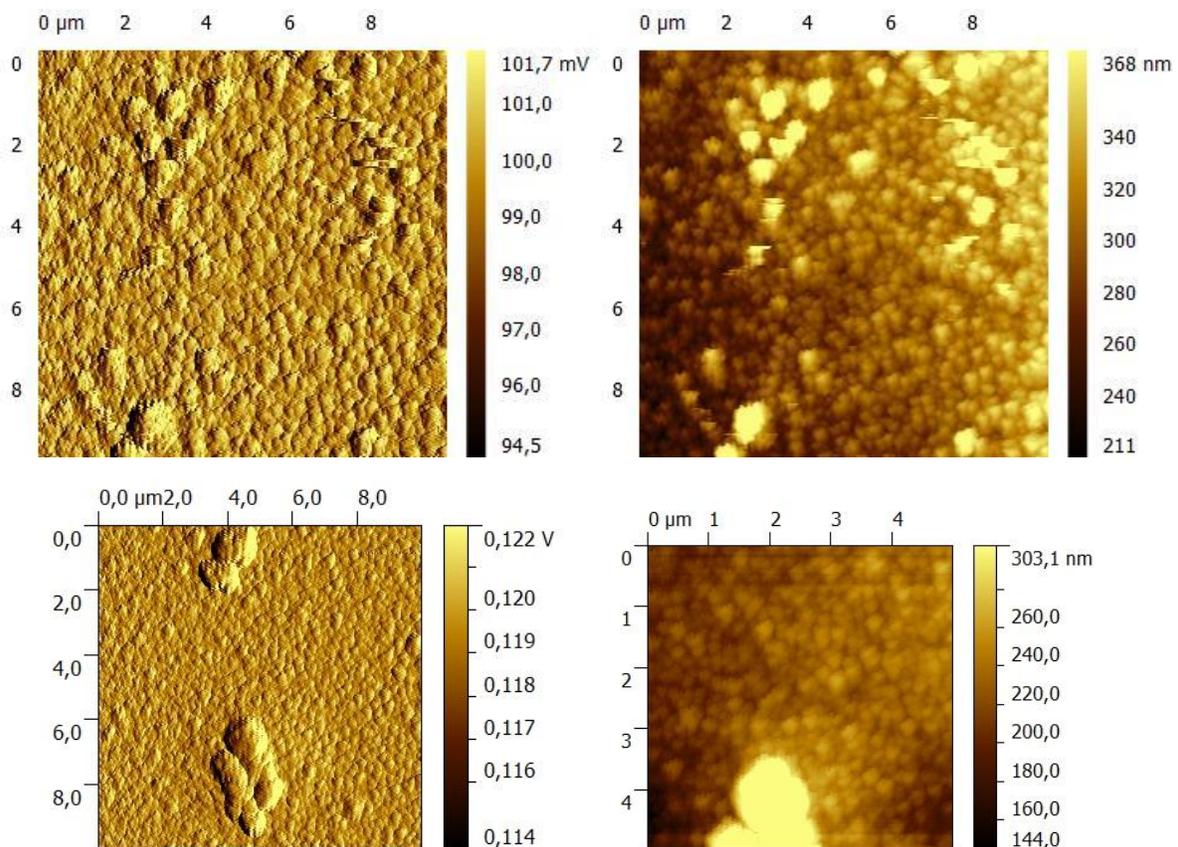
Estos porcentajes fueron aplicados a las películas que más equilibradas están para no variar mucho los valores, en base a ello modificamos el espesor, la película mas cerca de nuestros porcentajes fue CuSAISZnS vacío 500°C y CuSAISZnS vacío-azufre 550°C que se calculó a continuación. Con los nuevos espesores calculados debemos acercarnos a los porcentajes deseados.

$$CuS(nm) = \frac{(20\%)(300nm)}{21.71\%} = 276.3703nm$$

$$ZnS(nm) = \frac{(10\%)(200nm)}{12.306\%} = 162.5223nm$$

$$AlS(nm) = \frac{(20\%)(300nm)}{29.81\%} = 201.2747nm$$

Microscopia de fuerzas atómicas, AFM.- Estas medidas proporcionan información sobre el perfil topográfico de la superficie de la muestra. En este trabajo se ha utilizado esta técnica para determinar la rugosidad del CuSAISZnS.



