



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS CON
APLICACIONES FOTOVOLTAICAS

TESIS PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

DIANA MATZALEN MENA ROMERO

TUTOR PRINCIPAL:

DRA. CRISTY LEONOR AZANZA RICARDO
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

DR. RODRIGO ALONSO ESPARZA MUÑOZ
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

DR. JUAN FRANCISCO PÉREZ ROBLES
CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
(CINVESTAV) CAMPUS QUERÉTARO

JURIQUILLA, QUERÉTARO, SEPTIEMBRE DEL 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

A mi tutor principal, la Dra. Cristy Leonor Azanza Ricardo por su paciencia, experiencia, apoyo y guía en el camino de la investigación.

Al Dr. Rodrigo Alonso Esparza Muñoz, como parte de mi comité tutor, por su apoyo en el desarrollo de esta investigación y por las caracterizaciones EDS.

Al Dr. Juan Francisco Pérez Robles, como parte de mi comité tutor, por su apoyo en el desarrollo de esta investigación y en las caracterizaciones DLS.

A la Dra. Miriam Rocío Estévez González por prestar las instalaciones de su laboratorio al inicio del proyecto.

Al Dr. Jorge Herrera Ordoñez por prestar las instalaciones de su laboratorio a lo largo del proyecto.

Agradezco a los laboratorios de Difracción de Rayos-x, Microscopía y Síntesis.

Al CONACyT por el apoyo económico otorgado a través de la beca y del proyecto No. PN-3051.

Al PAPIIT-UNAM por el apoyo económico otorgado a través del proyecto No. IA104417.

Al PAEP de la UNAM por el apoyo en la adquisición de material, reactivos y la participación en el 35th EU PVSEC.

Al Gobierno del Estado de Querétaro por el apoyo económico otorgado para la participación en el 35th EU PVSEC.

Al Gobierno del Municipio de Corregidora por el apoyo económico otorgado para la participación en el 35th EU PVSEC.

A mi familia por su apoyo incondicional para lograr todas mis metas.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	4
ÍNDICE DE TABLAS.....	6
CAPÍTULO 1	
1.1 INTRODUCCIÓN.....	7
1.2 JUSTIFICACIÓN.....	11
1.3 HIPÓTESIS.....	11
1.4 OBJETIVOS.....	11
CAPÍTULO 2	
MARCO TEÓRICO	
2.1 SEMICONDUCTORES.....	12
2.2 CELDAS SOLARES.....	16
2.3 CARACTERÍSTICAS DEL CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$).....	18
2.3.1 ESTRUCTURA CRISTALINA.....	18
2.3.2 DEFECTOS ESTRUCTURALES.....	21
2.3.3 PROPIEDADES ÓPTICAS.....	23
2.3.4 FASES SECUNDARIAS.....	26
2.3.5 MÉTODO DE SÍNTESIS.....	27
2.4 AVANCES EN CMTS ($\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$).....	29
2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	31
2.5.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	32
2.5.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	34
2.5.3 ESPECTROSCOPIA DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X (EDS o EDX).....	36
2.5.4 DISPERSIÓN DE LUZ DINÁMICA (DLS).....	39
2.5.5 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA, VISIBLE E INFRARROJO CERCANO (UV-VIS-NIR).....	41
CAPÍTULO 3	
METODOLOGÍA	
3.1 SÍNTESIS POR “HOT INJECTION”.....	45
3.2 LIMPIEZA DE LAS NANOPARTÍCULAS.....	50
3.3 TINTA SOLAR.....	53

3.4 PELÍCULA DELGADA	53
3.5 MUESTRA EN SOLUCIÓN PARA DLS	55
3.6 CARACTERIZACIÓN	56
3.6.1 EDS	56
3.6.2 DRX	56
3.6.3 DLS	56
3.6.4 UV VIS	56
CAPÍTULO 4	
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	55
4.1 EFECTO DE LA SUSTITUCIÓN PARCIAL O TOTAL DEL Zn POR Mg	59
4.1.1 BLOQUE A	59
4.1.2 BLOQUE B	63
4.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA EN EL TAMAÑO DE NANOPARTÍCULA	69
CONCLUSIONES	71
APÉNDICE 1	
RESULTADOS Y DISCUSIÓN BLOQUE A	72
RESULTADOS Y DISCUSIÓN BLOQUE B	77
REFERENCIAS	86

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1	Representación de las bandas de valencia, conducción y gap al graficar energía (E) vs momento (k-vector de onda).....	13
Fig. 2	Representación de las bandas de valencia y conducción en semiconductores tipo n y tipo p.....	14
Fig. 3	Representación del gap indirecto (izquierda) y directo (derecha).....	15
Fig. 4	Silicio de gap indirecto (izquierda) y Arseniuro de galio de gap directo (derecha).....	15
Fig. 5	Límite de eficiencia teórico para celdas fotovoltaicas.....	17
Fig. 6	Representación de las estructuras cristalinas y del motivo que las forma situados encima de cada estructura.....	19
Fig. 7	Representación de las estructuras cristalinas hexagonales y del motivo que las forma situados encima de cada estructura.....	19
Fig. 8	Simulación del patrón de difracción de neutrones para la estructura kesterita en azul y la estanita en rojo.....	20
Fig. 9	Espectros de la función dieléctrica para CZTS y CZTSe.....	24
Fig. 10	Espectros del coeficiente de absorción para CZTS, CZTSe, GaAs y ZnSe.....	25
Fig. 11	Diagrama de fases para para el sistema CZTS a 400 °C.....	27
Fig. 12	Ejemplo de un nanocrystal inorgánico InP rodeado del capping ligand TOP / TOPO..	28
Fig. 13	Comparación de la función dieléctrica entre CZTS y CMTS.....	30
Fig. 14	Comparación del coeficiente de absorción entre CZTS y CMTS.....	31
Fig. 15	Diagrama del modelo de Bragg.....	33
Fig. 16	Diagrama general del tubo de rayos X.....	34
Fig. 17	Dispersión Rayleigh, Raman Stokes y Raman Anti-Stokes.....	35
Fig. 18	Rayos X procedentes de cada uno de los suborbitales.....	37
Fig. 19	Rayos X procedentes de cada uno de los suborbitales.....	38
Fig. 20	Función de correlación para partículas pequeñas y grandes.....	40
Fig. 21	Gráfica de distribución de tamaño.....	40
Fig. 22	Posibles transiciones electrónicas que la radiación UV-VIS puede causar.....	41
Fig. 23	Gráfica Tauc a partir de los datos de UV-VIS.....	43
Fig. 24a	Izq. Mezcla de OLA con precursores metálicos.....	45
Fig. 24b	Der. Mezcla de OLA con S.....	45
Fig. 25	Disposición del equipo para síntesis a.....	46
Fig. 26	Disposición del equipo para síntesis b.....	47
Fig. 27	De izq. a derecha, boca 1: adaptador con termopar, boca central: condensador de rosario, boca 3: septa para inyección de OLA+S.....	47
Fig. 28	Mezcla de precursores a 180°C después del cambio de color.....	48
Fig. 29	Mezcla de OLA con S en flujo de nitrógeno.....	49
Fig. 30	Mezcla de precursores a 270°C después de la inyección de OLA+S.....	49
Fig. 31	Nanopartículas en agitación con etanol : tolueno en relación 5 : 1.....	50
Fig. 32	Izq. Tubos de vidrio con mezcla de nanopartículas pesando 19.74g.....	51
Fig. 33	Der. Centrífuga a 3000 RPM y 10 min.....	51
Fig. 34	Nanopartículas precipitadas después de la primera limpieza.....	51
Fig. 35	Nanopartículas precipitadas después de la segunda limpieza con etanol : tolueno...	52
Fig. 36	Nanopartículas en frasco de muestras para llevar a secar.....	52
Fig. 37	Preparación de la tinta solar en el equipo de ultrasonido.....	53
Fig. 38	Depósito de película delgada mediante spin coating.....	54
Fig. 39	Película delgada de la muestra.....	54
Fig. 40	Preparación de la muestra en el equipo vortex.....	55
Fig. 41	Proceso de síntesis con modificaciones para este proyecto.....	57
Fig. 42	Patrón de DRX de la muestra K07.....	58
Fig. 43	DRX por composición del bloque A.....	60
Fig. 44	Comparación de tamaño de cristal (DRX) con el tamaño de partícula (DLS) bloque	62

	A.....	
Fig. 45	DRX por composición del bloque B.....	64
Fig. 46	Comparación de tamaño de cristal (DRX) con el tamaño de partícula (DLS) bloque B.....	66
Fig. 47	Espectro de absorbancia para KB1-KB5.....	66
Fig. 48	Gráfica Tauc para K13-K18.....	68
Fig. 49	Población de la muestra KA1 por número.....	72
Fig. 50	Población de la muestra KA2 por número.....	72
Fig. 51	Poblaciones de la muestra KA3 por número.....	73
Fig. 52	Poblaciones de la muestra KA4 por número.....	73
Fig. 53	Poblaciones de la muestra KA5 por número.....	74
Fig. 54	Poblaciones de la muestra KA6 por número.....	74
Fig. 55	Ajuste Gaussiano para KA1.....	75
Fig. 56	Ajuste Gaussiano para KA2.....	75
Fig. 57	Ajuste Gaussiano para KA3.....	76
Fig. 58	Ajuste Gaussiano para KA4.....	76
Fig. 59	Ajuste Gaussiano para KA5.....	77
Fig. 60	Población de la muestra KB1 por número.....	77
Fig. 61	Población de la muestra KB2 por número.....	78
Fig. 62	Poblaciones de la muestra KB3 por número.....	78
Fig. 63	Poblaciones de la muestra KB4 por número.....	79
Fig. 64	Poblaciones de la muestra KB5 por número.....	79
Fig. 65	Poblaciones de la muestra KB6 por número.....	80
Fig. 66	Ajuste Gaussiano para KB1.....	80
Fig. 67	Ajuste Gaussiano para KB2.....	81
Fig. 68	Ajuste Gaussiano para KB3.....	81
Fig. 69	Ajuste Gaussiano para KB4.....	82
Fig. 70	Ajuste Gaussiano para KB5.....	82
Fig. 71	Determinación de la banda prohibida para KB1.....	83
Fig. 72	Determinación de la banda prohibida para KB2.....	83
Fig. 73	Determinación de la banda prohibida para KB3.....	84
Fig. 74	Determinación de la banda prohibida para KB4.....	84
Fig. 75	Determinación de la banda prohibida para KB5.....	85

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Energía total por estructura cristalina 1.....	21
Tabla 2	Energía total por estructura cristalina 2.....	30
Tabla 3	Bloque A (exceso de Mg) con contenido de cationes por EDS y el Cu normalizado a 2.....	59
Tabla 4	Tamaño promedio de partícula para bloque A.....	60
Tabla 5	Parámetros para fórmula de Scherrer para bloque A.....	62
Tabla 6	Tamaño de partícula (DLS) y de cristal (DRX) bloque 1.....	62
Tabla 7	Bloque B(Mg estequiométrico) con contenido de cationes por EDS y el Cu normalizado a 2.....	63
Tabla 8	Tamaño promedio de partícula para bloque B.....	64
Tabla 9	Parámetros para fórmula de Scherrer para bloque B.....	65
Tabla 10	Tamaño de partícula (DLS) y de cristal (DRX) bloque 2.....	65
Tabla 11	Banda prohibida para muestras del bloque B.....	68
Tabla 12	Bloque A (exceso de Mg) y bloque B (estequiométrico) con contenido de cationes por EDS y el Cu normalizado a 2.....	69
Tabla 13	Tamaño promedio de partícula.....	69
Tabla 14	Parámetros para fórmula de Scherrer para bloque B.....	70
Tabla 15	Tamaño de partícula (DLS) y de cristal (DRX).....	70

CAPÍTULO 1

1.1 INTRODUCCIÓN

El consumo de energía es uno de los medidores más importantes del progreso y bienestar de una sociedad pero su producción y utilización es una de las principales fuentes de emisión de gases de efecto invernadero, junto con el transporte, que alientan el cambio climático por su dependencia a los combustibles fósiles. Desde 2017 se tiene registrado por encima de las 400 ppm los niveles de dióxido de carbono, lo que supone un aumento del 26% en los últimos 50 años^{50,51}, por lo que el foro económico mundial recomienda hacer un esfuerzo produciendo energía de forma sostenible, sobre todo por mantener una buena calidad de vida.

En la actualidad, el aumento de la demanda de energía y las dificultades que se están presentando para satisfacer esta demanda, están mostrando un escenario futuro de crisis energética global, en el que además del peligroso cambio climático, también las fuentes de energía se están agotando; por lo tanto es inevitable pensar en desarrollar fuentes de energía alternativa o renovable.

Las fuentes de energía renovable están basadas en los ciclos que encontramos en la naturaleza, haciéndolas abundantes y si son utilizadas con responsabilidad, no hay grandes consecuencias en contra del medio ambiente. La obtención de estas fuentes de energía alternativa provienen del sol, el viento, residuos orgánicos, entre otros, aunque cada tipo de obtención de energía tiene sus desafíos, un gran equipo de investigadores ya se encuentran trabajando para lograr la conversión total a estos sistemas y dejar de depender de los combustibles fósiles.

Entre las energías renovables encontramos la eólica, solar, hidráulica, biomasa, geotérmica, maremotriz, bioetanol y biodiesel⁵². Hablando en especial sobre la energía solar, es aquella que aprovecha la energía del sol ya sea de manera térmica o haciendo uso del efecto fotovoltaico para convertir este tipo de energía en electricidad.

La forma de aprovechar el efecto fotovoltaico para generar electricidad, es a través de las celdas solares mediante el uso de semiconductores que absorben energía de los fotones para lograr la conducción de electrones y por ende generar una corriente eléctrica. Actualmente el desarrollo de las celdas solares está dividido por generaciones, según el tipo de tecnología implementado y se conocen cuatro de ellas, la primera generación es referente a las celdas de semiconductores con unión p-n y en específico de silicio monocristalino, policristalino y amorfo que gobiernan el mercado; la segunda generación es sobre películas delgadas con el mismo tipo de unión p-n entre semiconductores pero con diferencia en la cantidad de material usado, obteniendo celdas solares de menor costo. Los semiconductores representativos de esta generación son $\text{Cu}_2\text{In-GaS}_4$ (CIGS), CdTe, GaAs, entre otros que ya tienen presencia en el mercado.

La tercera generación está comprendida por una combinación de tecnologías que pueden llegar a superar el límite teórico Shockley–Queisser², el cual designa la máxima eficiencia teórica de una celda fotovoltaica basada en una unión p-n. Actualmente se usa el espectro solar AM 1.5G para obtener una curva irregular y ligeramente diferente a la teoría original, situando la máxima eficiencia en 33.7% a 1.34 eV de banda prohibida^{3,4}, lo cual quiere decir que del total de energía solar incidente sólo se podrá convertir en electricidad el 33.7% de esta.

En la cuarta generación ya se habla sobre celdas híbridas para brindar mayor estabilidad y rendimiento con materiales inorgánicos a aquellas celdas que utilizan materiales orgánicos.

El desarrollo de esta investigación se enfoca en las celdas solares de segunda generación, representada por dispositivos con capa absorbente CIGS ($\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$) y CdTe, como ya se mencionó con anterioridad, y que han mostrado eficiencias superiores al 20%⁶, sin embargo, están formados por materiales con potencial toxicidad, difícil acceso al ser poco abundantes en la corteza terrestre y por consiguiente de elevado costo. Frente a estas dificultades surge el compuesto CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$), en el que se hace sustitución del In y Ga ($\text{CIGS-CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$) por Zn y Sn, manteniendo la estructura cristalina y las propiedades ópticas ideales para su aplicación en celdas solares (banda prohibida entre 1.4 and 1.56 eV y coeficiente de absorción de 10^4 cm^{-1}), además de estar compuesto por elementos de bajo costo y no tóxicos.

Este material tiene eficiencias de conversión de energía alrededor del 11%, lo cual aún es muy bajo porque según la eficiencia de conversión teórica reportada dice que podría superar el 20%⁵. Esto podría deberse al reto que representa la estabilidad de la fase cristalina y los defectos intrínsecos del material⁷. Por otra parte la gran afinidad química que existe entre el Zn y el Cu hace que la energía para la formación de defectos por sustitución entre ellos sea baja dentro de la estructura cristalina, propiciando nuevos centros de recombinación que afectan las propiedades de conducción del material, además se presentan fases secundarias de Cu con S (CuS y $\text{Cu}_{2-x}\text{Sn}_x\text{S}_3$) y de Zn con S (ZnS)⁷ con gran facilidad que de igual manera afectan las propiedades del semiconductor y que son difíciles de identificar por tener similitud con la estructura cristalina de interés⁸.

Una parte de la solución es realizar la síntesis pobre en Cu, para evitar las fases secundarias mencionadas anteriormente, pero rica en Zn⁷ por tener mayor facilidad en formar ZnS que ajustarse en la estructura cristalina tipo kesterita del CZTS.

Los semiconductores cuaternarios ($\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$) como el CIGS y CZTS, han atraído mucha atención recientemente por tener una naturaleza similar a la de un mineral y con buenas cualidades para aplicar en la conversión de energía solar a eléctrica. Estos compuestos tienen geometría tetraédrica similar a los semiconductores tradicionales de los grupos IV, III-V y II-VI y obedecen la regla del octeto con ocho electrones de valencia alrededor de cada anión (S)¹⁴. El CZTS se puede construir a partir del compuesto binario ZnS, reemplazando dos de los cuatro átomos de Zn por Cu y uno por Sn manteniendo el

número de electrones de valencia, aunque la simetría cristalina cúbica del ZnS disminuye a una simetría tetragonal centrada en el cuerpo con fases de kesterita o estanita.

Como el CZTS tiene geometrías similares a los semiconductores tradicionales, se pueden esperar propiedades de material similares al Ge, GaAs y ZnS¹⁴, aunque puede haber diferencias fundamentales entre ellos. Una de estas diferencias es que mientras los semiconductores binarios tienen un enlace puro con hibridación sp³, los enlaces en CZTS envuelven estados antienlazantes híbridos entre los orbitales d y p del Cu y S respectivamente¹⁴, lo cual debilita los enlaces. Otra de las diferencias es que los semiconductores de los grupos III-V y II-VI tienen tres y dos electrones de valencia tipo s en sus cationes, mientras que el Cu en el CZTS sólo tiene un electrón de valencia tipo s; estas dos características implican una baja energía de formación para las vacancias de Cu comparada con las vacancias de cationes en los semiconductores tradicionales, por lo tanto es relativamente sencillo crecer materiales fuera de estequiometría con defectos relacionados al Cu¹⁴.

Los materiales para celdas solares poseen longitudes de difusión de portadores de carga cortas, lo cual quiere decir que necesitan tener una fuerte absorción óptica y para que esto suceda, el CZTS debe de cumplir con dos condiciones para obtener una celda solar eficiente. La primera condición es que debe poseer un gap directo y la segunda es que el grosor de la película sea la necesaria para que ocurra una buena absorción y como el coeficiente de absorción en el CZTS es bastante grande, el grosor de la película de sólo unas cuantas micras absorbe suficiente luz.

La respuesta óptica de los semiconductores está fuertemente conectada con la estructura de las bandas de energía y la manera más sencilla de probar si un semiconductor es de gap directo o indirecto es la medición del espectro de absorción para probar las propiedades del mismo.

En cuanto a la manera de sintetizar CZTS, los métodos en solución presentan técnicas que demuestran ser fácilmente escalables y de bajo costo por tener beneficios como utilizar relativamente poca energía y no usar procesos con alto vacío.

Entre estos métodos se encuentran técnicas como spray pirolisis, sol-gel, electrodeposición, así como técnicas basadas en tintas de nanocristales¹⁴ o nanocristales coloidales como solvothermal, hot injection, entre otros¹². Otras técnicas fuera de esta clasificación serían sputtering, co-evaporación, etc¹².

Las técnicas de nanocristales coloidales o en tinta incluyen ventajas sobre los demás métodos en solución como el uso de químicos relativamente no tóxicos, homogeneidad en la escala nanométrica y control en la composición de la película. La aplicación de estas técnicas en el compuesto cuaternario CZTS, ha atraído la atención sobre algunos desafíos debido a la naturaleza de esta estructura. Los desafíos más importantes para el progreso con esta tecnología incluyen comprender y controlar la estabilidad de la formación de CZTS, así como la formación de fases secundarias en los nanocristales y controlar la homogeneidad en la estructura y la composición al pasar de nanocristales a

películas sinterizadas. A pesar de esto, se logra un buen control de la calidad en la capa absorbente de kesterita CZTS.

Debido a los múltiples elementos que conforman el CZTS, la formación de fases secundarias se da con facilidad por los múltiples estados de oxidación que poseen los cationes, además, la composición de la película generalmente es rica en Zn y puede sugerirse la presencia de ZnS como fase secundaria, lo que indica que hasta en los mejores dispositivos las fases secundarias están presentes y podría ser una de las razones por la que este semiconductor no ha alcanzado su máximo potencial. Para mejorar las características del material es de vital importancia conocer los parámetros de red para hacer crecer películas de alta calidad, así como también es importante identificar la presencia y la posición de las fases secundarias. Algunas como Cu_2S no son fáciles de observar solo con difracción de rayos X, por lo que la información que brinda la espectroscopia Raman se ha vuelto popular para enriquecer el análisis composicional de estos semiconductores.

La técnica a desarrollar para esta investigación será hot-injection que consiste en preparar dos mezclas, una con los precursores metálicos y otra con el azufre; la primera lleva una fase de calentamiento y purga para eliminar oxígeno y contenido de agua; después se eleva por segunda vez la temperatura y se realiza la inyección de la segunda mezcla, manteniéndolo durante cierto tiempo para permitir la nucleación y crecimiento de las nanopartículas de manera controlada¹², enseguida se realiza una limpieza de las mismas para poder llevar a cabo la caracterización y determinar si cumplen con los requisitos para aplicación en celdas solares. El mismo método se aplicará para la síntesis de $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SnS}_4$.

En el presente trabajo se muestra una alternativa al CZTS, cambiando uno de los elementos que de igual manera permite conservar estructura cristalina, propiedades ópticas, no toxicidad y la abundancia en la corteza terrestre pero que realizará mejoras en dónde el CZTS tiene defectos.

1.2 JUSTIFICACIÓN

Debido a la toxicidad y poca disponibilidad de algunos de los elementos que conforman el CIGS, además de los defectos en el CZTS que no permiten un rápido avance en la eficiencia de conversión de energía, se hace necesario proponer alternativas en los componentes de estos materiales.

En este trabajo se propone la sustitución del Zn por Mg sobre todo por no ser estable en condiciones de solución como MgS, disminuyendo así la formación de fases secundarias (como el ZnS) al momento de la síntesis de nanopartículas⁹. Otras de las razones por las que se escoge el Mg son que mantiene un radio iónico similar⁹, misma estructura hexagonal, mismo estado de oxidación y además se elimina la afinidad química que tiene el Zn con el Cu, principal responsable de la formación de centros de recombinación que afectan la movilidad de los portadores de carga¹⁰.

Para realizar la síntesis de CZTS se utiliza el método hot injection por ser una de las técnicas de menor costo a comparación de las técnicas denominadas de vacío, además se adquieren buenos resultados en estequiometría y estructura cristalina¹¹ del material.

Para la determinación de la viabilidad en la sustitución del Zn por el Mg, se hará la síntesis de varias muestras con concentraciones diferentes entre el Zn y el Mg para después realizar la caracterización y analizar los resultados que determinarán si efectivamente se eliminan o atenúan los defectos que tiene el CZTS.

1.3 HIPÓTESIS

Se puede crear un material con estructura similar al CZTS capaz de mantener el rango de banda prohibida y coeficiente de absorción ideales para aplicaciones en celdas solares de películas delgadas, mediante una sustitución parcial o total de alguno de los elementos, con el cual pueden crearse celdas solares con alta eficiencia de conversión de energía bajo costo y baja toxicidad.

1.4 OBJETIVOS

Sintetizar nanopartículas de CZTS, realizando la sustitución del Zn por Mg con la finalidad de mejorar sus propiedades físicas y químicas.

- Preparación de tintas solares basada en nanopartículas de CZTS para la producción de películas delgadas.
- Caracterización de las nanopartículas de CZTS para la determinación de su morfología, tamaño medio y ancho de banda prohibida.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 SEMICONDUCTORES

En la mecánica cuántica se explica que un átomo tiene niveles discretos de energía pero al tener un conjunto de átomos que forman una red cristalina con cierta cantidad de electrones cercanos, las funciones de onda de estos se comienzan a traslapar y se generan subniveles dentro de los niveles energéticos con valores ligeramente diferentes entre ellos. A nivel macroscópico, la subdivisión de los niveles energéticos es tan grande que se forman bandas o bandas permitidas, las cuales permiten el flujo de electrones; mientras que la separación entre estas es llamada banda prohibida que reciben este nombre por no permitir que en unas exista flujo de electrones. El ancho de las bandas dependerá del átomo en cuestión y del tipo de enlace que se encuentre formando⁴³.

La banda que corresponde a la capa externa donde se encuentran los electrones de valencia es llamada banda de valencia y en ella se encuentran los electrones responsables de los enlaces. La banda inmediata superior es llamada banda de conducción y es donde se encuentran los electrones que se separaron de su átomo (electrones libres), responsables de la conducción eléctrica^{43,44}.

Cuando no existe separación entre las bandas de conducción y de valencia en un material, los electrones pueden saltar libremente entre ellas y el material es denominado como metal o conductor, mientras que si el espacio entre bandas es lo suficientemente grande para que no ocurran saltos de los electrones de valencia hacia la banda de conducción nos encontramos ante un material aislante. Por otra parte, si a través de algún cambio físico se genera la suficiente energía para hacer que algunos electrones salten a la de conducción, se está tratando con un material semiconductor^{43,44}.

En los semiconductores, la banda prohibida no es tan grande como la de los aislantes. Generalmente la energía necesaria para hacer saltar un electrón de la banda de valencia a la de conducción se encuentra entre 0 eV y 4eV⁴⁴. Si el valor de la banda prohibida (band gap) es de aproximadamente 0.5 eV o menor se trata de un semiconductor de band gap angosto, y los de banda prohibida entre 2 y 4 eV son semiconductores de band gap ancho⁴⁴.

En la figura 1 se muestra la representación de las bandas de conducción, valencia y prohibida que se describen en los párrafos anteriores.

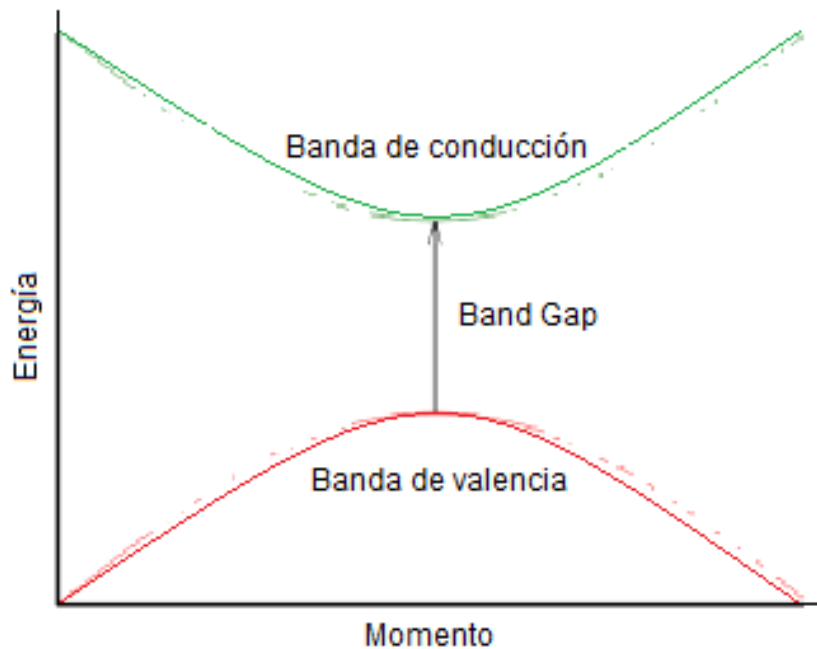


Fig. 1 Representación de las bandas de valencia, conducción y band gap al graficar energía (E) vs momento (k-vector de onda).

A los semiconductores que existen en la naturaleza se les denomina intrínsecos, mientras que se pueden fabricar semiconductores adicionando impurezas (dopaje) que brindan un exceso de electrones (carga negativa) que fácilmente brincan a la banda de conducción o exceso de huecos (carga positiva). Estos son llamados semiconductores extrínsecos⁴³. Cuando el dopaje se hace con elementos de un mayor número de valencia, con referencia al elemento semiconductor que se dopará, aparece un estado electrónico adicional justo por debajo de la banda de conducción y el exceso de electrones es liberado para contribuir en la conducción eléctrica cuando el átomo llega a su configuración electrónica más estable de acuerdo con la regla del octeto, estos semiconductores son denominados tipo n porque los portadores de carga son los electrones (carga negativa)^{43,44,45}. Por otro lado, si el dopaje se realiza con elementos de menor número de valencia, el estado electrónico que aparece será justo por encima de la banda de valencia y se buscará adquirir un electrón de la banda de conducción para completar los 8 electrones, entonces se crea un hueco o vacante positiva en la banda de conducción, por lo tanto los portadores de carga serán los huecos (carga positiva) y el semiconductor será tipo p^{43,44,45}. Esto se representa en la figura 2.

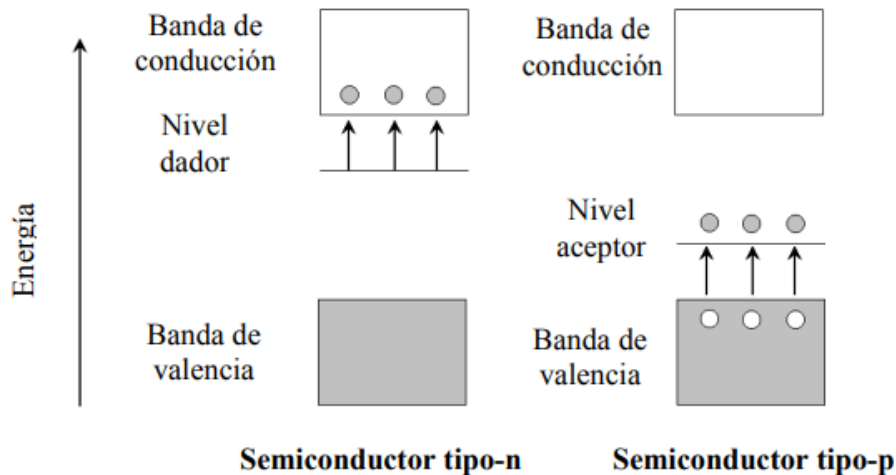


Fig. 2 Representación de las bandas de valencia y conducción en semiconductores tipo n y tipo p. Tomado de Pinochet, J. y Tarrach, G. Los semiconductores y sus aplicaciones. Facultad de Física: Física de Sólidos, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago de Chile. Diciembre 2001 [43].

Cuando se juntan ambos tipos de semiconductores, se genera una corriente de difusión por la diferencia de huecos y electrones que existe entre ellos, esta corriente busca el equilibrio entre huecos y electrones de los dos semiconductores, entonces aparece una carga negativa en el semiconductor tipo p y una positiva en el tipo n, por lo que se origina un campo eléctrico. A su vez aparece una corriente de arrastre que fluye en sentido contrario que la corriente de difusión (del tipo n al tipo p). Cuando ambas corrientes llegan a un equilibrio (misma concentración de huecos y electrones en los semiconductores), estas dejan de fluir.

Otra clasificación importante dentro de los semiconductores es la referente hacia si son del tipo de gap directo o gap indirecto. En procesos de absorción óptica, a un semiconductor se le llama de gap directo cuando el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia ocurren en el mismo valor de k (siendo k el vector de onda del electrón que se puede asociar al momento como $p = \hbar k$), de otra forma es de gap indirecto^{44,45}.

Sabiendo que debe haber conservación de la energía y el momento, en la figura 3 se muestra que cuando se realiza una transición en un diagrama $E(k)$ de manera vertical, es decir gap directo, sólo se absorbe un fotón que brinda la energía necesaria para que ocurra el salto del electrón o hueco hacia la banda de conducción. Cuando la transición es indirecta, debe haber absorción de un fotón, correspondiente al salto vertical, y la absorción de un fonón, correspondiente al cambio en k . La absorción en un semiconductor de gap indirecto es menos intensa que en los de gap directo, debido a que la energía de los fonones es pequeña y sólo permiten la conservación del momento para realizar la transición.

