



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Síntesis de películas delgadas de Sb₂Se₃ con propiedades adecuadas para su uso como capa absorbente en celdas solares

Alvaro Iván Méndez Acuña

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica
Bogotá, Colombia
2024

Síntesis de películas delgadas de Sb₂Se₃ con propiedades adecuadas para su uso como capa absorbente en celdas solares

Alvaro Iván Méndez Acuña

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magíster en Ingeniería Mecánica

Director:

Ph.D. Gerardo Gordillo Guzmán

Línea de Investigación:

Ingeniería de materiales y procesos de manufactura

Grupo de Investigación:

Grupo de Materiales Semiconductores y Energía Solar (GMSES)

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería

Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica

Bogotá, Colombia

2024

*A mis padres, por motivarme siempre a
hacer lo que más quiero.*

Declaración de obra original

Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.

Alvaro Iván Méndez Acuña

Fecha 18/10/2024

Agradecimientos

Primero que todo, agradezco a mis padres y a mi familia que, a pesar de las dificultades, estuvieron siempre para darme su apoyo incondicional. Agradezco también al profesor Gerardo Gordillo y al Grupo de Materiales Semiconductores y Energía Solar (GMSES) de la Universidad Nacional de Colombia por acogerme en su excelente laboratorio y brindarme la posibilidad de hacer lo que más me gusta.

Resumen

Síntesis de películas delgadas de Sb_2Se_3 con propiedades adecuadas para su uso como capa absorbente en celdas solares

Las celdas solares basadas en el compuesto seleniuro de antimonio (Sb_2Se_3) ofrecen una alternativa interesante respecto a las tecnologías fotovoltaicas de CIGS y CdTe dominantes en la actualidad. La importancia de su aplicación como capa absorbente en celdas solares radica en la abundancia de sus precursores, su baja toxicidad y sus notables propiedades ópticas y eléctricas.

En este trabajo, se realizó el estudio de los parámetros de deposición de una capa delgada de Sb_2Se_3 que incluyó las variables: masa de Se, temperatura y tiempo de selenización; además, se enfatizó en el desarrollo de un reactor automatizado que permitiera la síntesis de las capas absorbentes de Sb_2Se_3 . Este reactor, con diseño novedoso, permite crecer cualquier tipo de compuesto calcogenuro mediante calcogenización de sus precursores metálicos.

El proceso de recocido incluye selenización del precursor metálico (Sb) en una atmósfera controlada de mezcla de Argón e Hidrógeno, seguido de calentamiento en presencia de selenio por medio del reactor diseñado. Este proceso de selenización se lleva a cabo controlando el tiempo y la temperatura de selenización con la ayuda de un algoritmo de control PID desarrollado utilizando el entorno de programación LabVIEW.

Los resultados del estudio permitieron encontrar los factores adecuados para la síntesis de películas de Sb_2Se_3 libres de fase secundarias, con buenas propiedades estructurales, ópticas y morfológicas, lo que indica que las películas de Sb_2Se_3 preparadas mediante la rutina de calcogenización desarrollada en este trabajo podrían usarse, posteriormente, como capa absorbente en celdas solares.

Síntesis de películas delgadas de Sb_2Se_3 con propiedades adecuadas para su uso
como capa absorbente en celdas solares

De esta forma, se logró obtener muestras de Sb_2Se_3 con buena reproducibilidad de sus propiedades. En este trabajo de tesis se presentan también resultados de caracterización SEM, EDX, XRD y reflectancia difusa realizada a las películas de Sb_2Se_3 depositadas que permitió evaluar las propiedades ópticas, morfológicas y estructurales.

Palabras clave: Películas delgadas, Sb_2Se_3 , evaporación, selenización, LabVIEW.

Abstract

Synthesis of Sb₂Se₃ thin films with suitable properties for use as an absorber layer in solar cells

Solar cells based on antimony selenide compound (Sb₂Se₃) offer an interesting alternative to the currently dominant CIGS and CdTe photovoltaic technologies. The importance of its application as an absorber layer in solar cells lies in the abundance of its precursors, its low toxicity and its remarkable optical and electrical properties.

In this work, the study of the deposition parameters of a thin film of Sb₂Se₃ was carried out including the variables: mass of Se, temperature and selenization time; in addition, emphasis was placed on the development of an automated reactor which allows the synthesis of Sb₂Se₃ absorber layers. This reactor, with a novel design, allows the growth of any type of chalcogenide compound by chalcogenization of its metallic precursors.

The annealing process includes selenization of the metal precursor (Sb) in a controlled atmosphere of Argon and Hydrogen mixture, followed by heating in the presence of selenium by means of the designed reactor. This selenization process is carried out by controlling the selenization time and temperature with the help of a PID control algorithm developed using LabVIEW programming environment.

The results of the study allowed finding the proper factors for the synthesis of secondary phase free Sb₂Se₃ films, with good structural, optical and morphological properties, which indicates that the Sb₂Se₃ films prepared by the chalcogenization routine developed in this work could be used, later on, as an absorbing layer in solar cells.

In this way, it was possible to obtain Sb₂Se₃ samples with good reproducibility of their properties. In this thesis work, we also present results of SEM, EDX, XRD and diffuse

Síntesis de películas delgadas de Sb_2Se_3 con propiedades adecuadas para su uso
como capa absorbente en celdas solares

reflectance characterization of the deposited Sb_2Se_3 films, which allowed us to evaluate the optical, morphological and structural properties.

Keywords: Thin films, Sb_2Se_3 , evaporation, selenization, LabVIEW.

Contenido

	Pág.
Resumen.....	IX
Lista de figuras.....	XV
Lista de tablas.....	XVII
Lista de Símbolos y abreviaturas.....	XVIII
Introducción.....	1
Contenido	
1. Marco Teórico	5
1.1 Celdas solares de película delgada.....	5
1.2 Estado actual de las tecnologías de celdas solares.....	9
1.3 Seleniuro de antimonio (Sb_2Se_3).....	10
1.4 Celdas solares basadas en películas delgadas de Sb_2Se_3	12
1.5 Sistema de control en lazo cerrado	18
1.6 Software NI LabVIEW	22
2. Síntesis de películas delgadas de Sb_2Se_3	24
2.1 Desarrollo del sistema de control de temperatura para la síntesis de capas absorbentes de Sb_2Se_3	24
2.1.1 Diseño del reactor.....	24
2.1.2 Hardware NI	29
2.1.3 Software STCR.....	29
2.1.4 Sistema de control de temperatura del reactor	35
2.2 Procedimiento llevado a cabo para la síntesis de películas delgadas de Sb_2Se_3 42	
2.2.1 Parámetros de fabricación de películas delgadas de Sb_2Se_3	44
3. Resultados y discusión.....	46
3.1 Pruebas de funcionamiento del sistema de control de temperatura del reactor	46
3.2 Estudio de la influencia de la variación de los parámetros de selenización	48
3.2.1 Influencia de la masa de Se utilizada durante la selenización de la capa de Sb	48

XIV Síntesis de películas delgadas de Sb_2Se_3 con propiedades adecuadas para su uso como capa absorbente en celdas solares

3.2.2	Influencia de la temperatura de selenización de la capa de Sb	54
3.2.3	Influencia del tiempo de selenización de la capa de Sb.....	59
3.3	Efecto de la incorporación de elementos alcalinos pesados (K, Cs) posterior a la deposición del Sb_2Se_3 a través de un proceso PDT	64
4.	Conclusiones y recomendaciones.....	67
4.1	Conclusiones	67
4.2	Recomendaciones	67
5.	Producción científica y académica	69
6.	Bibliografía.....	71

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1: Estructura básica y diagrama de bandas de una TFSC basada en Sb_2Se_3 .	6
Figura 1-2: Curva característica $I - V$ de una celda solar.	8
Figura 1-3: Estructura cristalina de Sb_2Se_3 .	11
Figura 1-4: Evolución de las eficiencias logradas en celdas solares basadas en Sb_2Se_3 , CIGSSe y CZTSSe.	14
Figura 1-5: Configuración sustrato de una celda solar tipo planar.	15
Figura 1-6: Configuración superestrato de una celda solar tipo planar.	16
Figura 1-7: Diagrama de bloques de un sistema de control en lazo cerrado.	18
Figura 1-8: Respuesta transitoria de un sistema de primer orden ante una entrada escalón unitario.	20
Figura 1-9: Diagrama de bloques de un control PID aplicado a una planta.	21
Figura 1-10: Gráfica de la respuesta del sistema junto con los parámetros de tiempo de retardo (L) y constante de tiempo (τ).	21
Figura 1-11: Interfaz gráfica de LabVIEW NI.	23
Figura 2-1: Plano del reactor diseñado por el grupo de investigación GMSES de la UNAL.	25
Figura 2-2: Portasustrato y crisoles de grafito fabricados.	26
Figura 2-3: Esquema del reactor con sus componentes principales.	27
Figura 2-4: Reactor fabricado por el GMSES para la síntesis de películas delgadas de Sb_2Se_3 .	28
Figura 2-5: Pantalla inicial de la interfaz gráfica.	30
Figura 2-6: Modos de operación del software STCR.	31
Figura 2-7: Pestaña de configuración del software STCR.	32
Figura 2-8: Secuencia inicial del diagrama de bloques del software STCR.	33
Figura 2-9: Secuencia principal del diagrama de bloques del software STCR.	34
Figura 2-10: Botón utilizado para detener la ejecución del software STCR.	34
Figura 2-11: Secuencia final del software STCR.	35
Figura 2-12: Respuesta de la planta en lazo abierto ante una entrada escalón.	36
Figura 2-13: Identificación de la función de transferencia del sistema a partir de la herramienta "System Identification" de MATLAB.	37
Figura 2-14: Estimación del tiempo de retardo de la respuesta del sistema en lazo abierto.	38

Figura 2-15: Respuesta en el tiempo del controlador PID en un sistema de lazo cerrado en paralelo con la planta ante una entrada escalón. A) Controlador PID con respuesta rápida y agresiva. B) Controlador PID con respuesta lenta y robusta.....	40
Figura 2-16: Respuesta del controlador PID sintonizado para el sistema de control de temperatura del reactor.....	41
Figura 3-1: Pruebas del sistema de control de temperatura del reactor.....	47
Figura 3-2: Morfología de las muestras obtenidas utilizando 150 mg (A), 250 mg (B) y 350 mg (C) de masa de Se para el proceso de selenización de las capas de Sb.....	49
Figura 3-3: Espectros EDX de películas delgadas de Sb_2Se_3 obtenidas en el estudio de variación de la cantidad de masa de Se.....	50
Figura 3-4: Difractogramas (XRD) de las películas delgadas de Sb_2Se_3 fabricadas en el estudio de variación de la cantidad de masa de Se.	51
Figura 3-5: Curvas de reflectancia difusa y $FKMRd * hv^2$ vs hv , correspondientes a películas de Sb_2Se_3 preparadas variando la masa de Se entre 150 y 350 mg.	54
Figura 3-6: Imágenes SEM de películas delgadas de Sb_2Se_3 obtenidas mediante selenización a 380 °C (A), 400 °C (B) y 420 °C (C).....	55
Figura 3-7: Espectros EDX de películas delgadas de Sb_2Se_3 obtenidas en el estudio de variación de la temperatura de selenización.	56
Figura 3-8: Difractogramas (XRD) de las películas delgadas de Sb_2Se_3 fabricadas en el estudio de variación de la temperatura de selenización.	57
Figura 3-9: Curvas de reflectancia difusa y $FKMRd * hv^2$ vs hv , correspondientes a películas de Sb_2Se_3 preparadas variando la temperatura de selenización entre 350 °C y 420 °C.....	59
Figura 3-10: Espectros EDX de películas delgadas de Sb_2Se_3 obtenidas en el estudio de variación del tiempo de selenización.....	61
Figura 3-11: Imágenes SEM de películas delgadas de Sb_2Se_3 obtenidas con diferentes tiempos de selenización.....	63
Figura 3-12: Rutina empleada para el dopado con Cs y K de las películas delgadas de Sb_2Se_3	65
Figura 3-13: Imágenes SEM de películas delgadas de Sb_2Se_3 dopadas con Cs (A) y con K (B) a través de un proceso PDT.....	65

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1-1: Estructuras usadas para la fabricación de celdas solares basadas en Sb_2Se_3 junto con la técnica de deposición empleada y su eficiencia récord.	17
Tabla 2-1: Hardware NI utilizado para la implementación del sistema de control de temperatura del reactor.	29
Tabla 2-2: Parámetros de la planta estimados por medio de la herramienta “System Identification” de MATLAB.	38
Tabla 2-3: Características de la respuesta de los controladores PID sintonizados.....	42
Tabla 2-4: Parámetros del controlador PID del sistema de control de temperatura del reactor.	42
Tabla 2-5: Lista de parámetros de síntesis estudiados.	44

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI
E_g	Energía de banda prohibida	eV
k_B	Constante de Boltzmann	JK^{-1}
$R_s h$	Resistencia en paralelo	Ω
K	Ganancia del sistema	DF
K_p	Ganancia proporcional del controlador PID	DF
K_i	Ganancia integral del controlador PID	DF
K_d	Ganancia derivativa del controlador PID	DF

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI
τ	Constante de tiempo del sistema	s

Abreviaturas

Abreviatura	Término
Sb2Se3	Seleniuro de Antimonio
CIGS	Cobre, Indio, Galio, Selenio
CdTe	Teluro de Cadmio
CZTS	Kesterita
PSC	Celda solar basada en Perovskita
ITO	Óxido de Indio y Estaño
CdS	Sulfuro de Cadmio
RCN	Región cuasi-neutral
ZCE	Zona de carga espacial
HTL	Capa transportadora de huecos
PID	Control Proporcional, Integral y Derivativo
PWM	Modulación por ancho de pulso
ETL	Capa transportadora de electrones
GMSES	Grupo de Materiales Semiconductores y Energía Solar
VI	Instrumento virtual de LabVIEW
IR	Radiación infrarroja
LCA	Análisis de ciclo de vida
FF	Factor de llenado

Introducción

Las tecnologías fotovoltaicas dominantes actualmente son las de silicio cristalino (c-Si) y de películas delgadas basadas en CIGS (Cobre, Indio, Galio, Selenio) y CdTe (Telurio de Cadmio). Estas últimas, denominadas de segunda generación, han alcanzado eficiencias del 23,35% (CIGS) y 22,1% (CdTe) a nivel de laboratorio [1][2], mientras a nivel de producción de paneles solares se encuentra en 19,2% y 18,6%, respectivamente [3]. A pesar de que estas tecnologías han logrado eficiencias importantes, algunos factores inherentes al análisis de ciclo de vida (LCA, por sus siglas en inglés) de estos dispositivos como la toxicidad, la escasez de algunos de sus precursores y su impacto ambiental a largo plazo, suponen una preocupación para el futuro de la industria fotovoltaica [4].

Estos hechos han llevado a investigar con gran interés el desarrollo de materiales fotovoltaicos emergentes caracterizados por incluir elementos de menor toxicidad y más abundantes. Entre los compuestos calcogenuros emergentes han llamado la atención los materiales pertenecientes a las familias de la kesterita y calcostibita por cumplir con las características antes mencionadas. Entre los compuestos de la familia de las kesteritas, el más investigado es el $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$, con el que se han fabricado dispositivos con eficiencias del 12,6% [5], mientras que de la familia de las calcostibitas, los más investigados son el $\text{CuSb}(\text{S},\text{Se})_2$ y el $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ con los que se han fabricado células solares con eficiencias del 4,7 y 9,5% respectivamente [6][7].