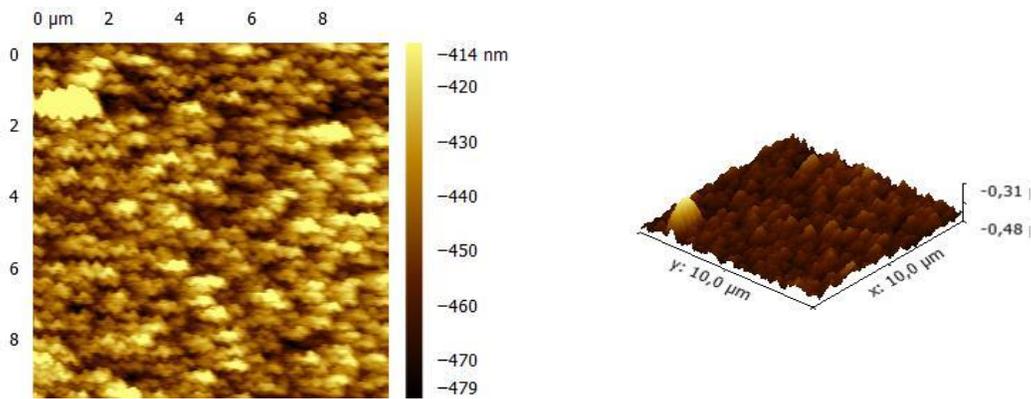


Fig.3.10 Imágenes morfológicas de la película CuSAISZnS.

Método de 4 puntas bajo la configuración Vander Paw.- Para conocer las características eléctricas de la película CuSAISZnS como: Resistividad, Conductividad, Resistencia, Resistencia de Cuadro. Medimos con el equipo las películas y los resultados fueron sin ningún valor, ósea no son conductores, no tienen resistencia.

4.2 Conclusiones

Los resultados presentados en este proyecto fueron películas delgadas de CuSAISZnS obtenidos por el método de evaporación térmica en vacío a partir de compuestos binarios, en el cual el objetivo era: caracterizar eléctricamente la película delgada CuSAISZnS, todo esto fue de acuerdo a la composición estequiométrica.

Este objetivo se logró con ayuda de la herramienta de espectroscopia de energía Dispersiva (EDS), incluyendo una búsqueda práctica y sencilla de la temperatura óptima de cristalización-sulfurización para obtener nuestras películas delgadas, la cual fue de 450°C en vacío y vacío-azufre a 550°C análisis morfológico, composicional, estructural y propiedades óptica y eléctrica de las películas delgadas de CuSAISZnS.

Se realizaron con ayuda de las siguientes herramientas: EDS, espectroscopia de UV-visible, Perfilometría y Método de 4 puntas bajo la configuración Vander Paw. En el caso de la composición o colocación de los compuestos binarios concluimos que el orden para obtener resultados satisfactorios es evaporando primeramente el CuS, luego el AIS y por último el ZnS. También al realizar el tratamiento térmico de las películas de acuerdo a la composición notamos que tiene más adherencia.

En las mediciones eléctricas de la película delgada de CuSAISZnS son cero. Para modificar el porcentaje que deseamos se toma en consideración modificar el espesor. Esto podría ser un trabajo a futuro así como también, modificar las características eléctricas, pudiendo ser en vidrio conductor, etc. Con el método

evaporación térmica se logró obtener películas delgadas de CuSAlSZnS cubiertas homogéneamente y una brecha de energía de entre 1.8 y 2 eV que son propiedades óptimas para obtener una buena eficiencia en una celda solar.