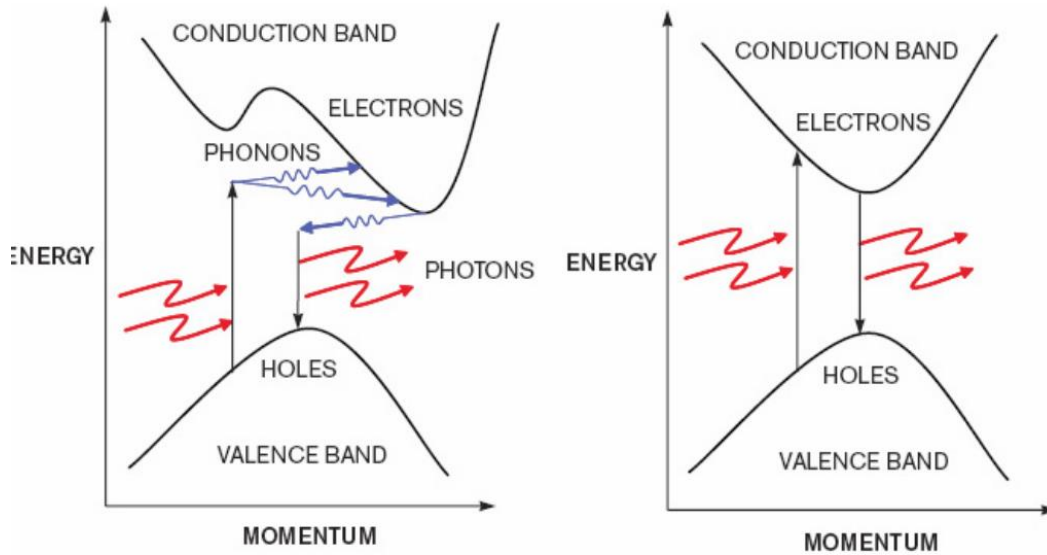


Fig. 3 Representación del gap indirecto (izquierda) y directo (derecha). Tomado de Pinochet, J. y Tarrach, G. Los semiconductores y sus aplicaciones. Facultad de Física: Física de Sólidos, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago de Chile. Diciembre 2001 [43].

Dependiendo del valor del banda prohibida, el semiconductor será capaz de absorber fotones con mayor o menor longitud de onda⁴². Ejemplos de semiconductores de gap indirecto son el diamante, Si, Ge, algunos compuestos III-V como AIS, GaP, compuestos I-VII como AgBr, entre otros. Los semiconductores de gap directo incluyen compuestos III-V como GaAs, InP, compuestos del II-VI como ZnS, ZnSe, ZnTe, CdTe, compuestos I-VII como CuCl, CuBr, CuI, entre otros⁴⁴.

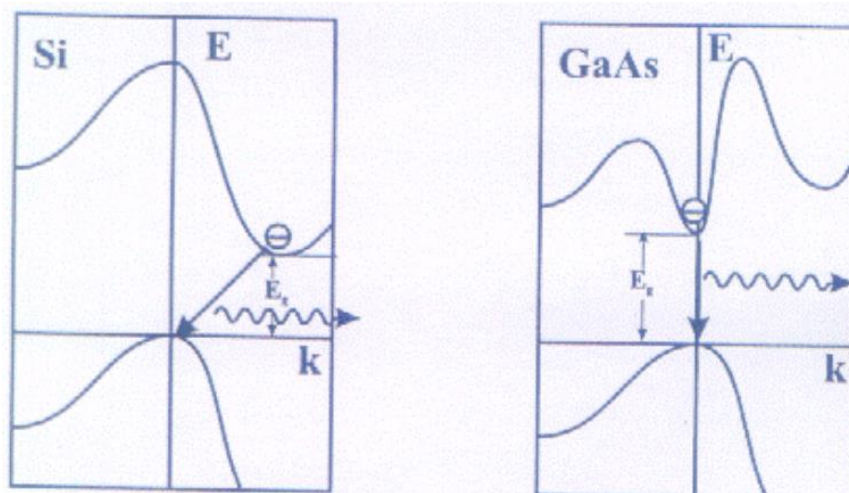


Fig. 4 Silicio de gap indirecto (izquierda) y Arseniuro de galio de gap directo (derecha). Tomado de Klingshirn, C. Semiconductor Optics. Ed. Springer.[44].

2.2 CELDAS SOLARES

En general, las celdas solares funcionan acoplando dos materiales semiconductores, uno con mayor carga positiva (huecos, semiconductor tipo p) y otro con mayor carga negativa (electrones, semiconductor tipo n). Cuando los fotones inciden en el semiconductor tipo n, promueve que los electrones en la banda de valencia salten a la banda de conducción y comiencen a fluir hacia el semiconductor tipo p a través de la unión de ambos semiconductores, así como los huecos del semiconductor tipo p fluyen hacia el semiconductor tipo n, entonces se genera una corriente eléctrica por los extremos de ambos semiconductores, pudiendo alimentar alguna carga. Las celdas solares contienen otras capas que contribuyen en la mejora del funcionamiento de las mismas pero la explicación de estas no entra en el alcance de este documento por tratarse únicamente de la capa absorbente sobre la que se desarrolla esta investigación.

Existen diferentes tipos de celdas solares y se clasifican en cuatro generaciones. A la primera generación corresponden aquellas celdas solares hechas de silicio monocristalino, policristalino y amorfo. Estas tienen gran superficie, alta calidad⁴⁶ y debido a la abundancia del Si en la corteza terrestre^{42,47} (alrededor del 15%) y su gran uso en la electrónica como semiconductor, hace que actualmente sean las más desarrolladas⁴⁷ con presencia en el mercado con alrededor del 90% y una producción optimizada al máximo⁴² con sus límites.

Dicho semiconductor posee un gap indirecto, lo que significa que es necesaria la creación de un fonón además de la absorción de un fotón para provocar la transición. Aunque se han logrado eficiencias de alrededor del 25%, acercándose al valor máximo ideal que se establece para este material⁴⁷, los costos de producción son elevados^{42,47} por el hecho de ser de gap indirecto, no permitiendo reducir la cantidad de material utilizado en su producción (entre 200 y 300 μm) y por ende sin mayor reducción de costos. Como alternativa se recurre al silicio policristalino, sacrificando la eficiencia^{42,47}; aún a pesar de este sacrificio, el costo sigue siendo elevado para la eficiencia lograda y no presenta competencia con otros recursos energéticos.

La segunda generación hace una reducción en la cantidad de material utilizado y por esta razón se les conoce como celdas solares de películas delgadas o capa fina⁴⁶. En lugar de silicio que posee un gap indirecto, los materiales representativos para esta generación son semiconductores de gap directo como $\text{Cu}_2\text{In-GaS}_4$ (CIGS), CdTe ⁴⁶, GaAs, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), entre otros.

Antes de continuar con las últimas dos generaciones, conviene hacer una breve explicación sobre el límite teórico Shockley–Queisser². Este límite designa la máxima eficiencia teórica de una celda fotovoltaica basada en una unión p-n y sitúa esta máxima eficiencia alrededor del 30% en una banda prohibida de 1 eV¹. Aunque esta teoría está diseñada para un espectro solar simple de cuerpo negro a 6000 K, actualmente se usa el espectro solar AM 1.5G (Air Mass con 48.188° de incidencia solar) y se obtiene una curva irregular y ligeramente diferente a la teoría original, situando la máxima eficiencia en

33.7% a 1.34 eV de banda prohibida aproximadamente^{3,4}, lo cual quiere decir que del total de energía solar incidente sólo se podrá convertir en electricidad el 33.7% de esta. Esto se puede ver en la figura 5.

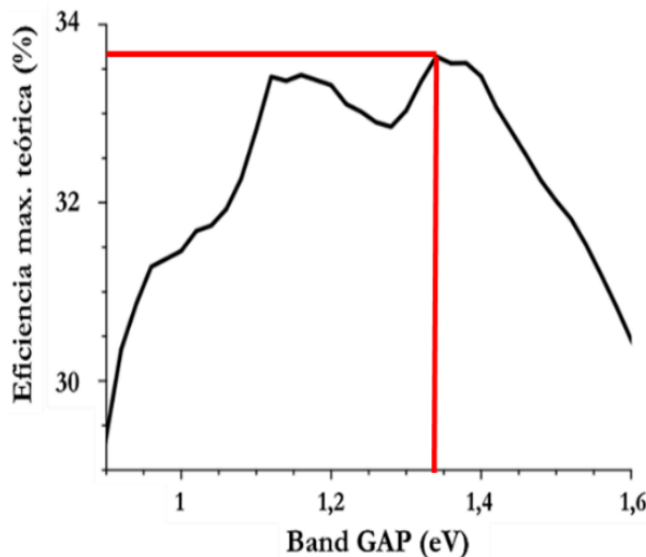


Fig. 5 Límite de eficiencia teórico para celdas fotovoltaicas. Tomado de Martí, R. Obtención de estructuras calcopirita (CIGS) y kesterita (CZTS) como absorbentes para dispositivos fotovoltaicos de capa fina mediante métodos de síntesis de bajo coste. Tesis Doctoral, Departamento de Química inorgánica y orgánica, Universitat Jaume i de Castellón, Castellón de la Plana, España, Diciembre 2016 [42].

La tercera generación está comprendida por una combinación de tecnologías que pueden llegar a superar el límite teórico⁴⁶ Shockley–Queisser², pudiendo llegar hasta 60%⁴⁶ o 70%⁴⁷. Existen varios métodos para lograr superar este límite teórico, entre estos se encuentran las celdas fotovoltaicas con multiunión, concentración del espectro incidente, uso de la generación térmica por luz ultravioleta para aumentar el voltaje o el uso del espectro infrarrojo durante la noche⁴⁶.

En la cuarta generación se hace una mezcla de materiales orgánicos con inorgánicos, aprovechando la estabilidad, madurez y propiedades ópticas y electrónicas de los primeros con las ventajas que ofrece la parte orgánica en cuanto a sus procesos de fabricación⁴⁸.

En este trabajo se toma el caso de las celdas solares de segunda generación como alternativa a las de primera generación, disminuyendo la cantidad de material a utilizar al cambiar de semiconductores de gap indirecto a semiconductores de gap directo (en la capa absorbente) pero que presentan características similares a las de Si, con la diferencia en que se pueden fabricar con un espesor de entre 4 y 5 μm ^{42,47}. Esto provoca que su producción sea más sencilla y por tanto el costo es menor. Sin embargo, esta tecnología basada en calcopiritas como el CIGS ($\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{Se}_2 \text{ o } \text{S}_2)$) junto con el CdTe

y CIS (CuInSe_2) no es competitiva en el mercado por contener elementos de poca abundancia en la corteza terrestre y/o elementos tóxicos.

La tecnología con estructura cristalina kesterita se presenta como una buena alternativa para continuar reduciendo costos y la cual aún se encuentra en proceso de investigación para poder ser introducida en la industria⁴², debido a que presenta problemas como fases secundarias y centros de recombinación que frenan el aumento de la eficiencia de conversión de energía. Esta estructura proviene de la misma familia que la calcopirita, razón por la que se considera que tiene las propiedades necesarias para mostrar un comportamiento similar al momento de introducirla como capa absorbente. El semiconductor representativo de la estructura kesterita es el CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) y surge al sustituir el In y el Ga del semiconductor CIGS por Zn y Sn.

A continuación se profundiza en la estructura, defectos estructurales, fases secundarias, entre otras cosas que envuelve el CZTS.

2.3 CARACTERÍSTICAS DEL CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$)

Para poder comprender mejor las características del CZTS, es necesario separar en subsecciones que hablen específicamente de cada una de ellas, comenzando por la explicación de cómo surge su estructura cristalina y hasta los métodos de síntesis utilizados para este material.

2.3.1 ESTRUCTURA CRISTALINA

De la estructura del diamante pueden derivarse otras que algunos minerales en la naturaleza toman. La composición del diamante es de puro carbono pero si vamos agregando elementos para formar compuestos binarios, terciarios o cuaternarios la estructura se va convirtiendo en blenda de zinc/esfalerita (cúbica), calcopirita (tetragonal) o kesterita/estanita (tetragonal) respectivamente. Todas ellas forman parte de la misma familia pero con diferentes grupos espaciales¹⁴ (figura 6). En algunas ocasiones, dependiendo de la temperatura de cristalización, también se presenta una estructura wurtzita (hexagonal) o combinación de esta con las estructuras anteriores, obteniendo sistemas cristalinos como el ortorrómbico ($\beta\text{-NaFeO}_2$ con la calcopirita, wurtzita-estanita) y el monoclinico (wurtzita-kesterita)¹⁴, pero estas estructuras que provienen del sistema cristalino hexagonal (figura 7) son menos estables que las cúbicas y tetragonales en el caso del CZTS.

La estructura calcopirita ha sido estudiada desde 1970 a la par del silicio como una alternativa a este y cambiando sus componentes se obtienen CIS (CuInSe_2 , CuInS_2) o CIGS ($\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$, $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{S}_2$). Los semiconductores con esta estructura son del tipo p que cristalizan en la estructura cristalina tetragonal centrado en las caras⁴². La estructura kesterita es análoga a la calcopirita sustituyendo los cationes de In y Ga por cationes de Zn y Sn, también se encuentra la estructura estanita, el cual no tiene cambios en los elementos que componen el CZTS pero si en el orden de los cationes y aniones dentro de la estructura. La estructura kesterita se caracteriza por alternar capas de CuSn,

CuZn, mientras que en la estructura estanita se alternan capas de ZnSn con Cu₂ y en ambas estructuras el Sn se encuentra en el mismo sitio¹⁴. En los patrones de difracción de neutrones presentada en la referencia [14] y mostrados en la figura 8, se observa como los picos principales son los mismos para ambas estructuras y las diferencias yacen en los picos de menor intensidad por estar ligeramente corridos o no presentarse en las dos estructuras.

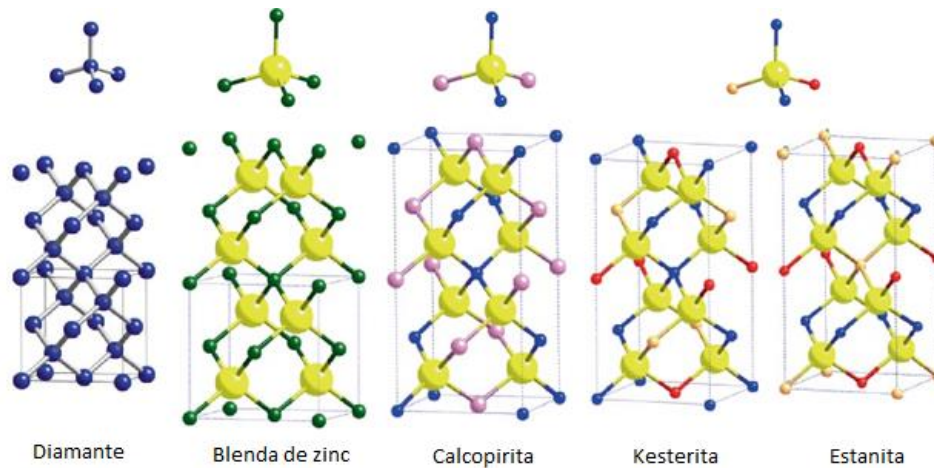


Fig. 6 Representación de las estructuras cristalinas y del motivo que las forma situados encima de cada estructura. En las estructuras de kesterita y estanita, en color azul se tiene Cu, en beige Zn, en rojo Sn y en amarillo el S. Tomado de Hages, C. and Agrawal R. (2015). Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells. USA. Ed. John Wiley and sons. Primera edición.[14].

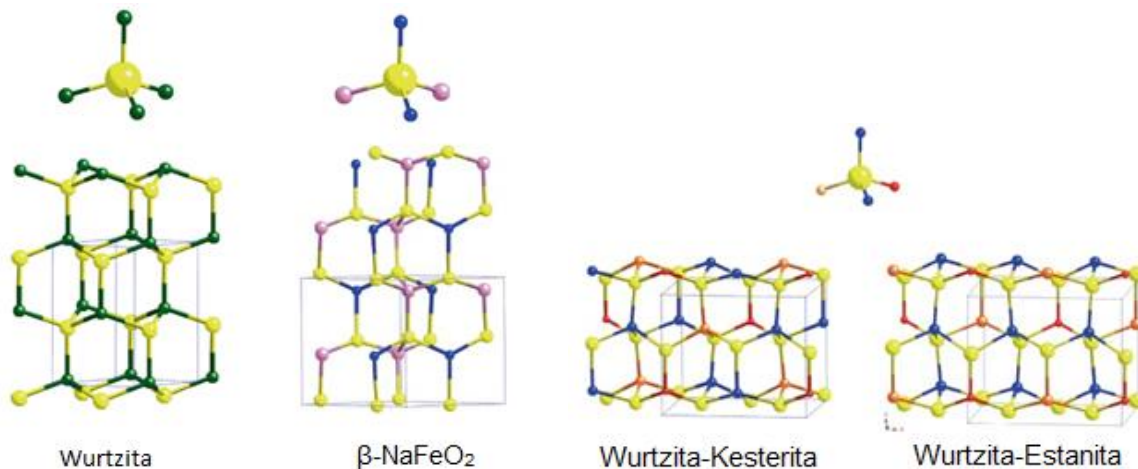


Fig. 7 Representación de las estructuras cristalinas hexagonales y del motivo que las forma situados encima de cada estructura. En las estructuras de wurtzita-kesterita y wurtzita-estanita, en color azul se tiene Cu, en beige Zn, en rojo Sn y en amarillo el S. Tomado de Hages, C. and Agrawal R. (2015). Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells. USA. Ed. John Wiley and sons. Primera edición.[14].

Además de ser análogos, la kesterita y la estanita conservan las propiedades ópticas de la calcopirita, que la hace ideal para aplicaciones en celdas solares con banda prohibida entre 1.4 y 1.56 y coeficiente de absorción en 10^4 cm^{-1} .

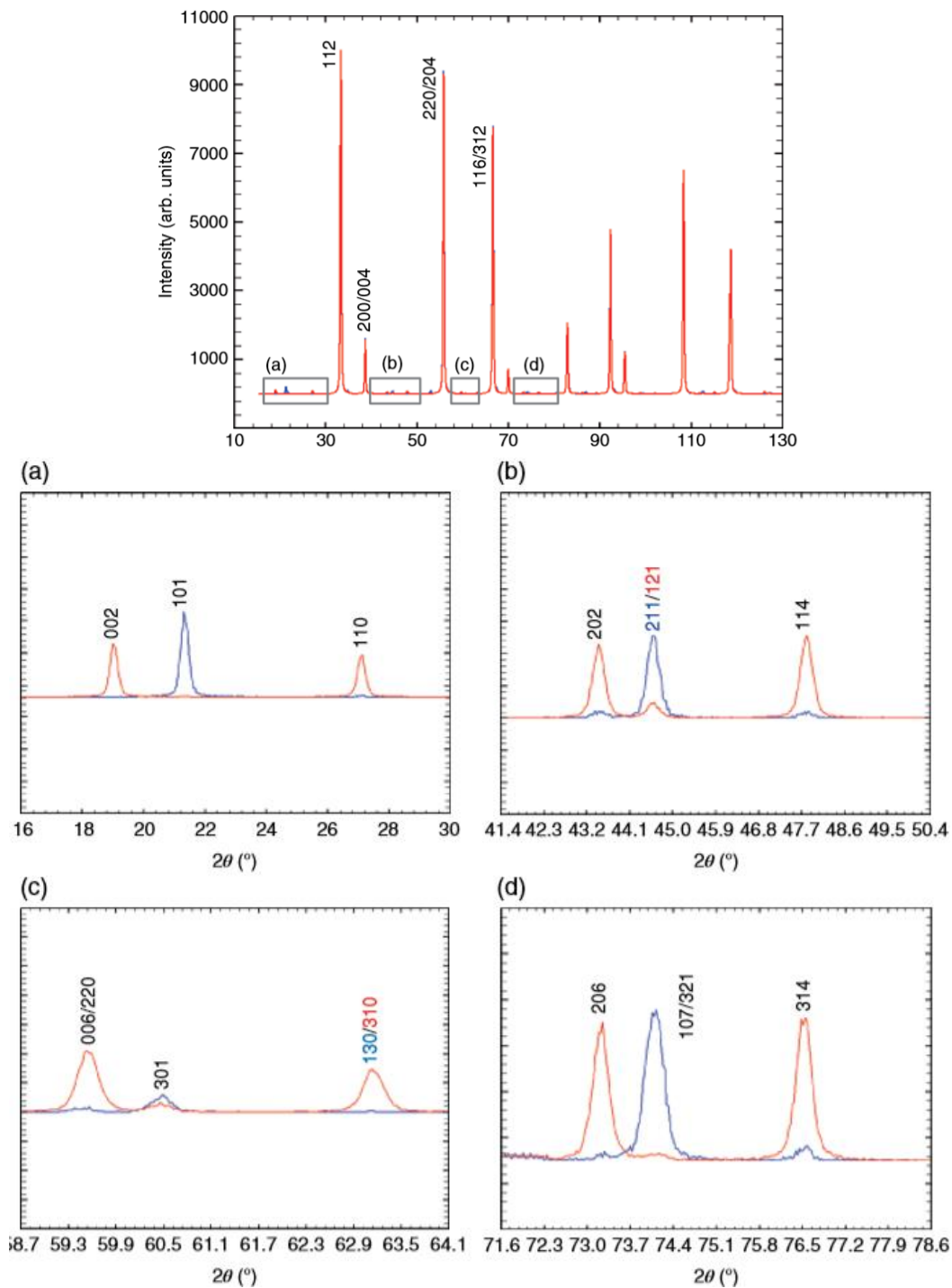


Fig. 8 Simulación del patrón de difracción de neutrones para la estructura kesterita en azul y la estanita en rojo. Tomado de Hages, C. and Agrawal R. (2015). Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells. USA. Ed. John Wiley and sons. Primera edición.[14].

En la tabla 1 se muestra la energía total en meV/átomo para cada una de las estructuras que puede tomar $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, calculadas mediante density-functional formalism basado en first-principle calculation y que se refiere a la energía necesaria para formar la estructura, indicando que la de menor energía es la más estable y la que el semiconductor prefiere tomar.

Tabla 1 Energía total por estructura cristalina 1. Valores tomados de Hages, C. and Agrawal R. (2015). Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells. USA. Ed. John Wiley and sons. Primera edición.[14].

Estructura	Energía (meV/átomo)
Kesterita	0.0
Estanita	2.8
Wurtzita-kesterita	6.0
Wurtzita-estanita	7.2

De acuerdo con los valores teóricos de la tabla 1, la estructura más estable es el de la kesterita, aunque la diferencia de energía entre kesterita y estanita es muy pequeña.

2.3.2 DEFECTOS ESTRUCTURALES

Cuando hablamos de cristales, es natural que estos tengan defectos, ya sean puntuales, lineales o de superficie. En la mayoría de los casos, estos defectos determinan algunas características importantes en los materiales.

En la estructura cristalina de un semiconductor, los defectos pueden actuar como trampas para los portadores de carga o como centros de recombinación para los mismos, que resultan en el detrimento del rendimiento del dispositivo optoelectrónico (semiconductor).

Dentro de la estructura del CZTS se pueden presentar diferentes tipos de defectos como las vacancias (V_{Cu} , V_{Zn} , V_{Sn} y V_{S}), antisitios (Cu_{Zn} , Zn_{Cu} , Cu_{Sn} , Sn_{Cu} , Zn_{Sn} y Sn_{Zn}), defectos intersticiales (Cu_i , Zn_i y Sn_i)¹⁸ o la misma superficie de los nanocristales¹³ con la presencia de los “*dangling bonds*” o enlaces libres.

Los átomos que se encuentran en la superficie del cristal tienen menos átomos vecinos que los que se encuentran en medio y en consecuencia los átomos de la superficie tienen enlaces libres llamados dangling bonds. En el caso de los semiconductores, estos enlaces libres de la superficie del cristal dan paso a niveles de energía dentro de la banda prohibida y pueden actuar como trampas para los portadores de carga (par electrón-hueco) reduciendo así la conducción del material. La cantidad de dangling bonds es dependiente del tamaño del cristal. Las posibles soluciones para eliminar los dangling bonds es con el estabilizante para llenar esos enlaces libres y la otra es preparando nanocristales core-shell, donde el material coraza (Shell) que cubre el material de importancia (núcleo) tiene una banda prohibida mayor que el del núcleo (core), por lo tanto la banda prohibida del material core reside dentro de la banda prohibida del material Shell, formándose un pozo de potencial alrededor del núcleo para los portadores de carga, lo que hace menos probable que estos se encuentren en la superficie del

nanocrystal y en consecuencia disminuyendo la cantidad de dangling bonds. Además estos dangling bonds alrededor de la coraza presentan niveles de energía que quedan dentro de la banda prohibida del material coraza pero fuera de la banda prohibida del núcleo, por lo tanto son menos importantes¹³.

Los defectos que poseen la menor energía de formación son Cu_{Zn} , V_{Cu} y Zn_{Sn} (defectos aceptores) en orden ascendente para la estructura kesterita pobre en Cu y rica en Zn, reportada como la mejor estequiometría para los dispositivos solares^{19,21,22}, mientras que los defectos donadores como V_{S} y Zn_{Cu} tienen una energía de formación mucho mayor¹⁹ y es menos probable su aparición.

Por ser un material con mayor concentración de defectos aceptores (al tener estos menor energía de formación cuando la composición es rica en Zn y pobre en Cu), se puede decir que el CZTS tiene la característica de semiconductor tipo p (los portadores de carga son los huecos).

Al existir los defectos puntuales antes mencionados en el CZTS, también existe la formación de defectos de pares complejos eléctricamente neutros^{18,23} que facilitan la separación de electrón-hueco mejorando la eficiencia de la celda. Algunos ejemplos de estos pares son $[\text{Cu}_{\text{Zn}}^- + \text{Zn}_{\text{Cu}}^+]^0$, de fácil formación debido a la pequeña diferencia química y de tamaño que existe entre estos dos elementos. Este par complejo es señalado como deslocalizado, debido al carácter aceptor del antisitio Cu_{Zn} por encima de la banda de valencia y al carácter donador del antisitio Zn_{Cu} por debajo de la banda de conducción, además es visto como desorden parcial en el material por inducir estructuras polimórficas²³.

Otro ejemplo de estos pares complejos es el $[\text{V}_{\text{Cu}}^- + \text{Zn}_{\text{Cu}}^+]^0$, en el cual, se tiene una disminución de la energía de formación conforme se lleva el material a una estequiometría pobre en Cu y rica en Zn, convirtiendo V_{Cu} y Zn_{Cu} en los más abundantes y de mayor beneficio como par complejo a diferencia de $[\text{Cu}_{\text{Zn}}^- + \text{Zn}_{\text{Cu}}^+]^0$ maximizando el desempeño de la celda solar²³.

En general, estos pares complejos reducen los centros de recombinación profundos, así como las trampas de portadores de carga, resultando en la mejora de la conducción del semiconductor.

Existen algunos otros pares complejos de defectos, ahora cargados, que pueden ocasionar centros de recombinación como $\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Sn}_{\text{Zn}}$ y $2\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Sn}_{\text{Zn}}$, siendo el antisitio Cu_{Zn} un defecto aceptor dejando un hueco por encima de la banda de valencia y el antisitio Sn_{Zn} un defecto donador de 2 electrones por debajo de la banda de conducción, creando un nivel profundo donador dentro de la banda prohibida y produciendo una disminución de la misma banda prohibida²². Este aparece incluso en el CZTS estequiométrico y al llevar el CZTS a una estequiometría rica en Zn y pobre en Cu este disminuye.

El polimorfismo es otro de los defectos que presenta el CZTS, y es a causa de la estructura estanita y kesterita que toma. Es considerado un defecto al encontrarlo

reportado como influencia negativa en la eficiencia de las celdas solares, debido a que la estructura estanita posee una energía de enlace menor al de la kesterita, aunque se dice que la kesterita es la fase más estable y aun así, como la diferencia entre las energías de enlace son de apenas algunos meV, es probable que co-existan dentro del mismo material. De hecho, esto podría ser una de las causas por las que se tiene desorden entre los sitios de Cu y Zn (defecto con menor energía de formación y por el que se le puede dar un carácter de semiconductor tipo p junto con los defectos Cu_{Sn} y V_{Cu} ^{14,19,23}, además de ser el más abundante y estable^{20,23}) aparte de que por existir una pequeña diferencia entre el tamaño de los cationes y su valencia, la energía de formación se hace más pequeña²⁰. También podría ser la razón del bajo voltaje de circuito abierto por la pequeña banda prohibida que maneja la estructura estanita a comparación de la kesterita¹⁹.

Las mejores celdas solares, con eficiencias mayores al 8%, son preparadas con una composición rica en Zn y pobre en Cu con desviación de la estequiometría ideal en las relaciones $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) \approx 0.8$ y $\text{Zn}/\text{Sn} \approx 1.2$, resultados totalmente experimentales^{22,23}. Esta desviación, a pesar de ser buena para la eficiencia, también es indicativa de tener un gran porcentaje de defectos intrínsecos y fases secundarias²² que afectan el desempeño del dispositivo.

Cuando tenemos una composición rica en Cu, el potencial químico es alto, $2\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}}$ y Cu_{Zn} tienen alta concentración. La alta concentración de Cu_{Zn} produce alta concentración de portadores de huecos, y la alta concentración de $2\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}}$ atrapa electrones por lo que la eficiencia de las celdas solares bajo esta condición es limitada. Cuando cambiamos a una composición pobre en Cu, V_{Cu} se vuelve dominante, la concentración de $2\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}}$ cae drásticamente, mientras que la concentración de defectos benignos como $\text{Zn}_{\text{Sn}}+2\text{Zn}_{\text{Cu}}$ y $V_{\text{Cu}}+\text{Zn}_{\text{Cu}}$ aumentan determinando el grado de no estequiometría¹⁸.

Conforme el Cu cambia de rico a pobre, la concentración de huecos disminuye, por el decaimiento del antisitio Cu_{Zn} , y luego vuelve a aumentar al volverse dominante la vacancia de Cu, por lo que existe un mínimo de concentración de huecos del orden de 10^{14} cm^{-3} ¹⁸.

2.3.3 PROPIEDADES ÓPTICAS

Parámetros como el coeficiente de absorción (α) y la banda prohibida (E_g), son importantes para determinar si un semiconductor puede aplicarse en ciertos campos y se obtienen a partir de la función dieléctrica compleja $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ o el índice de refracción complejo $n^* = n+ik$ ¹⁴. Como estas dos funciones no pueden obtenerse de manera experimental, se utiliza la medición de la transmitancia, reflectancia y/o absorbancia y con ayuda de algunos cálculos teóricos se obtienen los parámetros antes mencionados.

La función dieléctrica describe la respuesta del material cuando se cambia la densidad de carga, por lo que se puede describir el apantallamiento de las cargas cerca de los átomos dopantes, defectos y otras perturbaciones estructurales en el cristal¹⁴. La absorción óptica se determina directamente de la función dieléctrica compleja a través de la

relación $\varepsilon_1^{\alpha\beta}(\omega)^2 + \varepsilon_2^{\alpha\beta}(\omega)^2 = [\varepsilon_1^{\alpha\beta}(\omega) + \alpha^{\alpha\beta}(\omega)^2 c^2 / 2\omega^2]^2$, donde c se refiere a la velocidad de la luz¹⁴.

En la referencia [14] se realiza una comparación entre CZTS kesterita/estanita y CZTSe kesterita/estanita y se afirma que el CZTS tienen constantes dieléctricas ligeramente menores comparadas con las de CZTSe y es consistente con la relación entre la banda prohibida y la respuesta dieléctrica, lo cual quiere decir que a mayor energía de la banda prohibida, menor será la constante dieléctrica¹⁴.

Con ayuda de la figura 9 se puede observar que los espectros de la función dieléctrica son similares para los cuatro, aun así se puede ver que la energía de la banda prohibida del material, CZTS y CZTSe estanita muestran mayor anisotropía por tener valores mayores en la parte imaginaria, en dirección transversal, de la función dieléctrica con respecto a la parte imaginaria de la función dieléctrica pero en dirección longitudinal $\varepsilon_2^\perp(\omega) > \varepsilon_2^\parallel(\omega)$ comparada con la kesterita, en la que sucede lo contrario $\varepsilon_2^\perp(\omega) < \varepsilon_2^\parallel(\omega)$. Esto puede ser consecuencia del campo cristalino positivo y de mayor intensidad en la kesterita que en la de la estanita¹⁴.

El campo cristalino positivo indica que no hay presencia de un estado en la banda de valencia por encima de un estado degenerado doble, también en la banda de valencia, y depende de la posición de los cationes en la estructura cristalina para interactuar con pares no enlazantes y formar estos estados degenerados que se ven reflejados en cambios de la función dieléctrica.