La mayoría de los materiales fotovoltaicos emergentes investigados tienen una estructura cristalina (3D), caracterizada por tener una alta densidad de enlaces colgantes en los límites de grano que actúan como centros de recombinación que inducen pérdida de eficiencia [8][9]. En contraste, algunos materiales que tienen estructura cristalina de baja dimensionalidad, como 2D- CuSbS_2 [10] y 1D- Sb_2Se_3 [11] podrían hipotéticamente crecer

con baja densidad de enlaces colgantes, con lo que se podrían minimizar las pérdidas por recombinación de portadores de carga.

Entre estos, el seleniuro de antimonio (Sb_2Se_3) se destaca por su alto coeficiente de absorción ($> 10^5 \text{ cm}^{-1}$), su mayor abundancia en la corteza terrestre comparada con los precursores utilizados en las celdas de CIGS y CdTe y, además, por su baja toxicidad [12][13][11]. Aparte de las ventajas mencionadas, el compuesto Sb_2Se_3 es un semiconductor de banda prohibida directa, para el cual se han reportado valores de banda prohibida de energía entre $\sim 1 \text{ eV}$ y $\sim 1,2 \text{ eV}$ [12], que está cerca del valor óptimo requerido para la conversión de energía solar ($1,4 \text{ eV}$) [14] [15]. Películas delgadas de Sb_2Se_3 han sido preparadas por diferentes técnicas tales como “Wet Deposition” [16], evaporación térmica [17][18][11][19], “Spin Coating” [20], selenización de los precursores metálicos [21], y sublimación en espacio cerrado (CSS, por sus siglas en inglés) [7]. Esta última, la de mejor eficiencia actualmente lograda por un método físico de deposición.

En este trabajo, se llevó a cabo la síntesis de películas delgadas de Sb_2Se_3 aplicando una rutina de deposición de dos etapas; en la primera se realiza la deposición de una película delgada de Sb por evaporación y, en la segunda, se realiza un recocido suave (“soft annealing”) a la película delgada de Sb en una atmósfera controlada (mezcla de Ar, H y Se). Esta última etapa (selenización) es clave para lograr el crecimiento de películas delgadas de Sb_2Se_3 libres de fases secundarias y con propiedades óptimas para ser utilizadas como capa absorbente en celdas solares. Para esto, se diseñó, implementó y evaluó un reactor de bajo costo, con el cual se obtuvieron películas de Sb_2Se_3 con las características mencionadas. El desarrollo de este horno tubular permitió controlar automáticamente las principales variables de selenización (temperatura final de la selenización, velocidad de calentamiento del crisol que contiene el precursor Sb y el tiempo de recocido a la temperatura final de selenización y presión dentro de la cámara del reactor).

Las variables de selenización se controlaron utilizando algoritmos de control proporcional-integral-derivado (PID, por sus siglas en inglés) y modulación por ancho de pulso (PWM, por sus siglas en inglés) desarrollados en ambiente de programación LabVIEW. Finalmente, se evaluó el desempeño del reactor desarrollado a través de un estudio basado en una correlación de parámetros de deposición con resultados obtenidos a través

de caracterización realizada por difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés), microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y espectroscopía de infrarrojo visible-cercano (VIS-NIR, por sus siglas en inglés). Este estudio permitió verificar que con el reactor implementado se pueden obtener películas monofásicas de Sb_2S_3 con propiedades morfológicas, estructurales y ópticas adecuadas para su uso en celdas solares.

1. Marco Teórico

1.1 Celdas solares de película delgada

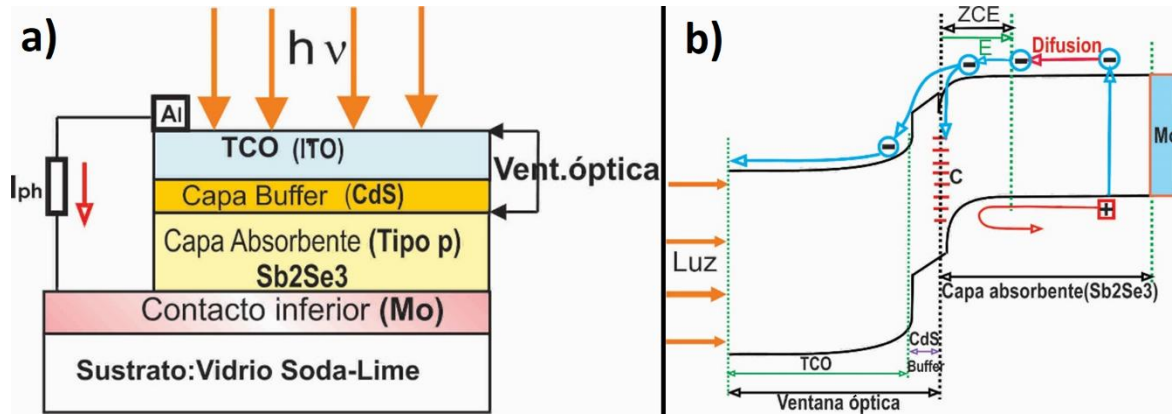
Actualmente, el desarrollo de los sistemas fotovoltaicos se encuentra clasificado en tres generaciones de celdas solares. La primera generación, aquella que está basada en la fabricación de obleas de silicio monocristalino (c-Si) y policristalino (multi-Si), es la de mayor participación en el mercado de paneles solares con un aporte del 73,3% en el año 2020. Este tipo de celdas solares alcanzaron una eficiencia entre el 12% y 16% en su etapa temprana de desarrollo hasta lograr una eficiencia de aproximadamente 22% a nivel de módulos solares [22][23].

Por otro lado, las celdas solares de película delgada conforman la segunda y tercera generación de estos dispositivos. Este tipo de celdas emplean una menor cantidad de recursos para su fabricación y, en algunos casos, se consiguen eficiencias cercanas a las de primera generación [23]. El auge de este tipo de dispositivos inicia en el año 2006 debido a los elevados precios del silicio, lo que llevó a los centros de investigación y a la industria fotovoltaica enfocar su búsqueda en un método de fabricación de celdas solares con otro tipo de materiales que permitieran reducir el costo, y así, incentivar el crecimiento del mercado de los paneles solares[23]. Entre estos materiales, los dominantes son los de tipo calcopirita (CIGS) y el telururo de cadmio (CdTe); mientras los considerados emergentes son los basados en los tipos calcostibita (Sb_2Se_3), kesterita (CZTS) y materiales orgánicos como los perovskitas (PSC, por sus siglas en inglés).

La estructura básica de una celda solar de película delgada (TFSC, por sus siglas en inglés) (ver Figura 1-1) está conformada por un sustrato de vidrio (SLG, por sus siglas en inglés) sobre la cual se deposita un contacto inferior (Mo) y, posteriormente, una capa transportadora de huecos (HTL, por sus siglas en inglés). Luego, sobre este se deposita una capa absorbente y una capa de material tipo n (llamada capa de transporte de

electrones, o ETL, por sus siglas en inglés). Por último, un óxido conductor transparente (TCO, por sus siglas en inglés). Estos últimos conforman la ventana óptica de la celda, es decir, por donde la luz solar ingresa al dispositivo para, posteriormente, extraer la corriente de electrones y huecos por medio de los contactos metálicos de la celda.

Figura 1-1: Estructura básica y diagrama de bandas de una TFSC basada en Sb_2Se_3 .



Nota. a) Arquitectura de celda solar basada en Sb_2Se_3 , fabricada usando el concepto Capa absorbente-ventana óptica. b) diagrama de bandas de energía de la celda solar basada en Sb_2Se_3 . Fuente: Elaboración propia.

El proceso de conversión de energía solar en energía eléctrica se produce cuando la luz proveniente del sol en forma de fotones atraviesa la ventana óptica de la celda e incide sobre la capa absorbente del dispositivo. Esta ventana óptica tiene como características principales reducir la reflexión de la luz incidente y conducir efectivamente los electrones. Cuando los fotones con energía suficiente alcanzan la capa absorbente, se generan pares electrón-hueco debido al desprendimiento de electrones del material absorbente. Estos portadores fotogenerados posteriormente son separados en el campo eléctrico de la unión p-n del dispositivo, el cual se genera entre la capa absorbente y la capa ETL.

En el caso de la capa absorbente, esta debe cumplir las siguientes características: alto coeficiente de absorción en el rango espectral de la luz solar, esto asegura que la mayor cantidad de fotones incidentes sean absorbidos efectivamente; permitir el transporte libre de los portadores de carga para evitar su recombinación y, por último, producir un campo eléctrico interno lo suficientemente importante para separar los pares electrón-hueco

generados. En la Figura 1-1b se puede observar el diagrama de bandas de energía y la distribución del campo eléctrico interno en la unión p-n, denominada zona de carga espacial (ZCE), la cual juega un papel importante en la generación de energía eléctrica en el dispositivo solar.

El principal mecanismo de recombinación que afecta negativamente el transporte eléctrico ocurre a través de estados trampa (Figura 1-1c) en la interfaz CdS/Sb₂Se₃; la recombinación en estados trampa de interfaz producen pérdidas de fotocorriente que se minimizan incorporando la capa "buffer" de CdS. Para lograr un transporte más eficiente de huecos hacia el contacto de Mo, en este tipo de celdas se puede también incorporar una capa transportadora de huecos (HTL, por sus siglas en inglés) entre el contacto de Mo y la capa de Sb₂Se₃, cuya función es mejorar la transferencia de huecos hacia el electrodo de Mo.

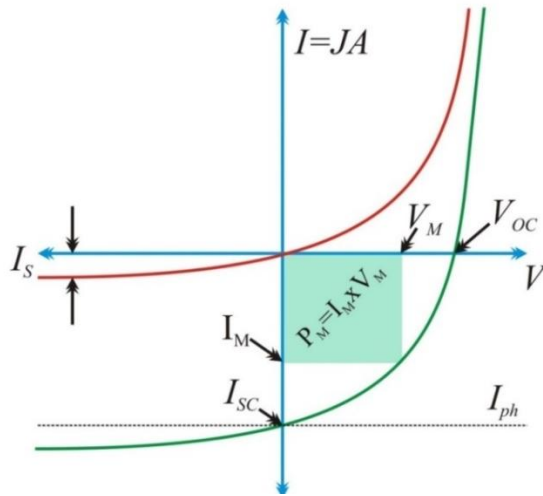
El desempeño de una celda solar se evalúa generalmente a través de medición de la curva característica $\vec{J} - V$. La densidad de corriente (\vec{J}) en función del voltaje de polarización (V) de una celda solar puede ser descrita mediante la siguiente relación:

$$\vec{J} = J_0 \left[\exp \frac{q}{Ak_B T} (V - R_s J) - 1 \right] + \left[\frac{V - R_s J}{R_{sh}} \right] - J_L \quad (1.1)$$

Donde J_0 es la densidad de corriente inversa de saturación, k_B la constante de Boltzmann, T la temperatura, J_L la densidad de fotocorriente, A el factor de idealidad del diodo, R_s la resistencia serie y R_{sh} la resistencia en paralelo.

La Figura 1-2 muestra la curva $I - V$ típica de una celda solar medida tanto en oscuro como bajo iluminación.

Figura 1-2: Curva característica $I - V$ de una celda solar.



Nota. I_s : Corriente de Saturación del diodo, V_{oc} : Voltaje de circuito abierto, I_{sc} : Corriente de corto circuito, I_M : Corriente a máxima potencia, V_M : Voltaje a máxima potencia, P_M : Punto de máxima potencia. Fuente: Elaboración propia.

La medición de la curva $I - V$ permite determinar los parámetros que caracterizan el desempeño de la celda solar; estos son:

- Corriente de corto-circuito I_{sc} (ver Ecuación (1.2)),

$$I_{sc} = I|_{V=0} \Rightarrow I_{sc} = I_s \left[e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right] - I_{ph} \Big|_{V=0} = I_{ph} \quad (1.2)$$

- Voltaje de circuito abierto V_{oc} (ver Ecuación (1.3)),

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1 \right) \quad (1.3)$$

- Potencia máxima P_M (ver Ecuación (1.4)),

$$P_M = I_M * V_M \quad (1.4)$$

- Factor de llenado FF (ver Ecuación (1.5)),

$$FF = \frac{I_M V_M}{I_{SC} V_{OC}} = \frac{P_{MAX}}{I_{SC} V_{OC}} \quad (1.5)$$

- Eficiencia del dispositivo η (ver Ecuación (1.6)),

$$\eta = \frac{\text{Potencia de salida de la celda}}{\text{Potencia de radiación incidente } (P_o)} = \frac{I_M V_M}{P_o} = \frac{FF \times I_{sc} \times V_{OC}}{P_o} \quad (1.6)$$

La eficiencia de conversión, que es el parámetro más importante del dispositivo, depende de muchos factores tales como la intensidad y variación del espectro de radiación incidente, la temperatura de operación y los diferentes mecanismos de recombinación que determinan los valores de J_{sc} , V_{oc} y FF .

1.2 Estado actual de las tecnologías de celdas solares

Las celdas y módulos solares se han fabricado usando varias tecnologías que han dado lugar a una gran industria. La primera generación de módulos FV se fabricó usando una tecnología basada en silicio cristalino; con esta tecnología se han conseguido las eficiencias de conversión más altas reportadas actualmente, alcanzando a nivel de laboratorio eficiencias del 26,7% y a nivel de módulos comerciales un 24% [24]. La segunda generación de módulos FV que hizo tránsito a producción industrial fueron fabricados con una tecnología denominada de capa delgada. En particular, dos tecnologías de capa delgada han alcanzado una etapa de producción industrial: las basadas en el telurio de cadmio (CdTe) con eficiencias del orden de 22,1% a nivel de laboratorio [25] y 18,6% a nivel de módulos comerciales [26] y los módulos FV basado en películas delgadas de compuestos tipo calcopirita de Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS). Estas últimas con eficiencias de 22,6% a nivel de laboratorio [27] y, posteriormente, hicieron tránsito a producción industrial con una eficiencia del 19.2% a nivel de módulos comerciales [28].

A comienzos del año 2000 se dio inicio a un nuevo programa de investigación a nivel mundial cuya meta era iniciar una tercera generación de dispositivos fotovoltaicos basadas

en materiales denominados emergentes. El propósito de este programa era fabricar celdas solares caracterizadas por ser de bajo costo, alta eficiencia y libres de materiales tóxicos. Muchos materiales basados en materiales emergentes han sido investigados para fabricar esta tercera generación de celdas solares, sin embargo, los materiales con los cuales se han logrado las mayores eficiencias son los siguientes:

- Compuestos orgánicos basados en polímeros semiconductores, con los cuales se han logrado eficiencias mayores del 15% [29].
- Compuestos inorgánicos pertenecientes a una familia que tienen una estructura cristalina tipo kesterita y calcostibita, con los que se han alcanzado eficiencias mayores del 12% [30].
- Materiales semiconductores que incluyen puntos cuánticos en su estructura, con los cuales se han fabricado celdas con eficiencias mayores del 16% [31].
- Compuestos híbridos constituidos por materiales orgánicos e inorgánicos con estructura cristalina tipo de perovskita, con los que han fabricado celdas del 26.1% [32].