5. Referencias

- [1] Tenoch González Sánchez, Universidad Autónoma de México, México, Tesis en Maestro en Ingeniería, "Obtención de películas delgadas de Cu₂ZnSnS₄ por evaporación térmica de CuS/SnS/ZnS para aplicaciones en celdas solares", Noviembre, 2013.
- [2] G. Y. Wu, Y. N. Dai, Institute of Vacuum Metallurgy & Materials, Kunming University of Science and Technology, China, "Chemical Vapour Deposition of aluminium film on steel via Al₂S disproportionation reaction", Volume 27, Issue 1, pp. 36-38, February, 2012.
- [3] A. Hooper, G. L. Fisher, K. Konstadinidis, D. Jung, H. Nguyen, R. Opila, R. W. Collins, N. Winograd, and D. L. Allara, Departments of Chemistry and Physics, the Pennsylvania State University, "Chemical Effects of Methyl and Methyl Ester Groups on the Nucleation and Growth of Vapor-Deposited Aluminum Films", J. Am. Chem. Soc., Vol. 121, No. 35, 1999.
- [4] Atsushi Nakajima, Zhang, Hiroshi Kawamata, Takasuke Hayase, Kojiro Nakao, Koji Kaya, Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, "Photoelectron spectroscopy and mass distributions of aluminum-sulfur cluster anions", Chemical Physics Letters 241, pp. 295-300, Julio, 1995.
- [5] Woo-Sik Jung, Sang-Kyeong Ahn, School of Chemical Engineering and Technology, College of Engineering, Yeungnam University, Gyongsan, South Korea, "Synthesis of aluminium nitride by the reaction of aluminium sulfide with ammonia", Vol. 43, pp. 53-56, March, 2000.
- [6] R. Brini, G. Schmerber, M. Kanzari, J. Werckmann, B. Rezig, Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, Francia, "Study of the growth of CuAlS₂ thin films on oriented silicon (111)", Thin Solid Films, pp. 2191-2194, 2009.
- [7] Hiroshi Senoh,, Tomonari Takeuchi, Hiroyuki Kageyama, Hikari Sakaebe, Masaru Yao, Koji Nakanishi, Toshiaki Ohta, Tetsuo Sakai, Kazuaki Yasuda, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, "Electrochemical characteristics of aluminum sulfide for use in lithium secondary batteries", Journal of Power Sources, pp. 8327-8330, 2010.
- [8] B. V. Korzun, K. Bente, R. R. Mianzelen, TH. Doering, G. Kommichau, W. Schmitz, A. A. Fadzeyeva, Institute of Physics of Solids and Semiconductors, Alemania, "T-x phase diagram of the Cu₂S-Al₂S₃ quasibinary system", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, pp. 25- 28, 2005.

- [9] P. D. Mar'yanchuk, I. P. Koziarskyi, Fedkovich Chernovtsy National University, Ucraina, "Magnetic and Band Parameters of $(\text{HgS})_{1-x}(\text{Al}_2\text{S}_3)_x$ ($x = 0.5$) Crystals Doped with Manganese", Russian Physics Journal, Vol. 53, No. 1, 2010.
- [10] O. V. Ivanova, S. A. Zelepugin, Russian Academy of Sciences, Rusia, "Explosive Solid_State Synthesis in the Al-S System: Influence of Dispersity and Duration of Shock Loading", International Journal of Self_Propagating High_Temperature Synthesis, Vol. 23, No. 4, pp. 192-197, 2014.
- [11] Ilsun Yoon, Chang-Duk Kim, Bong-Ki Min, Young-Ki Kim, Bongsoo Kim, Woo-Sik Jung, Yeungnam University, Corea del sur, "Characterization of Graphene Sheets Formed by the Reaction of Carbon Monoxide with Aluminum Sulfide", Bull. Korean Chem. Soc., Vol. 30, pp. 3045-3048, No. 12, 2009.
- [12] S. B. Bonsall, F. A. Hummel, Pennsylvania State University, Estados Unidos, "Phase Equilibria in the systems $\text{ZnS-Al}_2\text{S}_3$ y $\text{ZnS-Al}_2\text{S}_4 - \text{ZnIn}_2\text{S}_4$ ", Journal of Solid State Chemistry, pp. 379-386, 1978.
- [13] S. M. Sze, "Physics of semiconductor device", Bell Laboratories, Incorporated Murray Hill, New Jersey, pp. 791-793.
- [14] Jenny Nelson, Imperial Collage Press, "The Physics of solar cells", pp. 2-4, Abril, 2002.
- [15] Manuel Fernández Barrera, LiberFactory, "Energía solar: electricidad fotovoltaica" pp. 9-11.
- [16] William D. Callister, Jr., "Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales", Editorial Reverte, pp. 5.
- [17] J. Espi Lopez, G. Camps Valls, Fundamentos de electrónica analógica, Editorial PUV, pp. 30-40.
- [18] Donald G. Fink, H. Wayne Beaty, John M. Carroll, Manual práctico de electricidad para ingenieros, Editorial Reverte, pp. 270-276.