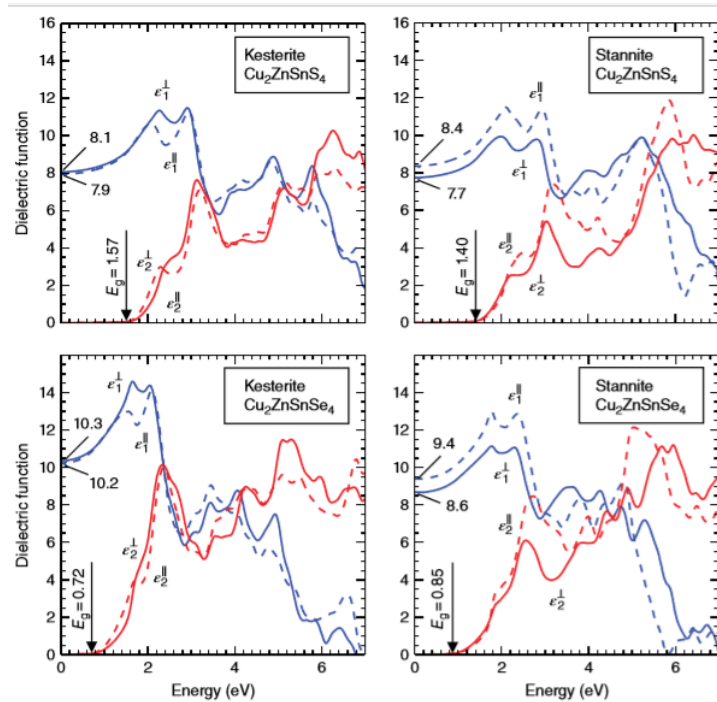


Fig. 9 Espectros de la función dieléctrica para CZTS y CZTSe. Tomado de Hages, C. and Agrawal R. (2015). Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells. USA. Ed. John Wiley and sons. Primera edición.[14].

Haciendo la transición de la función dieléctrica al coeficiente de absorción en el gráfico de la figura 9 y la misma transición pero con un corrimiento de $\hbar\omega - E_g$ en la figura 10, se puede apreciar de mejor manera la eficiencia entre los materiales con diferente banda prohibida. En la gráfica de la izquierda se muestra como en los valores de energía de banda prohibida 1 y 1.5 eV comienza el proceso de absorción en el CZTSe y el CZTS respectivamente, mientras que en la gráfica de la derecha se hace un corrimiento de la banda prohibida como $\hbar\omega - E_g$ y se ve con mayor claridad como de 0 a 1.5 eV el CZTS posee mayor absorción óptica que en el CZTSe y en el valor de 0.8 eV, el CZTS ya tiene el doble (aproximadamente $10 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$) de la absorción que el CZTSe (aproximadamente $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$)¹⁴.

Con base en la misma figura, también se observa que la fase kesterita tiene ligeramente mayor absorción comparada con la estanita. Por otra parte, en el gráfico de la derecha se agregan otros semiconductores como el GaAs y ZnSe para realizar la comparación de absorción y que estos tienen una absorción similar a la del CZTSe en $\hbar\omega - E_g = 0$ to 0.8 eV, por lo tanto menor absorción que el CZTS¹⁴. Esta es una de las razones por las que este semiconductor ha llamado la atención y actualmente se realizan esfuerzos para alcanzar eficiencias de conversión energética mayores.

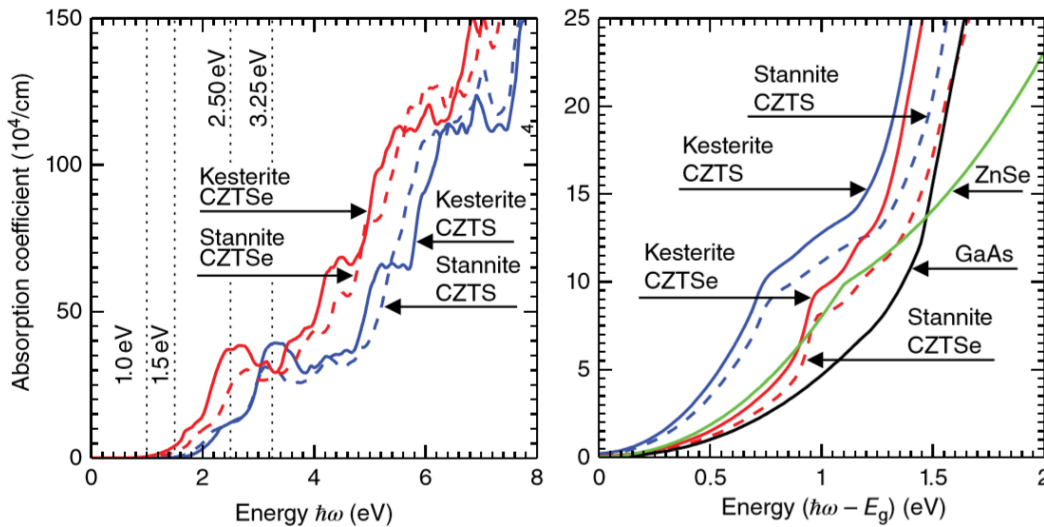


Fig. 10 Espectros del coeficiente de absorción para CZTS, CZTSe, GaAs y ZnSe. Tomado de Hages, C. and Agrawal R. (2015). Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells. USA. Ed. John Wiley and sons. Primera edición.[14].

Para determinar la banda prohibida, se hace una conversión del coeficiente de absorción hacia un gráfico Tauc convirtiendo las unidades del eje “y” a $(\alpha \cdot hv)^2$ y en el eje “x” conservar las unidades de energía para realizar un ajuste lineal de la parte más recta superior de la gráfica obtenida hasta cruzar el eje de las “x”, el valor donde cruza el ajuste lineal al eje es el valor de banda prohibida E_g ⁴⁹. En la sección de espectroscopía UV-VIS-NIR se explica con mayor detenimiento la obtención de este gráfico con los valores arrojados por la técnica.

2.3.4 FASES SECUNDARIAS

Además de los defectos estructurales, también se encuentra la existencia de fases secundarias dependiendo de las condiciones bajo las que se realice la síntesis de los nanocristales. Estas fases secundarias pueden ser igualmente perjudiciales para el desempeño del material. Algunas de estas fases son Cu_2SnS_3 , ZnS , SnS_2 , SnS , Cu_2S y CuS ^{18,20,25,26} entre otras.

Recientemente, se ha dado auge a la detección de fases secundarias, siendo fácil determinar la existencia de las fases de CuS , Cu_2S , SnS y SnS_2 mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX), por tener una estructura totalmente diferente a la de CZTS, mientras que ZnS y Cu_2SnS_3 tienen el mismo tipo de estructura (blenda de zinc) que la del CZTS y es necesario utilizar técnicas complementarias a DRX para su detección^{25,26,27}, como la espectroscopía Raman.

En la figura 11 se puede apreciar como la ventana composicional monofásica del CZTS es muy pequeña (círculo con *), lo cual hace que la aparición de fases secundarias sea muy fácil si desde el inicio no se tiene la composición óptima o si esta se pierde al no controlar las condiciones de equilibrio durante el proceso, además de ser un material con múltiples constituyentes y varios estados de oxidación en los metales¹⁴.

Debido a que la composición para celdas solares de alta eficiencia son pobres en Cu y ricas en Zn, la fase secundaria más probable es la de ZnS , encontrada con un amplio valor de banda prohibida de 3.6 eV^{8,26} y disminuyendo la fotocorriente^{14,18} por absorber las longitudes de onda más cortas⁸, pero no con una gran conductividad²², lo que no la hace peligrosa para el voltaje de circuito abierto pero si podría ser responsable por la alta resistencia en serie. Las fases secundarias CuS , SnS y Cu_2SnS_3 son más perjudiciales por formar centros de recombinación que disminuyen el voltaje de circuito abierto por tener un valor de banda prohibida pequeño^{8,14,19,20,25} de entre 1 y 1.2 eV y además, por su alta conductividad, puede reducir la resistencia shunt¹⁹.

Las fases secundarias menos deseadas, son aquellas que tienen un valor de banda prohibida menor al del CZTS, por reducir el voltaje de circuito abierto e intensificar los centros de recombinación⁸. Las que poseen un valor de banda prohibida grande, pueden causar una alta resistencia en serie cuando se encuentran en el contacto posterior, o pueden actuar como barrera para los portadores de carga cuando se sitúan en la unión pn, mientras que las fases de banda prohibida pequeña en la unión pn, son responsables de la disminución del voltaje de circuito abierto¹⁴.

Para la mejora de los dispositivos, es importante identificar la presencia y posición de las fases secundarias dentro de la película delgada, de esta manera se puede modificar la técnica de síntesis, evitando que estas se formen o se pueda buscar una manera sencilla de removerlas¹⁴, en caso de que las fases secundarias se encuentren en la superficie de la película delgada y no dentro o por debajo de esta.

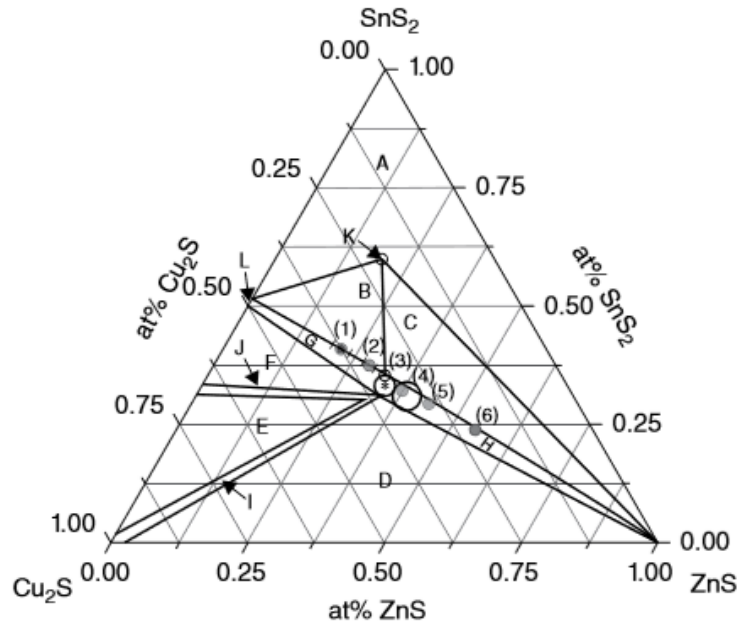


Fig. 11 Diagrama de fases para para el sistema CZTS a 400 °C con regiones indicadas como: * \rightarrow $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (α), A \rightarrow $\beta + \text{SnS}_2 + \text{Cu}_2\text{SnS}_3 + \text{ZnS}$, B \rightarrow $\alpha + \text{Cu}_2\text{SnS}_3 + \beta$, C \rightarrow $\alpha + \text{ZnS} + \beta$, D \rightarrow $\alpha + \text{Cu}_2\text{S} + \text{ZnS}$, E \rightarrow $\alpha + \text{Cu}_4\text{SnS}_4 + \text{Cu}_2\text{S}$, F \rightarrow $\alpha + \text{Cu}_4\text{SnS}_4 + \text{Cu}_2\text{SnS}_3$, G \rightarrow $\alpha + \text{Cu}_2\text{SnS}_3$, H \rightarrow $\alpha + \text{ZnS}$, I \rightarrow $\alpha + \text{Cu}_2\text{S}$, J \rightarrow $\alpha + \text{Cu}_4\text{SnS}_4$, K \rightarrow $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_8$ (β), L \rightarrow Cu_2SnS_3 , el círculo más grande ubica la posición de la relación de composición óptima para celdas solares de alta eficiencia $\text{Zn}/\text{Sn}=1.2$ y $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0.9$ y los números del (1) al (6) indican las posiciones composicionales de las áreas de interés en el análisis cuantitativo de fases secundarias. Tomado de Hages, C. and Agrawal R. (2015). Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells. USA. Ed. John Wiley and sons. Primera edición [14].

2.3.5 MÉTODO DE SÍNTESIS

En general existe una clasificación de los métodos para llegar a tamaños de partículas nanométricas, que pueden ser “top-down” (reducción de tamaño) o “bottom-up”¹³. En la primera van incluidas aquellas técnicas que parten de un material macroscópico para obtener el mismo en el rango de los nanómetros, aunque suele estar limitado el tamaño al que se puede llegar, ejemplo de estas técnicas son los método litográficos¹³ que permiten la hechura de circuitos para microprocesadores etc. Los “bottom-up” parten de precursores atómicos o moleculares para obtener estructuras nanométricas y pueden clasificarse como métodos con y sin vacío.

Los métodos con vacío requieren de un equipo sofisticado para crear el material en alto vacío y algunas de estas técnicas son las de deposición física de vapor (PVD), sputtering, evaporación con haz de electrones (e-beam), deposición con láser pulsado (PLD) entre otros. Mientras que los métodos sin vacío prometen reducción de costos con buenos resultados como la deposición electroquímica, síntesis basada en nanocristales (síntesis coloidal no acuosa), sol-gel, deposición de baño químico (CBD), microemulsiones, entre otros¹⁴.

La síntesis coloidal permite un excelente control en las propiedades físicas y químicas del material, así como control en el tamaño y forma de los nanocristales¹³, atrayendo atención para la creación de dispositivos optoelectrónicos y celdas solares. Tiene como finalidad crear nanocristales suspendidos en un solvente (solución coloidal); generalmente es necesario el uso de un estabilizador, surfactante o “capping ligand”¹³, aunque algunos autores que usan la síntesis coloidal, sobre todo hot injection, lo hacen escogiendo oleilamina (OLA) como solvente y estabilizante (capping ligand) para reducir el uso de contenido orgánico. Dentro de las funciones de este surfactante podemos decir que al adherirse a la superficie de los nanocristales actúa como espaciador entre ellos para evitar aglomeraciones y que en lugar de tener un material en escala nanométrica, se obtenga el material abultado. Otra función es la de proveer solubilidad para que los nanocristales permanezcan suspendidos y no precipiten en el solvente, esto es porque cuando se adhiere el surfactante a la superficie de los nanocristales, se forma un enlace entre la superficie de este y el grupo funcional del “capping ligand”, dejando fuera la cadena larga de hidrocarburo y así no permitir la interacción con el solvente como se muestra esquemáticamente en la figura 12. Entre otras funciones, se encuentra el control del crecimiento dinámico y evitar la oxidación de la superficie del nanocrystal, así como la saturación o pasivación de los dangling bonds¹³, los cuales son de particular importancia para la aplicación en celdas solares.

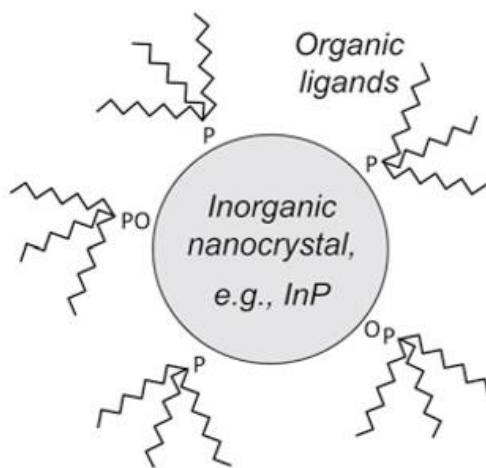


Fig. 12 Ejemplo de un nanocrystal inorgánico InP rodeado del capping ligand TOP / TOPO (trioctilfosfina / óxido de trioctilfosfina) para darle solubilidad en un solvente orgánico no polar como el tolueno. Tomado de Borchert, H. (2014). Solar cells based on colloidal nanocrystals. Capítulo 2: Physics and Chemistry of Colloidal Semiconductor Nanocrystal. Oldenburg, Germany. Ed. Springer.

También es necesario escoger los precursores metálicos que funcionarán como iniciadores en la etapa de nucleación de los nanocristales, cuidando que se disuelvan en el solvente que se escogió con anterioridad. Ejemplo de estos precursores son las sales como cloruros¹⁵, acetilacetatos¹², acetatos¹⁶, entre otros. Según los solventes, surfactantes, condiciones de temperatura y precursores que se prefieran para la síntesis, se define la distribución de tamaño que adquirirán los nanocristales.

La creación de las nanopartículas consta de dos etapas, la nucleación y el crecimiento¹³. La primera es cuando los precursores comienzan la formación de enlaces entre ellos que darán lugar a la creación de la estructura semilla sobre la cual se lleva a cabo la segunda etapa (crecimiento) al adherirse a ellos más precursores y disolviéndose los que quedaron más pequeños (maduración Ostwald) que a su vez proveen de precursores a los nanocristales que están creciendo; también puede haber crecimiento por la aglomeración de algunos nanocristales. Esta segunda etapa es un proceso dinámico difícil de modelar y al final se obtiene un crecimiento neto¹⁷.

Las etapas de nucleación y crecimiento pueden ser separadas por la inyección rápida de otro precursor en la mezcla previamente calentada con un incremento de temperatura en la misma al momento de la inyección, en este caso el método es llamado hot injection¹⁷ y ha sido utilizado con éxito para la creación de la capa absorbente en celdas solares^{13,14}.

En el caso del método hot injection se preparan dos mezclas, una que se calentará (generalmente entre 200 y 300 °C)¹³ con una parte de los precursores disueltos en el solvente y el estabilizador y los precursores faltantes disueltos aparte en el mismo solvente para después ser inyectado en la solución caliente usando una jeringa. Al momento de la inyección, la solución rápidamente se sobresatura y se da paso a la nucleación de los nanocristales, la cual finaliza casi inmediatamente cuando la solubilidad ya no es excedida, condición esencial para la etapa de nucleación, además de que baja la concentración de los precursores libres. Aquí es cuando finaliza la nucleación y comienza la etapa de crecimiento de los nanocristales.

En la mayoría de los casos, resulta mejor separar las etapas de nucleación y crecimiento para obtener un buen diseño del tamaño y la forma de los nanocristales como lo brinda el método hot injection, aunque al momento de escalar a la industria resulta ventajoso el uso de los métodos coloidales donde se tiene una sola solución (síntesis one pot) porque la formación de los nanocristales comienza antes de que los precursores se encuentren completamente disueltos y el primer nanocristal queda listo antes de que la etapa de nucleación finalice¹³.

Aunque aún no se sabe con exactitud la manera de crecimiento de los cristales de CZTS, de lo que se puede estar seguro es que primero se forman fases binarias y ternarias de CuS, Cu₂S, SnS, SnS₂, ZnS y Cu₂SnS₃¹⁴ y a partir de ellas se llega al CZTS como sucede con el CIGS (CuIn_xGa_{1-x}S₂).

El propósito de la elevada temperatura es para proveer energía suficiente para la reacción de los componentes sólidos, el crecimiento de los granos, llevar los defectos a los bordes de grano e insertar las especies volátiles a la fase sólida¹⁴.

2.4 AVANCES EN CMTS (Cu₂MgSnS₄)

Ya se ha mencionado que los defectos en la estructura cristalina y la creación de fases secundarias son las posibles razones por las que el CZTS no supera el 11% de eficiencia de conversión. Estos pueden disminuirse mediante la sustitución parcial o total del Zn por

Mg ($\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SnS}_4$ -CMTS), el cual mantiene la estructura hexagonal del Zn pero sin afinidad química con el Cu, radio iónico similar al del Zn, además no es estable en solución como MgS y es más abundante en la corteza terrestre que el Zn⁹.

En la referencia [53], se hace una simulación de la sustitución de Zn por Mg arrojando resultados sobre el CMTS con preferencia por la estructura cristalina estanita al contrario que el CZTS con los valores mostrados en la siguiente tabla en meV por celda unitaria, por lo que se indica que será más fácil encontrar la estructura del CMTS en estanita.

Tabla 2 Energía total por estructura cristalina 2. Valores tomados de Zhong, G., Tse, K., Zhang, Y., et. al. Induced effects by the substitution of Zn in $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$ (X = S and Se). Diciembre 2015. arXiv:1509.06230v2.[53].

Estructura	Energía (meV/celda unitaria)
Kesterita	40.2
Estanita	0.0

Otro resultado que se arroja en esta referencia es que la energía de formación del defecto complejo $[\text{Mg}_{\text{Sn}}+\text{Sn}_{\text{Mg}}]$ es mucho mayor que en el CZTS, por lo que se espera una reducción de este. Cuando se sintetiza CZTS, se encuentran presentes las fases secundarias ZnS y Cu_2SnS_3 con constantes de red similares, así como también es similar la longitud del enlace y como resultado se obtiene un estrés pequeño alrededor del Zn; por el contrario, la fase MgS en CMTS tiene una longitud de enlace mayor que la de ZnS que provoca mayor estrés y por tanto también se espera que esta fase tenga menos presencia al sintetizar CMTS.

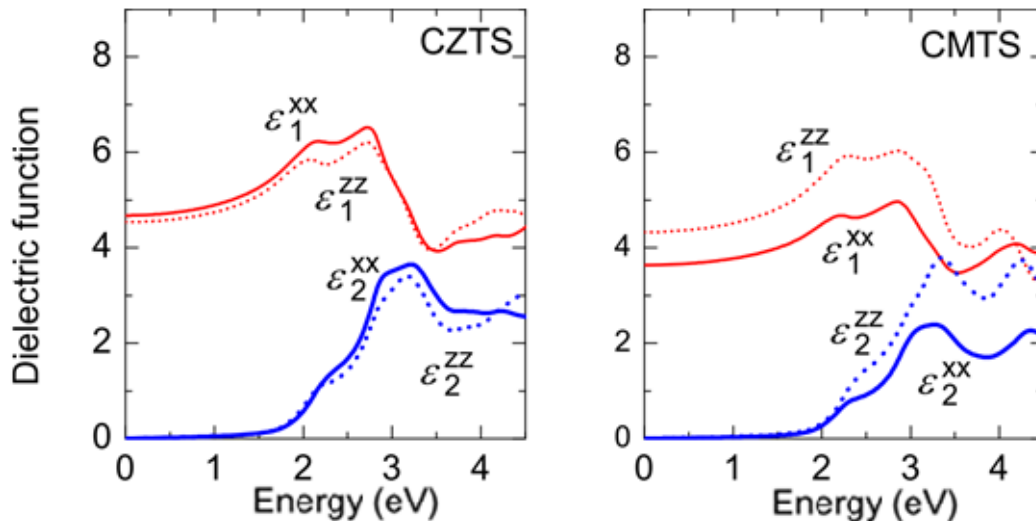


Fig. 13 Comparación de la función dieléctrica entre CZTS y CMTS. Las líneas punteadas corresponden a la aportación longitudinal y las líneas sólidas a la aportación transversal. En rojo se presenta la parte real de la función dieléctrica y en azul la parte imaginaria. Tomado de Zhong, G., Tse, K., Zhang, Y., et. al. Induced effects by the substitution of Zn in $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$ (X = S and Se). Thin Solid Films 2015, Vol. 603, No. 224. Citado como: arXiv:1509.06230v2 [cond-mat.mtrl-sci].

DOI: 10.1016/j.tsf.2016.02.005.[53].

En cuanto a las propiedades ópticas, se muestran resultados similares entre CZTS y CMTS pero con un ligero corrimiento en la banda prohibida hacia arriba en CMTS (1.63 eV^{9,54}), sin embargo, en la figura 14 se puede ver que el coeficiente de absorción cumple con las características requeridas para usar como capa absorbente en celdas solares.

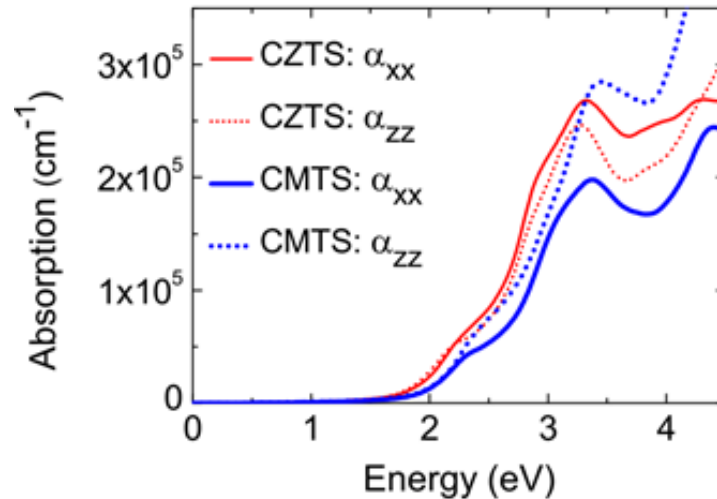


Fig. 14 Comparación del coeficiente de absorción entre CZTS y CMTS. Las líneas punteadas corresponden a la aportación longitudinal y las líneas sólidas a la aportación transversal. Tomado de Zhong, G., Tse, K., Zhang, Y., et. al. Induced effects by the substitution of Zn in Cu₂ZnSnX₄ (X = S and Se). Thin Solid Films 2015, Vol. 603, No. 224. Citado como: arXiv:1509.06230v2 [cond-mat.mtrl-sci]. DOI: 10.1016/j.tsf.2016.02.005.[53].

La función dieléctrica que se muestra en la figura 13 describe la respuesta de polarización del material en presencia de un campo eléctrico externo y el principio del gráfico en la parte imaginaria de la función dieléctrica (líneas azules) revela el valor de banda prohibida.

Dentro de la referencia [54] se muestran resultados similares que en la [53] y además reporta un valor de banda prohibida simulado para la estructura estanita (la más estable) en 1.61 eV que concuerda con los resultados experimentales de la referencia [9], en la que se usa el método hot injection para sintetizar CMTS

2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Para determinar que tanto el CZTS como el CMTS poseen las características que se mencionan en las secciones anteriores, es necesario aplicar diferentes técnicas que permiten determinar si las muestras con sustitución parcial y total de Zn por Mg funcionan realmente para su aplicación como capa absorbente en celdas solares.

Para caracterizar la parte de estructura cristalina, las técnicas serán difracción de rayos X y como complemento la espectroscopía Raman; para composición, espectroscopía de dispersión de energía de rayos X; para tamaño de partícula, dispersión de luz dinámica y por último espectroscopía UV-VIS-NIR para las propiedades ópticas.

A continuación se hace una revisión del principio de funcionamiento de cada una de las técnicas.

2.5.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La Difracción de Rayos X está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando se les hace incidir sobre una muestra. Al irradiar rayos X sobre la muestra a analizar, estos se difractan con ángulos que dependen de las distancias atómicas³⁰. La técnica de difracción de rayos X nos brinda información sobre la estructura cristalina como las constantes de red de las fases existentes en nuestro material¹⁴.

La forma en que los rayos X interactúan con la materia esencialmente sucede de dos maneras y pueden ser:

- Cuando algunos fotones del haz incidente son desviados sin pérdida de energía, forman parte de la radiación dispersada con la misma longitud de onda que la radiación incidente (fenómeno de la difracción).
- Los fotones pueden sufrir una serie de choques inelásticos al incidir sobre la muestra y su energía incrementa la temperatura dando lugar al fenómeno de fluorescencia.

Enfocándonos sólo en la difracción, los átomos de la muestra dispersan los rayos X incidentes en todas direcciones y en algunas de estas los rayos dispersados estarán en fase reforzándose mutuamente para formar rayos difractados³¹. Se dice que los rayos X dispersados están en fase cuando la separación entre estos es igual a un número entero n de longitudes de onda, cumpliendo con:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Ec. 1})$$

A esta relación se le conoce como Ley de Bragg y establece los requisitos que deben cumplirse para que la difracción suceda. En la figura 15 se coloca una representación de esta ley.

n - debe ser un número entero.

θ - ángulo de difracción.

λ - longitud de onda.

d - distancia interplanar hkl .

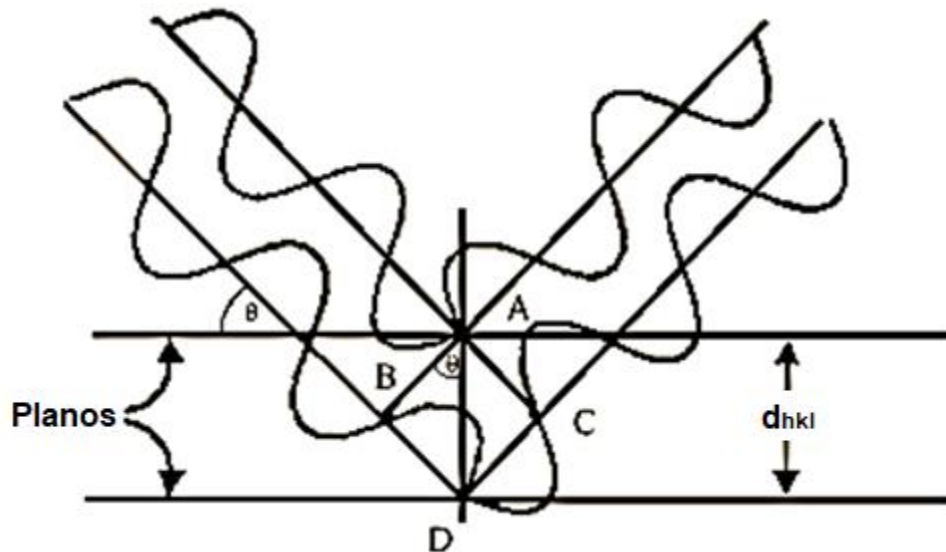


Fig. 15 Diagrama del modelo de Bragg. Tomado de Universidad Politécnica de Cartagena. Difracción de rayos X, el 19 de Junio de 2018.

URL:https://www.upct.es/~minaeees/difraccion_rayosx.pdf [31].

Físicamente no es un proceso de reflexión pero los términos planos de reflexión y rayo reflejado se usan con frecuencia para hablar sobre los planos de difracción o rayos difractados³¹.

Como los átomos están acomodados periódicamente en la red cristalina, los rayos dispersados por ellos tienen relaciones de fase definidas y en la mayoría de las direcciones estas relaciones de fase tienen interferencia destructiva y en otras pocas se produce interferencia constructiva, dando paso a los rayos difractados³¹.

Los rayos X que son de interés para la difracción, son aquellos que cuentan con una longitud de onda cercana a 1 angstrom con una frecuencia aproximada de 3 millones de THz y una energía de 12.4 KeV. Los equipos que producen estos rayos X cuentan con un generador de alta tensión, un filamento incandescente que tiene una pequeña fuente de bajo voltaje y una placa de metal generalmente de Cu o Mo³² que se muestra en la figura 16.

El filamento cumple la función de cátodo, haciendo saltar electrones al ánodo (placa de Cu y Mo), dónde se producen cambios en los niveles de energía que generan los rayos X que incidirán sobre la muestra en estudio.

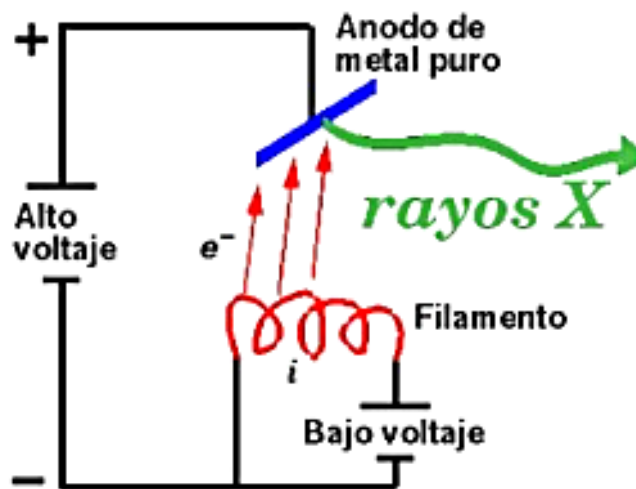


Fig. 16 Diagrama general del tubo de rayos X. Tomado de Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Biotecnología: Cristalografía, el 20 de Junio de 2018. URL: <http://www.ibt.unam.mx/computo/pdfs/met/Cristalografia.pdf> [32].

Después de que los rayos X interactúan con la muestra, se capturan los rayos difractados y se genera un difractograma que relaciona el ángulo con la intensidad.

Esta técnica es de alta tecnología no destructiva para el análisis de una amplia gama de materiales. La principal aplicación de DRX es la identificación cualitativa de la composición mineralógica en una muestra cristalina, además de otras aplicaciones como análisis cuantitativo de materiales cristalinos, determinación del tamaño de cristal, así como cálculos sobre la simetría del cristal, en especial la asignación de distancias a determinadas familias de planos y la obtención de los parámetros de la red³⁰.

2.5.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

La luz interactúa con la materia de diferentes maneras, transmitiéndose a través de algunos materiales, y reflejándose o dispersándose en otros. Tanto el material como el color (longitud de onda) de la luz afectan en esta interacción. Al estudio de esta luz se le conoce como "espectroscopía"²⁸, mientras que la dispersión Raman se produce cuando la luz interacciona con las vibraciones moleculares. Esto es similar a la espectroscopía de absorción infrarroja, más ampliamente conocida, pero con reglas diferentes. Se requiere un cambio en la polarizabilidad molecular durante la vibración para que se produzca el efecto Raman y poder adquirir información sobre el comportamiento de los fonones dentro de la red cristalina¹⁴.

La dispersión Raman es una dispersión inelástica de un fotón. Cuando la luz es dispersada de un átomo o molécula, la mayoría de los fotones son dispersados elásticamente (dispersión de Rayleigh), donde los fotones dispersados tienen la misma energía y, por lo tanto, la misma longitud de onda que los fotones incidentes. Sin

embargo, una pequeña fracción de la luz, alrededor de 1 parte en 10 millones^{28,29}, es dispersada a frecuencias diferentes que la frecuencia de los fotones incidentes.