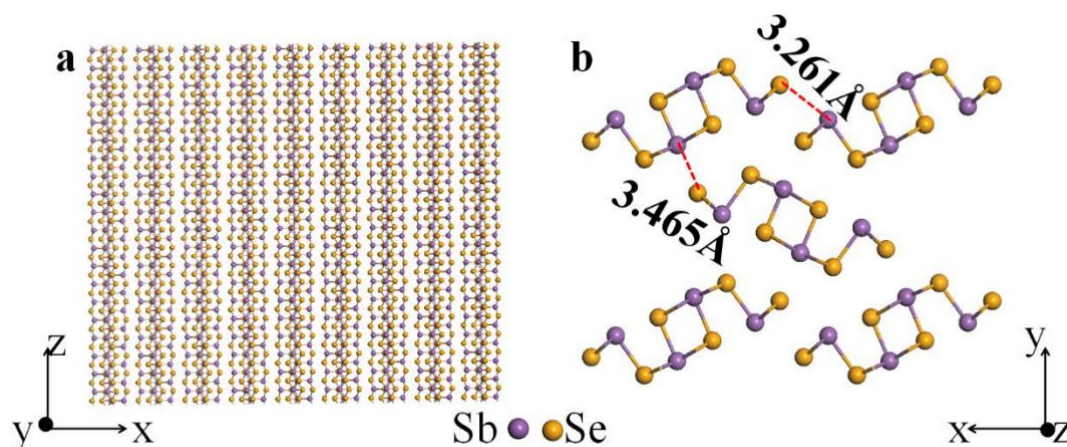
Vale la pena destacar que la tecnología de celdas solares basadas en perovskitas ha logrado en tan solo 10 años mejorar su rendimiento del 2,6% al 26,1%. Este desempeño supera al de los dispositivos fotovoltaicos fabricados con tecnologías de película delgada de segunda generación y se aproxima al obtenido con celdas de silicio tras 50 años de desarrollo.

1.3 Seleniuro de antimonio (Sb_2Se_3)

El seleniuro de antimonio es un compuesto binario de estructura ortorrómbica perteneciente al grupo espacial $Pnma$ (62) [33] [34]. Su estructura cristalina unidimensional está conformada por columnas $(Sb_4Se_6)_n$ organizadas verticalmente mediante enlaces covalentes Sb-Se, mientras que horizontalmente se mantienen unidas gracias interacciones débiles de Van der Waals [21] [3] [7]. Además, la cinta de $(Sb_4Se_6)_n$ está apilada alternativamente por unidades trigonales de $SbSe_3$ y pirámides tetragonales de SbS_5 y, por lo tanto, tiene una estructura distorsionada, lo que resulta en una distancia entre cintas más corta a lo largo del eje x (3,261 Å) que a lo largo del eje y (3,465 Å) [35]

(ver Figura 1-3). Esta característica estructural hace del seleniuro de antimonio un material anisótropo.

Figura 1-3: Estructura cristalina de Sb_2Se_3 .



Nota. Proyección de la estructura cristalina de Sb_2Se_3 a lo largo del eje y (a) y del eje z (b). La distancia más corta entre las cintas de $(Sb_4Se_6)_n$ a lo largo del eje x y del eje y son $3,261 \text{ \AA}$ y $3,465 \text{ \AA}$, respectivamente. Las coordenadas x, y, z que se muestran aquí corresponden a los ejes cristalográficos a, b, c de Sb_2Se_3 , respectivamente. Fuente [35]

En cuanto a las propiedades ópticas y eléctricas, el Sb_2Se_3 tiene un alto coeficiente de absorción ($> 10^5 \text{ cm}^{-1}$) [21], una banda prohibida ideal para aplicaciones fotovoltaicas en el rango de $1 \text{ eV} - 1,2 \text{ eV}$ [36], una movilidad de portadores destacable de $\sim 10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y una longitud de difusión de electrones (en la dirección [001]) de hasta $1,7 \text{ \mu m}$ [7] [12]. Estas características permiten que, según el límite de Shockley-Queisser, teóricamente la eficiencia de una celda solar basada en Sb_2Se_3 alcance un valor máximo de $\sim 33\%$ [37].

En la actualidad, este es uno de los compuestos considerados emergentes o alternativos para su aplicación en celdas solares. A diferencia de los materiales utilizados en la fabricación de paneles solares a nivel industrial, como CIGS y CdTe, sus precursores se consideran de baja toxicidad, de bajo costo, con una abundancia relativamente alta en la

naturaleza, y requiere menor cantidad de energía para la fabricación de celdas solares, ya que cuenta con un punto de fusión relativamente bajo ($\sim 600^\circ\text{C}$) [38][34].

1.4 Celdas solares basadas en películas delgadas de Sb_2Se_3

Los materiales no tóxicos y abundantes en la Tierra con un alto coeficiente de absorción ($> 10^5 \text{cm}^{-1}$), y banda prohibida óptima ($1 \text{ eV} - 1,5 \text{ eV}$) han recibido gran atención como capas absorbentes fotovoltaicas durante las últimas décadas. Entre ellos, el seleniuro de antimonio (Sb_2Se_3) ha surgido como un prometedor material absorbente para aplicaciones fotovoltaicas, con una eficiencia de conversión en constante aumento en comparación con otros compuestos emergentes. Desde que se reportó la primera celda solar de Sb_2Se_3 hace diez años [39], se ha llevado a cabo una creciente investigación sobre este sistema, el cual actualmente ha logrado un dispositivo con una eficiencia del 10,57% fabricada con estructura $\text{glass/FTO/CdS/Sb}_2\text{Se}_3/\text{Spiro-OMeTAD/Au}$, donde la capa de Sb_2Se_3 se preparó por el método de deposición en baño químico (CBD, por sus siglas en inglés) asistido con aditivos [40].

Otra característica interesante del Sb_2Se_3 es que todavía hay mucho margen de mejora en su investigación. De hecho, con su brecha de banda de $1,2 \text{ eV}$ [41], la teoría de Shockley-Queisser predice una eficiencia de conversión de potencia (PCE) teórica del 31,7% [14]. La eficiencia más alta lograda hasta ahora es del 10,57% [40]. En comparación, las celdas solares de silicio se han desarrollado durante más de 70 años y han alcanzado su límite de eficiencia. En cambio, las celdas solares de Sb_2Se_3 han aumentado rápidamente su eficiencia del 1% al 10,57% en menos de 10 años [39] [40].

La baja eficiencia de las celdas solares de Sb_2Se_3 se debe principalmente a los siguientes factores:

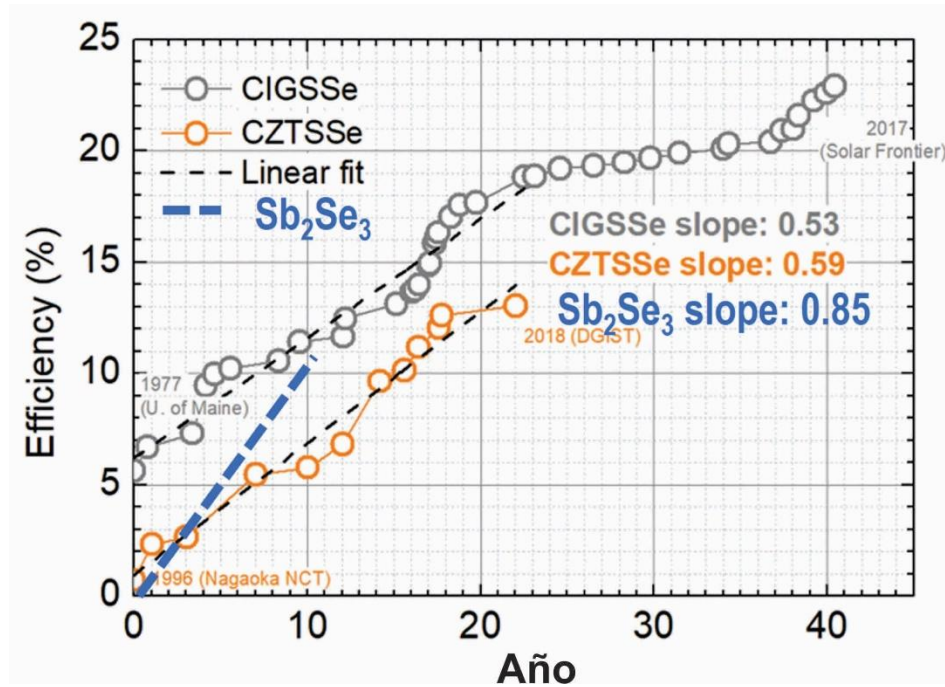
- Tiempo de vida de portadores corta: El tiempo de vida del portador es el tiempo promedio que un portador de carga (electrón o hueco) puede existir antes de que se recombine con otro portador. El corto tiempo de vida del portador en Sb_2Se_3 se debe a la alta densidad de defectos, como vacancias de Se y defectos antisitio SbSe/SeSb [42].

- Baja densidad de huecos: La densidad de huecos es el número de huecos por unidad de volumen en un material semiconductor. La baja densidad de huecos en Sb_2Se_3 intrínseco es otro factor que limita la eficiencia de las celdas solares [43].
- Falta de materiales adecuados para ser usados como capa HTL: La capa de HTL y la capa de transporte de electrones (ETL, por sus siglas en inglés) son los materiales que transportan los huecos y electrones, respectivamente, a cada uno de los electrodos de la celda solar. La falta de materiales adecuados para su implementación como capa HTL y ETL también es un desafío para el desarrollo de celdas solares de Sb_2Se_3 de alta eficiencia [44]. Los materiales ETL más utilizados incluyen CdS , TiO_2 , ZnO y SnO_2 . Por otro lado, los materiales HTL que se han reportado en la literatura son orgánicos, como espiro-OMeTAD y P3HT, o inorgánicos, como NiO_x y CuSbSe_2 [45].

En los últimos años, se han publicado varios estudios sobre la síntesis de películas delgadas de Sb_2Se_3 para celdas solares. Un método común es la síntesis por “spin coating”. Este método es simple y escalable, pero puede resultar difícil controlar el espesor y la uniformidad de la película. Otro método común es depositar Sb_2Se_3 desde la fase de vapor. Esto se puede hacer utilizando una variedad de técnicas: estos métodos pueden producir películas de alta calidad con un buen control sobre el espesor y la uniformidad.

Recientemente, la síntesis de películas delgadas de Sb_2Se_3 por sublimación de espacio cerrado (CSS, por sus siglas en inglés) y por vapor por inyección (IVD, por sus siglas en inglés) han demostrado eficiencias de conversión del 9,2 % (en 2019) [7] y del 10,12 % (en 2022) [46], respectivamente. El récord del 10,57 % (en 2022) se logró utilizando la deposición en baño químico (CBD, por sus siglas en inglés) asistida por aditivos [40]. Aunque el número de laboratorios involucrados en la investigación de Sb_2Se_3 todavía es pequeño, las mejoras en la eficiencia de las celdas han sido incluso más rápidas que las logradas en las tecnologías CIGS y CZTS en sus primeros 10 años de investigación (ver Figura 1-4) [47].

Figura 1-4: Evolución de las eficiencias logradas en celdas solares basadas en Sb_2Se_3 , CIGSSe y CZTSSe.



Nota. Eficiencias récord en función del tiempo para celdas solares basadas en Sb_2Se_3 , CIGSSe y CZTSSe. El año 0 es 1977 para CIGSSe, 1997 para kesteritas, 2013 para Sb_2Se_3 . Fuente [47]

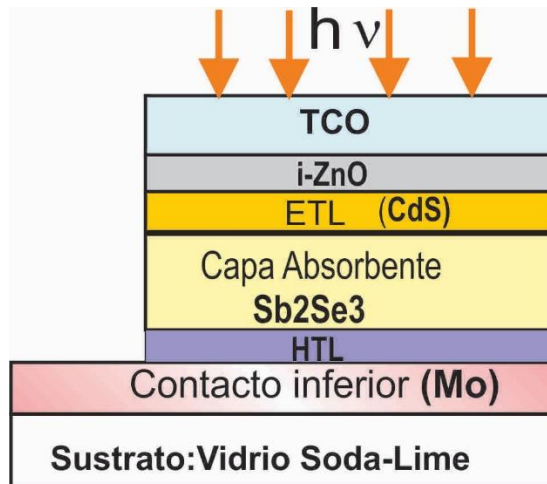
Las celdas solares de Sb_2Se_3 con arquitectura planar han logrado en general, un mejor rendimiento que las celdas con estructura mesoporosa, especialmente debido a un mayor voltaje de circuito abierto. Esto se debe a que en las celdas planares se evitan los defectos introducidos por los disolventes químicos, como los poros, consiguiendo así una mayor cristalinidad. Las estructuras de tipo planar se pueden clasificar en dos configuraciones: sustrato y superestrato.

En la arquitectura con configuración sustrato [48] (ver Figura 1-5), el dispositivo generalmente incluye:

- Capa de electrodo transparente (capa TCO).
- Capa de ZnO intrínseca (i-ZnO).
- Capa ETL (CdS) que funciona como capa "buffer".

- Capa absorbente Sb_2Se_3 .
- Capa HTL.
- Contacto inferior (Mo).
- Sustrato de vidrio.

Figura 1-5: Configuración sustrato de una celda solar tipo planar.

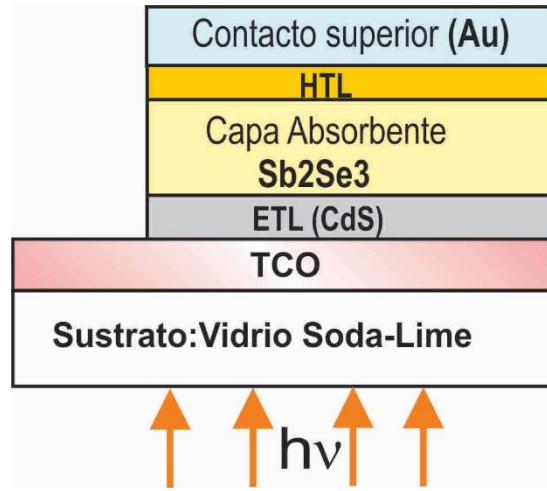


Nota. Elaboración propia.

En las celdas solares con configuración **superestrato** [17], la capa absorbente se deposita sobre las demás capas (ver Figura 1-6). Esto contrasta con las celdas tipo sustrato, en la que la capa absorbente se deposita en la parte inferior. En las celdas solares superestratificadas, la configuración del dispositivo generalmente está formada por:

- Contacto metálico superior (Au).
- Capa HTL (por ejemplo, Spiro-MeOTAD, P3HT).
- Capa absorbente de Sb_2Se_3 .
- Capa ETL (por ejemplo, TiO_2 o CdS).
- Capa TCO.
- Sustrato de Vidrio.

Figura 1-6: Configuración superestrato de una celda solar tipo planar.



Nota. Elaboración propia.

Diferentes técnicas han sido usadas para la síntesis de películas delgadas de Sb_2Se_3 (CBD asistida con aditivos, “Magnetron sputtering”, “Close-spaced sublimation” (CSS), “Rapid Thermal Evaporation” (RTE), “Vapor Transport Deposition” (VTD), “Injected Vapor Deposition” (IVT), “Pulsed Laser Deposition” (PLD); sin embargo, las técnicas con las que mayores eficiencias de celdas basadas en Sb_2Se_3 se han conseguido son CSS, IVT y CBD asistida con aditivos.

En la técnica de “magnetron RF sputtering”, iones de argón son acelerados mediante un campo eléctrico de radiofrecuencia para hacerlos chocar con un target de Sb_2Se_3 y de esta manera remover material del target, que luego se deposita sobre un sustrato.

En la técnica de CSS, el material precursor (Sb_2Se_3) contenido en un crisol de grafito y el sustrato sujeto en un portasustrato del mismo material están cerca uno del otro, a una distancia entre 1–5 mm. La deposición se produce en una atmósfera de vacío. El crisol que contiene el Sb_2Se_3 y el sustrato se calientan a diferentes temperaturas; el primero se calienta a una temperatura que favorece la sublimación, mientras que el segundo se mantiene a una temperatura más baja para promover la condensación en forma de película delgada.