ANEXO A

Limpieza de substratos (desengrasado)

La limpieza es fundamental en la fabricación de dispositivos, ya que la calidad depende de ello, así como también mejora la adherencia al sustrato. A continuación se describe la técnica de limpieza de sustratos de vidrio (Corning 0.8-1.1mm), utilizados en la fabricación de celdas solares del tipo sustrato vidrio/ $\text{Cu}_3\text{ZnAlS}_4$.

Se lavan los vidrios con una solución de jabón dextrán (3%), para eliminar polvo y grasa. Se enjuagan con agua corriente, agua destilada y por último agua

desionizada. Se colocan los vidrios en cajas Coplin dejarlos en una solución denominada mezcla crómica por 24 horas (se utiliza para eliminar la materia orgánica en los sustratos).

Nota: la mezcla crómica se reutiliza por lo que se devuelve al frasco en donde estaba, esta mezcla elimina la materia orgánica de los sustratos. Lavar los sustratos de vidrio nuevamente con agua destilada y agua desionizada. Colocamos en recipientes cuidando que los sustratos no se rayen y tengan el menor contacto.

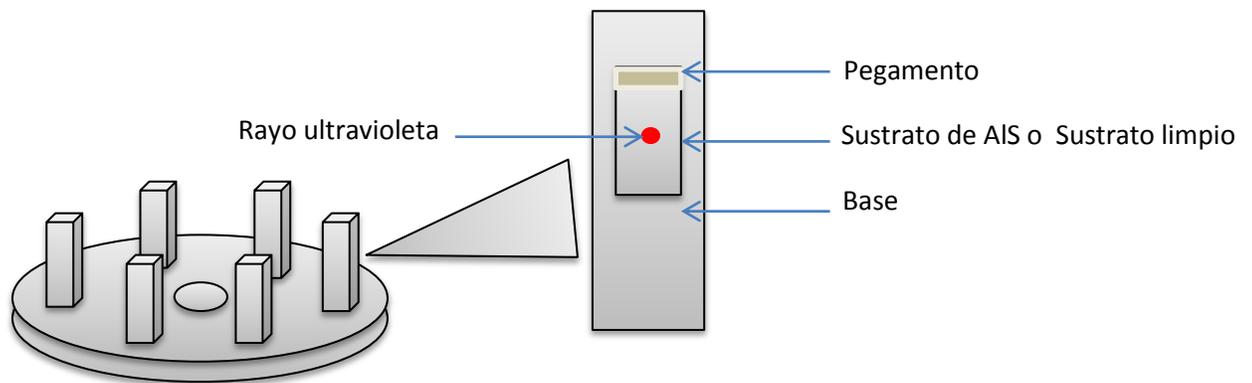
Limpieza de sustratos (ataque químico)

Teniendo colocados los sustratos en recipientes luego se sumergen en ácido nítrico (el ácido nítrico hace porosa la superficie del sustrato). Realizar ataque químico con ácido nítrico por 3 horas a $90^{\circ}C$. Lavar con agua destilada y agua desionizada los sustratos de vidrio y los colocamos en agua desionizada permanentemente hasta utilizar.

Uv-Vis

Procedimiento para realizar la medición en Uv-Bis:

1. Encender el equipo
2. Cortar sustratos $1 \times 2.5\text{cm}$ aproximadamente de la muestra a medir, en este caso fue AIS y un sustrato limpio de esa medida.
3. Se colocan en la base, la cual tiene unos orificios por el cual pasara el rayo ultravioleta.