La interacción de la luz con la materia en un régimen lineal permite simultáneamente la absorción y la emisión de luz que se ajusta a los niveles de energía ya definidos por los electrones. El efecto Raman corresponde a la teoría de perturbaciones de la mecánica cuántica que envuelve la absorción y consecuente emisión de un fotón mediante cambio de estado intermedio de un electrón, pasando por un estado virtual. Entonces existen las siguientes posibilidades que también se muestran en la figura 17:

- Las moléculas absorben la energía: A esto se le denomina dispersión de luz Raman Stokes y sucede cuando el fotón incidente excita a los electrones que se encuentran en un estado basal a un estado virtual y se relaja a un estado excitado.
- La molécula pierde energía: Llamado dispersión de luz Raman Anti-Stokes, que sucede cuando el fotón incidente ahora excita a los electrones que se encuentran en un estado excitado hacia un estado virtual y relajan hasta el estado basal.

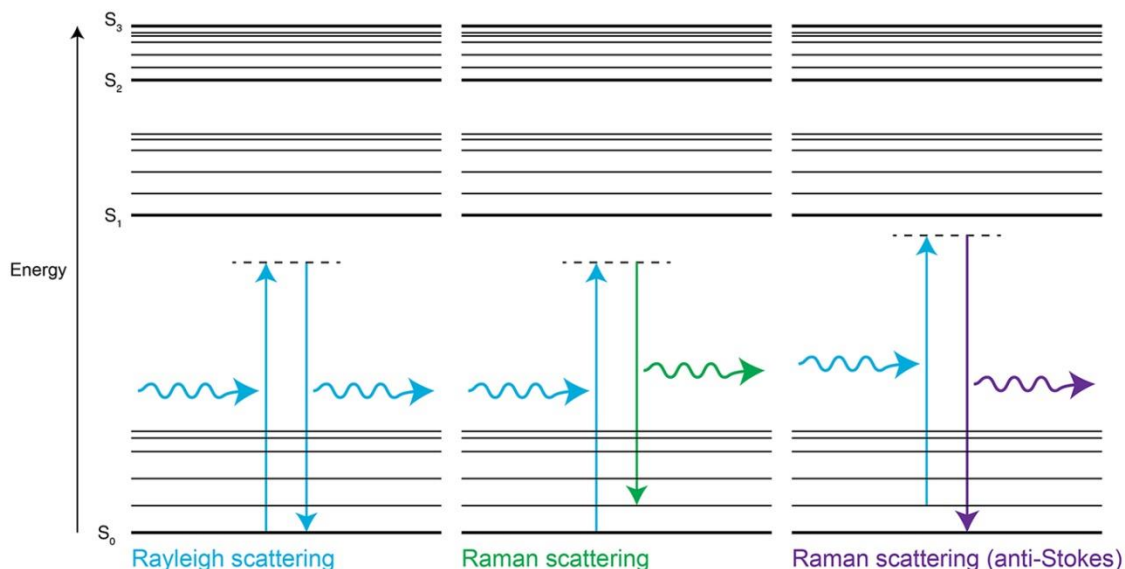


Fig. 17 Dispersión Rayleigh, Raman Stokes y Raman Anti-Stokes. Tomado de Renishaw plc. Espectroscopía Raman: Descripción básica de la Espectroscopía Raman. 2001-2018. URL: <http://www.renishaw.es/es/descripcion-basica-de-la-espectroscopia-raman--25805> [28].

Rara vez se usa la dispersión Raman anti-Stokes por ser menos intensa que la de Raman Stokes, pero representa información vibracional equivalente de la molécula²⁸.

La espectroscopía Raman se utiliza para comprender mejor la composición de los materiales y encontrar la orientación cristalográfica del mismo. La muestra se ilumina mediante una luz de un único color, normalmente longitudes de onda en el régimen visible de 480nm, 514nm, 532nm y 633nm¹⁴, y se captan los fotones que se encuentran en dispersión Raman, obteniendo un espectro que nos brinda información como:

- Los desplazamientos Raman y las intensidades relativas de todas las bandas Raman del material que nos permiten identificar el material.
- Cambios en una banda: Una banda puede desplazarse, estrecharse, ensancharse o variar su intensidad, estos cambios pueden revelar información sobre tensiones presentes en la muestra, variaciones en su cristalinidad y en la cantidad de material.
- Variaciones de los espectros con la posición sobre la muestra: Revelan cambios en la uniformidad del material. Se pueden analizar varios puntos arbitrarios o medir sistemáticamente una serie de puntos (lo que permite generar imágenes de la composición de la muestras, las tensiones, su cristalinidad, etc.).

Esta técnica es muy útil, debido a que cada fase cristalina tiene un comportamiento vibracional diferente, lo cual permite que los espectros Raman sean mayormente únicos para cada una y detectar las diferentes fases dentro de un material¹⁴, razón por la cual la espectroscopía Raman complementa a la difracción de rayos X en la detección de fases secundarias dentro de las muestras de CZTS.

2.5.3 ESPECTROSCOPÍA DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X (EDS o EDX)

Gracias a que cada elemento tiene una estructura atómica diferente, se puede hacer que cada uno emita una serie de picos únicos en el espectro electromagnético al hacer incidir sobre ellos un haz de electrones de alta energía.

La muestra contiene átomos con electrones en estado basal en niveles discretos de energía, entonces al momento de hacer incidir electrones sobre una muestra, pueden ocurrir diferentes procesos, de los cuales resultan diferentes respuestas como las que se explican a continuación³³:

- Los electrones atraviesan la muestra sin interactuar con los átomos de esta. Esto es común en muestras delgadas y podría ser la opción más probable al saber que el diámetro de un átomo es aproximadamente de 0.15 nm y el diámetro del núcleo es de 0.000015 nm, es decir 10,000 veces menor, por lo tanto los electrones incidentes tienen pocas posibilidades de encontrarse con otro electrón, o con el núcleo. Aunque al aumentar el grosor de la muestra se concentra un mayor número de átomos y electrones que incrementan las probabilidades de interacción.
- Los electrones pasan cerca del núcleo y son atraídos por la carga positiva de este, resultando en una desviación de la trayectoria de los electrones incidentes. Si los electrones no pierden velocidad y/o energía, no sucede algún otro fenómeno, aunque el cambio de dirección es primordial en la microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés). Este cambio de dirección es conocido como dispersión elástica (sin cambio en la energía del electrón) y si este cambio de dirección es mayor de 90°, los electrones incidentes salen por el mismo lugar donde entraron, hablando ahora de electrones retrodispersados, que en algunas ocasiones son usados en microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés).

- Los electrones sufren un cambio de dirección y además pierden energía, es decir, que experimentan una dispersión inelástica y por tanto es emitido un cuanto de radiación para conservar el balance de energía. A esta radiación se le conoce como radiación de frenado y genera un espectro continuo o radiación de fondo independiente de la composición química de la muestra.
- Los electrones incidentes interactúan con alguno de los electrones internos de la muestra y estos electrones internos son expulsados del átomo. Al electrón que fue expulsado se le denomina electrón secundario, y es utilizado en la técnica SEM. Mientras tanto, los electrones primarios (incidentes) continúan con una trayectoria desviada y menor energía por la interacción.

Después de que el electrón secundario es expulsado del átomo (quedando el átomo ionizado), uno de los electrones más externo ocupa el hueco interno quedando con un excedente de energía, que para volver al equilibrio existen dos posibilidades³³:

- El átomo expulsa un electrón de la capa externa, conocido como electrón Auger.
- El átomo emite un fotón de rayos X, el cual es el principio de funcionamiento de la espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (X-Ray Energy Dispersive Spectrometry) y puede encontrarse en diversos textos como EDS, XEDS, EDXRS, EDX o XDS.

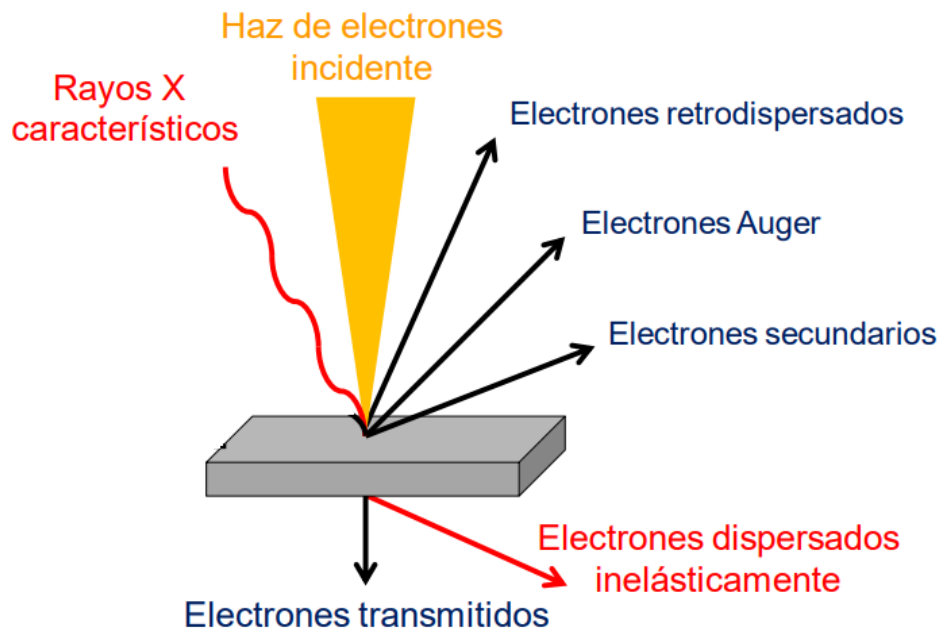


Fig. 18 Rayos X procedentes de cada uno de los suborbitales. Tomado de Universidad de Alicante. Servicio de Selección y Formación: Técnicas de análisis químico superficies. 23 de Noviembre de 2012. URL: <https://ssyf.ua.es/es/formacion/documentos/cursos-programados/2012/especifica/tecnicas-instrumentales-en-el-analisis-de-superficie/26-noviembre-tecnicas-de-analisis-quimico-superficies.pdf> [34].

A estos rayos X emitidos se les llama rayos X característicos y son únicos para cada elemento y también son llamados de diferente forma dependiendo del orbital al que

pertenecía el electrón expulsado, esto se puede observar de forma esquemática en la figura 18. Si este procedía del orbital K del átomo obtendremos un rayo X tipo "K", pero si procedía del orbital L entonces será del tipo "L", etc. Al mismo tiempo existen subtipos, por ejemplo, si el hueco de un electrón expulsado del orbital K es ocupado por un electrón del orbital L, se obtiene un rayo X tipo K_{α} , pero si es ocupado por un electrón del orbital M, entonces obtendremos un rayo X tipo K_{β} o si el hueco en el orbital L es ocupado por uno del orbital M, se tiene un rayo X tipo L_{α} . Además se debe de considerar que suborbital es el que cubre el hueco, con excepción del orbital K, el resto se dividen en subniveles (3 para el L, 5 para el M, 7 para el N, etc.)³³.

Tomando en cuenta el número de cada suborbital, si el hueco dejado por un electrón del orbital K es ocupado por uno del orbital L3, se obtiene un rayo X tipo K_{α_1} y así sucesivamente. La diferencia de energía entre los suborbitales son tan pequeñas que no se toman en cuenta a menos que se trate de elementos pesados, por lo tanto, como la probabilidad y la intensidad de los rayos X tipo K_{α} , K_{β} , L_{α} , L_{β} , M_{α} y M_{β} es más alta, serán los que se tomen en cuenta para esta técnica³³.

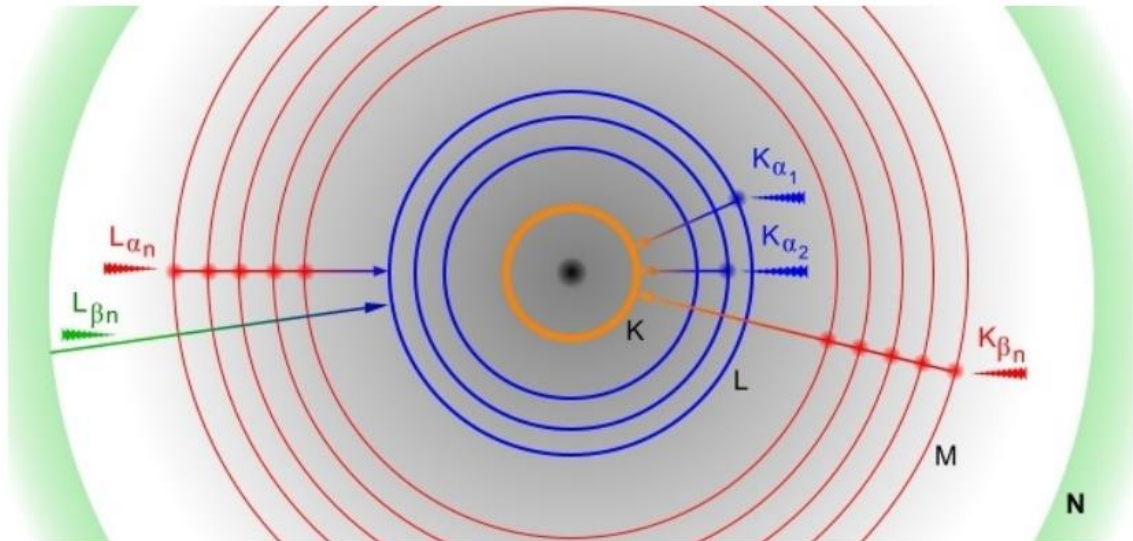


Fig. 19 Rayos X procedentes de cada uno de los suborbitales. Tomado de Universidad de Málaga. Servicio de Microscopía Electrónica: Microanálisis por dispersión de energías de rayos-x (XEDS). URL: <https://www.uma.es/sme/nueva/Documentos/EDXS.pdf> [33].

La energía de los fotones de rayos X emitidos está directamente relacionada con el peso atómico del elemento que lo emite, porque la diferencia de energía entre orbitales aumenta según lo hace el peso atómico, debido al aumento de protones en el núcleo. De este modo, se asocia el valor de la energía emitida con un elemento de la tabla periódica. Al medir los fotones expulsados por la muestra, se puede saber³³:

- cuál es el elemento que lo produce (análisis cualitativo).
- la cantidad relativa de cada elemento (análisis cuantitativo).

Un sistema EDS es acoplado a un microscopio electrónico y proporciona información complementaria sobre la muestra en estudio de mucha importancia, pero conlleva ciertas limitaciones, principalmente a nivel del análisis cuantitativo, que es necesario conocer y ponderar a la hora de sacar conclusiones³³.

2.5.4 DISPERSIÓN DE LUZ DINÁMICA (DLS)

Técnica no invasiva usada para la determinación del tamaño de las partículas y/o moléculas dispersas en un líquido, así como la distribución de tamaños. Estas partículas suspendidas se encuentran moviéndose constantemente debido al movimiento browniano, que es el movimiento de las partículas bajo medición, ocasionado por los choques aleatorios que estas tienen contra las moléculas que componen el líquido en el que se encuentran suspendidas. Una característica importante de este movimiento browniano, es que cuando las partículas son pequeñas, estas se mueven con mayor velocidad, mientras que las partículas de mayor tamaño se mueven con lentitud. La relación entre el tamaño y la velocidad de las partículas está establecida en la ecuación Stokes-Einstein³⁵.

La muestra es iluminada con una fuente de iluminación láser y las partículas suspendidas dispersarán la luz en todas direcciones. La luz dispersada es captada por una pantalla que enseguida muestra un patrón de puntos blancos, rodeada de áreas negras que representan las áreas donde no se detecta luz, mientras que las blancas es la luz dispersada por las partículas. Como las partículas que se encuentran bajo medición están en constante movimiento, el patrón antes mencionado parecerá estar en movimiento, así como también habrá variación en la intensidad que presenta³⁵.

El equipo realiza una medición de la tasa de cambio de la intensidad del patrón para calcular el tamaño de las partículas. Cuando las partículas son grandes, su velocidad es baja y en consecuencia la fluctuación de su patrón también será lenta, ocurre de manera similar para las partículas pequeñas pero con una fluctuación rápida³⁵.

Para adquirir la distribución de tamaños, el equipo cuenta con un correlador digital que realiza una comparación, en un mismo lugar del patrón, de la intensidad de luz dispersada en pequeños intervalos de tiempo $t+\delta t$. Las comparaciones cercanas estarán notoriamente relacionadas y mientras sigue pasando el tiempo, las mediciones ya no lo estarán, por lo tanto se dice que la correlación disminuye con el tiempo. Para indicar que hay una perfecta correlación se usa el 1 y cuando no existe es indicado con un 0³⁵.

A continuación, en la figura 20, se muestra la gráfica de la función de correlación para partículas grandes y pequeñas, en el que se puede observar que para las partículas pequeñas esta función converge más rápidamente a 0³⁵.

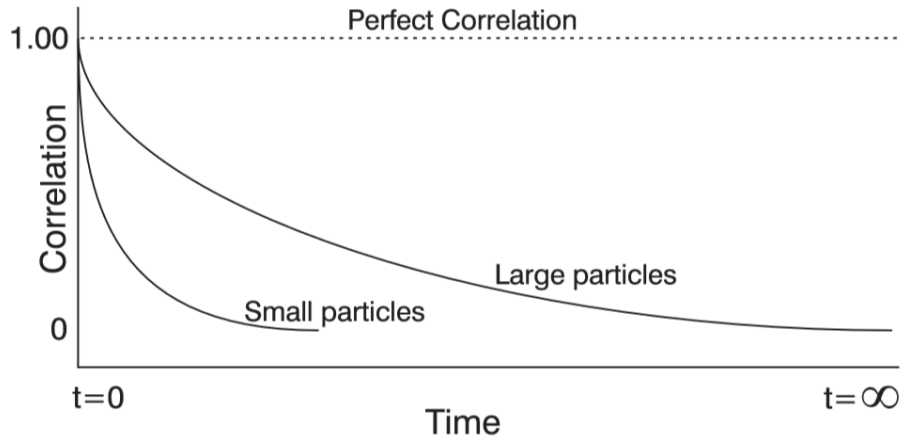


Fig. 20 Función de correlación para partículas pequeñas y grandes. Tomado de Malvern Panalytical. Zetasizer Nano Series User Manual. Reino Unido. Febrero 2004 [35].

Después de obtener la función de correlación, el equipo puede realizar los cálculos para obtener la gráfica de distribución de tamaño, como se muestra en la figura 21.

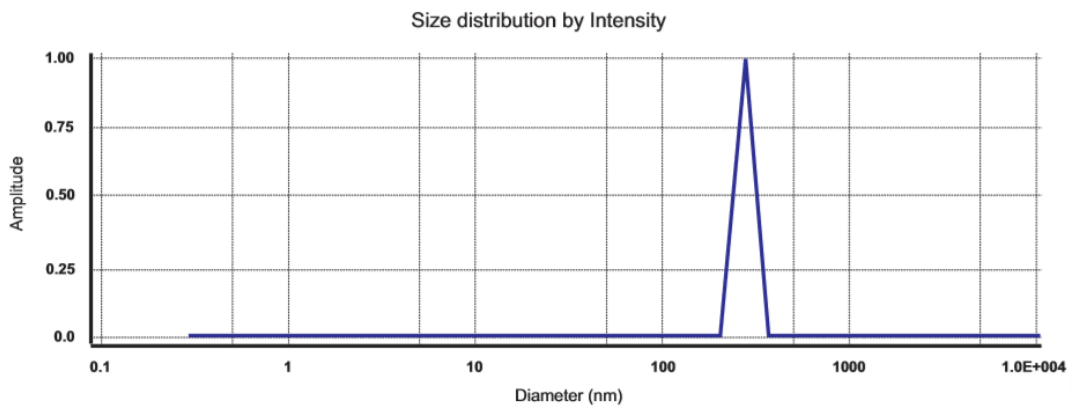


Fig. 21 Gráfica de distribución de tamaño. Tomado de Malvern Panalytical. Zetasizer Nano Series User Manual. Reino Unido. Febrero 2004 [35].

El eje X representa el tamaño de las partículas en escala logarítmica, mientras que el eje Y representa la intensidad de luz dispersada por las partículas y puede ser convertida a volumen de partículas y número de partículas³⁵.

Cuando se tiene más de una población de partículas en una muestra, la población de mayor tamaño se presenta con mayor intensidad y posiblemente volumen, pero si la población de menor tamaño es más abundante, al momento de convertir de intensidad a número en la gráfica, la población de tamaño menor tendrá mayor presencia y posiblemente también la tenga en la gráfica de volumen. Dependiendo del estudio que se esté realizando, convendrá usar cualquiera de los tres tipos de gráfica.

2.5.5 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA, VISIBLE E INFRARROJO CERCANO (UV-VIS-NIR)

Espectroscopia de absorción o espectroscopia de reflectancia en la región espectral del ultravioleta, visible y el infrarrojo cercano, lo que significa que se basa en el proceso de absorción de la luz visible y los cercanos ultravioleta e infrarrojo³⁶, entre 160 y 2700 nm³⁷ aproximadamente, que sucede en una partícula o molécula. La parte UV y visible está basada en la absorción de radiación electromagnética, por la muestra, a longitudes de onda en el rango de 200-400 nm, mientras que el infrarrojo cercano (NIR) se basa en la absorción de radiación electromagnética a longitudes de onda dentro del rango de 780-2500 nm⁴⁰. En otras palabras, se basa en la medida de la atenuación que sufre el haz de luz incidente después de atravesar la muestra (modo de transmisión) o después de que este haz es reflejado sobre la superficie de la muestra (modo de reflexión)³⁸. Ocurre atenuación debido a la absorción de la radiación en la muestra y se promueve el paso de un electrón en estado basal hacia un estado excitado^{37, 38}. Cuando esto sucede, se crean líneas espectrales o bandas de absorción de cierto ancho debido a la cantidad de transiciones existentes y a que estas se superponen por tener una energía parecida³⁹. Como resultado se obtiene información sobre la estructura electrónica y la geometría molecular³⁹.

Haciendo referencia sólo a la parte UV-VIS de la espectroscopía, en moléculas y átomos, los electrones que pueden ser promovidos son los de valencia, ya sea mientras se encuentran formando un enlace o son parte de los electrones libres. Las transiciones que pueden ocurrir son las de π enlace, σ enlace y los no enlazantes n hacia los π y σ anti-enlace⁴¹ como se muestra en la figura 22.

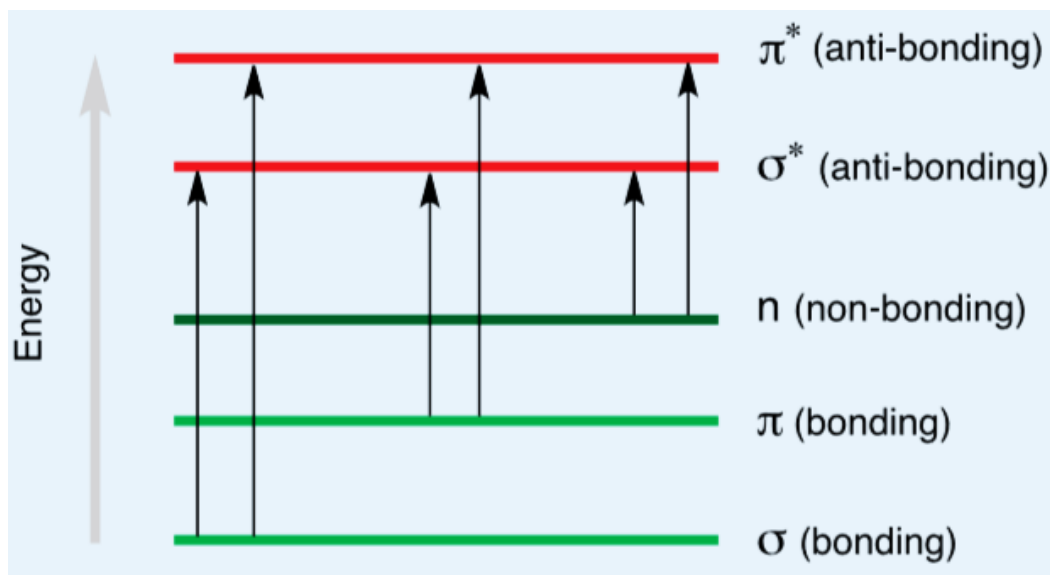


Fig. 22 Posibles transiciones electrónicas que la radiación UV-VIS puede causar. Tomado de Royal Society of Chemistry. Spectroscopy in a suitcase: Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV) (2009), el 31 de Julio de 2018. URL: <https://www.rsc.org/learn-chemistry> [41].

Sólo cierta radiación contiene la energía necesaria para que los electrones pasen a los orbitales de mayor energía y cuando sucede, se dice que la radiación fue absorbida por la

muestra⁴¹. Los electrones que son excitados con mayor facilidad son aquellos en los que la molécula tiene menor diferencia de energía entre HOMO Y LUMO (Highest Occupied Molecular Orbital y Lowest Unoccupied Molecular Orbital) y conforme esta diferencia continúa disminuyendo, mayor será la longitud de onda de la radiación electromagnética que es absorbida⁴⁰ avanzando hacia el infrarrojo, mientras que al contrario, cuando se requiere mayor energía para la promoción de un electrón, menor es la longitud de onda y la absorción ocurre en el cercano UV.

La absorción de radiación infrarroja depende del cambio en el momento dipolar de la molécula como consecuencia de su movimiento vibracional. Cuando las vibraciones son acompañadas por un cambio en el momento dipolar y cuando la frecuencia de las vibraciones iguala a la frecuencia de radiación infrarroja sucede una transferencia de energía desde la fuente de radiación a la molécula y resulta en un cambio de amplitud en la vibración molecular. Esto quiere decir que la vibración en la molécula absorbe la radiación infrarroja y es excitada a niveles energéticos superiores^{40,41}. Cuanto mayor sea la energía de la frecuencia de vibración, mayor es la longitud de onda que es absorbida^{37,41}.

Esta interacción de energía puede ser presentada como una relación de reflectancia, absorción o transmitancia contra la longitud de onda⁴⁰ y entre sus aplicaciones se encuentran la determinación de grupos funcionales en moléculas orgánicas, análisis de muestras bioquímicas, determinación de metales en compuestos de coordinación, análisis de semiconductores, seguimiento de la cinética de procesos químicos y bioquímicos³⁷, caracterización superficial de sólidos, análisis fotométrico de muestras turbias, coloidales, transparentes y traslúcidas³⁶.

Esta técnica sigue la ley de Beer-Lambert^{40,41}. De acuerdo con esta ley, la absorbancia es proporcional a la concentración, por lo que también puede determinarse la concentración de una solución y es expresada en función de las intensidades incidentes y la que atraviesa la celda donde se encuentra la muestra o en función de la concentración y la longitud de la celda.

$$A = \log \frac{I}{I_0} = \epsilon cd = \frac{\alpha}{2.303} d \quad (\text{Ec.2})$$

Dónde:

A = absorbancia

I = intensidad que atraviesa la celda.

I₀ = intensidad incidente

ε = coeficiente de extinción molar, constante para una sustancia particular

c = concentración de la solución

d = longitud de la celda

α = coeficiente de absorción

2.303 = cambio de base logarítmica

Así, esta ley es una forma de expresar matemáticamente como la materia absorbe la luz teniendo en cuenta la cantidad de materia que tiene la muestra (concentración), la distancia que el espectro electromagnético debe atravesar (longitud de la celda) y la probabilidad existente de que la onda electromagnética se absorba en el material (coeficiente de extinción)

Para el análisis de semiconductores, a partir de la absorbancia se puede determinar el coeficiente de absorción con la relación dada en la fórmula anterior. Obteniendo este dato se puede llegar a la determinación de la banda prohibida a través del gráfica Tauc. Ambas son propiedades ópticas de gran importancia para el CZTS que aseguran su aplicación en celdas solares.

A modo de obtener el gráfica Tauc para hacer una determinación gráfica de la banda prohibida, se hace un cambio de unidades para los ejes "x" y "y" que arroja la técnica como absorbancia vs longitud de onda. En el eje "x" se hace cambio a energía en eV mediante:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \tag{Ec.3}$$

E = energía en eV.

h = constante de Planck = 4.136×10^{-15} eV·s

c = velocidad de la luz = 3×10^{17} nm/s

λ = longitud de onda en nm.

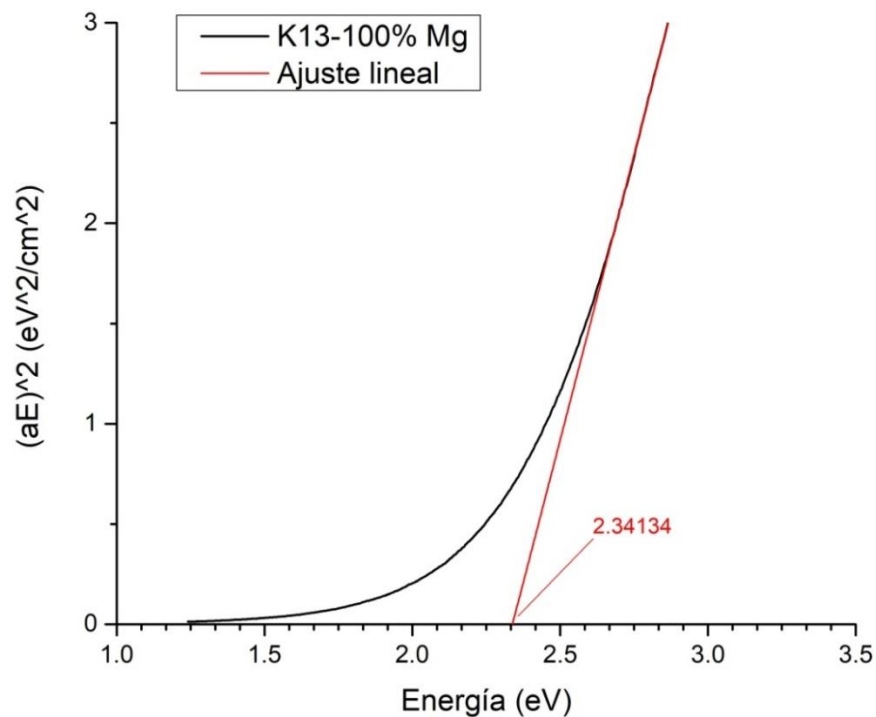


Fig. 23 Gráfica Tauc a partir de los datos de UV-VIS

.En el eje "y", con la relación de absorbancia y coeficiente de absorción antes mencionada, se multiplica αE y luego se eleva al cuadrado, de esta manera se obtiene un gráfico $(\alpha E)^2$ vs E como el que se muestra en la figura 23

La misma figura 23 muestra un ajuste lineal tangente a la parte superior de la curva que se extiende hasta intersectar el eje de la energía. El valor donde intersecta la línea recta es el valor de la banda prohibida para el semiconductor.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

3.1 SÍNTESIS POR “HOT INJECTION”

Al tener definida la cantidad de cada reactivo a usar, se procede a preparar dos mezclas, una se obtiene con 20 ml de oleilamina (OLA), ZnCl_2 , MgCl_2 , CuCl_2 y SnCl_2 dentro de un matraz fondo redondo 250 ml de tres bocas que toma un color azul debido a que los cationes de Cu se encuentran en dispersión a temperatura ambiente (no forma complejo con la OLA) y la segunda mezcla son 10 ml de OLA con el azufre dentro de un matraz erlenmeyer de 125 ml con tapón de hule para jeringas. Esta segunda mezcla se coloca dentro de un equipo de ultrasonido hasta observar que el azufre en polvo se disuelve completamente y mientras el azufre con OLA se encuentran en el ultrasonido, la primera mezcla con los precursores metálicos se ponen sobre una parrilla de agitación magnética, que con ayuda de una barra magnética dentro del matraz, disuelven los precursores metálicos en la OLA y se pone en flujo de nitrógeno toda la línea para retirar el oxígeno durante 20 minutos.