La técnica IVD fue recientemente desarrollada. Esta se trata de una técnica prometedora para la fabricación de celdas solares de Sb_2Se_3 , ya que se ha demostrado que logra una

de las eficiencias más altas (más del 10%) medidas hasta el momento [46]. En un sistema IVD, el precursor del polvo de Sb_2Se_3 se coloca en un rodillo, que se calienta a $490\text{ }^\circ\text{C}$. Se inyecta gas argón desde un lado del rodillo y se forma un vapor de Sb_2Se_3 que llega al sustrato calentado en el lado opuesto. En el método IVD, el flujo de gas de inyección es el parámetro más crucial que afecta la calidad del material y, por lo tanto, el rendimiento de la célula solar.

La técnica CBD asistida por aditivos permitió producir películas delgadas de Sb_2Se_3 utilizando tartrato de antimonio y potasio y selenosulfato de sodio como fuentes de antimonio y seleniuro, respectivamente; con tiourea y selenourea como aditivos para manipular el proceso de síntesis. Se encontró que la cinética de síntesis regulada por aditivos permite mejorar las propiedades de la película. En general, las propiedades físicas de las películas de Sb_2Se_3 en términos de morfología, cristalinidad, propiedad de transporte de portadores y densidad de defectos, se han mejorado significativamente. Como resultado, se obtuvieron eficiencias de conversión del 10,57% con celdas solares de Sb_2Se_3 [40], lo que representa la mayor eficiencia obtenida actualmente con celdas solares de Sb_2Se_3 .

En la Tabla 1-1 se muestran las estructuras y eficiencias récord obtenidas hasta el momento con celdas solares basadas en Sb_2Se_3 , fabricadas usando diferentes métodos de síntesis del Sb_2Se_3 .

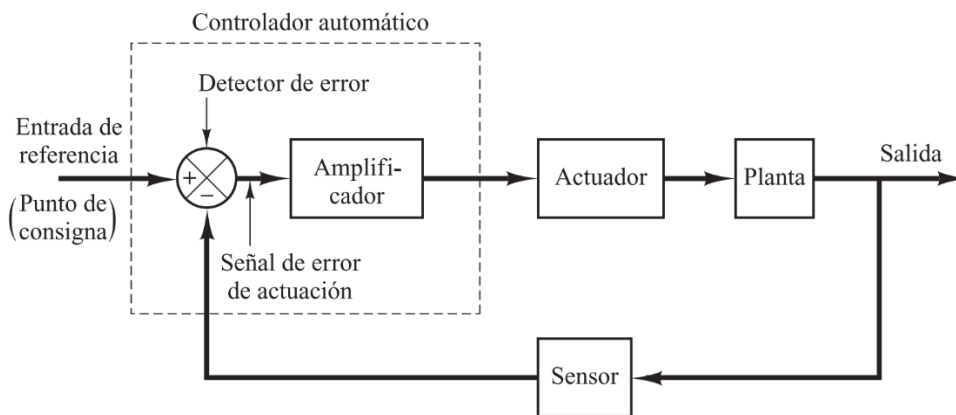
Tabla 1-1: Estructuras usadas para la fabricación de celdas solares basadas en Sb_2Se_3 junto con la técnica de deposición empleada y su eficiencia récord.

Estructura	Método de deposición del Sb_2Se_3	Eficiencia (%)
ITO/CdS/ Sb_2Se_3 /MoSe ₂ /Mo	CSS	9.2 [7]
Mo/ Sb_2Se_3 /CdS/i-ZnO/n ⁺ -ZnO	IVD	10.12 [46]
FTO/CdS/ Sb_2Se_3 /Spiro OMeTAD/Au	CBD asistida por aditivos	10.57 [40]

1.5 Sistema de control en lazo cerrado

Un sistema de control en lazo cerrado (o retroalimentado) es aquel que utiliza la señal de salida del sistema y la compara con una señal de referencia de entrada o “set point” (ver Figura 1-7). A partir de la diferencia de ambas señales, se crea un valor de error que es utilizado por el controlador para incidir sobre el comportamiento de la planta, de forma que el error se minimice a medida que este realiza su acción de control [49], es decir, el error tenderá a cero.

Figura 1-7: Diagrama de bloques de un sistema de control en lazo cerrado.



Nota. Adaptado de Ingeniería de control moderna. Katsuhiko Ogata. 5a edición. Pearson Educación, Madrid, 2010. ISBN: 978-84-8322-660-5 [49]

Como primer paso para el diseño de un sistema de control en lazo cerrado, es necesario obtener un modelo matemático de la planta que se desea controlar denominado función de transferencia ($G(s)$). Esta es de vital importancia ya que describe de forma cercana la dinámica del sistema mediante ecuaciones diferenciales lineales e invariantes en el tiempo. La función de transferencia de una planta es representada como el cociente entre la transformada de Laplace de la función de respuesta ($Y(s)$) y la transformada de Laplace de la función de excitación ($X(s)$) del sistema (ver Ecuación (1.7) [49]). Esta transformada integral se utiliza ya que facilita la resolución de ecuaciones diferenciales mediante uso de ecuaciones algebraicas.

$$G(s) = \frac{Y(s)}{X(s)} \quad (1.7)$$

La identificación de la función de transferencia de un sistema permite conocer su comportamiento en el tiempo cuando se aplica una señal de entrada conocida (impulso, escalón unitario, entre otros). Para fines prácticos, cuando no se tiene la función de transferencia de la planta ($G(s)$ desconocida), basta con aplicar una señal de entrada ($X(s)$) conocida al sistema y observar el comportamiento de la señal de salida ($Y(s)$). Así, a partir de la relación anterior (Ecuación (1.7)) se puede obtener la función transferencia del sistema.

En sistemas de primer orden, como por ejemplo los sistemas térmicos, la función de transferencia está descrita por la siguiente expresión (ver Ecuación (1.8)):

$$G(s) = \frac{K}{\tau s + 1} \quad (1.8)$$

En donde K es la ganancia en estado estacionario del sistema y τ es la constante de tiempo del sistema.

Al momento de realizar un análisis de la respuesta transitoria de la planta ante una señal de entrada conocida, en este caso escalón unitario, tendremos:

$$Y(s) = \frac{K}{\tau s + 1} \frac{1}{s} \quad (1.9)$$

Aplicando fracciones parciales a la Ecuación (1.9), se obtiene la siguiente expresión:

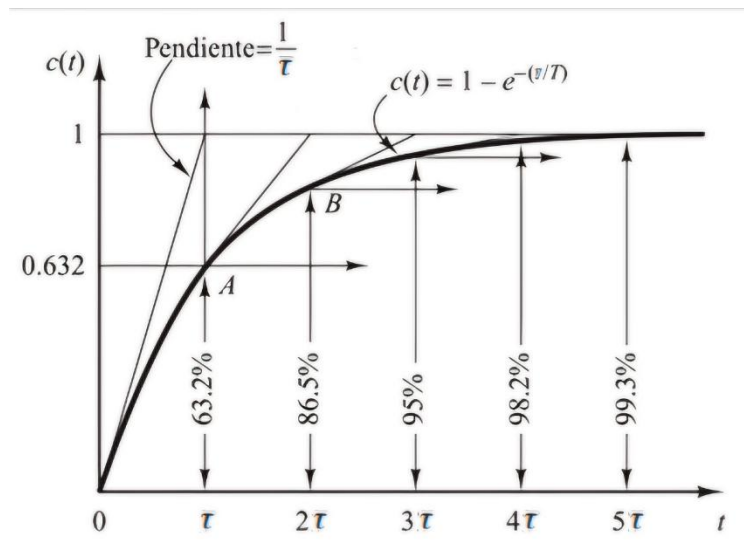
$$Y(s) = K \left[\frac{1}{s} - \frac{1}{s + \frac{1}{\tau}} \right] \quad (1.10)$$

Por último, aplicando la transformada inversa de Laplace en la Ecuación (1.10), se obtiene la expresión que representa la respuesta transitoria en el tiempo del sistema a un escalón unitario:

$$y(t) = K \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right), \quad t \geq 0 \quad (1.11)$$

La constante de tiempo del sistema (τ) determina cuánto tiempo se demora el sistema en llegar al 63.2% del valor final K en el régimen transitorio. En relación con la respuesta en estado estacionario, de manera práctica se determina como el tiempo que demora la respuesta en alcanzar el 98% del valor final K , cuyo valor aproximado es de 4τ (ver Figura 1-8).

Figura 1-8: Respuesta transitoria de un sistema de primer orden ante una entrada escalón unitario.

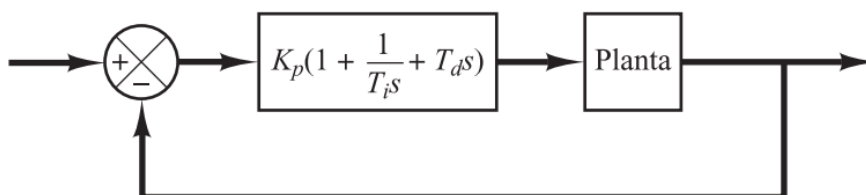


Nota. Adaptado de Ingeniería de control moderna. Katsuhiko Ogata. 5a edición. Pearson Educación, Madrid, 2010. ISBN: 978-84-8322-660-5 [49]

El controlador proporcional-integral-derivativo (PID) es una herramienta que permite controlar el comportamiento de la planta a un valor deseado. El diseño del controlador depende directamente de las características de respuesta de la planta tanto en estado transitorio como estacionario. Este tipo de controlador es empleado debido a que reúne las ventajas de un controlado PD y PI, en la que el primero se destaca por su reacción rápida a cambios repentinos y, el segundo, por minimizar el error en régimen estacionario y brindar estabilidad al sistema.

En el diagrama de la Figura 1-9 se puede observar la expresión que relaciona los parámetros de un controlador PID: proporcional (K_p), integral (T_i) y derivativo (T_d). Estos valores son sometidos a un proceso de sintonización a partir de la respuesta transitoria de la planta. Uno de los más comunes son las reglas de Ziegler-Nichols.

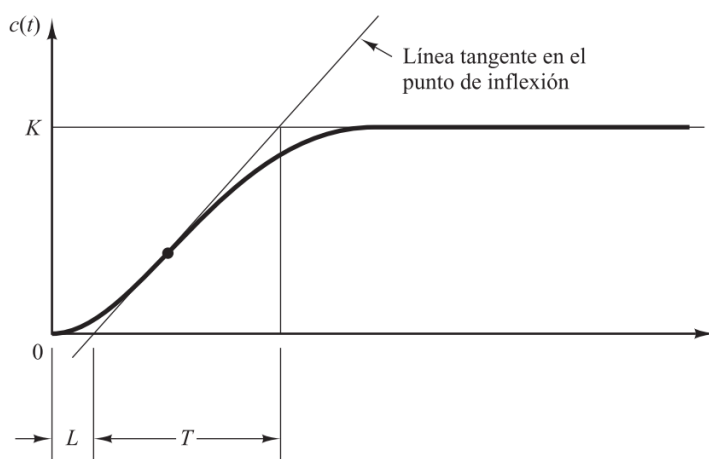
Figura 1-9: Diagrama de bloques de un control PID aplicado a una planta.



Nota. Adaptado de Ingeniería de control moderna. Katsuhiko Ogata. 5a edición. Pearson Educación, Madrid, 2010. ISBN: 978-84-8322-660-5 [49]

Según esta regla, la respuesta del sistema está definida por el tiempo de retardo (L) y una constante de tiempo (τ) que se obtienen mediante una recta tangente en el punto de inflexión de la curva de respuesta del sistema (ver Figura 1-10).

Figura 1-10: Gráfica de la respuesta del sistema junto con los parámetros de tiempo de retardo (L) y constante de tiempo (τ).



Nota. Adaptado de Ingeniería de control moderna. Katsuhiko Ogata. 5a edición. Pearson Educación, Madrid, 2010. ISBN: 978-84-8322-660-5 [49], [50]

Aproximando la expresión de la respuesta del sistema de primer orden con retardo a partir de los valores establecidos por Ziegler-Nichols (ver Ecuación (1.12)), tendremos que la función de transferencia del controlador PID (G_c) es:

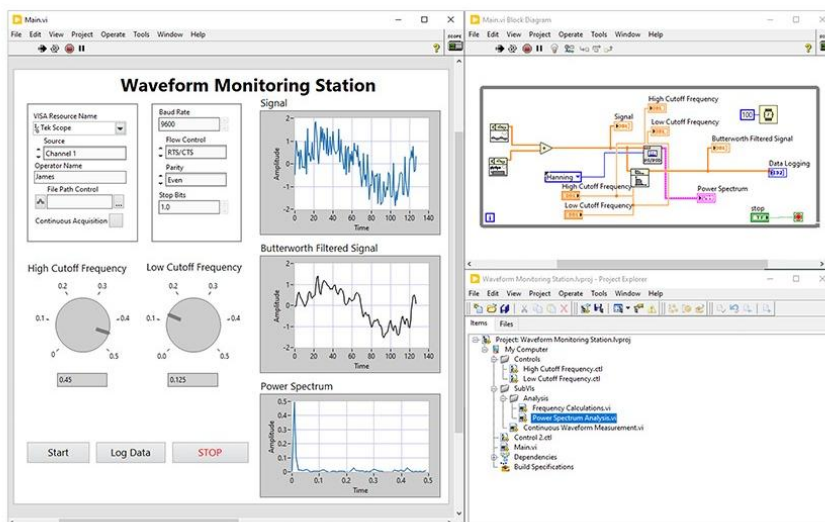
$$\begin{aligned} G_c(s) &= K_p \left(1 + \frac{1}{T_i s} + T_d s \right) \\ &= 1.2 \frac{\tau}{L} \left(1 + \frac{1}{2Ls} + 0.5Ls \right) \end{aligned} \quad (1.12)$$

1.6 Software NI LabVIEW: Generalidades

NI LabVIEW (National Instruments-Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench) es un entorno de programación gráfico creado por la empresa “National Instruments” en 1976. Actualmente es ampliamente utilizado en el campo de la ingeniería y automatización gracias a su versatilidad, compatibilidad e integración del hardware y software propio y externo.

Su interfaz gráfica intuitiva permite al usuario implementar aplicaciones para el procesamiento de señales, diseño de sistemas de control, entre otros, de forma relativamente sencilla. El entorno de desarrollo está compuesto por dos ventanas principales: el panel frontal y el diagrama de bloques (ver Figura 1-11).

Figura 1-11: Interfaz gráfica de LabVIEW NI.



Nota. Adaptado de LabVIEW+ Suite, National Instruments, <https://www.ni.com/es.html>

En el panel frontal, el desarrollador puede editar y diseñar la interfaz gráfica de usuario (GUI) de la aplicación. Allí el usuario interactúa con los botones, gráficas, cuadros de texto, entre otros. En la ventana de diagrama de bloques, el desarrollador puede acceder a las distintas funciones del lenguaje de programación gráfica como la adquisición de señales análogas y digitales, procesamiento de los datos, configuración de los módulos NI utilizados, definición de constantes, variables, entre otros.