4. Se anotan en qué posición quedaron colocados cada uno de los sustratos.

NUMERO O LETRA DE LA BASE	CARACTERISTICAS DE LA MUESTRA
1	AIS, 5 minutos de evaporación
2	AIS, 7 minutos de evaporación
3	AIS, 9 minutos de evaporación
B	Vidrio de referencia

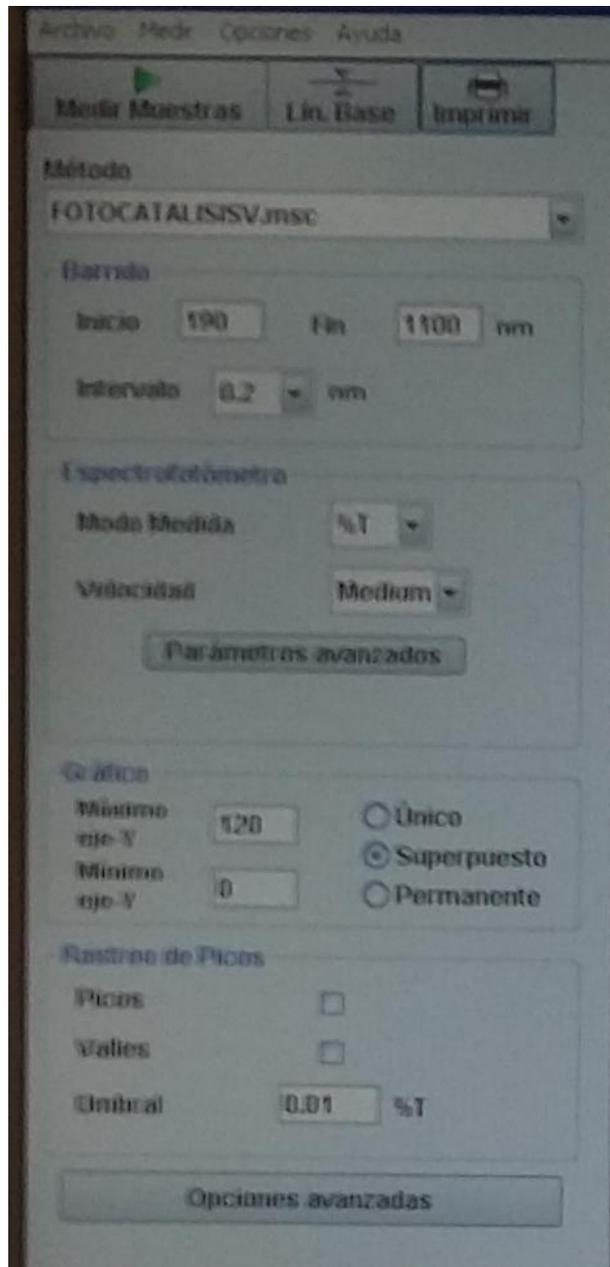
Nota: el vidrio de referencia siempre va colocado en la base nombrada B.