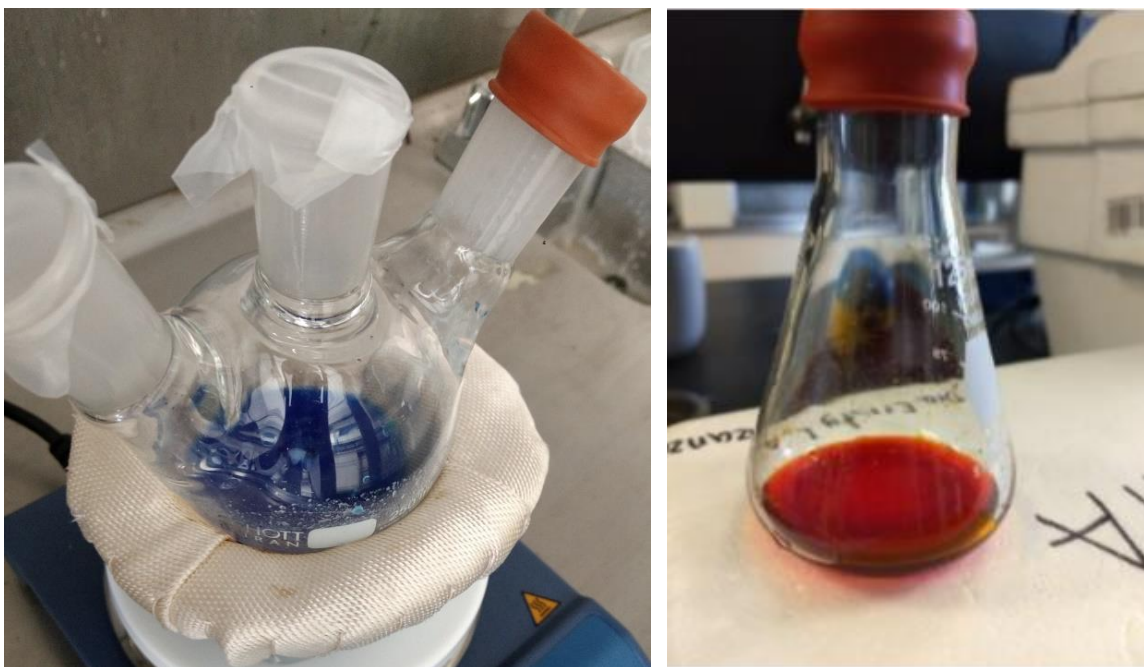


Fig. 24 a) Mezcla de OLA con precursores metálicos. b) Mezcla de OLA con S.

Para comenzar con el flujo de N_2 y el proceso de síntesis, el matraz de tres bocas debe ser conectado por la boca central a un condensador de rosario y este a su vez, con ayuda de una manguera de hule látex, se conecta a una línea Schlenk, siendo la que permite el cambio de vacío a N_2 con facilidad al sólo girar una válvula. Esta línea está compuesta por dos tubos (uno para N_2 y otro para vacío), uno de ellos viene del tanque de N_2 y lleva a un

burbujeador que nos permite asegurar el flujo de la atmósfera inerte; el segundo tubo va a una válvula, trampa fría (con hielo seco y acetona para retener el agua que se retira de la reacción al tener los precursores metálicos en forma de sales hidratadas y evitar que llegue hasta la bomba), nuevamente a otra válvula (las válvulas también son por seguridad) y por último a la bomba de vacío. Las válvulas que van a la reacción se encuentran por debajo de ambos tubos.

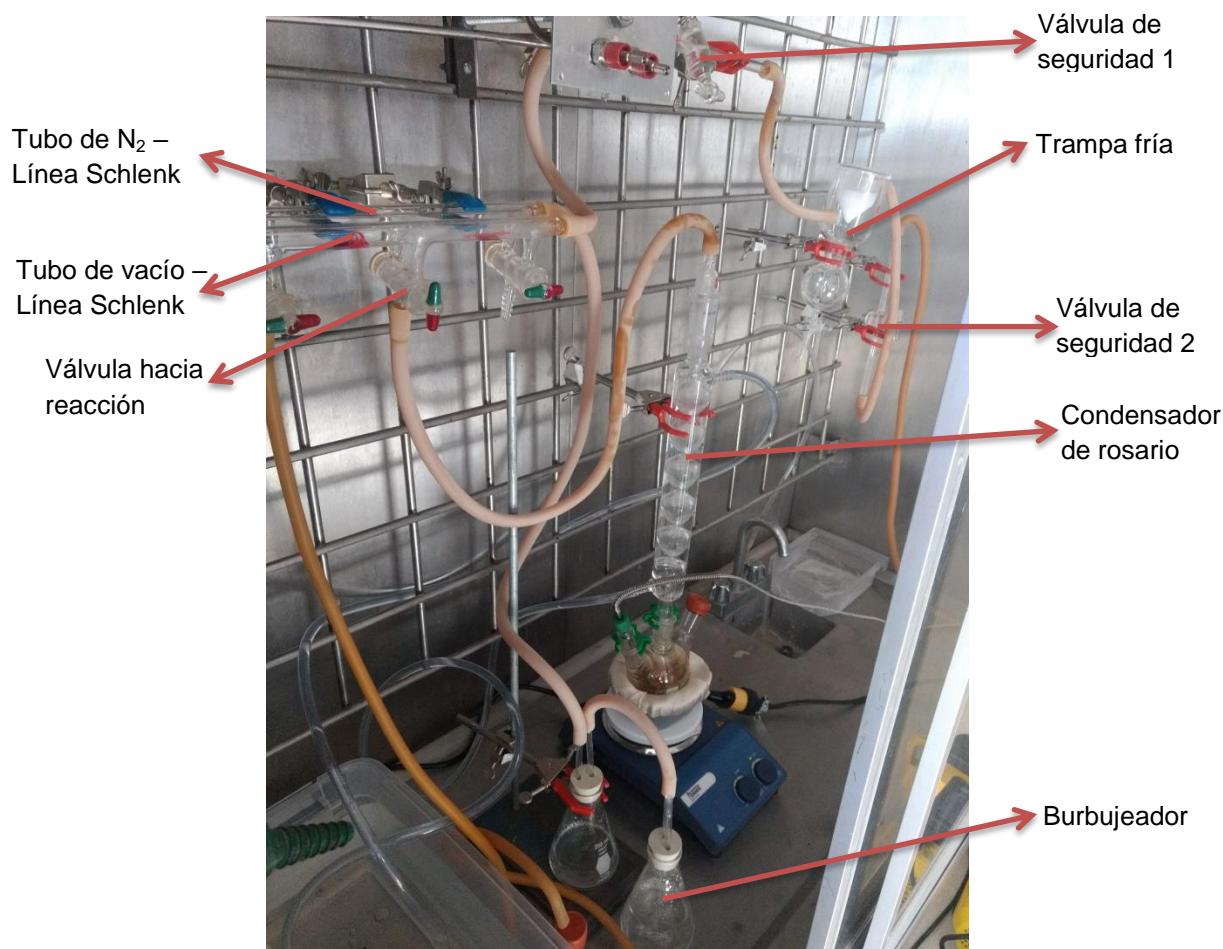


Fig. 25 Disposición del equipo para síntesis a.

En las bocas laterales del matraz, una lleva una septa para la inyección del azufre con OLA y la última boca tiene un adaptador para ajustar el termopar que manda la señal al control de temperatura; a su vez, el matraz se encuentra montado en una mantilla de calentamiento conectada al control de temperatura y todo sobre la parrilla de agitación magnética.



Fig. 26 Disposición del equipo para síntesis b.



Fig. 27 De izq. a derecha, boca 1: adaptador con termopar, boca central: condensador de rosario, boca 3: septa para inyección de OLA+S.

Con todo el equipo montado y pasados los 20 min en flujo de N_2 , se comienza a desgasificar y rellenar con nitrógeno (N_2) tres veces cada uno y de forma alternada para además de retirar aire y así evitar la pérdida de Sn en forma de óxidos, se retiren las

moléculas de agua que acompañan a las sales metálicas. Después se eleva la temperatura a 180°C, manteniendo una atmósfera de vacío y se espera en este paso por una hora; durante este lapso se puede notar que la mezcla comienza a tomar un color amarillo-marrón claro, indicativo de que el Sn se separa del complejo que había formado con la OLA y al finalizar el tiempo de espera se realiza nuevamente una desgasificación y relleno con N₂ pero en esta ocasión por seis veces para asegurar una atmósfera inerte y libre de agua para pasar a la última etapa de calentamiento que es a 270°C ahora con atmósfera de N₂, durante una hora y que también es dónde se separan los complejos de Zn y Mg; de esta manera se consiguen los cationes que participarán en la creación de las nanopartículas.

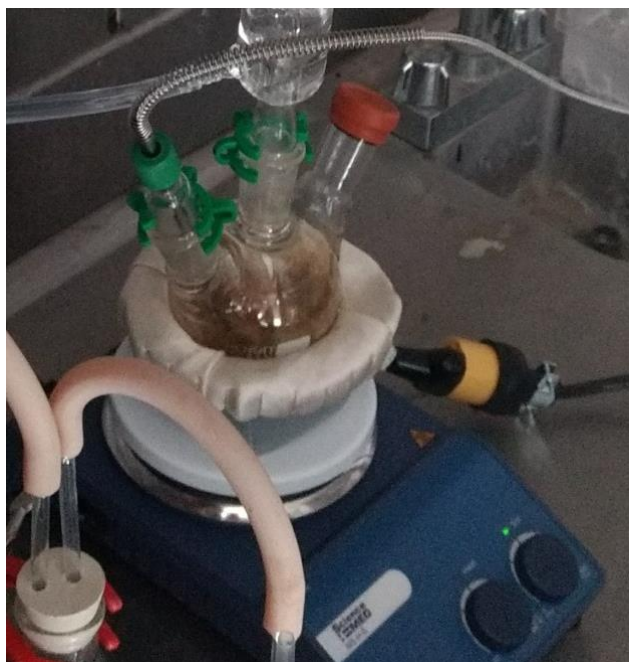


Fig. 28 Mezcla de precursores a 180°C después del cambio de color.

Algunos minutos antes de terminar la etapa antes mencionada, se coloca en flujo de N₂ el matraz que contiene el S con OLA para evitar la entrada de aire a la reacción al momento de realizar la inyección. Se pasa la mezcla a una jeringa de vidrio de 10 ml, procurando obtener al menos 8 ml de esta, que son los necesarios para hacer la síntesis según los cálculos realizados antes de empezar, y se inyecta lo más rápido posible dentro el matraz de tres bocas por la boquilla con tapón de hule designado para la inyección; al instante se puede ver que la solución se pone de color negro por la formación de nanopartículas $Cu_2Zn_{1-x}Mg_xSnS_4$ y sólo queda esperar una hora más en la que se propicia el crecimiento de las mismas hasta llegar a aproximadamente 20 nm, luego se deja enfriar la solución de manera natural para poder manipular el matraz.



Fig. 29 Mezcla de OLA con S en flujo de nitrógeno.



Fig. 30 Mezcla de precursores a 270°C después de la inyección de OLA+S.

3.2 LIMPIEZA DE LAS NANOPARTÍCULAS

Después de que el matraz se enfría, se desmonta el equipo de síntesis para proceder a colocar una mezcla de etanol y tolueno, con una relación de 5:1 respectivamente dentro del matraz de tres bocas que contiene las nanopartículas con OLA, siendo 50 ml de etanol con 10 ml de tolueno. El matraz continúa en agitación y tapado después de agregar la mezcla de etanol/tolueno.



Fig. 31 Nanopartículas en agitación con etanol : tolueno en relación 5 : 1.

Se toman 2 tubos de vidrio para centrifuga y se pesan a 19.74 g con la mezcla de nanopartículas, correspondiente a aproximadamente el 90% de los tubos metálicos dentro de la centrifuga, se colocan dentro del equipo y este se programa con 3000 RPM por 10 minutos. Al finalizar el tiempo, se sacan los tubos de la centrifuga, y se observa que las nanopartículas precipitan al fondo de los tubos en color negro y el resto queda en un color amarillento. Se retiran los residuos y se conservan las nanopartículas dentro de los tubos para agregar más de la mezcla de nanopartículas sin limpiar, repitiendo el proceso hasta tener concentradas todas las nanopartículas dentro.



Fig. 32 y 33 Izq. Tubos de vidrio con mezcla de nanopartículas pesando 19.74g. Der. Centrífuga a 3000 RPM y 10 min.

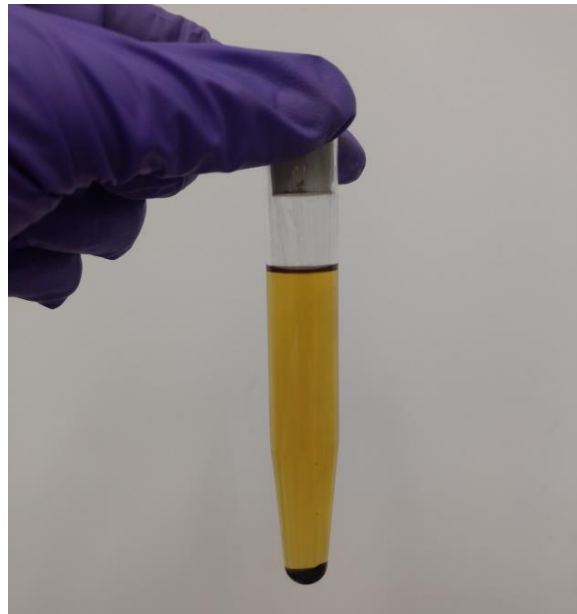


Fig. 34 Nanopartículas precipitadas después de la primera limpieza.

Después de concentrar las nanopartículas, se prepara nuevamente una mezcla de etanol y tolueno con relación 5:1 (50 ml : 10 ml respectivamente) que se vierte dentro de los tubos con nanopartículas hasta que estos pesen 19.74 g y se colocan en la centrífuga con la misma programación (3000 RPM por 10 minutos). Este proceso se repite hasta que los residuos salgan transparentes, puede ser entre 1 y 2 veces.

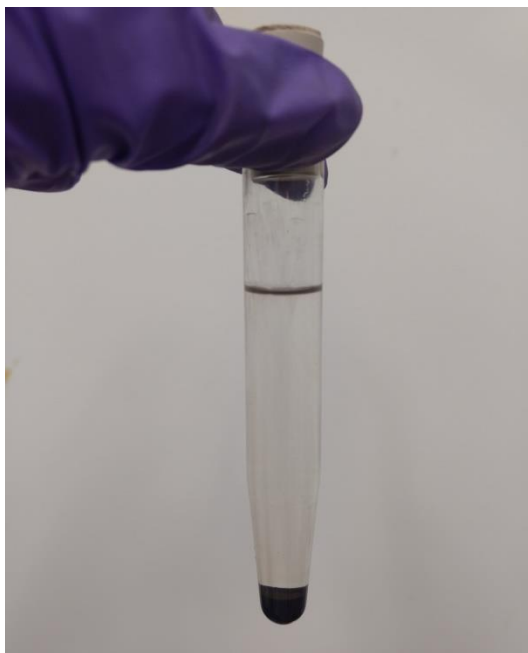


Fig. 35 Nanopartículas precipitadas después de la segunda limpieza con etanol : tolueno.

Ya con las nanopartículas limpias, se agrega 1 ml de tolueno en cada tubo y con ayuda de una pipeta pasteur se disuelven para retirar las nanopartículas y colocarlas en un frasco de muestras. Para disolver todas las nanopartículas y sacarlas de los tubos se utilizan entre 3 y 5 ml de tolueno, colocando solo 1 ml y retirándolo antes de agregar el siguiente.



Fig. 36 Nanopartículas en frasco de muestras para llevar a secar.

El frasco de muestras se etiqueta, se tapa con parafilm perforado y se deja dentro de una campana de extracción hasta el día siguiente para que se evapore todo el tolueno.

3.3 TINTA SOLAR

Con las nanopartículas secas y dentro de su frasco de muestras, se les adiciona 0.5 ml de tolueno y se dejan en el equipo de ultrasonido durante 15 minutos. Al término se agregan 0.5 ml de tolueno nuevamente y de igual forma se colocan dentro del ultrasonido 15 minutos; este ciclo se lleva de la misma manera hasta completar 2 ml de tolueno y lo siguiente es dejar la muestra dentro del ultrasonido hasta observar que esta se encuentra bien disuelta en el tolueno y sin grumos para llevar a la última etapa de preparación de muestras.



Fig. 37 Preparación de la tinta solar en el equipo de ultrasonido.

3.4 PELÍCULA DELGADA

Para obtener las películas delgadas se hace uso de la técnica spin coating. El equipo se conecta a 3 fuentes, siendo estas la de electricidad, vacío y nitrógeno, cada una de ellas indispensable para su funcionamiento. Se genera un nuevo programa dentro del equipo llamado programa 5, el cual consta de 2 etapas que a continuación se describen:

- Etapa 1 → velocidad: 500 RPM, aceleración: 500 y tiempo: 20 seg.
- Etapa 2 → velocidad: 900 RPM, aceleración: 900 y tiempo: 10 seg.

Se cortan las piezas de vidrio y silicio que cumplirán la función de sustratos, se limpian con etanol y de uno por uno se colocan en la parte central del equipo sosteniéndolos con la línea de vacío. Enseguida se agregan 10 gotas de la muestra sobre el sustrato, se esparcen sobre toda la superficie, se tapa el equipo y se da inicio al programa 5 antes descrito.

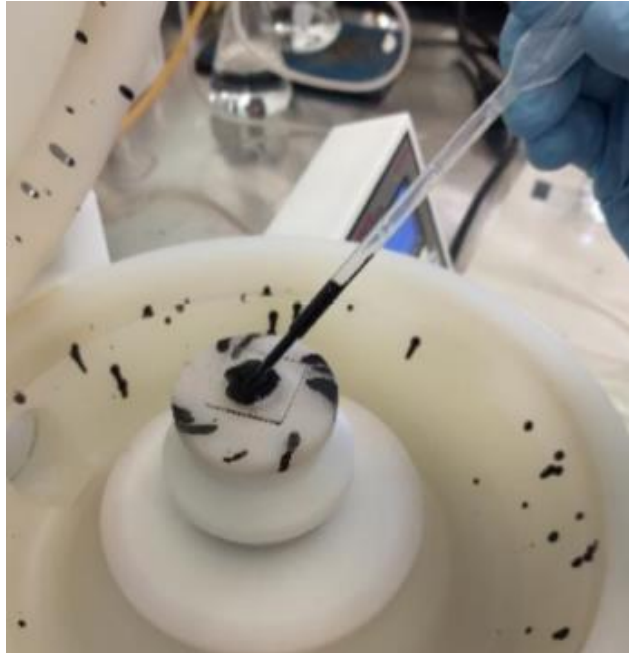


Fig. 38 Depósito de película delgada mediante spin coating.

Cada muestra se deposita sobre silicio, para caracterizar por SEM, TEM, DRX, EDS y XPS, y sobre vidrio para caracterización UV VIS NIR. Además se hace una preparación en solución para la caracterización DLS que enseguida se describe.



Fig. 39 Película delgada de la muestra.

3.5 MUESTRA EN SOLUCIÓN PARA DLS

En un frasco de muestras limpio se agregan 2 ml de tolueno y con una pipeta pasteur se toma una pequeña cantidad de la muestra para sumarla al frasco con tolueno disolviéndola con la misma pipeta. El frasco tapado se lleva al equipo de ultrasonido y se deja por 5 minutos; si la solución queda muy oscura, se regresa la mayoría al frasco de la muestra, se completan nuevamente los 2 ml con más tolueno y de nueva cuenta se coloca en el ultrasonido por 5 minutos hasta que la muestra quede transparente.

Al tener la muestra transparente se agregan 2 ml más de tolueno y se deja en el ultrasonido por 15 minutos para después vaciar la muestra en un tubo de vidrio que se coloca entre 3 y 5 minutos en el equipo vortex y finalizado el tiempo, la muestra se regresa al frasco, quedando lista para la caracterización DLS.



Fig. 40 Preparación de la muestra en el equipo vortex.

3.6 CARACTERIZACIÓN

3.6.1 EDS

Las muestras se depositaron sobre un sustrato de silicio, montado en el porta muestras de Al y se pegó utilizando cinta conductora de Cu. La medición fue hecha con el detector BRUKER XFLASH-6/60 acoplado al microscopio HITACHI SU8230.

3.6.2 DRX

Muestras depositadas sobre un sustrato de silicio, montado en el porta muestras rectangular de Cu. La medición fue hecha con el equipo marca Rigaku, modelo Ultima UIV, tubo de rayos X a 30 kV y 10 mA con radiación $K\alpha$ de Cu con longitud de onda de 0.154 nm, en configuración de haces paralelos, con intensidades de difracción de 5 a 80° y en pasos de 0.02 en 2θ .

3.6.3 DLS

Las mediciones de dispersión dinámica de luz se realizaron con las nanopartículas en solución con tolueno y con ayuda del equipo Zetasizer Nano S de Malvern Panalytical modelo ZEN1600 con láser He-Ne con longitud de onda de 633 nm en una celda de vidrio con ventana óptica de 1cm², a una temperatura de 25°C controlada por el equipo y dispersión detectada a 173°.

3.6.4 UV VIS

Se preparó una solución de nanopartículas dispersas en tolueno, calibrando el equipo de medición para desprestigiar la absorción del tolueno y que los resultados obtenidos sean sólo de las nanopartículas. Los espectros se midieron desde 200 hasta 1100 nm con resolución de 1 nm en el equipo de espectroscopía óptica marca VWR modelo 1600PC, en una celda de vidrio con ventana óptica de 1 cm².

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Este proyecto está basado en la técnica de síntesis de la referencia [15], el cual consiste en la utilización del mismo tipo de precursores en forma de cloruros y azufre en polvo disueltos en OLA. Los precursores metálicos en OLA se calientan a 130°C seguido de una desgasificación y relleno con nitrógeno por seis veces cada una, al finalizar esta parte se hace permanecer la solución en vacío por 10 min y luego se eleva la temperatura de 130°C a 270°C para proceder a la inyección del azufre con OLA. Enseguida la solución permanece a 270°C por 30 min más y se deja enfriar naturalmente a temperatura ambiente. Sin embargo, durante la realización de este proyecto se hicieron algunas modificaciones al proceso que ya se describieron en la sección de metodología y a grandes rasgos, se siguió el siguiente proceso.

A temperatura ambiente se realiza desgasificación y relleno con nitrógeno (limpieza 1) en tres ocasiones, seguido de un aumento de temperatura a 180°C en vacío por una hora. Al finalizar la hora, se realiza nuevamente una desgasificación y relleno con nitrógeno (limpieza 2) ahora por 6 ocasiones y se procede a elevar la temperatura hasta 270°C por una hora para luego realizar la inyección del azufre con OLA y reposar por una hora más. Se finaliza dejando enfriar la mezcla de manera natural hasta temperatura ambiente. Todo este proceso se puede observar mejor en la siguiente figura.

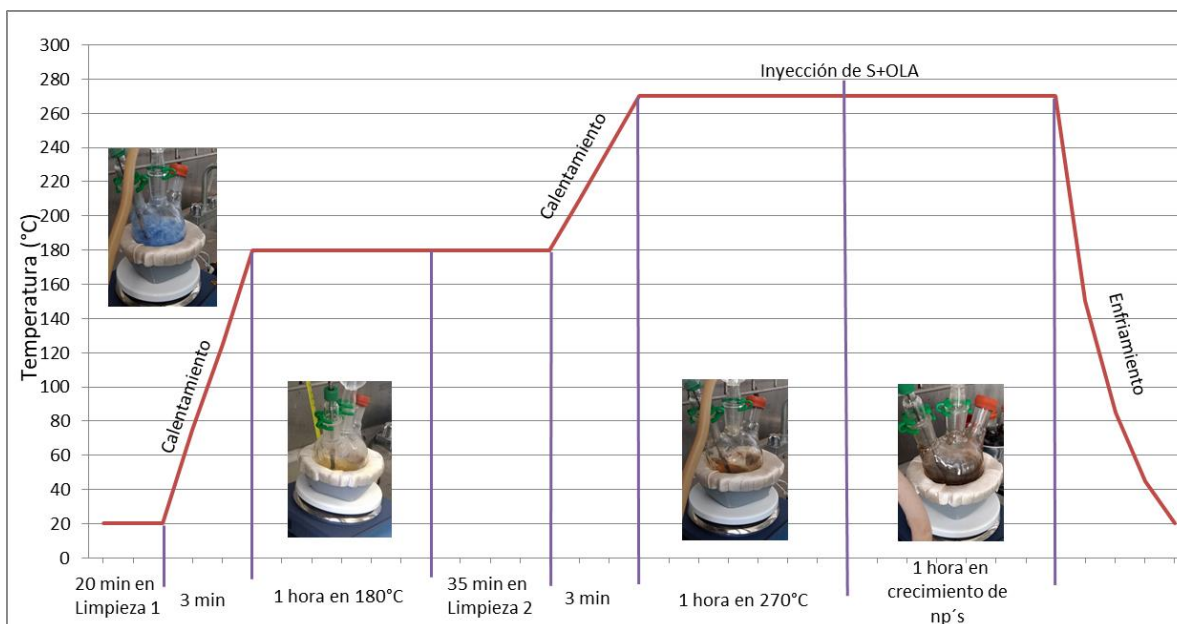


Fig. 41 Proceso de síntesis con modificaciones para este proyecto.

Las modificaciones son debidas a que en el artículo usado de referencia, a los precursores en forma de cloruros hidratados, se les realiza una deshidratación previa al

proceso de síntesis que para esta investigación no se realiza, pero para ello se realiza la limpieza 1, la permanencia durante una hora hasta 180°C, la limpieza 2 y una hora más en 270°C, asegurando la completa eliminación del agua que puedan contener los precursores metálicos. Además el período de reposo después de la inyección es más largo, lo que implica un mayor tamaño de nanopartícula.

De la manera descrita en la metodología, se realizaron varias síntesis hasta estabilizar el proceso. Para ello se reprodujeron las mismas condiciones que en la referencia [15], incorporando un exceso de Zn, de forma $\text{Cu} : \text{Zn} : \text{Sn} : \text{S} = 2 : 2.32 : 1.08 : 4$, para obtener una relación estequiométrica $\text{Cu} : \text{Zn} : \text{Sn} : \text{S} = 2 : 1.34 : 1.08 : 4$. Así se obtiene el siguiente resultado de DRX para la muestra K07.

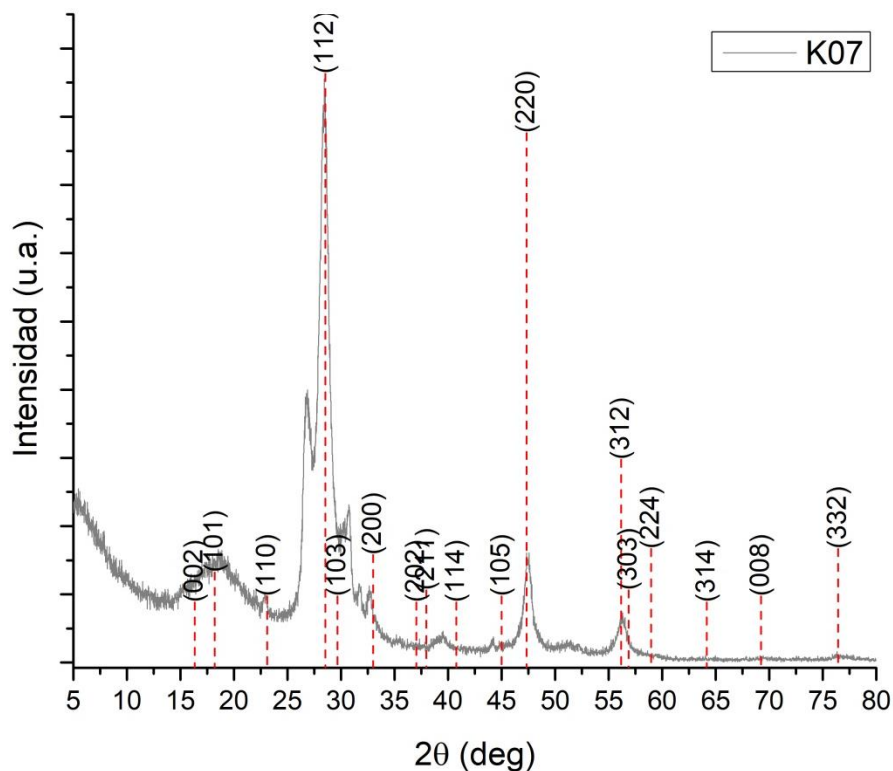


Fig. 42 Patrón de DRX de la muestra K07.

La muestra K07 presenta los picos de difracción característicos del CZTS, además el tamaño de partícula determinado a partir de la prueba de DLS es de 196.6 nm con una composición de $\text{Cu} : \text{Zn} : \text{Sn} : \text{S} = 2 : 2.30 : 1.16 : 4$ que se obtiene de la prueba de EDS. Cabe notar que en cualquier otra síntesis reportada, es necesario poner aproximadamente el doble de contenido de Zn (alrededor de 2.32) para que la estructura tome el 1.34 que es requerido para su aplicación en celdas fotovoltaicas de alta eficiencia y en los resultados que se obtienen por este método, con exactamente las mismas condiciones estequiométricas ($\text{Cu} : \text{Zn} : \text{Sn} : \text{S} = 2 : 2.32 : 1.08 : 4$), no se tiene pérdida

significativa de Zn debido a las modificaciones que posee. Por esta razón, el exceso de Zn será eliminado de las muestras siguientes.

4.1 EFECTO DE LA SUSTITUCIÓN PARCIAL O TOTAL DEL Zn POR Mg

Para evaluar el efecto de la sustitución parcial o total del Zn por Mg se hicieron dos bloques de muestras: Bloque A con el doble de contenido de Mg y Bloque B con el contenido estequiométrico. En la siguiente tabla se presenta la nomenclatura de las muestras del bloque A junto con los resultados de EDS obtenidos.

4.1.1 BLOQUE A

Tabla 3 Bloque A (exceso de Mg) con contenido de cationes por EDS y el Cu normalizado a 2.

Muestra	Contenido Teórico		Resultados EDS			
	Zn	Mg	Zn	Mg	Sn	Cu/(Zn+Mg+Sn)
KA1 (K08)	1	0	0.73	0	1.21	1.03
KA2 (K06)	0.75	0.25	0.86	0.73	1.16	0.73
KA3 (K04)	0.50	0.50	0.65	1.19	1.31	0.64
KA4 (K05)	0.25	0.75	0.29	0.79	1.08	0.92
KA5 (K02)	0	1	0	2.75	1.12	0.52

A partir de la tabla 3 se puede observar que se tiene un buen control del contenido de Zn al comparar los resultados con los valores teóricos y que la diferencia entre el valor teórico y el resultado experimental disminuye conforme aumenta el contenido de Mg, además de que el Mg en todas las muestras se encuentra en exceso por lo que se puede concluir que la presencia de Mg estabiliza el contenido de Zn. Por otra parte también se puede ver un exceso de Sn que puede ser debido a un bajo contenido de Cu que también se maneja para celdas de alta eficiencia. Esta composición pobre en Cu y rica en Zn se ve reflejado en la relación empírica de cationes Cu/(Zn+Mg+Sn) que experimentalmente es situada en aproximadamente en 0.8 o 0.9 y que en nuestros resultados se puede observar muy cercana esta relación, aunque un poco alejada por el exceso de Mg que se presenta.

A continuación se presentan los resultados de este bloque A de DRX en la figura 43, observándose algunos picos que no pertenecen a la kesterita (CZTS), representada por los planos cristalográficos en la misma figura 43, siendo evidente la presencia de fases secundarias por el exceso de Mg que contienen las muestras.

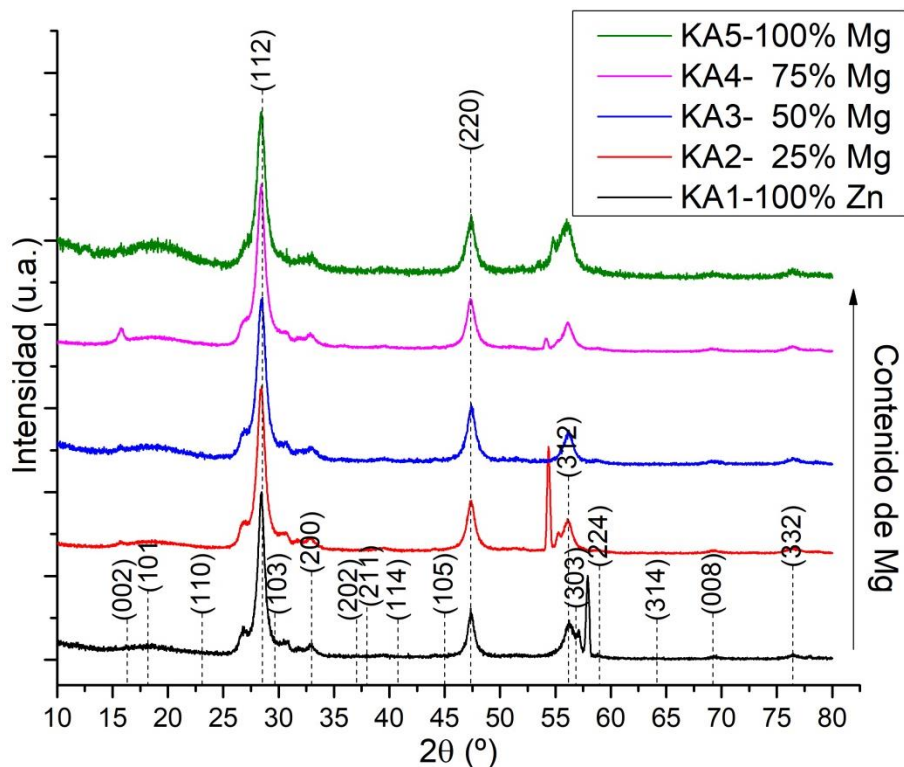


Fig. 43 DRX por composición del bloque A.