2. Síntesis de películas delgadas de Sb_2Se_3

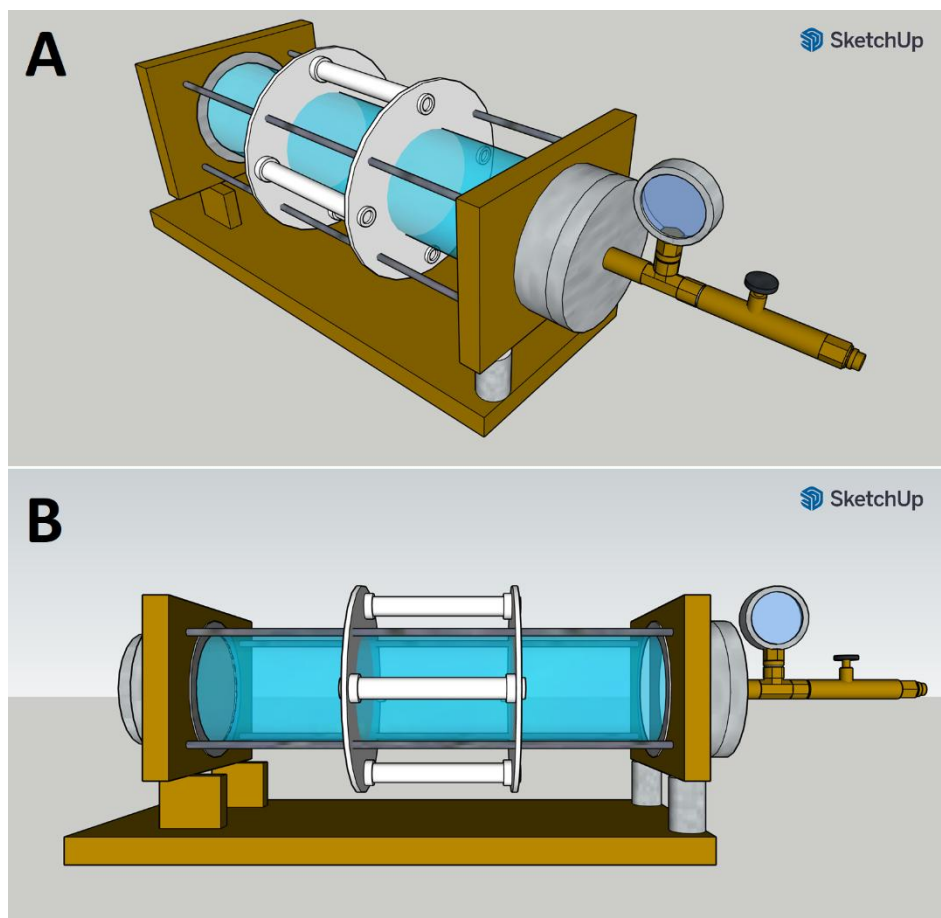
2.1 Desarrollo del sistema de control de temperatura para la síntesis de capas absorbentes de Sb_2Se_3

Para llevar a cabo el proceso de síntesis de las películas delgadas de Sb_2Se_3 , desde el Grupo de Materiales Semiconductores y Energía Solar (GMSES) planteamos la fabricación de un reactor para la deposición del compuesto Sb_2Se_3 por medio de evaporación térmica. En las siguientes secciones se presentará el diseño del reactor, el hardware de NI requerido para la implementación del sistema de control de temperatura, el desarrollo del software con su interfaz gráfica y funciones y, por último, el análisis de respuesta del sistema y la sintonización del controlador PID.

2.1.1 Diseño del reactor

El reactor diseñado por el grupo de investigación GMSES consiste en un tubo de cuarzo ensamblado a una estructura de latón por medio de acoples, los cuales permiten que en la parte interna se genere vacío a través de un ducto de salida conectado a una bomba de vacío [50]. En la Figura 2-1 se puede observar la vista isométrica izquierda (A) y vista lateral (B) del plano utilizado para la fabricación del reactor.

Figura 2-1: Plano del reactor diseñado por el grupo de investigación GMSES de la UNAL.



Nota. Elaboración propia a través del software SketchUp.

En el exterior de las lámparas infrarrojas se instala una fibra térmica para evitar pérdida de calor. Para ubicar el sustrato en la parte interna del reactor fue fabricado un portasustrato de grafito que, además, cuenta con cuatro orificios distribuidos en los extremos en donde yacen unos crisoles, también de grafito, en los cuales se deposita el polvo del precursor Se (ver Figura 2-2).

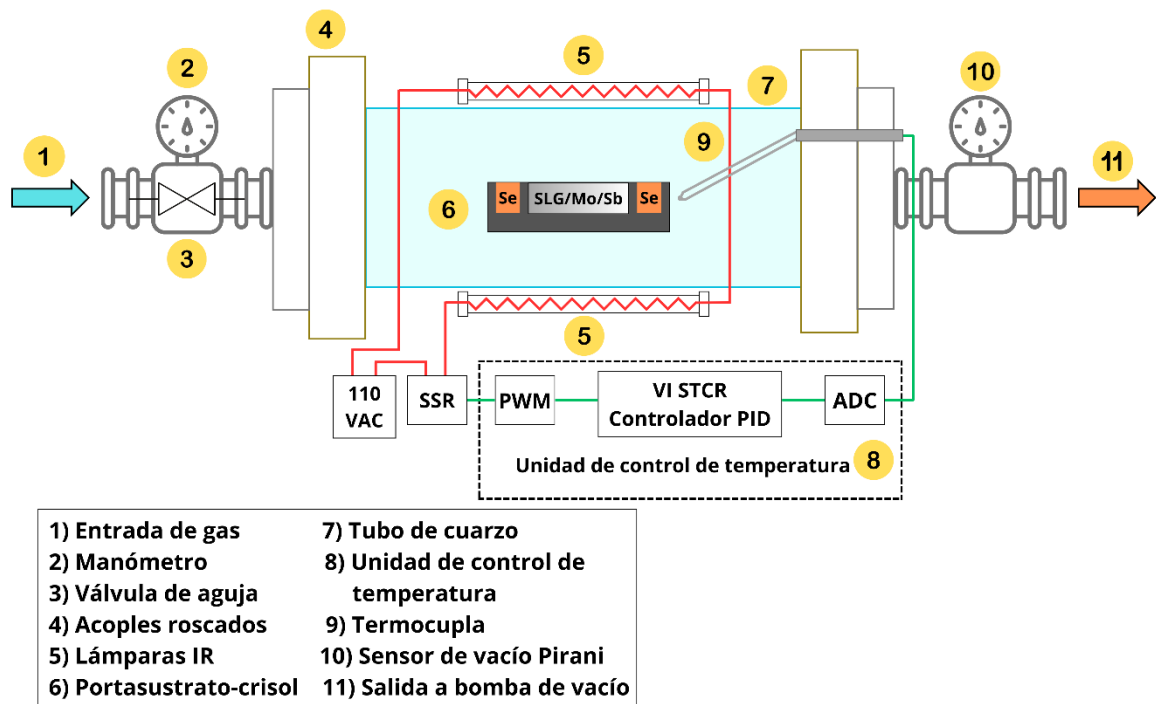
Figura 2-2: Fotografía del portasustrato y crisoles de grafito fabricados (vista superior).



Nota. Fotografía tomada por el autor.

La Figura 2-3 muestra un diagrama esquemático del horno tubular diseñado y construido para la síntesis de películas de Sb_2Se_3 mediante selenización del precursor metálico (Sb). El horno cuenta con facilidades para realizar el proceso de selenización controlando automáticamente la velocidad de calentamiento y las temperaturas de set point del horno, a través de algoritmos desarrollados utilizando el entorno de programación LabVIEW.

Figura 2-3: Esquema del reactor con sus componentes principales.



Nota. Elaboración propia.

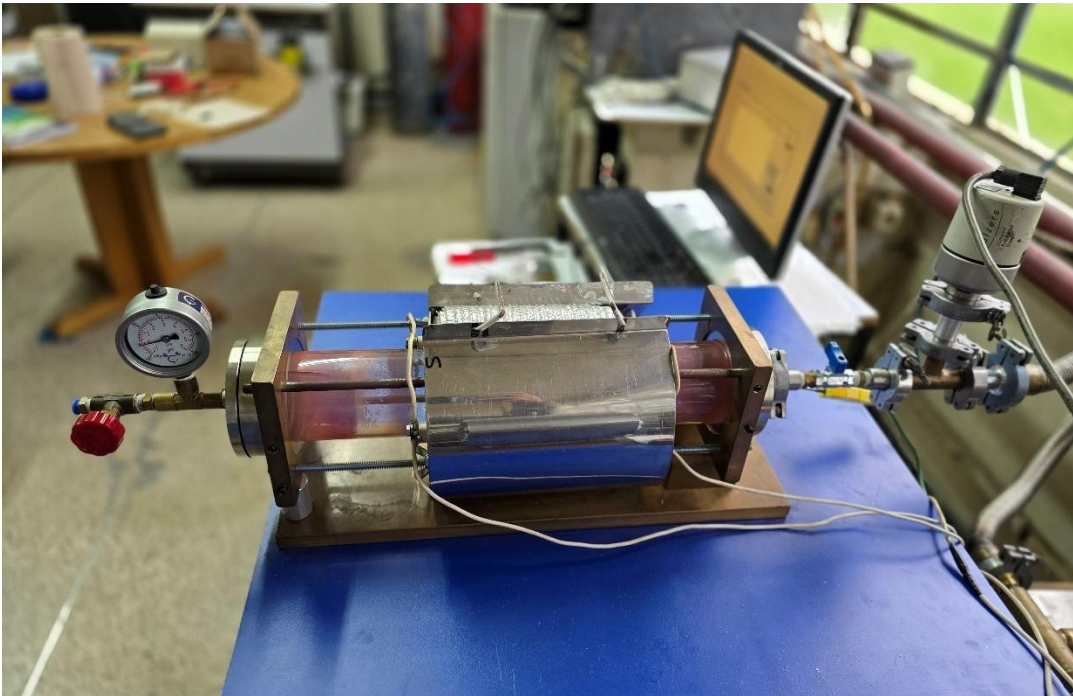
Este equipo incluye las siguientes unidades:

- Tubo de cuarzo (7): Calentado por la radiación generada por cuatro lámparas infrarrojas tubulares dispuestas simétricamente alrededor del exterior del tubo de cuarzo.
- Portasustrato de grafito (6) con orificios en las esquinas para colocar cuatro crisoles de grafito que contienen selenio; el sistema glass/Mo/Sb se coloca en el centro del portasustrato durante el proceso de selenización.
- Bridas de acero inoxidable (4) diseñadas para realizar un acoplamiento hermético con el tubo de cuarzo y realizar vacío en el interior del tubo de cuarzo. La brida consta de dos piezas roscadas de acero inoxidable que permiten el acoplamiento al vacío con el tubo de cuarzo a través de dos o-rines de Vitón que sellan el tubo a través de un anillo de presión intermedio.

- Acoples rápido (1) para introducir gas (mezcla de $\text{Ar}+\text{H}_2$) a través de una válvula de aguja (3).
- Acople en forma de T para conectar Bomba mecánica que realiza prevacío al tubo de cuarzo (11) y el sensor de vacío Pirani (10).
- Unidad de control (8) con facilidades para generar las rampas de temperatura que calientan el horno y para controlar la temperatura de selenización. Las rampas de temperatura y el control de temperatura de selenización se realiza usando algoritmos PWM y PID desarrollados en el entorno de programación LabVIEW.

En la Figura 2-4 se puede observar el resultado de la fabricación del reactor empleado en la fabricación de películas delgadas de Sb_2Se_3 .

Figura 2-4: Reactor fabricado por el GMSES para la síntesis de películas delgadas de Sb_2Se_3 .



Nota. Fotografía tomada por el autor.

2.1.2 Hardware NI

Los componentes utilizados para la implementación del sistema de control del reactor proporcionan una interfaz entre las señales del proceso y el software desarrollado a partir del entorno gráfico de “National instruments” (NI). El hardware NI empleado se relaciona a continuación (ver Tabla 2-1):

Tabla 2-1: Hardware NI utilizado para la implementación del sistema de control de temperatura del reactor.

Item	Referencia
Chasis slot para módulos cDAQ	NI cDAQ-9171
Módulo de entradas análogas para termocuplas	NI 9210
Dispositivo DAQ multifunción	NI USB 6008

El chasis- slot compatible con módulos cDAQ (NI cDAQ-9171) es vital para el acoplamiento del módulo NI 9210. Este permite la comunicación vía USB entre el módulo de entradas análogas de termocuplas (NI 9210) y el PC. El módulo NI 9210 permite la lectura de hasta cuatro termocuplas de forma simultánea con una resolución de 24 bits. Además, es compatible con una amplia variedad de termocuplas (tipo J, K, T, E, N ,B, R, S)[51]. En este caso, se emplea un canal para obtener la señal de temperatura de una termocupla tipo K.

El dispositivo DAQ multifunción NI USB 6008 cuenta con una amplia variedad de entradas y salidas, tanto análogas (4) como digitales (12), contador de eventos (1), entre otros. Estas características y su bajo costo lo convierten en un dispositivo idóneo para su utilización en aplicaciones académicas de laboratorio [52]. Este es el módulo que se encarga de enviar la señal PWM hacia el actuador (relé de estado sólido), de forma que se pueda controlar la temperatura del reactor.

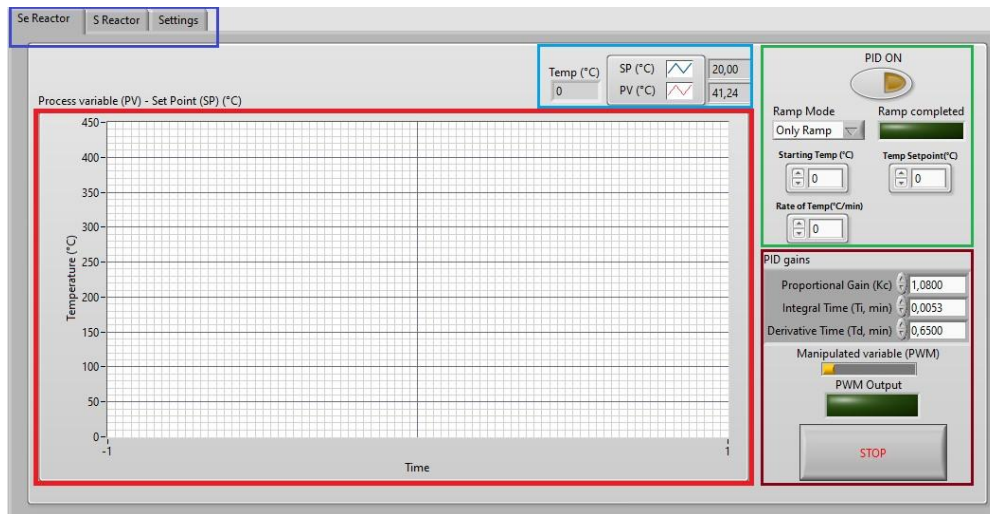
2.1.3 Software STCR

El software “Simultaneous Temperature Control of Reactors” (STCR) es la aplicación Virtual Instrument (VI) desarrollada en el entorno LabVIEW para controlar la temperatura

de los reactores fabricados en el laboratorio de fabricación de celdas solares del grupo de investigación GMSES.

La interfaz gráfica de usuario diseñada está dividida en cinco secciones (ver Figura 2-5). La sección localizada en la parte superior izquierda de la interfaz (recuadro morado) corresponde a las pestañas de navegación entre los sistemas de control de temperatura de los reactores de selenio y azufre y la configuración del software. En la sección del recuadro rojo se puede visualizar, mediante una gráfica, la curva de temperatura del reactor en tiempo real junto con el valor de temperatura deseado (Set Point) en grados Celsius (°C).

Figura 2-5: Pantalla inicial de la interfaz gráfica.

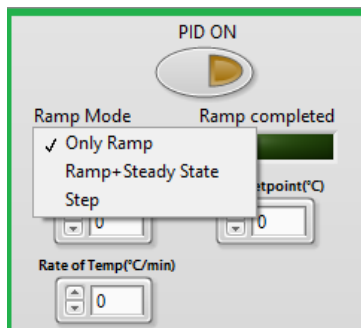


Nota. Elaboración propia mediante el software LabVIEW.

En la sección del recuadro azul se puede observar la temperatura del reactor en tiempo real y el valor deseado de temperatura en indicadores numéricos. En la sección del recuadro verde el usuario tiene acceso al panel de control de temperatura y los distintos modos de operación: “Only Ramp”, “Ramp+Steady State” y “Step” (ver Figura 2-6). En el modo “Only Ramp”, el usuario establece la velocidad de la rampa de temperatura (°C/min) y el valor final de temperatura deseado. Cuando el sistema alcanza la temperatura deseada, el botón “Ramp completed” se ilumina. El modo “Ramp+Steady State” funciona de forma similar al primer modo, con la diferencia de que el usuario establece un tiempo de recocido (min). Una vez se cumple el tiempo, el botón “Ramp completed” se enciende.