5. Una vez anotado los datos se coloca la base en el centro del equipo.

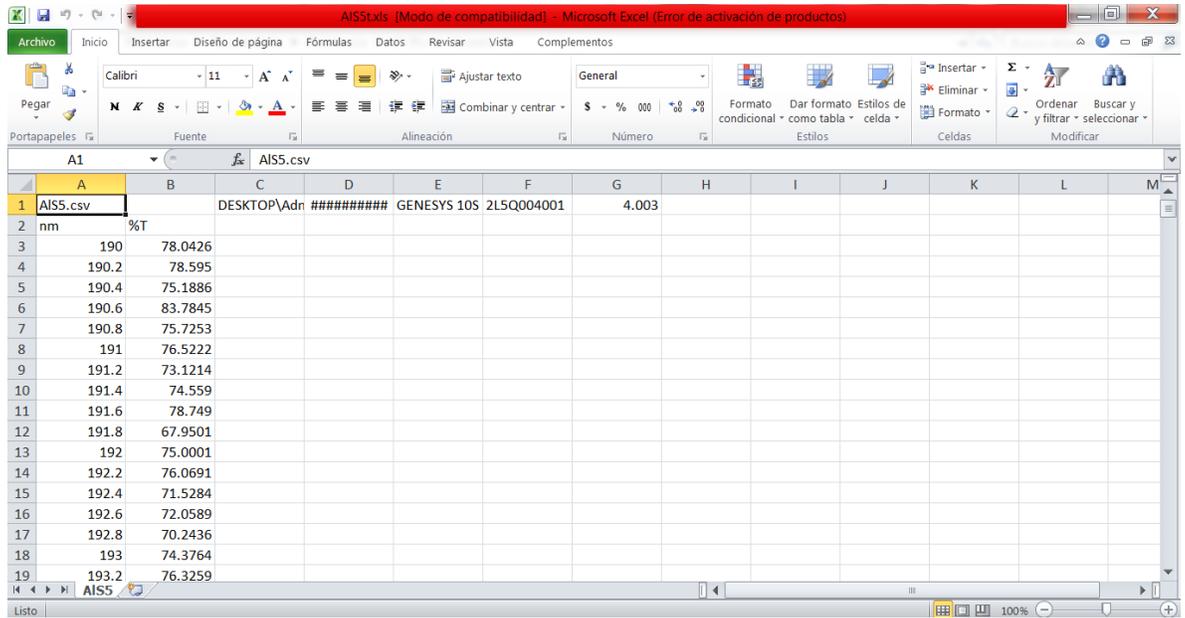


6. Abrimos el software Visionlite, este nos lanza a una ventana secundaria en ella daremos click en el icono Scan y después aceptar.

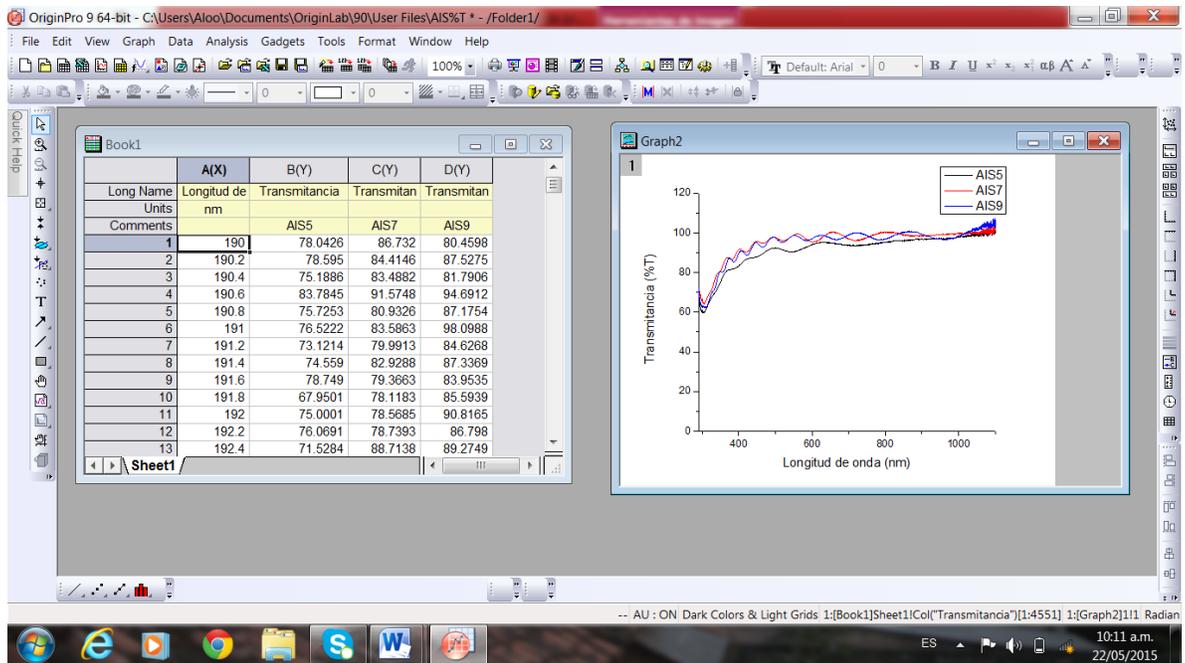
7. Luego de ello se abre la pantalla principal del equipo en el cual colocaremos los parámetros de medición de la transmitancia y absorbancia. Los parámetros para medir transmitancia son los que se muestran a continuación:



8. Continuamos leyendo la línea base presionando el icono que dice Lin. Base.
9. Luego ya guardada la línea base continuamos en medir muestras y las guardamos.
10. Una vez generadas las muestras gráficamente las guardamos en formato .csv para que podamos crear el grafico en el software Origin Pro 9.0
11. Abrimos los archivos .csv generados por el equipo para comenzar a graficar en Origin Pro 9.0. estas son generadas en forma de tabla las cuales copiaremos en la pantalla de origin como se ve en la figura



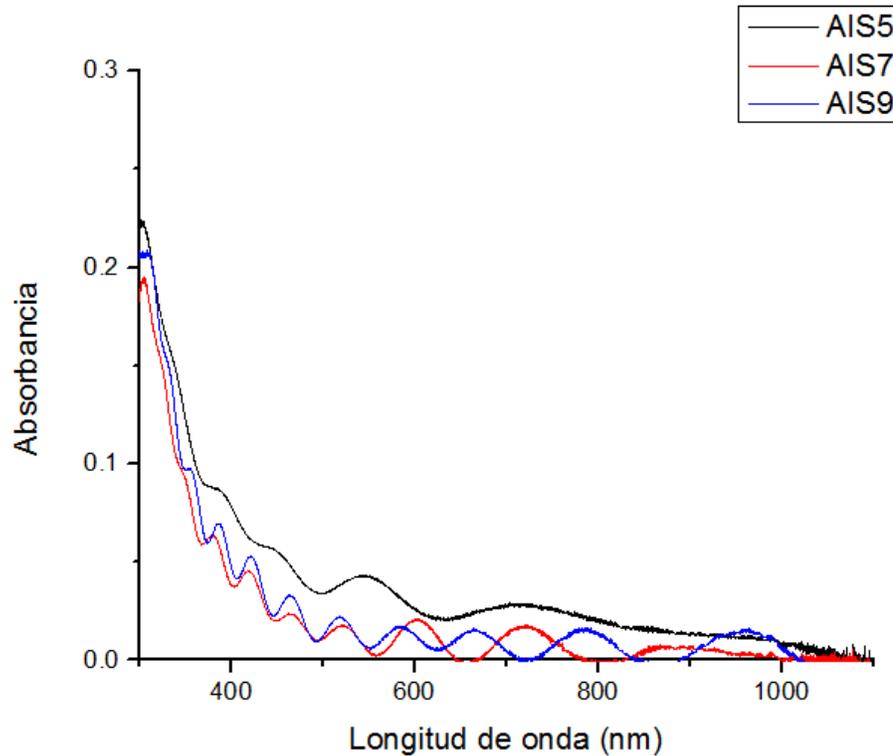
-Curva de Transmitancia



En la gráfica podemos observar que el AIS5 y AIS7 transmite muy poco en una longitud de onda entre 300 y 360 nm aproximadamente, esto quiere decir que absorbe más en ese espacio.

-Curva de Absorbancia

Y así para generar la gráfica de absorbancia, donde observamos que absorbe en el mismo punto 300 a 360 nm aproximadamente en que la transmitancia es baja.



Perfilometro KLA-Tencor D-100

Procedimiento para aplicar la prueba de medición de espesor de la película:

1. Encendemos el equipo (CPU, KLA-Tencor D-100)
2. Oprimimos el icono AlphaStep development series
3. Calibramos el equipo:
 - Colocamos el vidrio especial para calibrar
 - Cargamos el archivo con los parámetros especial para calibrar
File/LoadSetUpfile/CTD-D100(1200um)-Linearyti-50um-Stagelevel.txt
4. Engage y Scan