En la referencia [15] de este documento se dice que la estructura del CZTS está formada por una estructura hexagonal y otra tetragonal, siendo la tetragonal la más estable y la predominante, dejando ver la parte hexagonal con la presencia de dos picos de baja intensidad en ambos costados del pico más intenso correspondiente al plano (112). Habiendo hecho esta mención, podemos ver también en la figura 43, como la parte hexagonal va disminuyendo su contribución conforme se aumenta el contenido de Mg.

Además de evidenciar el exceso de Mg con fases secundarias en los difractogramas, también se puede notar que mientras el contenido de Mg aumenta, los resultados de tamaño de partícula determinados por la prueba DLS de la tabla 4 presentan distribuciones bimodales que también podrían ser indicativas de fases secundarias.

Tabla 4 Tamaño promedio de partícula para bloque A.

Muestra	Tamaño prom. (nm)	
	Población 1	Población 2
KA1	223.4	-
KA2	193.3	-
KA3	27.1	208.6
KA4	60.5	161.2
KA5	58.7	187.6

Aunque las muestras con mayor contenido de Mg cuenten con distribuciones bimodales, en las gráficas por número determinadas por el equipo de medición sólo se encuentra una

con mayor presencia, por lo tanto es la población que predomina, que se asocia a la fase principal de CZTS, CZ-MTS y CMTS y es marcada en color rojo en la tabla 4, dejando la población no predominante como la representativa de fases secundarias. Las gráficas obtenidas del equipo se muestran en las figuras 49 a la 54 dentro de la sección apéndice 1.

Para obtener el tamaño de cristal de las muestras y poder realizar una comparación con el tamaño de partícula que arroja la prueba de DLS, nos apoyamos de la fórmula de Scherrer, haciendo un análisis cualitativo al sólo tomar en cuenta el pico más intenso de las muestras en DRX y obteniendo los siguientes resultados en KA1, KA2, KA3, KA4 y KA5. Contenido de Mg en orden ascendente (0% Mg, 25% Mg, 50% Mg, 75% Mg y 100% Mg).

Ecuación para el ajuste de las Gaussianas al pico de DRX de cada muestra:

$$y = Y_0 + \frac{A}{w * \sqrt{\frac{\pi}{4 * \ln(2)}}} * e^{-4 * \ln(2) * \frac{(x - X_c)^2}{w^2}} \quad (\text{Ec.4})$$

Y_0 = desplazamiento vertical.

A = constante de normalización para tener el área igual a 1.

X_c = posición del pico.

w = ancho del pico a la mitad de la altura en grados.

Fórmula de Scherrer:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Ec.5})$$

K = factor de la forma cristalina como 0.89.

λ = longitud de onda de la radiación utilizada en la técnica DRX (0.154 nm).

β = FWHM o ancho del pico a la mitad de la altura en radianes.

θ = ángulo de Bragg.

Para el bloque A se realizan ajustes al pico más intenso para la determinación del tamaño de cristal que se pueden ver en las figuras 55 a la 59 en el apéndice 1.

En la siguiente tabla se presentan los parámetros obtenidos con la ecuación de ajuste de cada una de las muestras del bloque A, así como el tamaño de cristal obtenido de la fórmula de Scherrer al acomodar estos parámetros en ella.

Tabla 5 Parámetros para fórmula de Scherrer para bloque A.

Muestra	Contenido de Mg	Y_0	A	X_c	w	FWHM (rad)	Fórmula Scherrer (nm)
KA1	0%	509.01	1217.65	28.43	0.83	0.0145	97.72
KA2	25%	1373.09	3546.22	28.41	0.937	0.0164	86.51
KA3	50%	443.86	1498.8	28.44	1.048	0.0183	77.36
KA4	75%	1255.03	4409.65	28.41	1.03	0.0180	78.71
KA5	100%	261.13	689.23	28.42	1.057	0.0185	76.69

Con FWHM como el ancho del pico a la mitad de la altura en radianes.

Realizando una comparación de los tamaños resultantes por DLS y DRX, se obtienen la tabla 6 y la figura 44.

Tabla 6 Tamaño de partícula (DLS) y de cristal (DRX) bloque 1.

Muestra	Tamaño por DLS	Tamaño por DRX
KA1	223.4	97.72
KA2	193.3	86.51
KA3	27.1	77.36
KA4	60.5	78.71
KA5	58.7	76.69

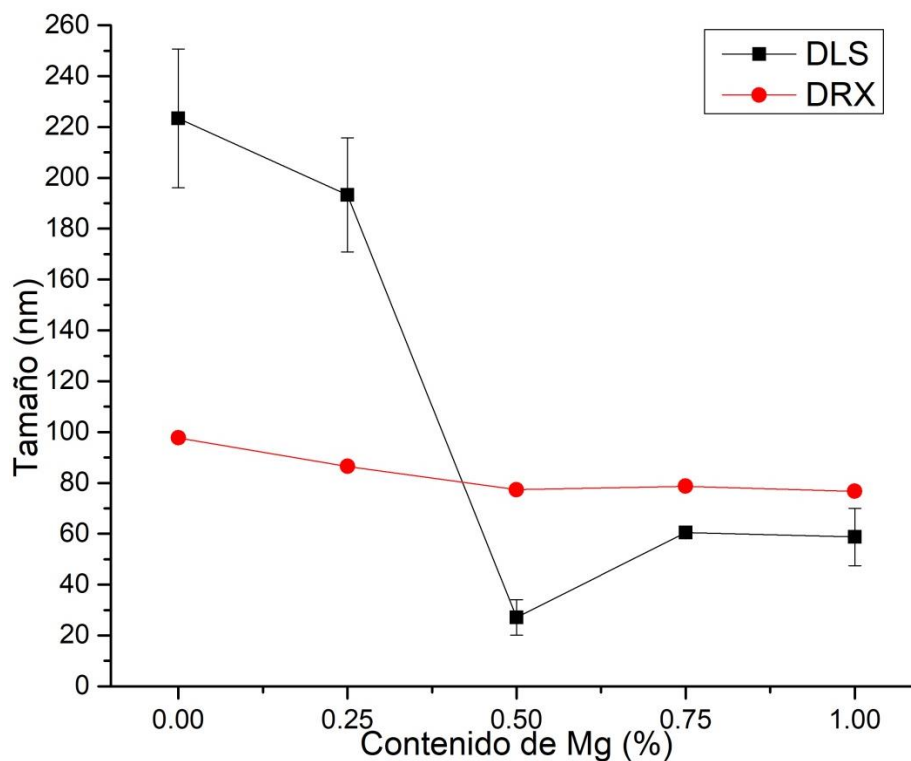


Fig. 44 Comparación de tamaño de cristal (DRX) con el tamaño de partícula (DLS) bloque A.

El tamaño de cristal siempre debe ser menor al tamaño de partícula, sin embargo, los resultados muestran tamaños de partícula menores a los tamaños de cristal en las muestras KA3, KA4 y KA5. El análisis de los difractogramas se realiza cualitativamente en un solo pico y esto da pie a la existencia de una desviación en los resultados, razón por la cual se presenta un tamaño de cristal mayor que el tamaño de partícula. Sin embargo, se puede observar una tendencia a la disminución del tamaño en partícula y en cristal conforme se aumenta el contenido de Mg.

4.1.2 BLOQUE B

Tabla 7 Bloque B (Mg estequiométrico) con contenido de cationes por EDS y el Cu normalizado a 2.

Muestra	Contenido Teórico		Resultados EDS			
	Zn	Mg	Zn	Mg	Sn	Cu/(Zn+Mg+Sn)
KB1 (K18)	1	0	0.46	0	1	1.37
KB2 (K17)	0.75	0.25	0.43	0.25	1.08	1.14
KB3 (K16)	0.50	0.50	0.44	0.44	1.06	1.03
KB4 (K15)	0.25	0.75	0.12	0.56	1.16	1.09
KB5 (K13)	0	1	0	0.54	1.05	1.26

De la tabla 7 se puede observar que hay una disminución considerable del contenido de Zn en todas las muestras y que el Mg es insuficiente conforme se aumenta el contenido de este elemento, sin embargo la diferencia entre el contenido teórico de Zn y el resultado experimental disminuye conforme aumenta el contenido de Mg de la misma forma que sucede en el bloque A. Por otra parte también se puede ver un excelente control en el contenido de Sn, también debido al contenido de Cu como para el bloque A. La relación empírica de cationes $Cu/(Zn+Mg+Sn)$ que experimentalmente es situada en aproximadamente 0.8 o 0.9, en nuestros resultados se puede observar que se sobrepasa esta relación en cada una de las muestras, reflejo del poco control en los contenidos de Zn y Mg.

A continuación se presentan los resultados de este bloque B de DRX en la figura 45, observándose difractogramas muy limpios sin rastro aparente de fases secundarias.

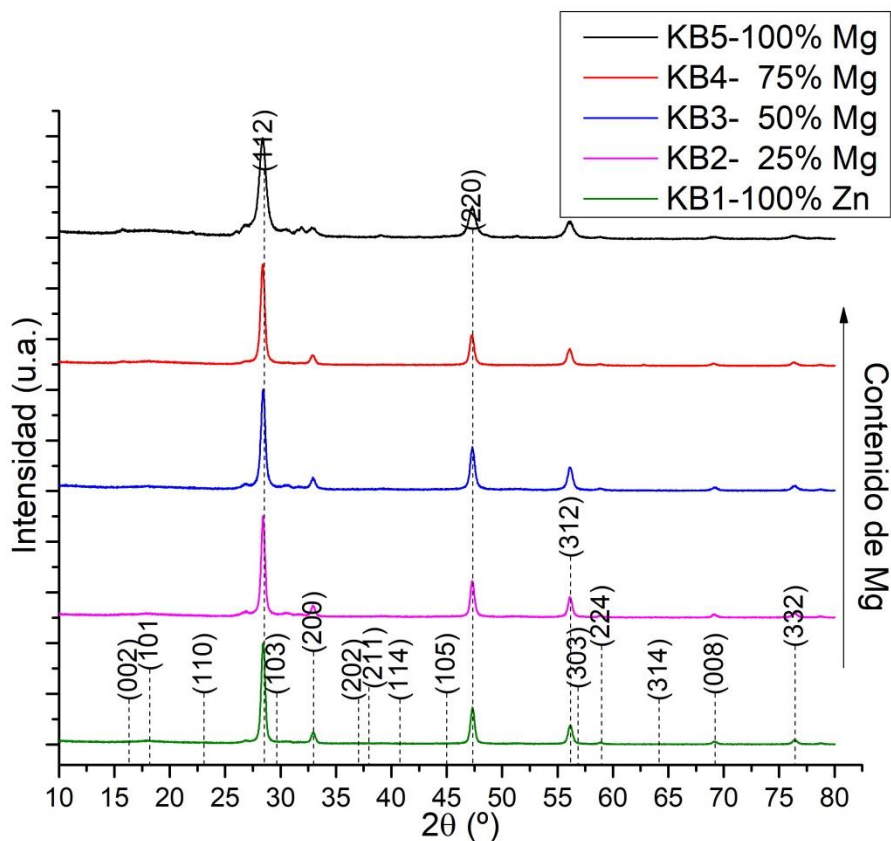


Fig. 45 DRX por composición del bloque B.

Se puede notar que mientras el contenido de Mg aumenta, los resultados de tamaño de partícula determinados por la prueba DLS presentan distribuciones bimodales que podrían ser indicativas de fases secundarias como en el bloque A.

Tabla 8 Tamaño promedio de partícula para bloque B.

Muestra	Tamaño prom. (nm)		
	Población 1	Población 2	Población 3
KB1	272.5	-	-
KB2	264.8	-	-
KB3	50.7	198.2	-
KB4	33	334.9	93.5
KB5	51	123.9	-

Aunque las muestras con mayor contenido de Mg cuentan con distribuciones bimodales, en las gráficas por número otorgadas por el equipo de medición sólo se encuentra una con mayor presencia, por lo tanto es la población que predomina y se asocia a la fase principal de CZTS, CZ-MTS y CMTS, es marcada en color rojo en la tabla 8, dejando la población no predominante como la representativa de fases secundarias. Las gráficas obtenidas del equipo se muestran en las figuras 60 a la 64 del apéndice 1.

Para obtener el tamaño de cristal de las muestras y poder realizar una comparación con el tamaño de partícula determinado por la prueba de DLS, nos apoyamos de la fórmula de Scherrer, haciendo un análisis cualitativo al sólo tomar en cuenta el pico más intenso de las muestras en DRX y obteniendo los siguientes resultados en KB1, KB2, KB3, KB4 y KB5 con contenido de Mg en orden ascendente (0% Mg, 25% Mg, 50% Mg, 75% Mg y 100% Mg).

La ecuación de ajuste Gaussiano se realiza de la misma manera que para el bloque A al pico más intenso para la determinación del tamaño de cristal que se pueden ver en las figuras 67 a la 70 en el apéndice 1.

En la siguiente tabla se presentan los parámetros obtenidos con la ecuación de ajuste de cada una de las muestras del bloque B, así como el tamaño de cristal obtenido de la fórmula de Scherrer al acomodar estos parámetros en ella.

Tabla 9 Parámetros para fórmula de Scherrer para bloque B.

Muestra	Contenido de Mg	Y_0	A	X_c	w	FWHM (rad)	Fórmula Scherrer (nm)
KB1	0%	154.01	2870.41	28.43	0.44	0.0077	184.48
KB2	25%	162.51	2587.01	28.42	0.45	0.0079	179.13
KB3	50%	161.81	2174.19	28.43	0.51	0.0089	158.62
KB4	75%	216.67	3645.16	28.39	0.49	0.0086	165.24
KB5	100%	245.63	3523.61	28.38	0.86	0.0150	94.61

Con FWHM como el ancho del pico a la mitad de la altura en radianes.

Realizando una comparación de los tamaños resultantes por DLS y DRX del bloque B, se obtienen la tabla 10 y la figura 46.

Tabla 10 Tamaño de partícula (DLS) y de cristal (DRX) bloque 2.

Muestra	Tamaño por DLS	Tamaño por DRX
KB1	272.5	184.48
KB2	264.8	179.13
KB3	50.7	158.62
KB4	33	165.24
KB5	51	94.61

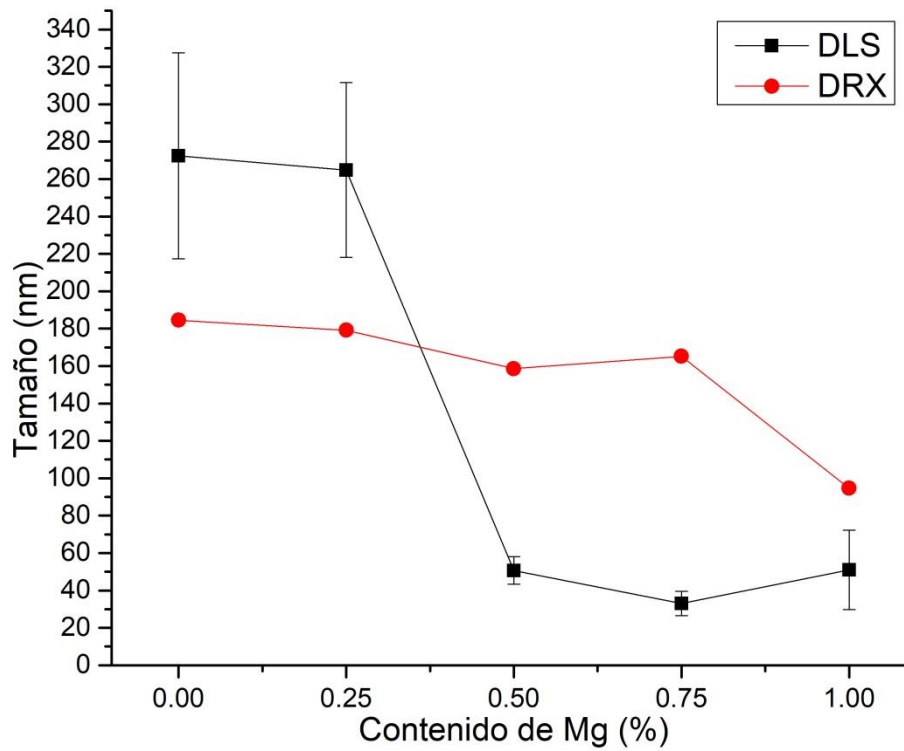


Fig. 46 Comparación de tamaño de cristal (DRX) con el tamaño de partícula (DLS) bloque B.

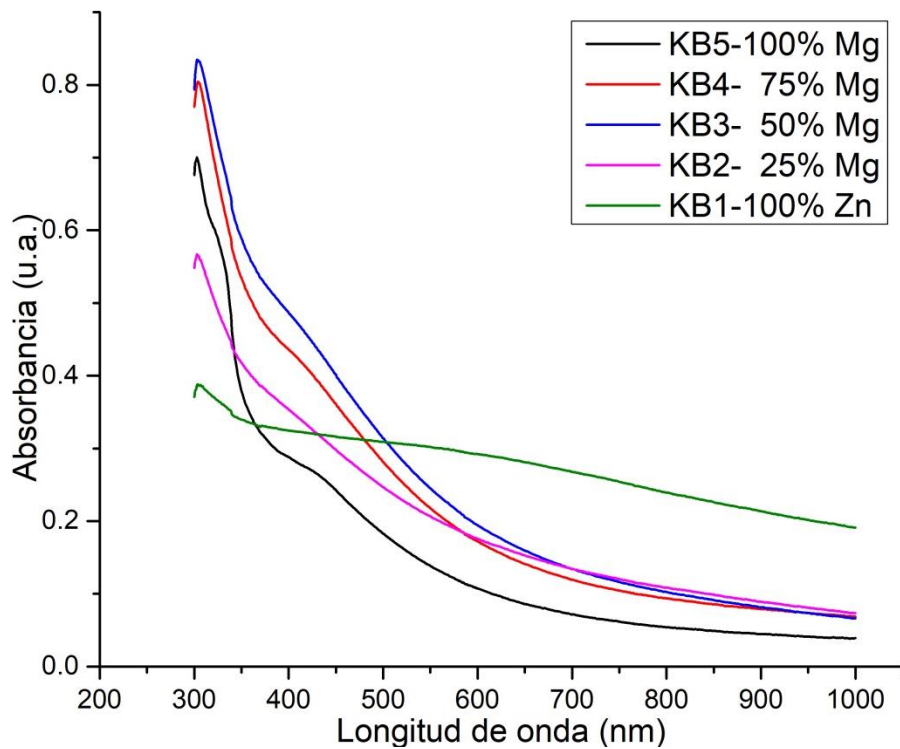


Fig. 47 Espectro de absorbancia para KB1-KB5.

El tamaño de cristal siempre debe ser menor al tamaño de partícula, sin embargo, los resultados muestran tamaños de partícula menores a los tamaños de cristal en las muestras KB3, KB4 y KB5. El análisis de los difractogramas se realiza cualitativamente en un solo pico y esto da pie a la existencia de una desviación en los resultados, razón por la cual se presenta un tamaño de cristal mayor que el tamaño de partícula. Sin embargo, se puede observar una tendencia a la disminución del tamaño en partícula y en cristal conforme se aumenta el contenido de Mg, de la misma manera que ocurre para el bloque A.

Con la finalidad de determinar las propiedades ópticas de cada una de las muestras, se realiza la prueba UV Vis, de la cual en la figura 47, se puede observar una tendencia gráfica a aumentar en la absorbancia conforme la presencia de Mg es de menor porcentaje, con excepción de las muestras con 100% Zn Y 25% Mg (KB1 y KB2 respectivamente).

Para la determinación de la energía de banda prohibida de cada muestra, se realiza la conversión de longitud de onda (nm) a energía (eV) y de absorbancia a coeficiente de absorción (α) multiplicado por la energía al cuadrado mediante las siguientes fórmulas:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \text{ (eV)} \quad (\text{Ec.3})$$

$$\alpha = 2.303 * \frac{A}{d} \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad (\text{Ec.6})$$

E = energía. (eV)

h = constante de Planck = $4.1357 \cdot 10^{-15}$ eV

c = velocidad de la luz = $3 \cdot 10^{17}$ nm/s

λ = longitud de onda (nm)

α = coeficiente de absorción (cm^{-1})

A = absorbancia

d = longitud de la cubeta donde se realiza la medición (cm)

A partir de esto se obtiene la gráfica de Tauc mostrada en la fig. 48 para las muestras. Se puede observar la tendencia antes mencionada representada por un posible aumento de la banda prohibida conforme se aumenta el contenido de Mg y con las muestras KB1 y KB2 (de mayor contenido de Zn) se sale de esta tendencia por la inestabilidad del material, sabiendo que las celdas solares de mayor eficiencia con capa absorbente de CZTS contienen exceso de Zn para que este elemento entre completamente en la estructura, mientras que este grupo de muestras no considera esta condición. Además, se observa un detrimento de las propiedades ópticas que puede ser causado por la inestabilidad de la estructura conforme la muestra disminuye su contenido de Mg y recordando que el bloque B se caracteriza por utilizar cada elemento de manera estequiométrica, además de saber que los dispositivos de mayor eficiencia son ricos en Zn, lo que no sucede con este bloque. Por otro lado, se muestra un aumento de la banda prohibida conforme se aumenta el contenido de Mg, concluyendo una modulación de esta propiedad conforme se ajusta la cantidad de Mg.

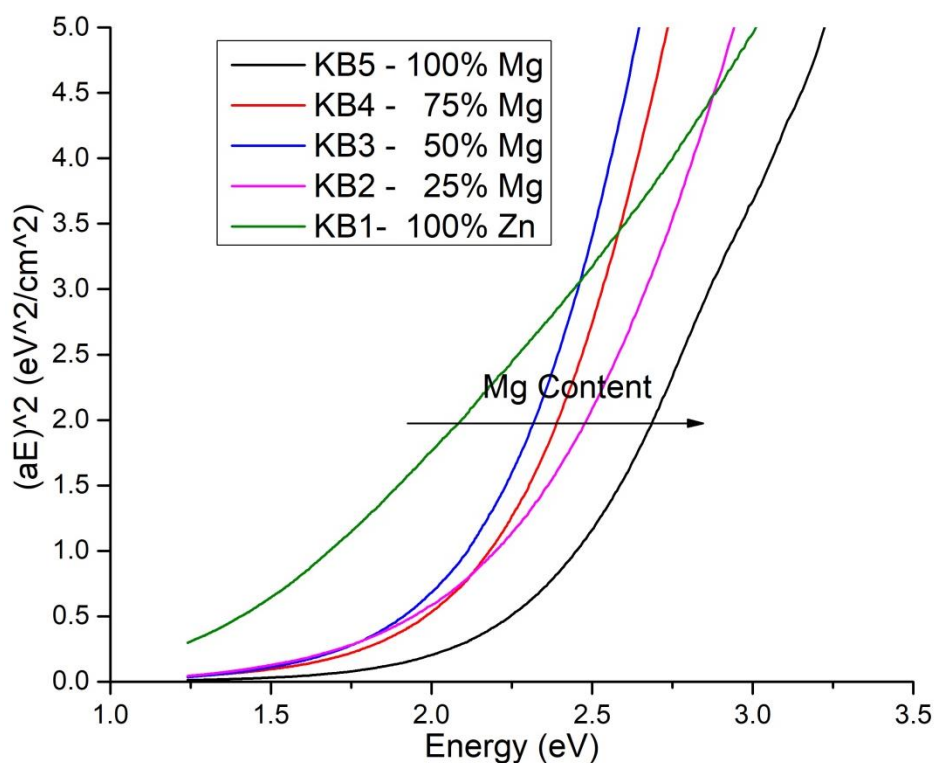


Fig. 48 Gráfica Tauc para K13-K18.

A partir de la fig. 71 y hasta la fig. 75 en el apéndice 1 se presenta la determinación gráfica de la banda prohibida para cada muestra de forma individual, mediante un ajuste lineal desde la parte superior de la gráfica (que parece más recta) y haciendo llegar este ajuste hasta el eje de la energía, intersección que representa el valor de la banda prohibida. La región que se toma para realizar el ajuste lineal es la correspondiente a la zona entre 450 nm y 600nm, equivalente a 2.75 eV y 2 eV respectivamente. Esto por ser la región donde comienza la absorción de las muestras.

En la tabla 11 se acomodan los valores de banda prohibida para observar mejor la tendencia a aumentar de este con el incremento del contenido de Mg y se resaltan en color rojo los valores de las muestras KB1 y KB2 que salen de esta tendencia.

Tabla 11 Banda prohibida para muestras del bloque B.

Muestra	Banda proh.
KB1	1.38 eV
KB2	2.14 eV
KB3	2.07 eV
KB4	2.15 eV
KB5	2.34 eV

4.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA EN EL TAMAÑO DE NANOPARTÍCULA

Para evaluar el efecto que tiene la temperatura sobre el tamaño de nanopartícula, se escogen las muestras KA4 y KB4 con composición 0.25 Zn y 0.75 Mg para realizar una repetición de estas a 250°C tomando la siguiente nomenclatura y composición por EDS.

Con este estudio se buscan alternativas para la disminución del tamaño promedio y la disminución de la temperatura del proceso.

Tabla 12 Bloque A (exceso de Mg) y bloque B (estequiométrico) con contenido de cationes por EDS y el Cu normalizado a 2.

Muestra	Resultados EDS				
	Zn	Mg	Sn	Cu/(Zn+Mg+Sn)	Temp. (°C)
Bloque A					
KA4 (K05)	0.29	0.79	1.08	0.92	270
KA6 (K12)	0.26	0.40	1.08	1.15	250
Bloque B					
KB4 (K15)	0.12	0.56	1.16	1.09	270
KB6 (K19)	0.20	1.30	1.70	0.62	250

A partir de la tabla 12 se puede observar que se pierde el control del contenido de Mg al variar la temperatura y sucesivamente se pierde el control de la relación Cu/(Zn+Mg+Sn).

Tabla 13 Tamaño promedio de partícula.

Muestra	Tamaño prom. (nm)	
	Población 1	Población 2
Bloque A		
KA4	161.2	60.5
KA6	151.7	40.4
Bloque B		
KB4	334.9	33
KB6	132.4	27.2

En este caso, como hablamos de una composición con mayor contenido de Mg, en todas las muestras se presentan dos poblaciones, que como ya se dijo, sería indicativo de fases secundarias (la población con menor presencia). En las gráficas por número otorgadas por el equipo de medición sólo se encuentra una con mayor presencia, por lo tanto es la población que predomina, que se asocia a la fase principal de CZTS, CZ-MTS y CMTS y

es marcada en color rojo en la tabla 13. Las gráficas obtenidas del equipo se muestran en las figuras 55 a 66 en el apéndice 1.

Para obtener el tamaño de cristal de las muestras y poder realizar una comparación con el tamaño de partícula que arroja la prueba de DLS, nos apoyamos de la fórmula de Scherrer, haciendo un análisis cualitativo al sólo tomar en cuenta el pico más intenso de las muestras en DRX de la misma forma que se realiza en los bloques A y B.

Se hace un ajuste gaussiano para las 4 muestras y en la siguiente tabla se presentan los parámetros obtenidos con la ecuación de ajuste de cada una de las muestras, así como el tamaño de cristal obtenido de la fórmula de Scherrer al acomodar algunos de estos parámetros en ella.

Tabla 14 Parámetros para fórmula de Scherrer para bloque B.

Muestra	Contenido de Mg	Y_0	A	X_c	w	FWHM (rad)	Fórmula Scherrer (nm)
Bloque A							
KA4	75%	1255.03	4409.65	28.41	1.03	0.0180	78.71
KA6	75%	360.72	5566.96	28.396	1.2964	0.0226	62.53
Bloque B							
KB4	75%	216.67	3645.16	28.39	0.49	0.0086	165.24
KB6	75%	171.58	2544.96	28.41	1.44	0.0251	56.42

Con FWHM como el ancho del pico a la mitad de la altura en radianes.

Realizando una comparación de los tamaños resultantes por DLS y DRX, se obtienen la tabla 15.

Tabla 15 Tamaño de partícula (DLS) y de cristal (DRX).

Muestra	Tamaño por DLS	Tamaño por DRX	Temperatura
Bloque A			
KA4	60.5	78.71	270°C
KA6	40.4	62.53	250°C
Bloque B			
KB4	33	165.24	270°C
KB6	27.2	56.42	250°C

El tamaño de cristal siempre debe ser menor al tamaño de partícula, sin embargo, los resultados muestran tamaños de partícula menores a los tamaños de cristal en las muestras. El análisis de los difractogramas se realiza cualitativamente en un solo pico y esto presenta desviación en los resultados. Sin embargo, se puede observar una tendencia a la disminución del tamaño en partícula y en cristal (bloque A y B) cuando pasamos a 250°C.

CONCLUSIONES

Se obtuvieron nanopartículas de CZTS, con la sustitución parcial y total del Zn por Mg para estudiar sus propiedades físicas y químicas.

Como primer conclusión, se observa que las modificaciones que se realizan al método de síntesis original otorgan buenos resultados, evitando realizar un procesamiento previo a los precursores para retirar el agua que contienen, además de tener mayor control en la integración del Zn a la estructura.

Con el incremento del Mg en el bloque A (aproximadamente el doble), es más evidente la posible presencia de fases secundarias que pueden atribuirse a la segunda población (no predominante) determinada en la prueba DLS. Además se observa que para el bloque A, el abundante contenido de Mg estabiliza la manera en que el Zinc se incorpora a la estructura, mientras que para el bloque B sucede lo contrario con el contenido de Mg de forma estequiométrica. Por esta razón, es necesario llegar a un punto de equilibrio en el contenido de Mg para evitar la diferencia que existen entre ambos bloques. Se propone que la siguiente secuencia de síntesis sea a partir del 25% y hasta el 100% de Mg debido a los resultados mostrados en la tesis.

En ambos bloques de muestras, cuando el contenido de Mg va aumentando, comienzan a existir distribuciones bimodales que como ya se mencionó anteriormente, pueden atribuirse a la presencia de fases secundarias, también el tamaño de partícula y cristal tiende a disminuir y el valor de banda prohibida incrementa.

En cuanto al análisis de la temperatura se puede notar que al cambiar de 270 a 250 °C, el tamaño de partícula y cristal disminuye pero este no es drástico y también hay una pérdida de control en el contenido de Mg, por esta razón se determina que es necesario continuar trabajando a 270°C.

Se puede decir que es viable la aplicación, en celdas solares, de las nanopartículas de $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SnS}_4$ sintetizadas en este proyecto porque muestran buenos resultados con las técnicas de caracterización implementadas, sin embargo, aún es necesario realizar ajustes en el diseño de la síntesis, sobre todo en el contenido de Mg, para obtener mejores resultados.

APÉNDICE 1

RESULTADOS Y DISCUSIÓN BLOQUE A

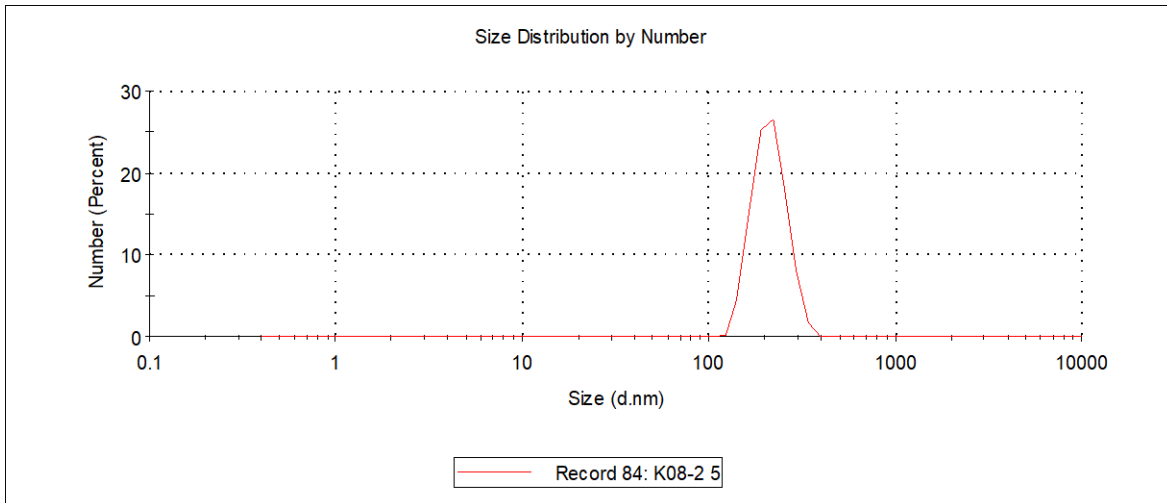


Fig. 49 Población de la muestra KA1 por número.