Por último, en el modo “Step” el usuario establece un valor deseado de temperatura que sigue una función tipo escalón. En este caso, se puede obtener la rampa de temperatura más rápida que ofrece el sistema de calentamiento del reactor. Para iniciar la ejecución del sistema de control, una vez definido el modo de operación, el usuario debe oprimir el botón “PID ON”.

Figura 2-6: Modos de operación del software STCR.

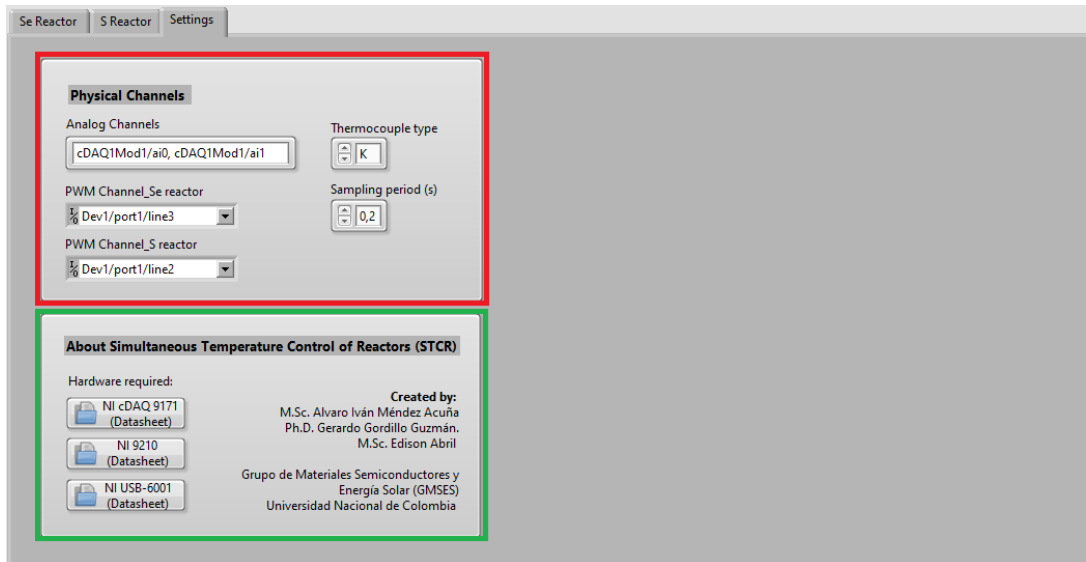


Nota. Elaboración propia mediante el software LabVIEW.

Por último, en la sección del recuadro café se encuentran los valores de las ganancias del controlador PID, el indicador de activación de la señal de control y el botón “STOP”, el cual detiene la ejecución de la aplicación. Esta sección sirve de retroalimentación acerca del funcionamiento del controlador, por lo que es completamente informativa para el usuario y no tendría que modificarse (a menos que el reactor sufra alguna modificación).

En la pestaña de configuración (“Settings”) se encuentra la información de los canales del hardware NI utilizados en la implementación del sistema de control de temperatura y el tipo de termocupla. (ver recuadro rojo de la Figura 2-7). En el recuadro verde se puede encontrar la documentación (datasheet) del hardware NI utilizado e información de los autores.

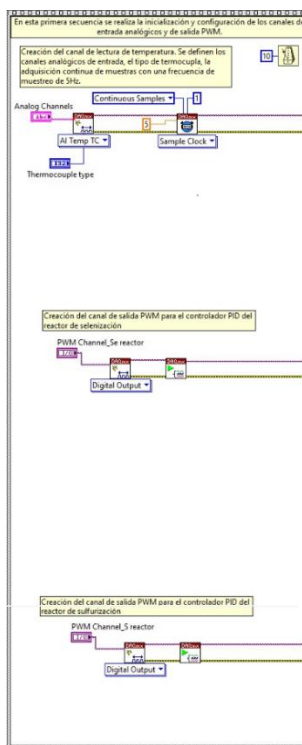
Figura 2-7: Pestaña de configuración del software STCR.



Nota. Elaboración propia mediante el software LabVIEW.

Por otro lado, el diagrama de bloques o código fuente del software está compuesto principalmente por una secuencia plana (flat sequence structure) dividida en tres segmentos. En el primero de ellos se realiza la creación del canal de lectura de la señal analógica de temperatura y la creación de los canales de salida PWM (ver Figura 2-8)

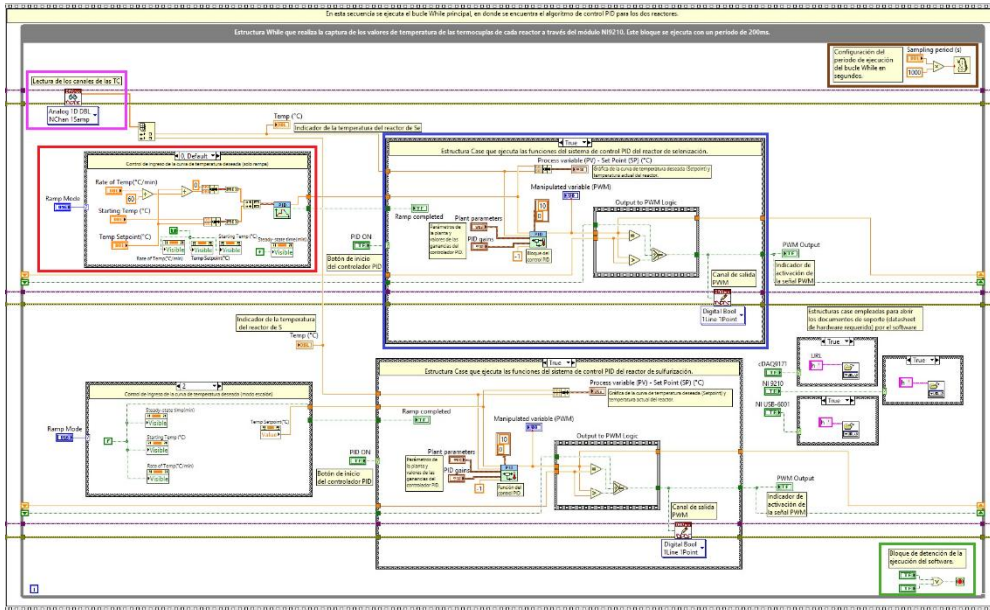
Figura 2-8: Secuencia inicial del diagrama de bloques del software STCR.



Nombre de la fuente: Elaboración propia mediante el software LabVIEW.

El segundo segmento, o secuencia principal del diagrama de bloques (Figura 2-9), es el que contiene la lógica de procesamiento de las señales de las termocuplas (recuadro violeta), las variables de entrada y salida requeridas para el funcionamiento de los bloques del controlador PID (recuadro azul), e incluso, la documentación del hardware Ni utilizado que se puede consultar en la pestaña de configuración o "Settings". Las instrucciones que definen el período de ejecución del bucle "While" se encuentran en el recuadro café.

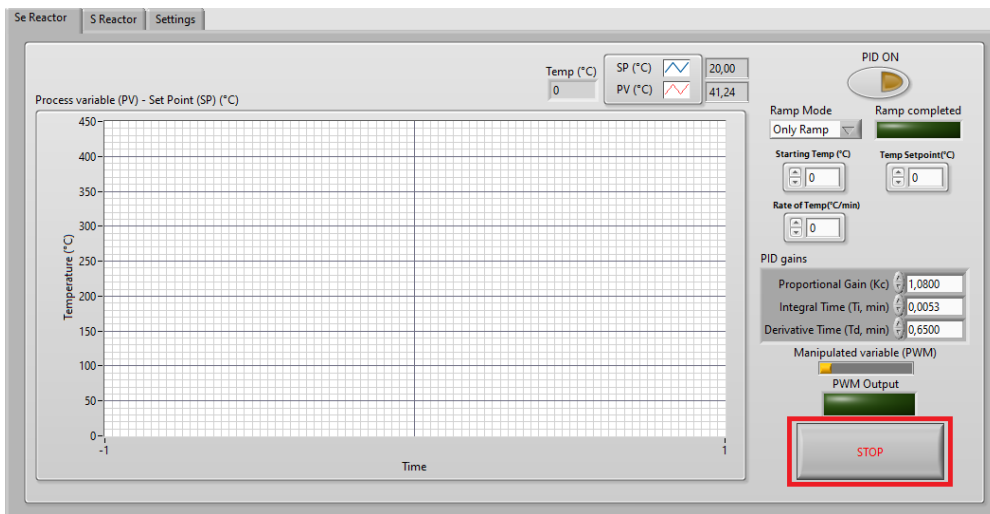
Figura 2-9: Secuencia principal del diagrama de bloques del software STCR.



Nombre de la fuente: Elaboración propia mediante el software LabVIEW.

Todas las funciones que se encuentran dentro de este segmento se ejecutan indefinidamente hasta que el usuario detenga la aplicación, condición que se cumple cuando el botón “STOP” es oprimido (ver recuadro rojo de la Figura 2-10).

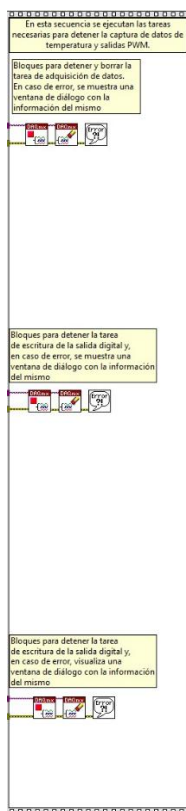
Figura 2-10: Botón utilizado para detener la ejecución del software STCR.



Nombre de la fuente: Elaboración propia mediante el software LabVIEW.

En cuanto al tercer segmento, este es el encargado de finalizar la obtención de los datos provenientes de los sensores de temperatura y detener el funcionamiento de las salidas PWM del controlador.

Figura 2-11: Secuencia final del software STCR.

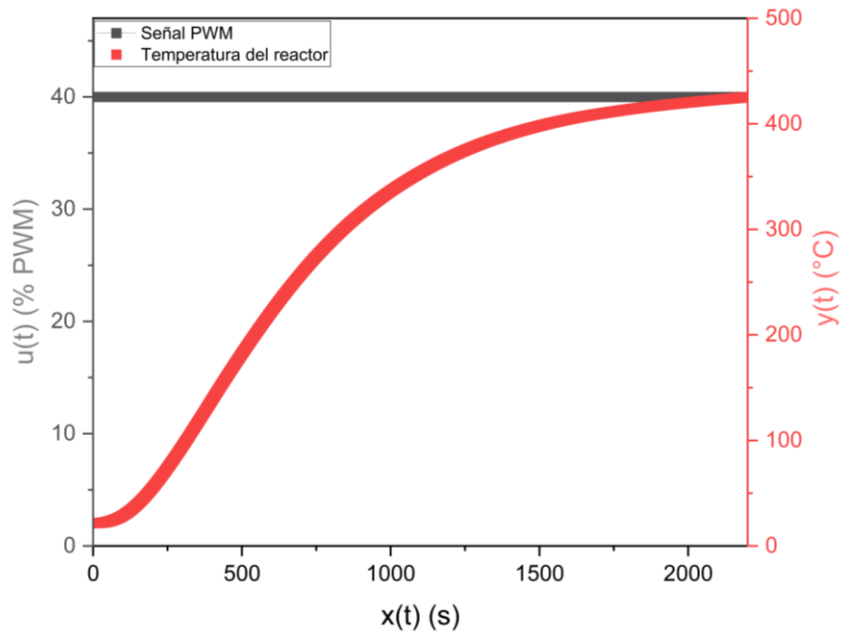


Nombre de la fuente: Elaboración propia mediante el software LabVIEW.

2.1.4 Sistema de control de temperatura del reactor

El proceso de identificación de la función de transferencia de la planta (reactor) es llevado a cabo mediante la aplicación de una señal PWM con un ciclo de trabajo definido en 40% para observar el tiempo de estabilización en lazo abierto de la variable de temperatura del reactor. En la Figura 2-12 se puede observar la curva de comportamiento de la temperatura del reactor y la entrada escalón aplicada al sistema.

Figura 2-12: Respuesta de la planta en lazo abierto ante una entrada escalón.

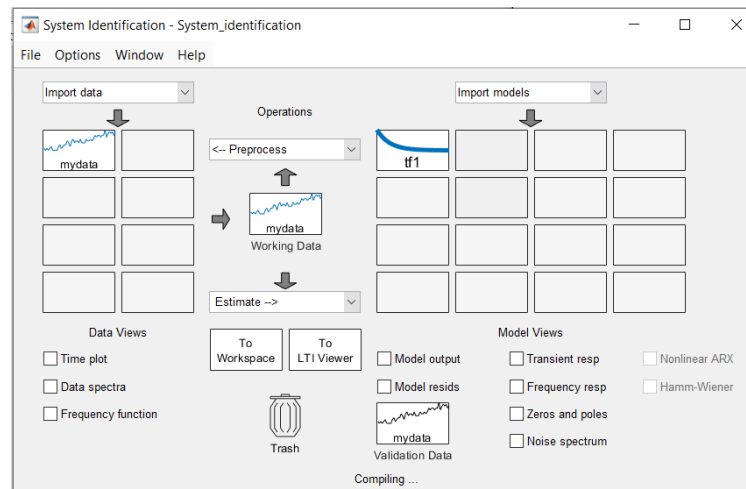


Nombre de la fuente: Elaboración propia mediante el software OriginPro.

Los datos fueron obtenidos por medio de un VI diseñado para definir una salida de PWM a un ciclo de trabajo deseado y la captura de los valores de la temperatura del reactor con un período de muestreo de 200 ms. Adicionalmente, los datos de señal de entrada PWM y temperatura del reactor fueron exportados un archivo excel para su posterior análisis.

La herramienta de Identificación de sistema (“System Identification Toolbox”), disponible en el software MATLAB, facilita la identificación de la función de transferencia de sistemas a partir de los datos experimentales. Así, se importan los datos experimentales obtenidos previamente para que la herramienta estime una función de transferencia del sistema. En la Figura 2-13 se puede observar la interfaz de la herramienta “System Identification”.

Figura 2-13: Identificación de la función de transferencia del sistema a partir de la herramienta “System Identification” de MATLAB.



Nombre de la fuente: Elaboración propia mediante el software MATLAB.

Una vez importados los datos del comportamiento de la planta en lazo abierto a una entrada escalón, la herramienta estima que la función de transferencia se aproxima a un sistema dinámico de primer orden (ver Ecuación (2.1)).