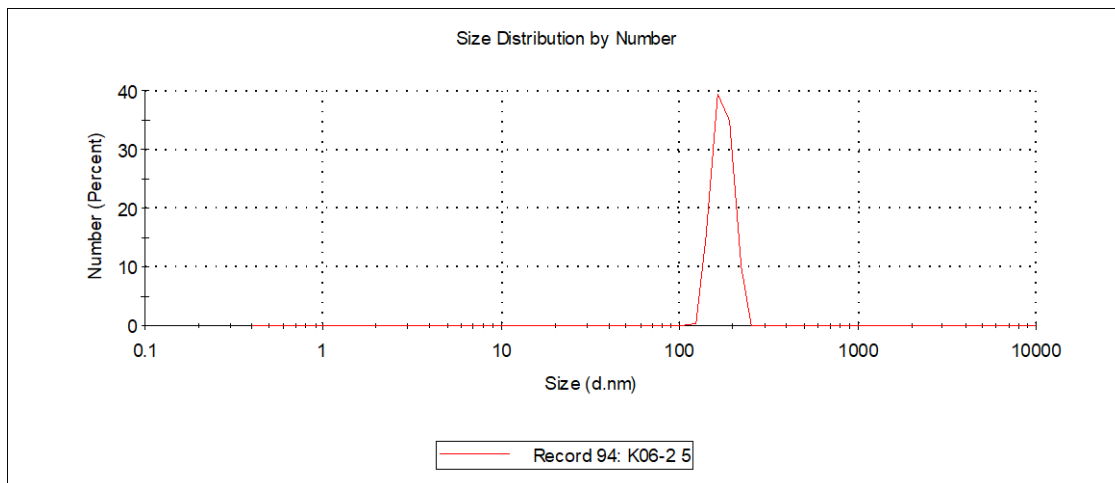


Fig. 50 Población de la muestra KA2 por número.

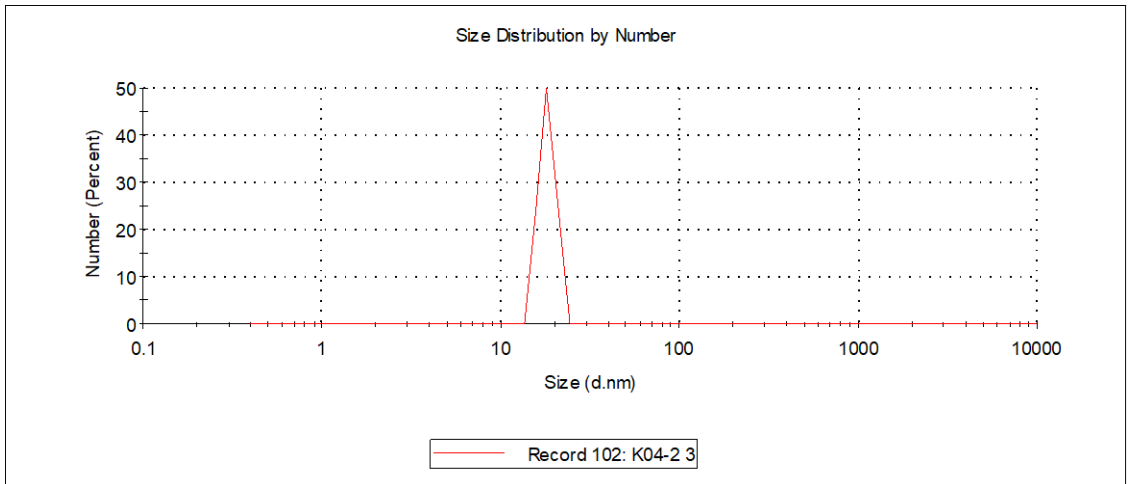


Fig. 51 Poblaciones de la muestra KA3 por número.

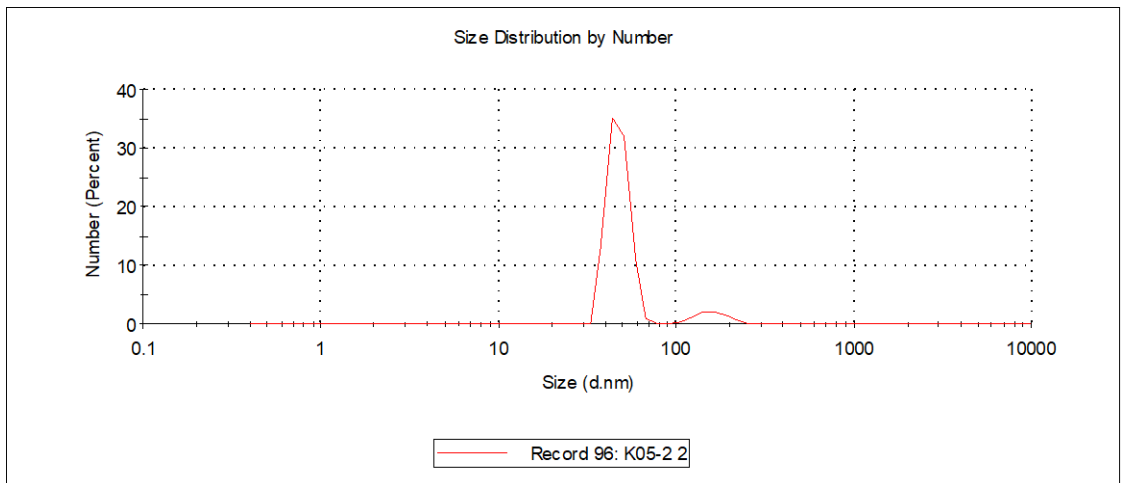


Fig. 52 Poblaciones de la muestra KA4 por número.

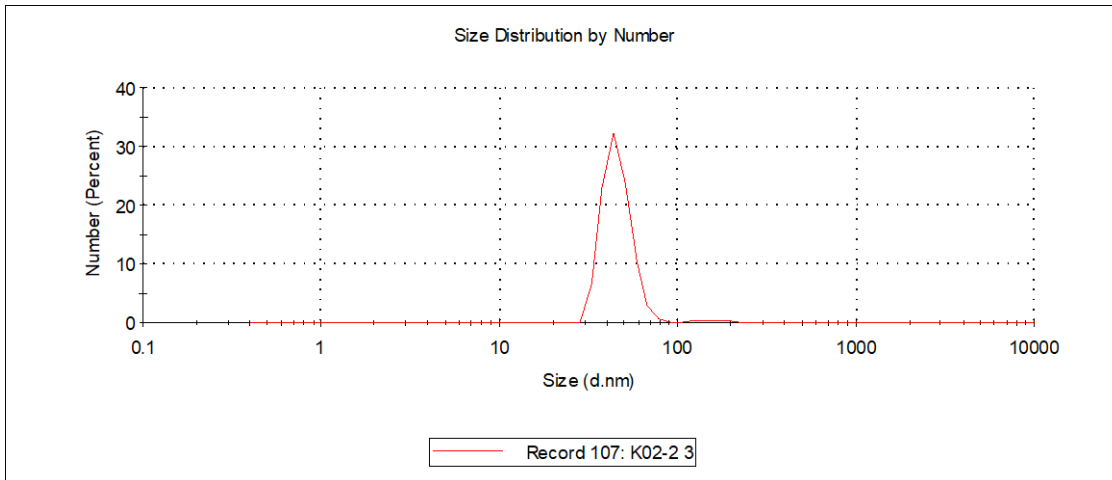


Fig. 53 Poblaciones de la muestra KA5 por número.

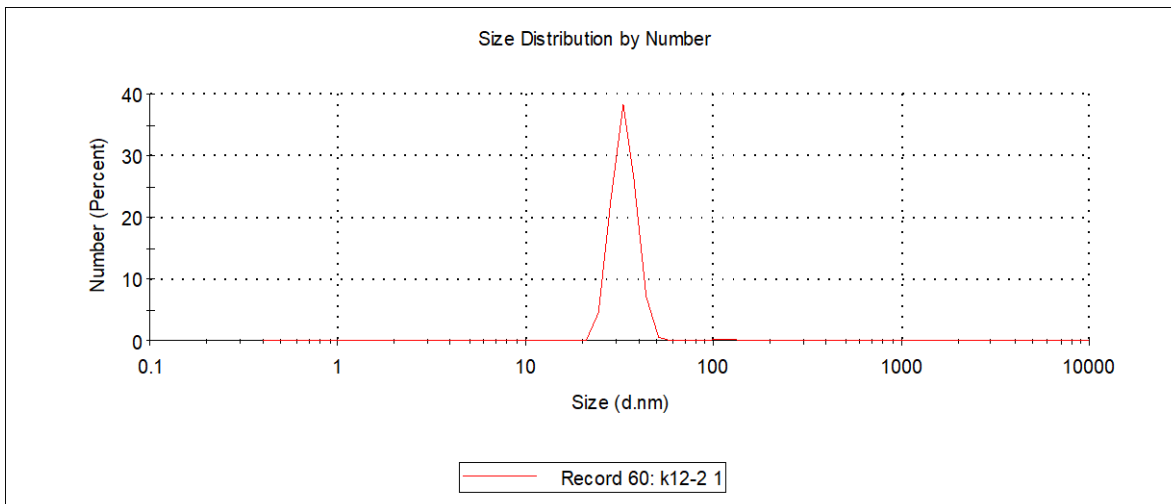


Fig. 54 Poblaciones de la muestra KA6 por número.

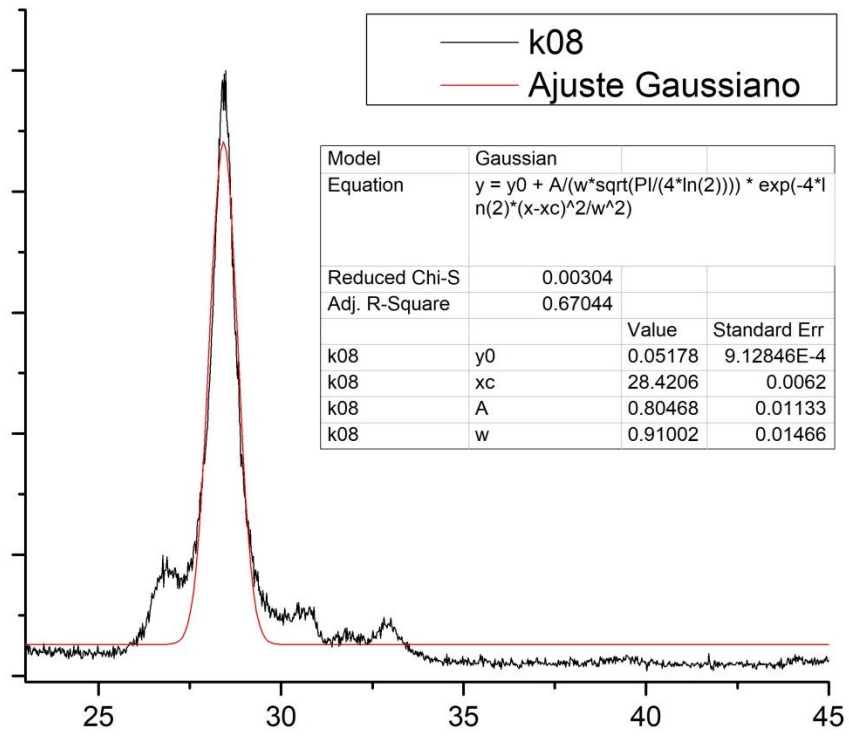


Fig. 55 Ajuste Gaussiano para KA1.

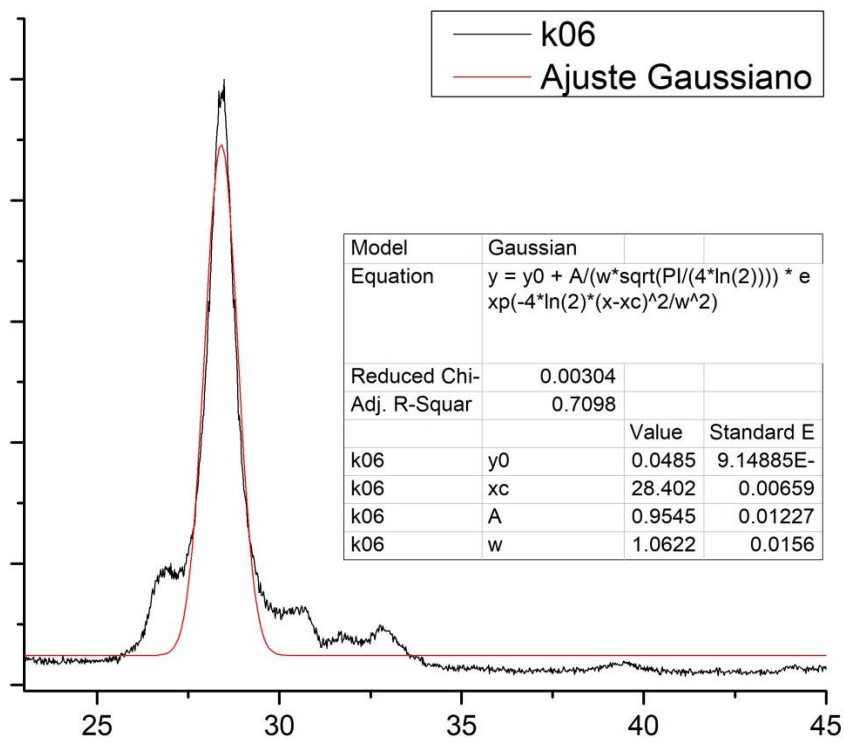


Fig. 56 Ajuste Gaussiano para KA2.

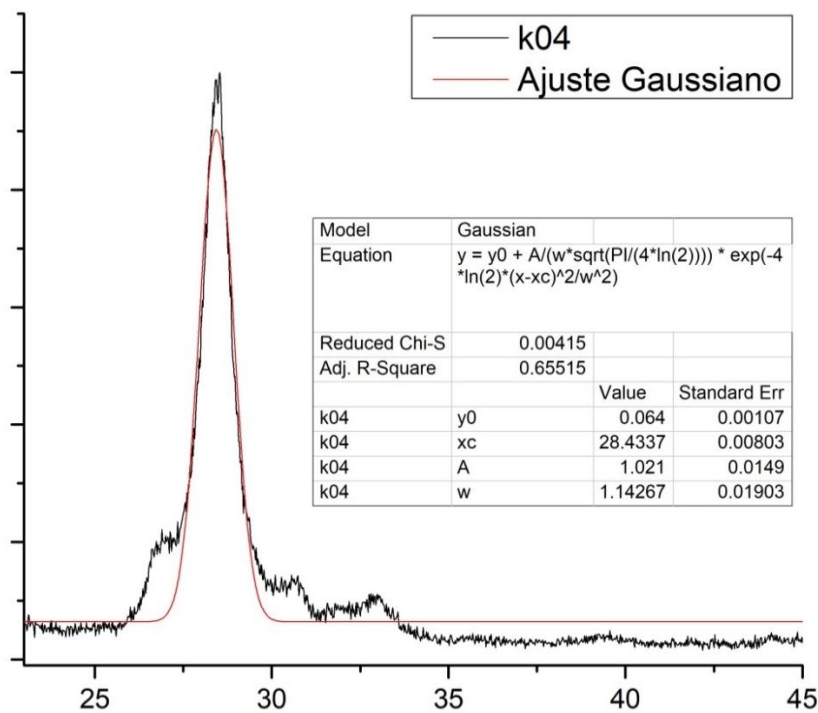


Fig. 57 Ajuste Gaussiano para KA3.

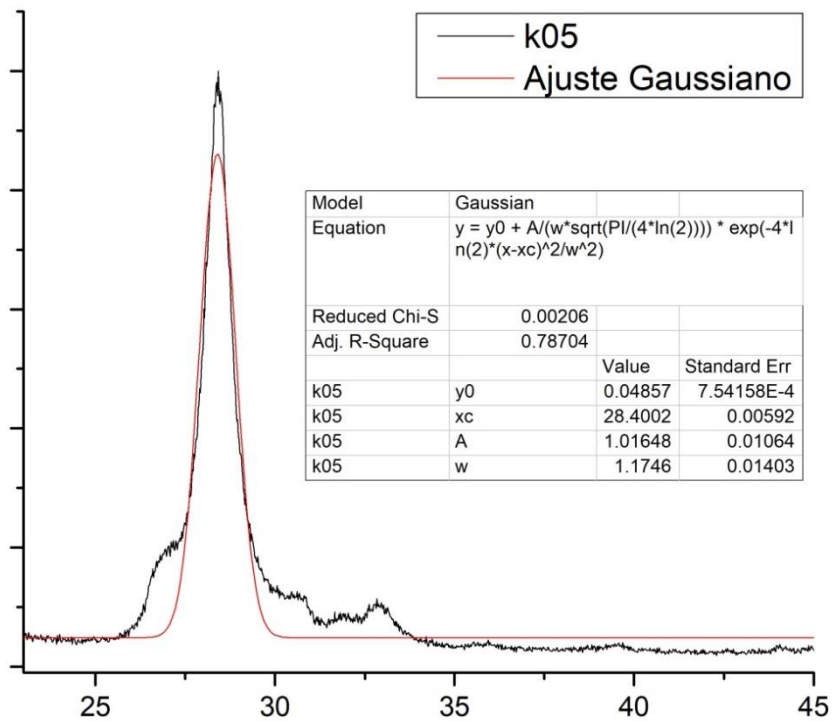


Fig. 58 Ajuste Gaussiano para KA4.

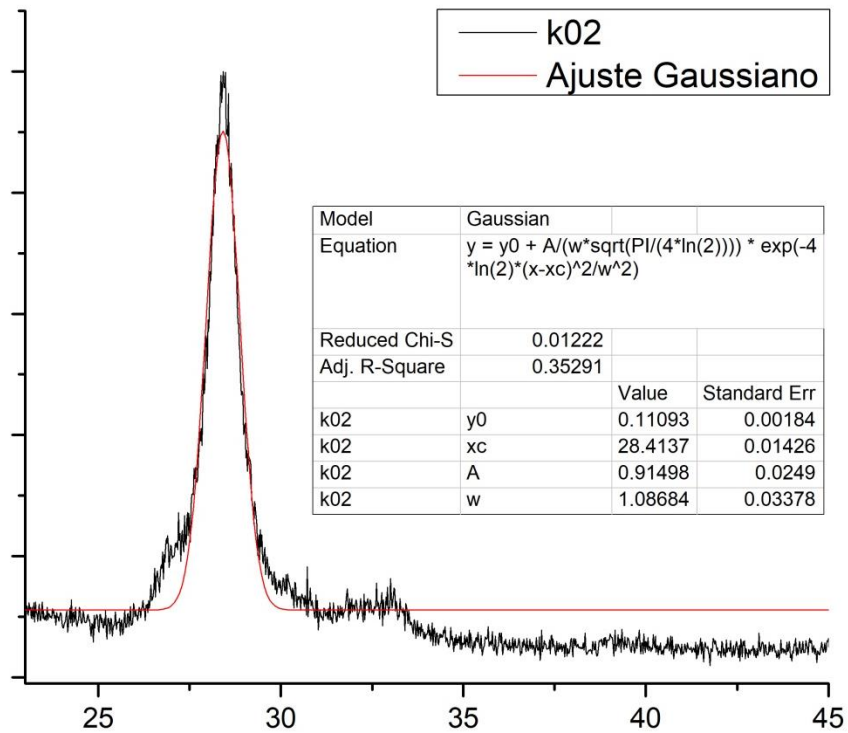


Fig. 59 Ajuste Gaussiano para KA5.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN BLOQUE B

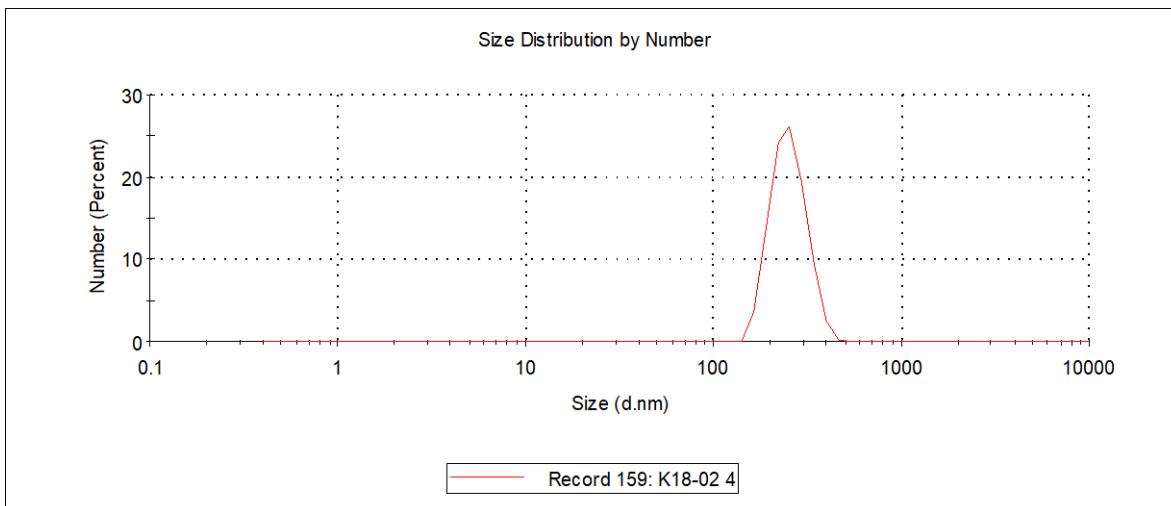


Fig. 60 Población de la muestra KB1 por número.

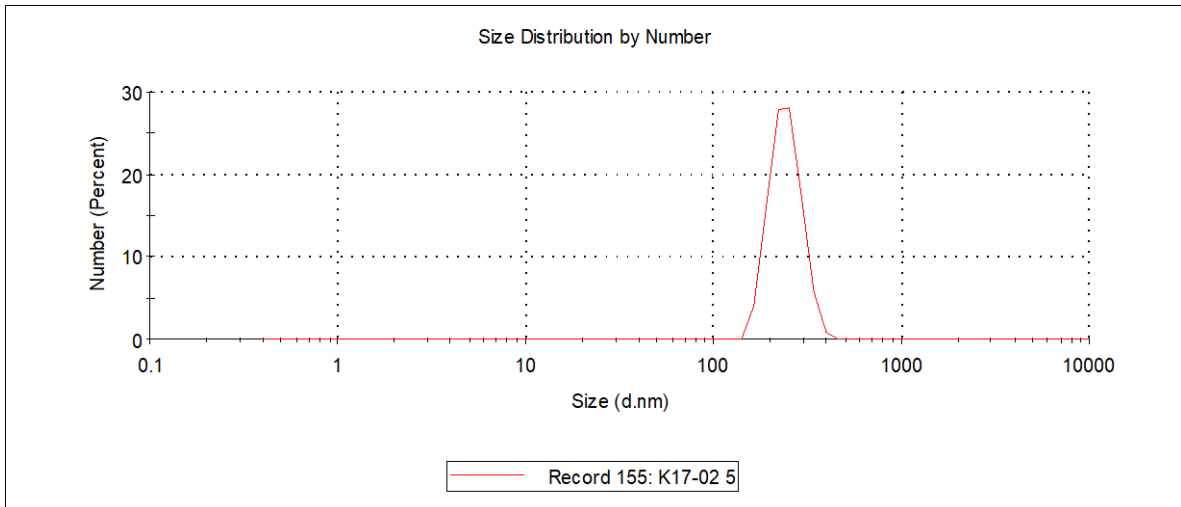


Fig. 61 Población de la muestra KB2 por número.

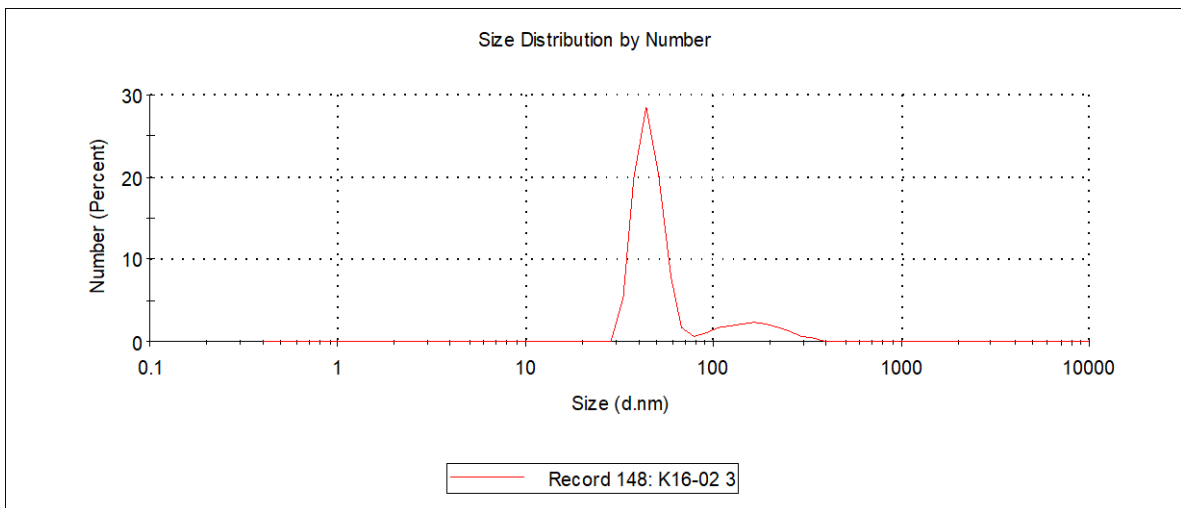


Fig. 62 Poblaciones de la muestra KB3 por número.

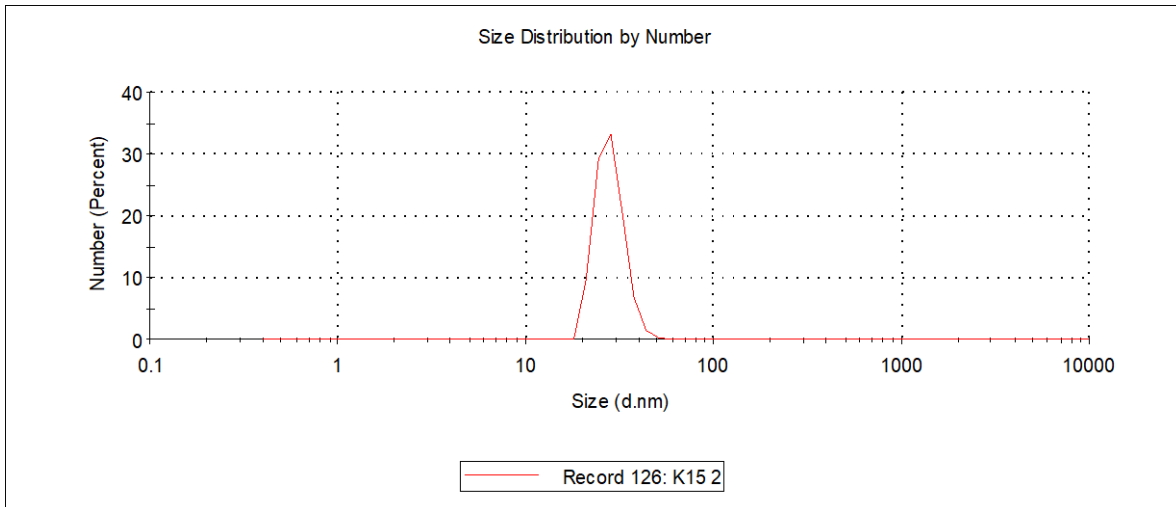


Fig. 63 Poblaciones de la muestra KB4 por número.

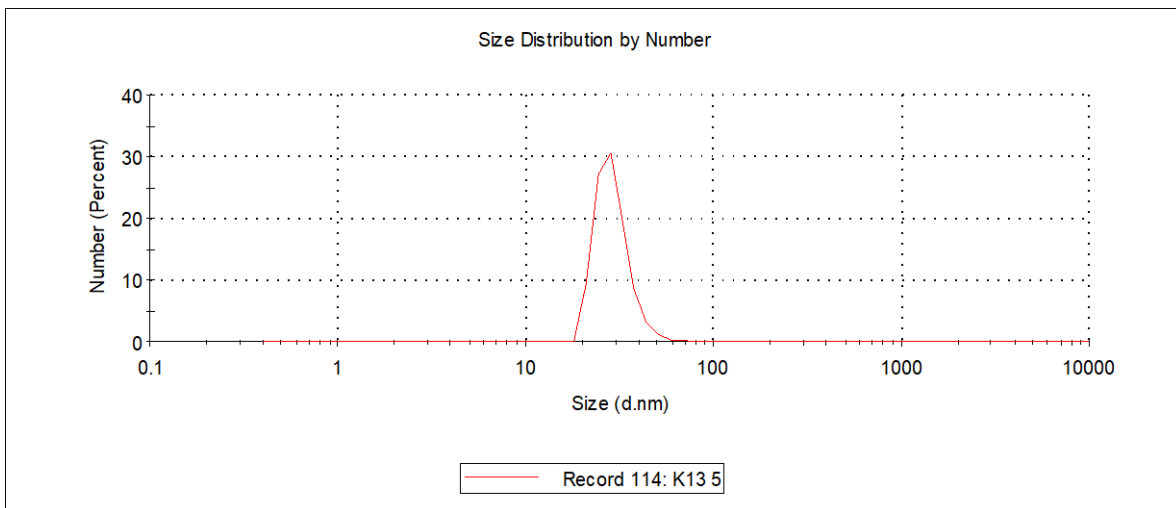


Fig. 64 Poblaciones de la muestra KB5 por número.

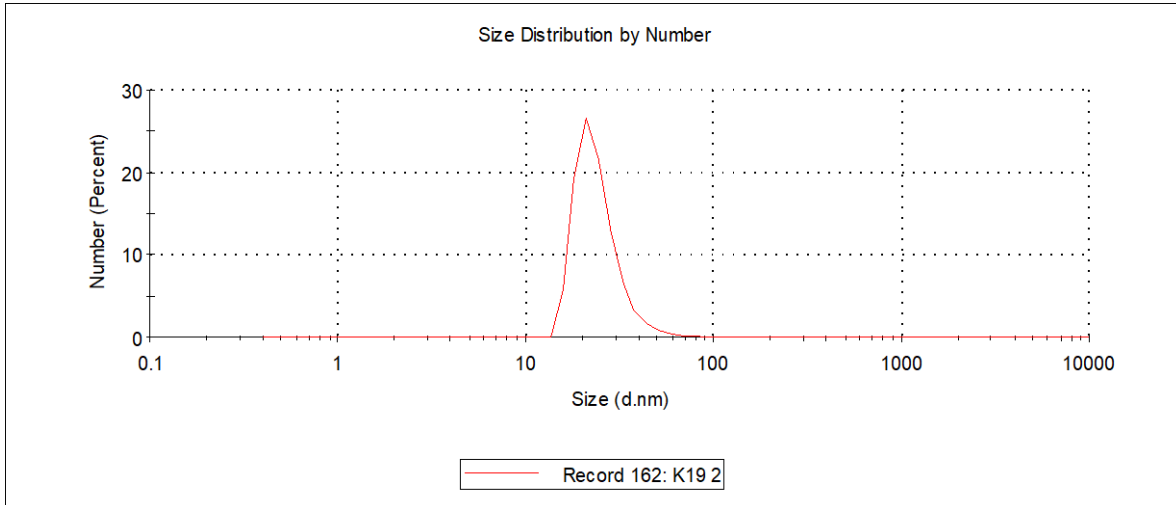


Fig. 65 Poblaciones de la muestra KB6 por número.

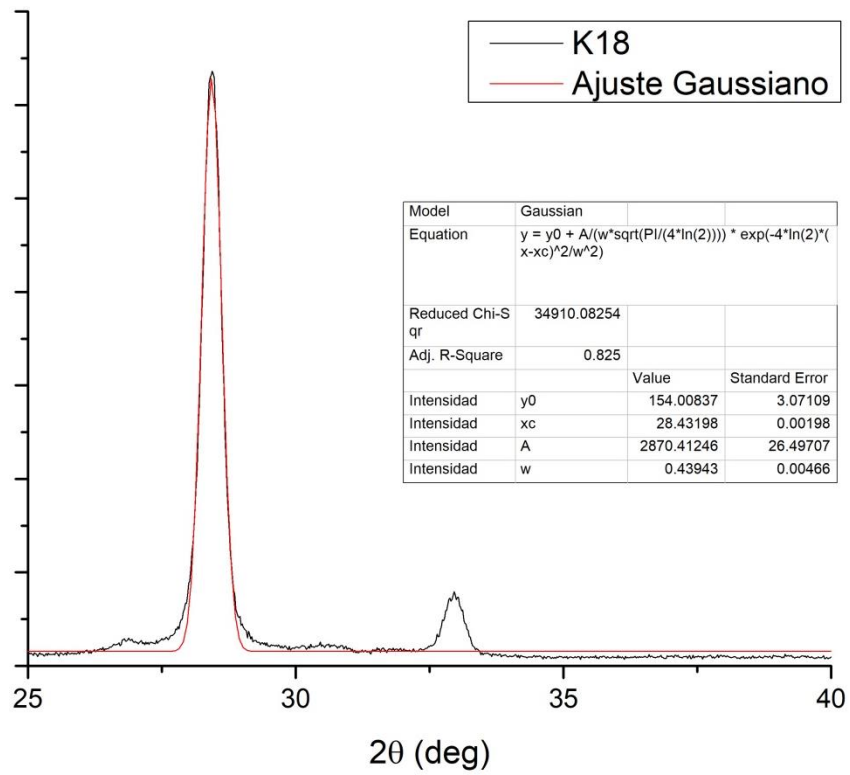


Fig. 66 Ajuste Gaussiano para KB1.

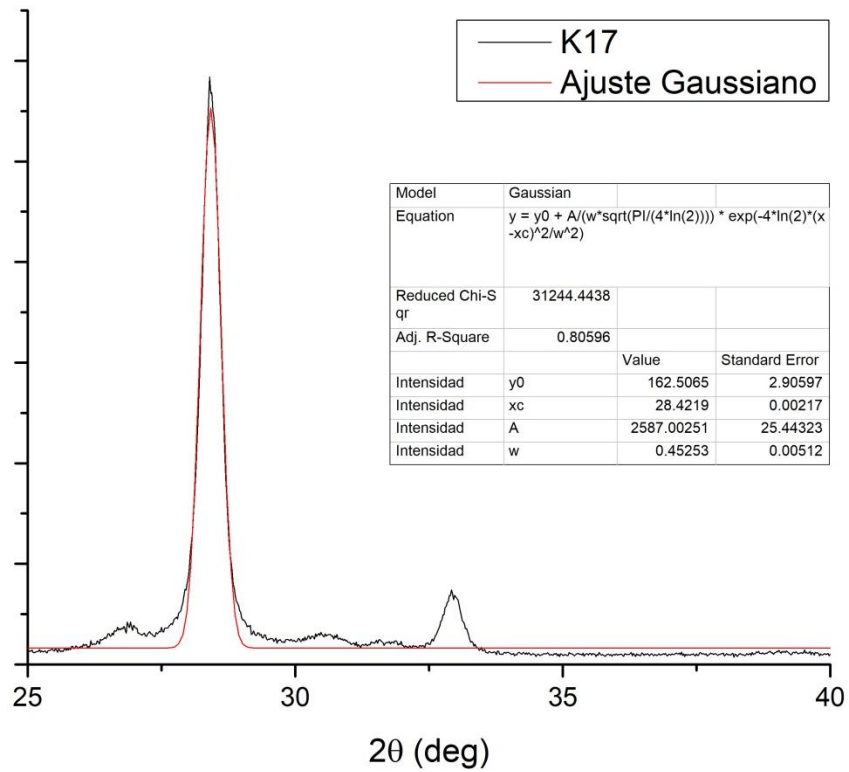


Fig. 67 Ajuste Gaussiano para KB2.

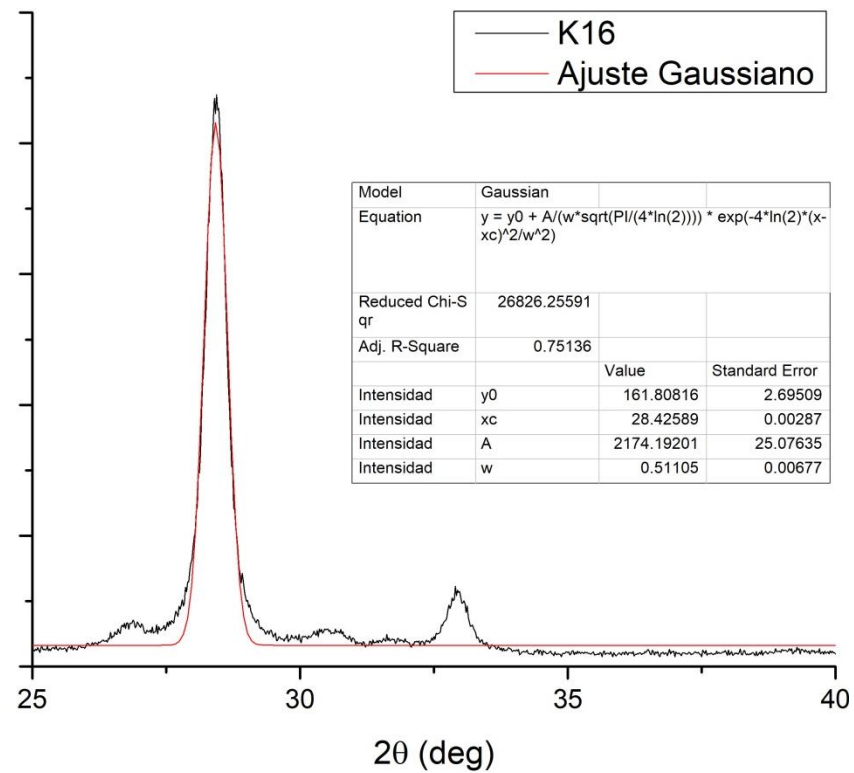


Fig. 68 Ajuste Gaussiano para KB3.

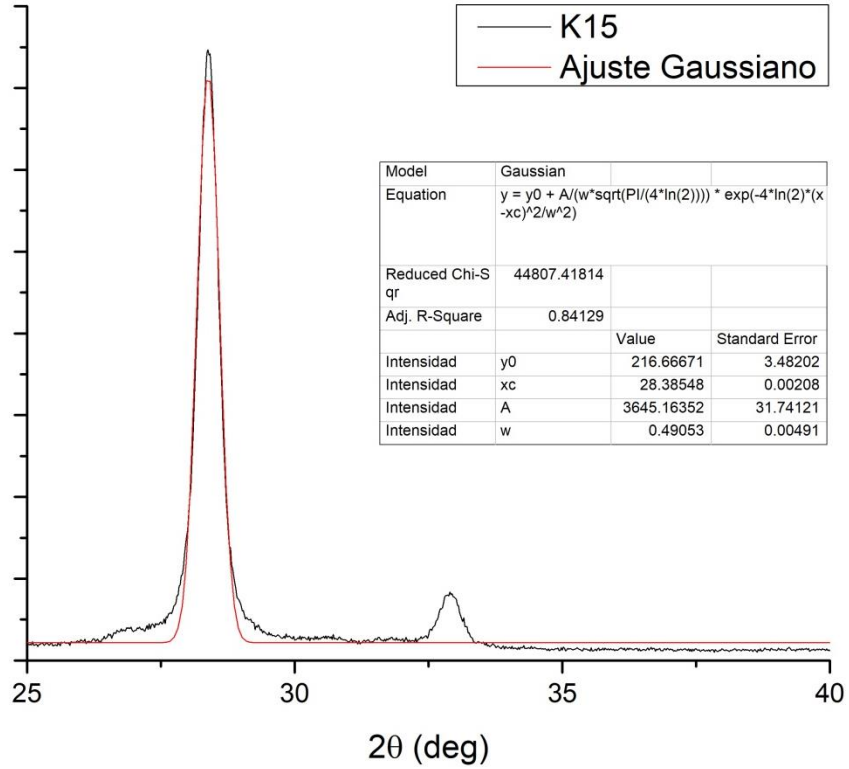


Fig. 69 Ajuste Gaussiano para KB4.

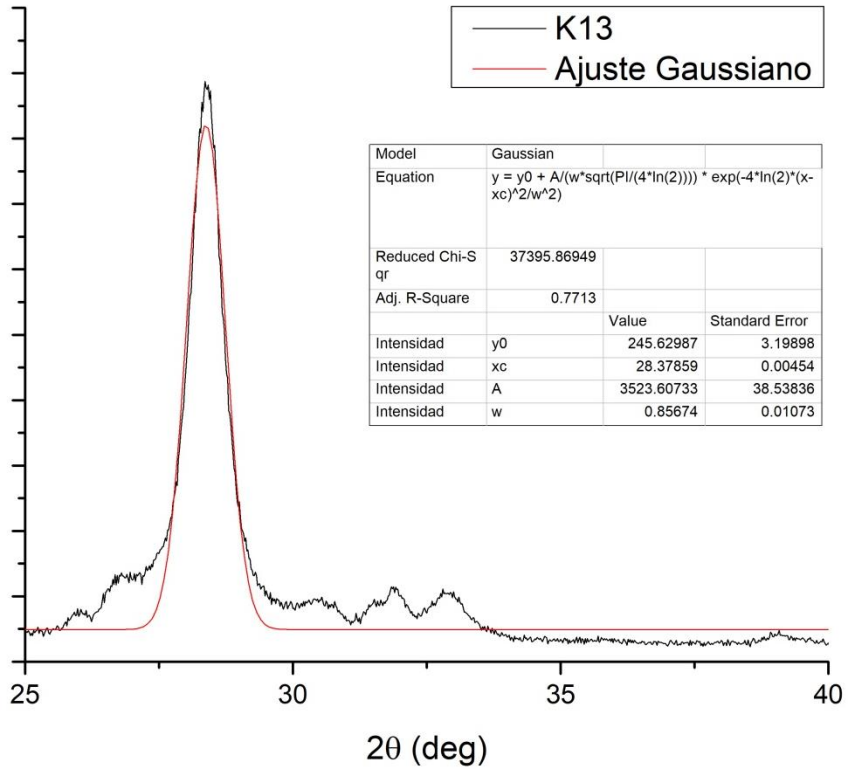


Fig. 70 Ajuste Gaussiano para KB5.

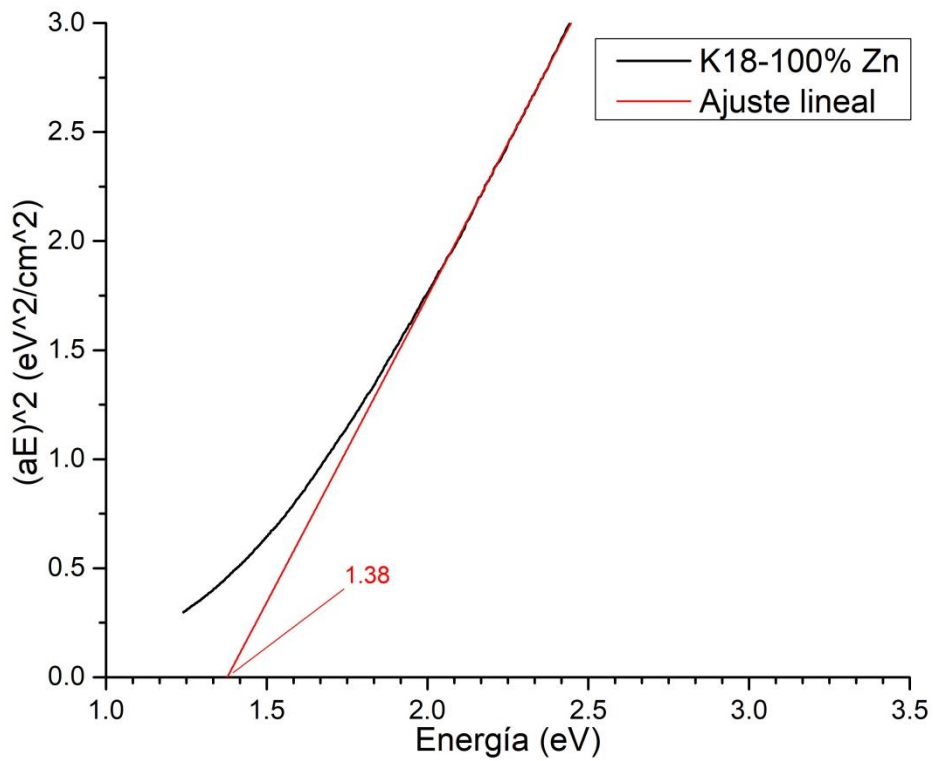


Fig. 71 Determinación de la banda prohibida para KB1.

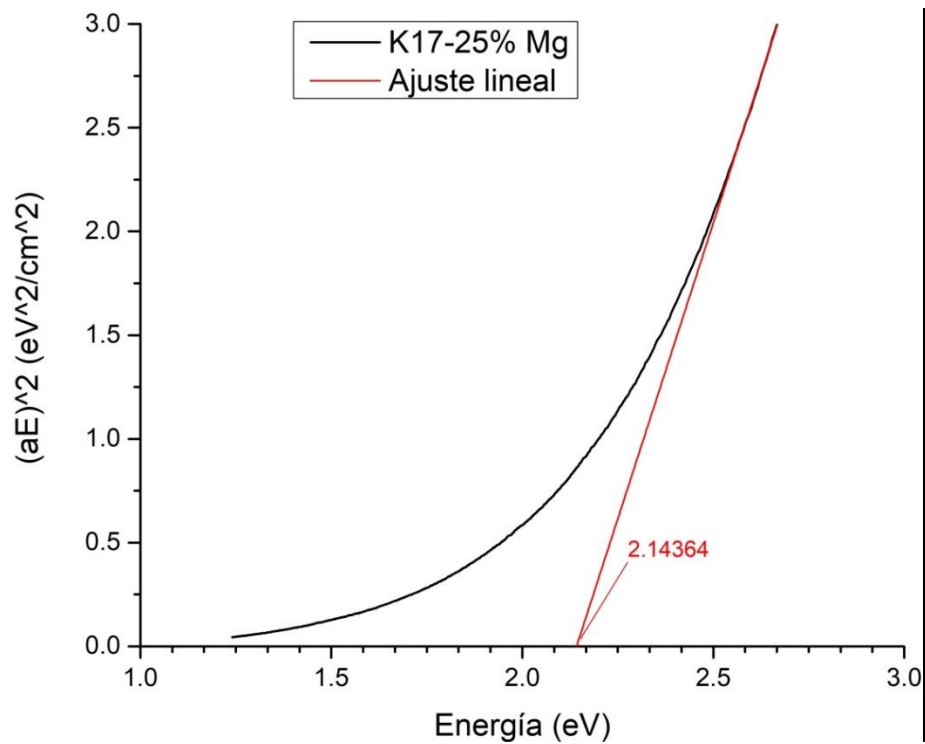


Fig. 72 Determinación de la banda prohibida para KB2.

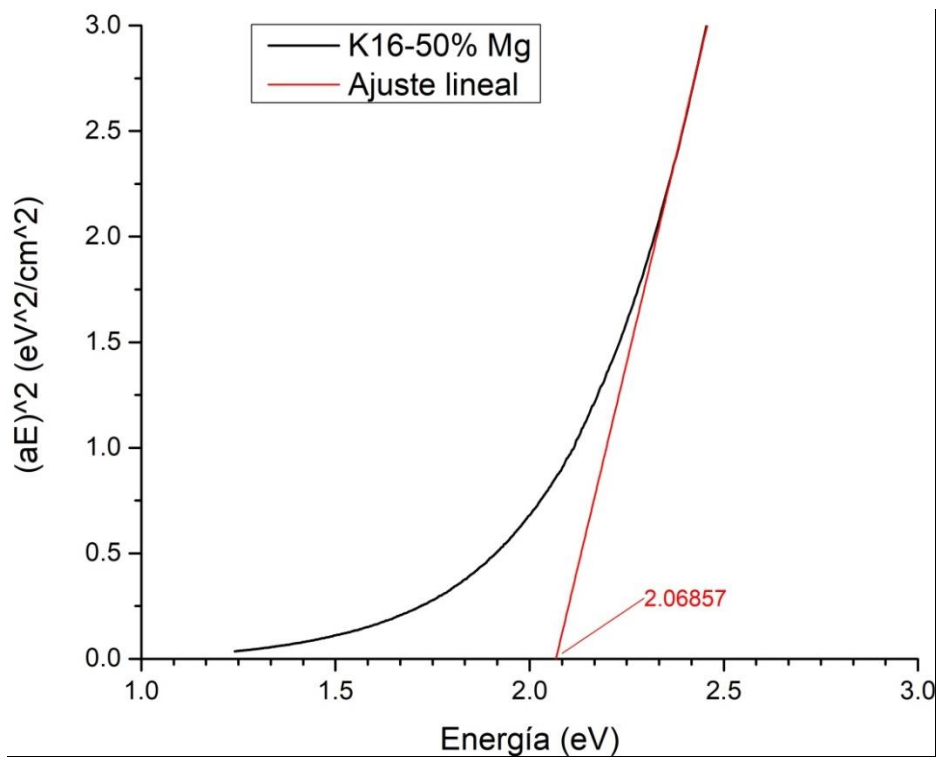


Fig. 73 Determinación de la banda prohibida para KB3.

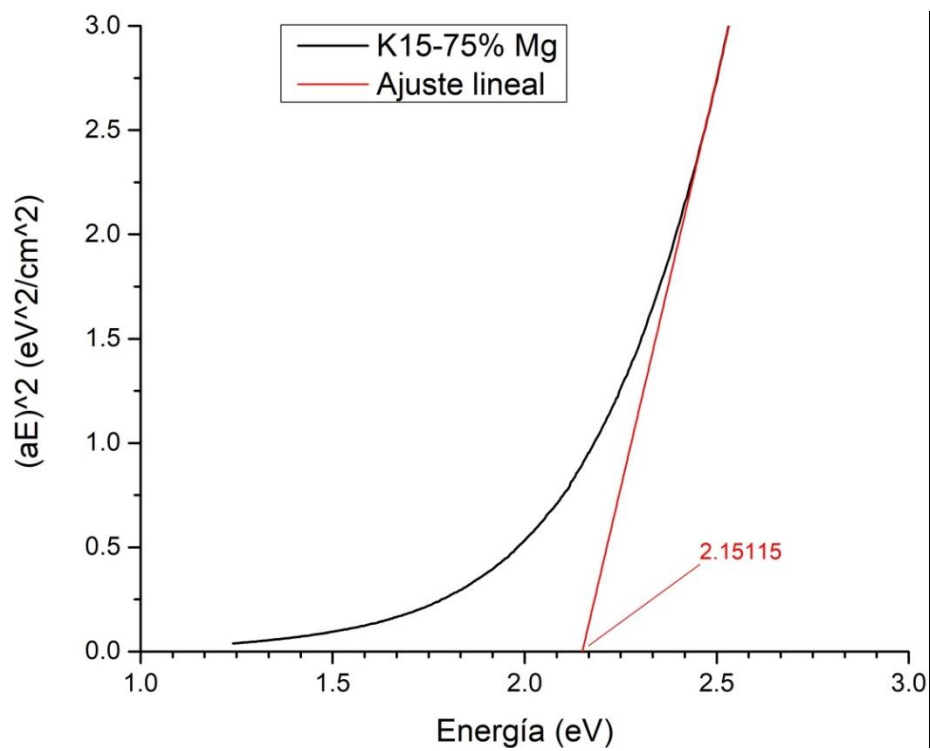


Fig. 74 Determinación de la banda prohibida para KB4.

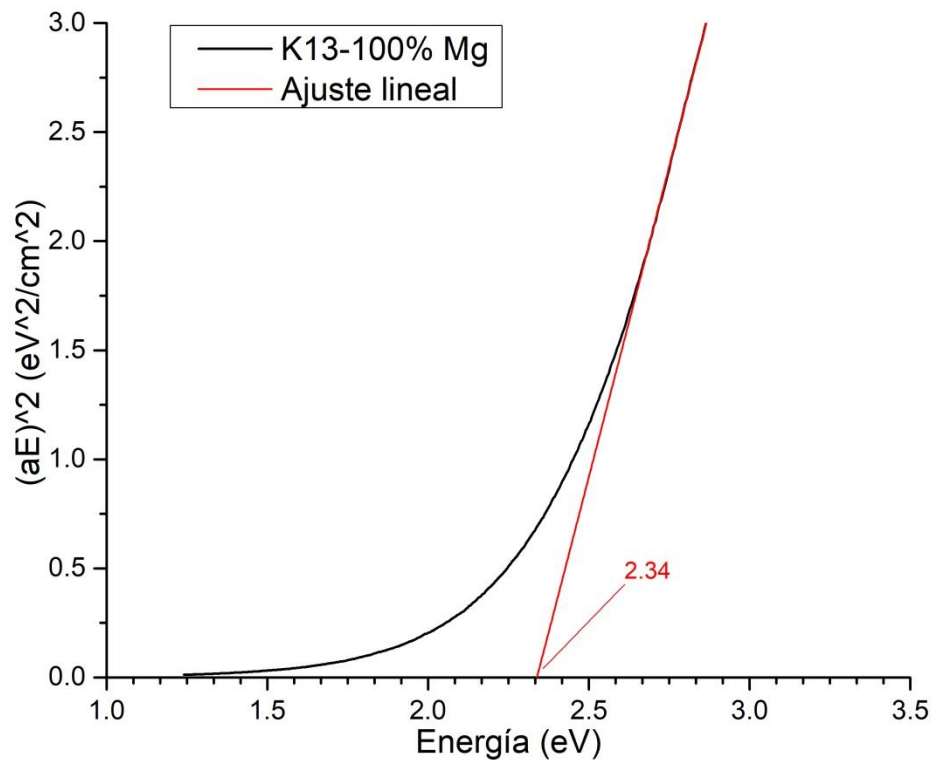


Fig. 75 Determinación de la banda prohibida para KB5.

REFERENCIAS

1. William Shockley y Hans J. Queisser. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics* 1961, Vol. 32, p. 510. DOI: 10.1063/1.1736034
2. Alexis De Vos. Detailed balance limit of the efficiency of tandem solar cells. *Journal of Physics D: Applied Physics* 1980, Vol. 13, p. 839-846. DOI: 10.1088/0022-3727/13/5/018
3. Eli Yablonovitch y Owen Miller. The Influence of the $4n^2$ Light Trapping Factor on Ultimate Solar Cell Efficiency. *Optics for Solar Energy, OSA Technical Digest (CD)* (Optical Society of America, 2010), paper SWA1.
4. Zhang, T., Ding, D., Johnson S.R. y Lim, S.H. A Semi-Analytical Model and Characterization Techniques for Concentrated Photovoltaic Multijunction Solar Cells. *Optics for Solar Energy, OSA Technical Digest (CD)* (Optical Society of America, 2010), paper SWC4.
5. Todorov, T., Tang, J., Bag, S., et.al. Beyond 11% Efficiency characteristics of state of the art $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2013, Vol. 3, p. 34-38. DOI: 10.1002/aenm.201200348
6. Jackson P., Hariskos D., et.al. New world record efficiency for $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin-film solar cells beyond 20%. *Progress in Photovoltaics: Research and Application* 2011, Vol. 19, p. 894-897. DOI: 10.1002/pip.1078
7. Malerba, C. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films and solar cells: material and device characterization. An investigation into the stoichiometry effect on CZTS microstructure and optoelectronic properties. PhD thesis, Department of Industrial Engineering, University of Trento, Italia, 2014.
8. J.J. Scragg. Studies of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films prepared by sulfurization of electrodeposited precursors. PhD thesis, Department of Chemistry, University of Bath, Reino Unido, 2010.
9. Wei, M., Du, Q., Wang, R., et. al. Synthesis of New Earth-abundant Kesterite $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ Nanoparticles by Hot-injection Method. *Chem. Lett.* 2014, Vol. 43, p. 1149-1151. DOI: 10.1246/cl.140208
10. Courel, M., Vigil-Galán, O., et. al. Trap and recombination centers study in sprayed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films. *Journal of Applied Physics* 2014, Vol. 116, 134503. DOI: 10.1063/1.4897232
11. Ananthoj, B., Mohapatr, J., et. al. Cation/Anion substitution in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ for improved photovoltaic performance. *Scientific Reports* 2016, Vol. 6, 35369. DOI: 10.1038/srep35369
12. Huang, C., Chan, Y., Liu, F., et.al. Synthesis and characterization of multicomponent $\text{Cu}_2\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}_4$ nanocrystals with tunable band gap and structure. *Journal of materials chemistry* 2013, Vol. 1, 5402. DOI:10.1039/c3ta00191a
13. Borchert, H. (2014). *Solar cells based on colloidal nanocrystals*. Oldenburg, Germany. Ed. Springer. Vol. 196, 2014.

14. Hages, C. and Agrawal R. Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells. USA. Ed. John Wiley and sons. Primera edición. 2015.
15. Azanza, C., Girardi, F., Capelleto, E., et.al. Chloride-based route for monodisperse $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanoparticles preparation. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*. 2015, Vol. 7, 043150. DOI: 10.1063/1.4929959
16. Kumar, S., Kumar, A., Mickle, V., et.al. Study os CZTS nano-powder synthesis by hot injection method by variations of Cu and Zn concentrations. *Energy Procedia*. 2016, Vol. 102, 136-143. DOI: 10.1016/j.egypro.2016.11.328
17. Talapin, D., Rogach, A., Haase, M., et.al. Evolution of an Ensemble of Nanoparticles in a Colloidal Solution: Theoretical Study. *Journal of physical chemistry*. 2001, Vol. 105, 12278-12285. DOI: 10.1021/jp012229m
18. Parans, M., Wong, W. and Bhattacharya R. *Semiconductor Materials for Solar Photovoltaic Cells*. Switzerland. Ed. Springer. Vol. 218, 2016.
19. Siebentritt, S. y Schorr, S. Kesterites: a challenging material for solar cells. *Progress in Photovoltaics*. 2012, Vol. 20(5), 512–519. DOI: 10.1002/pip.2156
20. Chen, S., Yang, J., et.al. Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *Physical Review B*. 2010, Vol. 81, 245204. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.245204
21. Maeda, T., Nakamura, S. y Wada, T. First principles calculations of defect formation in In-free photovoltaic semiconductors $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2011, Vol. 50, 04DP07. DOI: 10.1143/JJAP.50.04DP07
22. Chen, S., Wang, L.-W., Walsh, A., Gong, X. G. y Wei, S.-H. Abundance of $\text{CuZn} + \text{SnZn}$ and $2\text{CuZn} + \text{SnZn}$ defect clusters in kesterite. *Applied Physics Letters*. 2012, Vol. 101, 223901. DOI: 10.1063/1.4768215
23. Nagoya, A., Asahi, R., Wahl, R. y Kresse, G. Defect formation and phase stability of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ photovoltaic material. *Physical Review B*. 2010, Vol. 81, 113202. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.113202
24. Chen, S., Gong, X. G., Walsh, A. y Wei, S.-H. Defect physics of the kesterite thin-film solar cell absorber $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *Applied Physics Letters*. 2010, Vol. 96, 021902. DOI: 10.1063/1.3275796
25. Chen, S., Walsh, A., et. al. Classification of lattice defects in the kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ y $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ earth-abundant solar cell absorbers. *Advanced Materials*. 2013, Vol. 25, 1522-1539. DOI: 10.1002/adma.201203146
26. Just, J., Luzenkirchen-Hecht, D., Frahm, R., Schorr, S. y Unold, T. Determination of secondary phases in kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by x-ray absorption near edge structure analysis. *Applied Physics Letters*. 2011, Vol. 99, 262105. DOI: 10.1063/1.3671994
27. Fontané, X., Calvo-Barrio, L., Izquierdo-Roca, V., et. al. In-depth resolved Raman scattering analysis for the identification of secondary phases: Characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ layers for solar cell applications. *Applied Physics Letters*. 2011, Vol. 98, 181905. DOI: 10.1063/1.3587614

28. Renishaw plc. Espectroscopía Raman: Descripción básica de la Espectroscopía Raman. 2001-2018. URL: <http://www.renishaw.es/es/descripcion-basica-de-la-espectroscopia-raman--25805>
29. Pérez, G. Espectrofotometría.com: Espectrometría Raman. Tomado el 18 de Junio de 2018. URL: https://www.espectrometria.com/espectrometra_raman
30. Universidad de Alicante. Servicios Técnicos de Investigación: Difracción de rayos X. 1996-2018. URL: <https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/difraccion-de-rayos-x.html>
31. Universidad Politécnica de Cartagena. Difracción de rayos X. Tomado el 19 de Junio de 2018. URL: https://www.upct.es/~minaees/difraccion_rayosx.pdf
32. Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Biotecnología: Cristalografía. Tomado el 20 de Junio de 2018. URL: <http://www.ibt.unam.mx/computo/pdfs/met/Cristalografia.pdf>
33. Universidad de Málaga. Servicio de Microscopía Electrónica: Microanálisis por dispersión de energías de rayos-x (XEDS). Tomado el 11 de Julio de 2018. URL: <https://www.uma.es/sme/nueva/Documentos/EDXS.pdf>
34. Universidad de Alicante. Servicio de Selección y Formación: Técnicas de análisis químico superficies. 23 de Noviembre de 2012. URL: <https://ssyf.ua.es/es/formacion/documentos/cursos-programados/2012/especifica/tecnicas-instrumentales-en-el-analisis-de-superficie/26-noviembre-tecnicas-de-analisis-quimico-superficies.pdf>
35. Malvern Panalytical. Zetasizer Nano Series User Manual. Reino Unido. Febrero 2004.
36. Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del Instituto Politécnico Nacional. Recursos e infraestructura: Espectroscopia UV/Vis/NIR. Tomado el 20 de Julio de 2018. URL: http://www.cicata.ipn.mx/OfertaEducativa/MTA/ReclnInfraestructura/Paginas/Equipo_Tecnologia_Hidrogeno/Espec_UVvisNIR.aspx
37. Universidad de Alicante. Servicios Técnicos de Investigación: Espectroscopia Ultravioleta Visible. Tomado el 20 de Julio de 2018. URL: <https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x-de-monocristal-y-espectroscopias-vibracional-y-optica/espectroscopia-ultravioleta-visible.html>
38. Carranza Bernal, S. Síntesis y caracterización de nuevos copolímeros semiconductores. Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, División de Estudios de Posgrado. Universidad Autónoma de Nuevo León, México, Febrero 2013.
39. Reyes Malavé, O. Acenos y heteroacenos para electrónica orgánica: Estudio espectroscópico, electroquímico y teórico. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, Departamento de Química-Física. Universidad de Málaga, Málaga, Julio 2009.
40. Rodríguez, W., García, P. y Fajardo, A. Aplicaciones de técnicas espectroscópicas para el análisis de suelo. Facultad de Ciencias Básicas de la Universidad Militar Nueva Granada. 2016, Vol. 12, No. 2, p.228-251. DOI: 10.18359/rfcb.2030

41. Royal Society of Chemistry. Spectroscopy in a suitcase: Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV). 2009. Tomado el 31 de Julio de 2018. URL: <https://www.rsc.org/learn-chemistry>
42. Martí, R. Obtención de estructuras calcopirita (CIGS) y kesterita (CZTS) como absorbentes para dispositivos fotovoltaicos de capa fina mediante métodos de síntesis de bajo coste. Tesis Doctoral, Departamento de Química inorgánica y orgánica, Universitat Jaume i de Castellón, Castellón de la Plana, España, Diciembre 2016.
43. Pinochet, J. y Tarrach, G. Los semiconductores y sus aplicaciones. Facultad de Física: Física de Sólidos, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago de Chile. Diciembre 2001.
44. Klingshirn, C. Semiconductor Optics. Ed. Springer.
45. Kittel, C. Introduction to solid state physics. USA. Ed. John Wiley and sons. Octava edición. 2005.
46. ESCOTEL. Sistemas de energía solar: Tres generaciones de celdas solares. Tomado el 7 de Agosto de 2018. URL: http://www.escotel.com/3_generaciones_de_celdas_fotovoltaicas.html
47. Villar, F. Dispositivos de capa delgada a baja temperatura. Tesis Doctoral, Departamento de Física Aplicada y Óptica, Universitat de Barcelona, Barcelona, España, Marzo 2010.
48. Sistema de Centros Públicos de Investigación CONACYT. Celdas solares de tercera generación: tecnología híbrida orgánica-inorgánica. Tomado el 7 de Agosto de 2018. URL: <https://centrosconacyt.mx/objeto/celdas-solares/>
49. Universidad del estado de Bielorrusia. Guidelines for laboratory work: Study of semiconductors by UV-VIS spectroscopy. Departamento de Física Energía, Universidad del estado de Bielorrusia, Unión Europea, 2012.
50. El economista. 8 datos sobre producción y consumo de energía local. Tomado el 5 de Septiembre de 2018. URL: <https://www.eleconomista.com.mx/empresas/8-datos-sobre-produccion-y-consumo-de-energia-mundial-20170327-0126.html>
51. Excelsior. Nivel de CO₂ en el aire alcanza nuevo récord en 2018. Tomado el 5 de Septiembre de 2018. URL: <https://www.excelsior.com.mx/global/nivel-de-co2-en-el-aire-alcanza-nuevo-record-en-2018/1243917>
52. Acciona. Energías renovables. Tomado el 5 de Septiembre de 2018. URL: <https://www.acciona.com/es/energias-renovables/>
53. Zhong, G., Tse, K., Zhang, Y., et. al. Induced effects by the substitution of Zn in Cu₂ZnSnX₄ (X = S and Se). Thin Solid Films 2015, Vol. 603, No. 224. Citado como: arXiv:1509.06230v2 [cond-mat.mtrl-sci]. DOI: 10.1016/j.tsf.2016.02.005
54. Bekki, B., Amara, K. y El, M. First-principles study of the new potential photovoltaic absorber: Cu₂MgSnS₄ compound. Chin. Phys. B 2017, Vol. 26, No. 7, 076201. DOI: 10.1088/1674-1056/26/7/076201