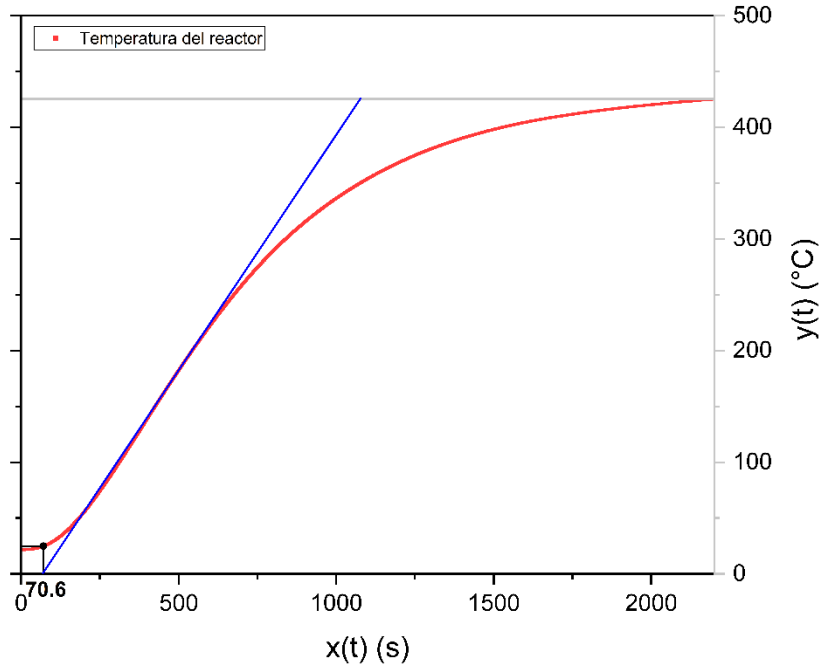
$$G(s) = \frac{0.01461}{s + 0.001235} \quad (2.1)$$

Expresando la función de transferencia de la Ecuación (2.1) en la forma de la Ecuación (1.8) se obtiene:

$$G(s) = \frac{11.8299}{809.71s + 1} \quad (2.2)$$

Por otro lado, el tiempo de retardo de la respuesta del sistema en lazo abierto fue estimado gráficamente a partir del punto de corte de la recta tangente del punto de inflexión de la curva de respuesta, cuyo valor es de aproximadamente 70 s (ver Figura 2-14).

Figura 2-14: Estimación del tiempo de retardo de la respuesta del sistema en lazo abierto.



Nombre de la fuente: Elaboración propia mediante el software de manejo de gráficas.

De esta manera, los parámetros de la planta estimados son los consignados en la Tabla 2-2.

Tabla 2-2: Parámetros de la planta estimados por medio de la herramienta “System Identification” de MATLAB.

Parámetros de la planta	
Ganancia del proceso (K)	11.8299
Constante de tiempo (τ) en s	809.71
Tiempo de retardo (L) en s	70 s

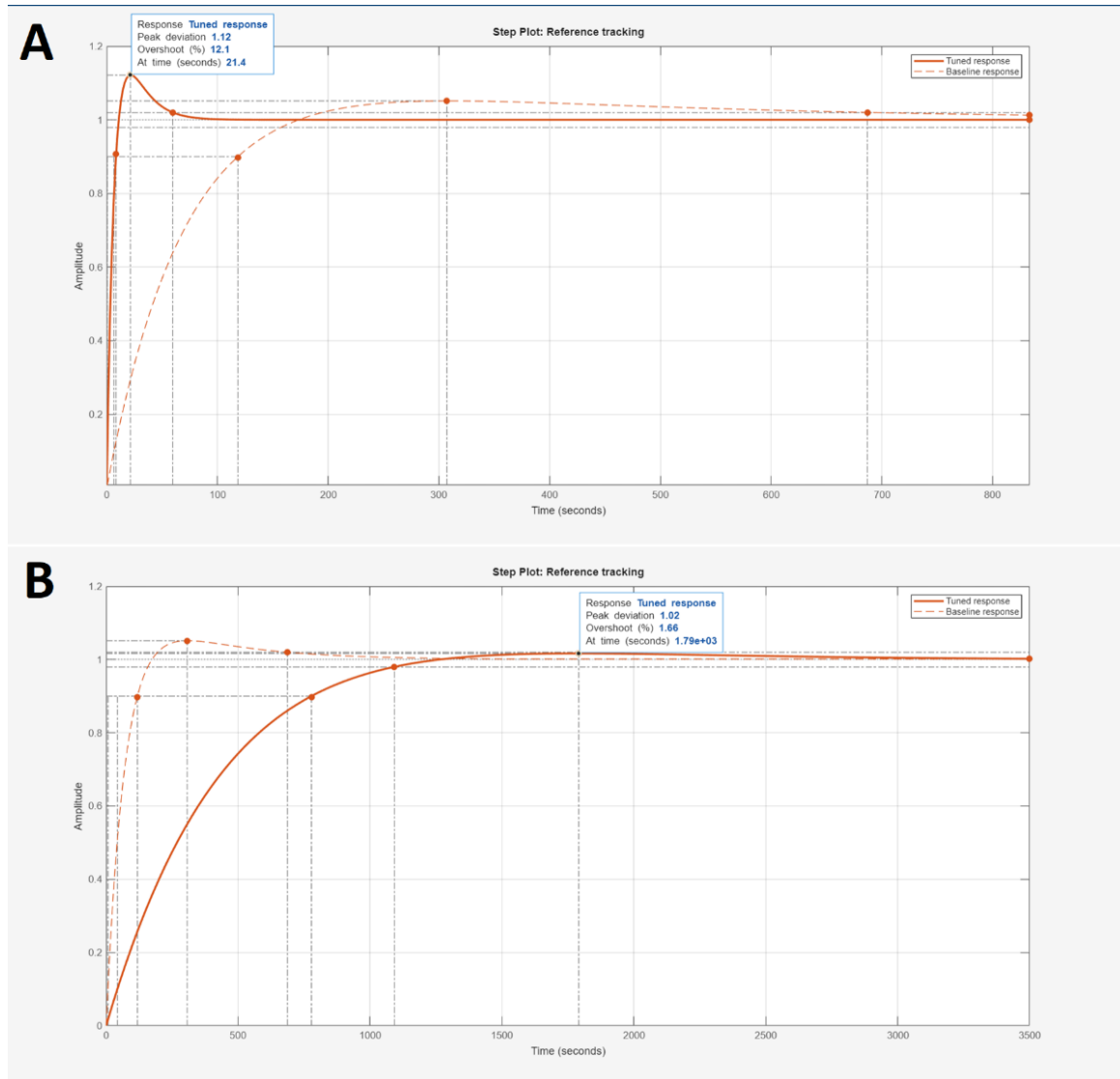
Una vez obtenidos los valores del modelo matemático de la planta, se procede a sintonizar el controlador PID para el control idóneo de la variable del proceso. Para esto, la herramienta de sintonización de controladores PID “PID Tuner” de MATLAB brinda la posibilidad de ajustar los valores de ganancia proporcional (K_p), integral (K_i) y derivativa

(K_d) del controlador y, simultáneamente, observar su respuesta en el tiempo. El proceso de sintonización se realiza variando dos parámetros: el tiempo de respuesta (rápido o lento) del controlador y el comportamiento (agresivo o robusto) del mismo ante una señal transiente o transitoria.

A partir de estos parámetros, se evalúa primero la sintonización de un controlador PID con respuesta rápida y agresiva. Este tipo de comportamiento se caracteriza por establecer un valor de ganancia proporcional (K_p) relativamente alta. Esto se debe a que, si se requiere una respuesta rápida del controlador, la señal de error (la diferencia entre el punto de ajuste y la variable del proceso) por más mínima que sea ante un valor de K_p alto, provocará un incremento significativo de la respuesta proporcional del controlador. No obstante, una desventaja asociada al ajuste de un valor de K_p alto es la presencia de oscilaciones indeseadas e inestabilidad en el comportamiento del sistema.

En la Figura 2-15A se puede observar la sintonización de un controlador con respuesta rápida y agresiva. En este caso, el valor K_p es ajustado a 15.1, mientras que el valor de K_i es de 0.7513 y K_d es cercano a cero. Cabe resaltar que el valor de K_d es relativamente pequeño ya que el comportamiento de la planta es lento, lo que supone que la respuesta en el tiempo no está sometida a cambios bruscos de la variable del proceso. También se puede observar que en la respuesta de este tipo de controlador se produce un sobrepaso de aproximadamente 12% (esto respecto al valor final o en régimen estacionario de la variable del proceso), mientras el tiempo de establecimiento, es decir, el tiempo que tarda el sistema en alcanzar un valor entre el $\pm 5\%$ del valor final, es de 52 s.

Figura 2-15: Respuesta en el tiempo del controlador PID en un sistema de lazo cerrado en paralelo con la planta ante una entrada escalón. A) Controlador PID con respuesta rápida y agresiva. B) Controlador PID con respuesta lenta y robusta.



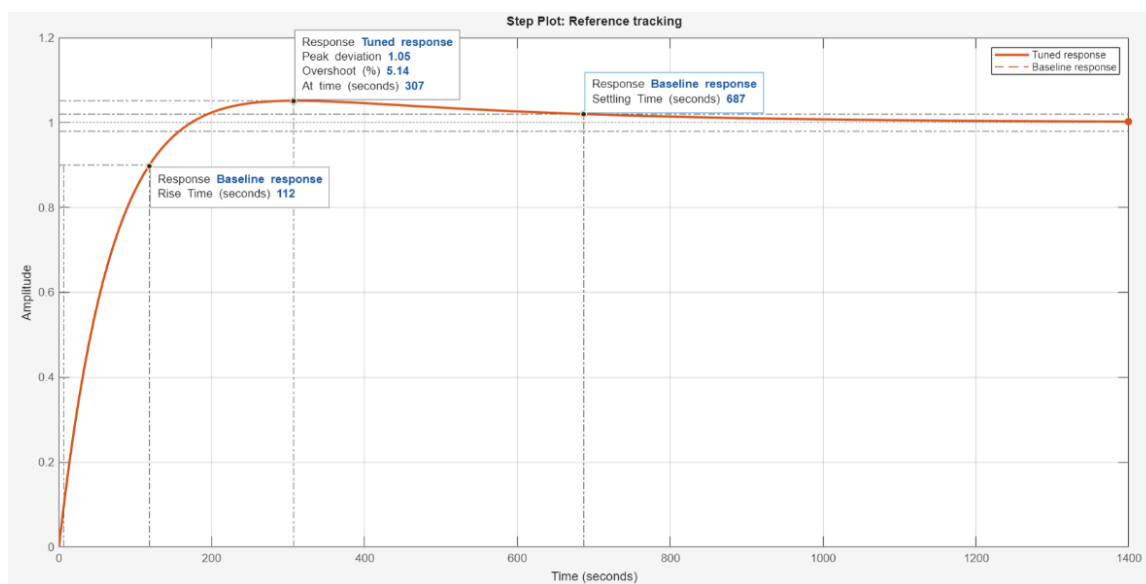
Nombre de la fuente: Elaboración propia mediante el software MATLAB.

Por otro lado, la sintonización del controlador PID con una respuesta lenta y robusta sobre la planta del reactor en lazo cerrado tiene como particularidad un valor de K_p y K_i bajo, de 0,1734 y 0,0002408, respectivamente. Esto se debe a que un valor de K_p bajo lleva a que la señal de error aumente lentamente. Como se observa en la Figura 2-15B, la respuesta es moderada ya que el sobrepaso es de tan sólo el 1% mientras el tiempo de

establecimiento es relativamente alto con un valor de 1080 s. A pesar de que este comportamiento del controlador no produce oscilaciones ni sobrepasos, su aplicación para el control de temperatura del reactor no es idónea debido a su baja respuesta.

Así, continuando con el proceso de sintonización del controlador PID con respuesta apropiada, se realiza el ajuste de los parámetros de tiempo de respuesta y agresividad. En la Figura 2-16 se puede observar la curva de respuesta de un controlador PID equilibrado. En este, el tiempo de levantamiento (112 s) y respuesta (307 s) es significativamente menor en comparación con el controlador de respuesta lenta. En relación con el sobrepaso de la curva de respuesta, esta es de apenas el 5%, muy por debajo del sobrepaso obtenido por el controlador de respuesta rápida y agresiva (12%).

Figura 2-16: Respuesta del controlador PID sintonizado para el sistema de control de temperatura del reactor.



Nombre de la fuente: Elaboración propia mediante el software MATLAB.

En la Tabla 2-3 son presentados los valores característicos de la respuesta en el tiempo de los controladores PID sintonizados.

Tabla 2-3: Características de la respuesta de los controladores PID sintonizados.

Controlador PID	Respuesta lenta y robusta	Respuesta equilibrada	Respuesta rápida y agresiva
Tiempo de levantamiento	605 s	112 s	9 s
Sobrepaso	1,67 %	5 %	12,1 %
Tiempo de asentamiento	1510 s	687 s	51 s

En conclusión, el resultado de los valores del controlador PID sintonizado con respuesta equilibrada se considera adecuado para la estimación de los parámetros teóricos del mismo y para su implementación en el sistema de control de temperatura del reactor. A partir de pruebas experimentales, se ajusta el valor de la ganancia derivativa del controlador PID para que haya menor oscilación al momento de que el sistema alcance su valor final de temperatura.

De esta manera, se obtienen los siguientes valores de ganancias del controlador PID:

Tabla 2-4: Parámetros del controlador PID del sistema de control de temperatura del reactor.

Parámetros del controlador PID sintonizado	
K_p	1.097
K_i	0.003
K_d	0.65

2.2 Procedimiento llevado a cabo para la síntesis de películas delgadas de Sb₂Se₃

Considerando que la selenización de precursores metálicos por procedimientos convencionales generalmente conduce a muestras que crecen con una mezcla de la fase deseada y de fases secundarias, en este trabajo se utilizó un procedimiento novedoso para obtener la formación de películas puras de Sb₂Se₃; este incluye un primer paso donde la capa precursora metálica de Sb se deposita por evaporación en alto vacío, seguido de un

segundo paso que incluye selenización de la capa de Sb realizada introduciendo, inicialmente, la película delgada de Sb y Se en polvo en un horno tubular al cual se le realiza prevacio y, luego, se le introduce una mezcla de Ar y H₂.

Posteriormente, el horno se calienta a temperaturas en el rango entre 350°C y 450 °C con un sistema de lámparas IR para activar una reacción de estado sólido entre la capa de Sb y el precursor Se, que da lugar a la formación del compuesto Sb_xSe_y. La temperatura de calentamiento es controlada electrónicamente con un sistema de control desarrollado con base en algoritmos PID y PWM, descrito en la sección anterior.

La síntesis se realizó utilizando películas delgadas de Sb con espesores variando entre 750 y 1250 nm y masas de Se en polvo variando entre 150 y 350 mg; el calentamiento del horno se realizó siguiendo una rutina de calentamiento novedosa que después de un minucioso estudio de parámetros permitió obtener películas de Sb₂Se₃ de fase pura a través de la calcogenización del precursor Sb. Se emplearon dos rutinas de selenización diferentes; la primera rutina incluye los siguientes pasos:

- i) Introducción dentro del horno tubular el portasustrato de grafito sobre el que se coloca la película delgada de Sb en forma horizontal y en donde reposan los crisoles con el precursor Se en polvo. Posteriormente, se realiza pre-vacío ($p \sim 5 * 10^{-2}$ mbar) al horno utilizado para la calcogenización, seguido de la introducción de una mezcla de Ar y H₂ (50% Ar y 50% H₂) hasta obtener una presión de alrededor de 1.05 atm. dentro del horno.
- ii) Realización del proceso de selenización de la capa de Sb que permite obtener películas delgadas de Sb₂Se₃.

La rutina de calentamiento incluye el calentamiento del horno a velocidades entre 30 °C/min y 45 °C/min, hasta alcanzar una temperatura final de selenización que varió entre 350 °C y 450 °C; la temperatura final de selenización se mantuvo durante periodos de tiempo que variaron entre 15 minutos y 25 minutos.

La segunda rutina se realiza calentando el horno hasta llegar a la temperatura final de selenización en tres etapas, como sigue: inicialmente en una primera etapa se calienta el horno a una velocidad de 40 °C/min, hasta una temperatura de 250 °C, posteriormente en la segunda etapa el horno se lleva a una temperatura de 350 °C, manteniendo esta

temperatura durante 15 minutos ; en esta etapa, el Se reacciona con Sb dando lugar a la formación de Sb₂Se₃ y fases intermedias debido a que no se da aun la reacción optima. Finalmente, en la tercera etapa el horno se calienta a una velocidad de 30 °C/min, para llevar el horno de 350 °C a temperaturas que variaron entre 375 y 450 °C, manteniendo esta temperatura durante 12 minutos. En esta etapa, se logra una reacción completa de la capa de Sb con el precursor Se, dando lugar a la formación de una fase única de Sb₂Se₃. Finalmente, la muestra se enfría a temperatura ambiente.

2.2.1 Parámetros de fabricación de películas delgadas de Sb₂Se₃

Con el propósito de obtener películas delgadas de Sb₂Se₃ libre de fases secundarias y con buenas propiedades, se realizó un estudio de parámetros de síntesis que incluía variación de los principales factores de síntesis en un amplio rango.

La selección de las mejores variables de síntesis se determinó correlacionando estas con los resultados de caracterización de la muestra realizada usando técnicas tales como: difracción de rayos-X (XRD), espectrofotometría VIS-NIR y microscopía electrónica de barrido (SEM). En la tabla 2 se muestran los parámetros de síntesis estudiados y su correspondiente rango de variación.

Tabla 2-5: Lista de parámetros de síntesis estudiados.

Parámetro	Rango de variación
Espesor capa de Sb (nm)	1200-40nm
Masa de Se en polvo (mg)	150-350
Temperatura final de selenización (°C)	350-450
Tiempo de etapa final de selenización (min)	15-30
Velocidad de calentamiento del horno (°C/min.)	30-45
Presión parcial de H ₂ +Ar (50% H ₂ y 50% Ar)	Pa+100 mBar (Pa=presión atmosférica)

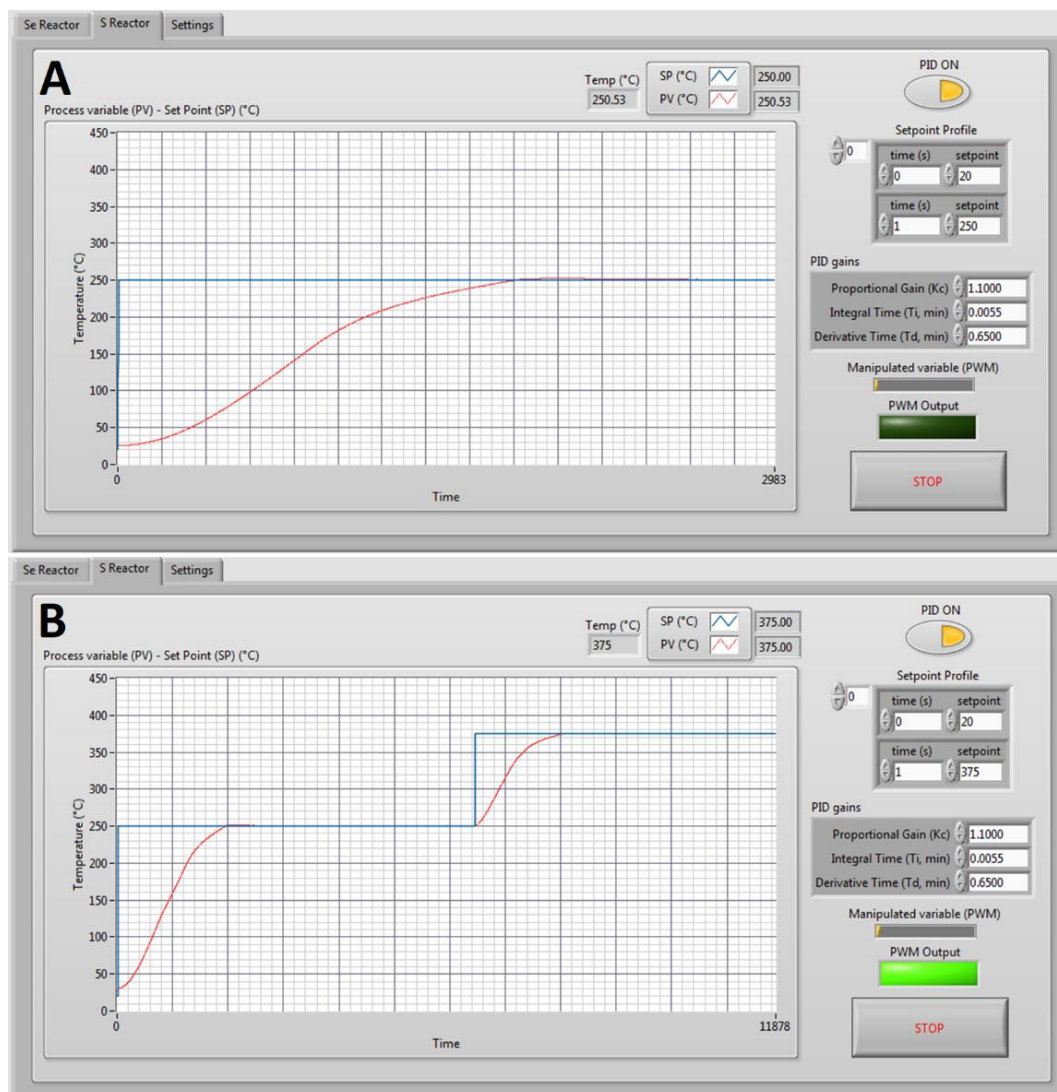
Es importante aclarar que todas las muestras de Sb_2Se_3 estudiadas se depositaron sobre sustrato de vidrio soda lime (SLG, por sus siglas en inglés) recubiertos con una capa de Mo de 800 nm de espesor depositados por sputtering DC de Magnetron. La deposición de las películas de Sb sobre Mo se definió teniendo en cuenta que las celdas solares basadas en Sb_2Se_3 emplean Mo como contacto inferior.

3. Resultados y discusión

3.1 Pruebas de funcionamiento del sistema de control de temperatura del reactor

Las pruebas del funcionamiento adecuado del sistema de control de temperatura del reactor se realizaron satisfactoriamente. Partiendo del comportamiento de la planta evaluado previamente, los parámetros del controlador PID fueron ingresados en el VI STCR desarrollado en LabVIEW. Para comprobar el funcionamiento del sistema de control, se realizaron dos pruebas; la primera simulando un recocido en una sola etapa (“setpoint” de 250 °C) y la segunda simulando un recocido en dos etapas (250 °C y 375 °C).

En la Figura 3-1A se puede observar la curva de temperatura de la primera prueba a 250 °C. Allí se destaca que hubo un sobrepaso de apenas 2,4 °C (aproximadamente 1 %), mientras el error en estado estacionario es prácticamente nulo. En el caso de la segunda prueba (ver Figura 3-1B), se obtuvo una respuesta similar a 250 °C, mientras que, en la etapa de 375 °C, el sobrepaso fue de sólo 1,4 °C. Como resultado, se obtuvo un funcionamiento confiable a lo largo del desarrollo de la fase experimental de este trabajo.

Figura 3-1: Pruebas del sistema de control de temperatura del reactor.

Nota. A) Prueba del sistema de control de temperatura con un set point tipo escalón a 250 °C y B) prueba del sistema de control de temperatura con dos set point definidos durante la selenización (250 °C y 375 °C).

3.2 Estudio de la influencia de la variación de los parámetros de selenización

Con el objetivo de sintetizar películas delgadas de Sb_2Se_3 con propiedades ópticas, morfológicas y estructurales adecuadas para su uso como capa absorbente en celdas solares, se realizó un estudio de la influencia de los principales parámetros de síntesis sobre estas propiedades a través de caracterización usando las técnicas de XRD, SEM y reflectancia difusa.

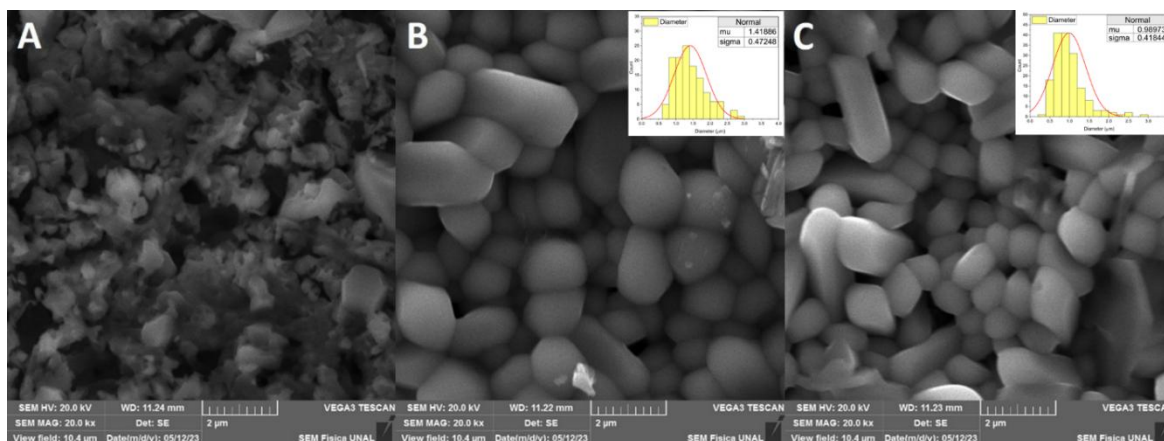
3.2.1 Influencia de la masa de Se utilizada durante la selenización de la capa de Sb

- Influencia de la masa de Se sobre la morfología y composición química de la capa absorbente de Sb_2Se_3

Para estudiar el efecto que la masa de selenio, que reacciona con la capa de Sb para dar lugar a la formación del compuesto Sb_2Se_3 , tiene sobre la morfología y composición química; se prepararon muestras usando películas de Sb de $1200 \pm 40 \text{ nm}$ de espesor depositadas sobre sustrato de vidrio recubierto con Mo y selenizadas a 400°C durante 15 minutos, usando tres diferentes masas de Se (150 mg, 250 mg y 350 mg). Los valores de las masas de Se y la temperatura de selenización usadas en este estudio se establecieron a partir de resultados reportados en la literatura [53][21].

En la Figura 3-2 se presentan los resultados de la caracterización SEM de las muestras obtenidas. La muestra preparada usando 150 mg de Se (ver Figura 3-2A) revela una mala morfología caracterizada por la formación de clústeres de diferente forma y tamaño distribuidos heterogéneamente y, además, ausencia de formación de granos, al parecer causado por una reacción estequiométrica incompleta asociada a la deficiencia de Se. Por otro lado, la imagen SEM correspondiente a la muestra preparada usando 350mg de Se (ver Figura 3-2C) muestra una morfología caracterizada por ser formaciones alargadas distribuidas heterogéneamente con tamaño promedio de $1 \mu\text{m}$ de diámetro.

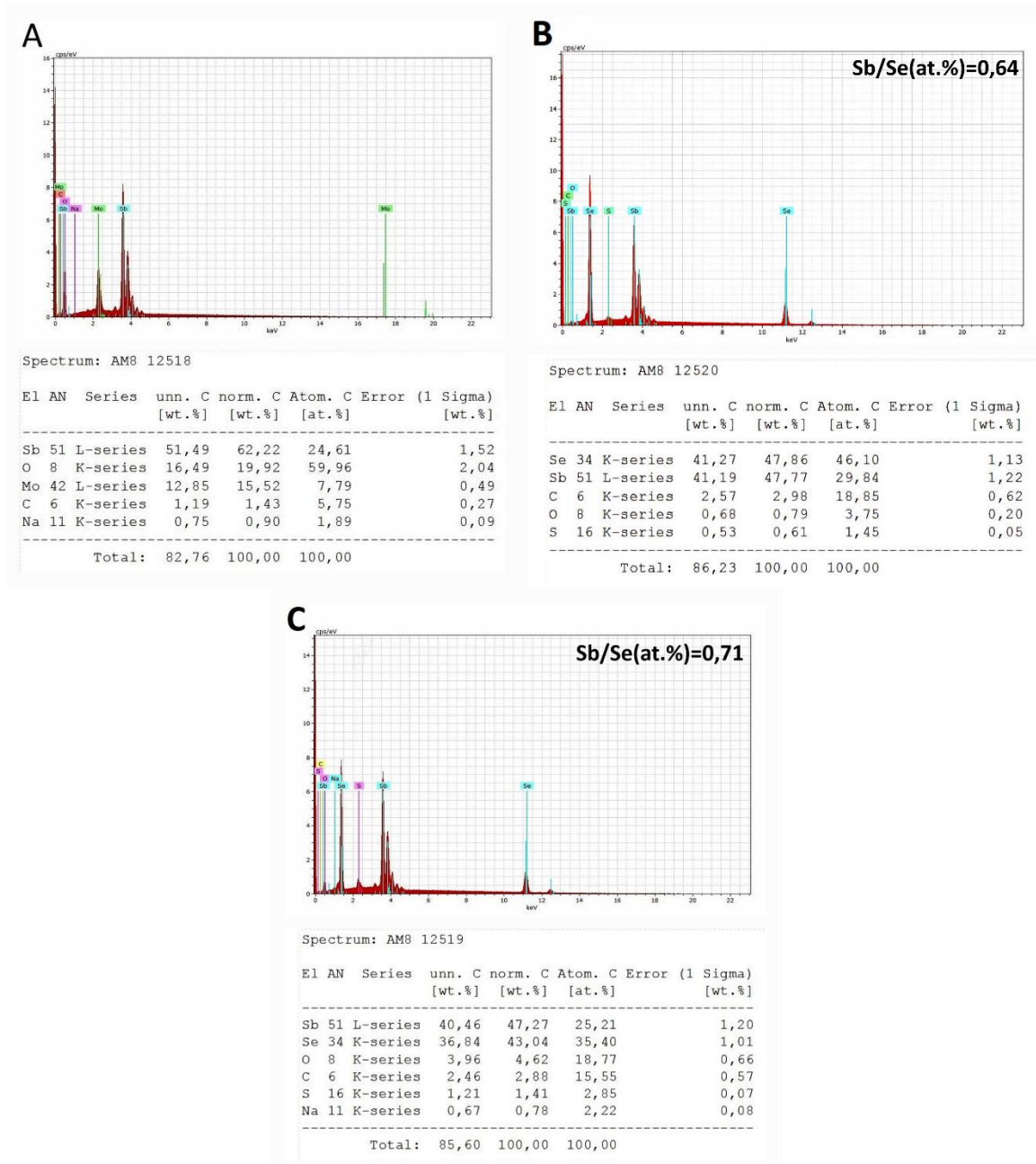
Figura 3-2: Morfología de las muestras obtenidas utilizando 150 mg (A), 250 mg (B) y 350 mg (C) de masa de Se para el proceso de selenización de las capas de Sb.



En cuanto a la muestra preparada usando 250 mg de Se (ver Figura 3-2B), esta presenta una excelente morfología libre de clústeres y poros, caracterizada por granos alargados compactos de tamaño promedio de $1,4 \mu\text{m}$ distribuidos con mayor grado de homogeneidad, lo cual favorece el transporte de portadores.

En la Figura 3-3 se presentan los resultados del análisis realizado a estas muestras empleando la técnica EDX (Espectroscopía de Energía Dispersiva de rayos X). En el caso de la muestra preparada con 150 mg de Se (ver Figura 3-3A), se observa que la composición atómica de este material no reporta presencia de Se, indicando que el uso de una cantidad baja de Se (150 mg) no favorece la reacción con la capa de Sb, esto al parecer porque la cantidad de Se que evapora durante la selenización no logra reaccionar con la capa de Sb y, por el contrario, se reevapora inhibiendo la síntesis del compuesto Sb_2Se_3 . A su vez, la capa inferior de Mo, por efecto de la temperatura, difunde parcialmente en la capa de Sb ($\sim 8 \text{ at. } \%$).

Figura 3-3: Espectros EDX de películas delgadas de Sb₂Se₃ obtenidas en el estudio de variación de la cantidad de masa de Se.



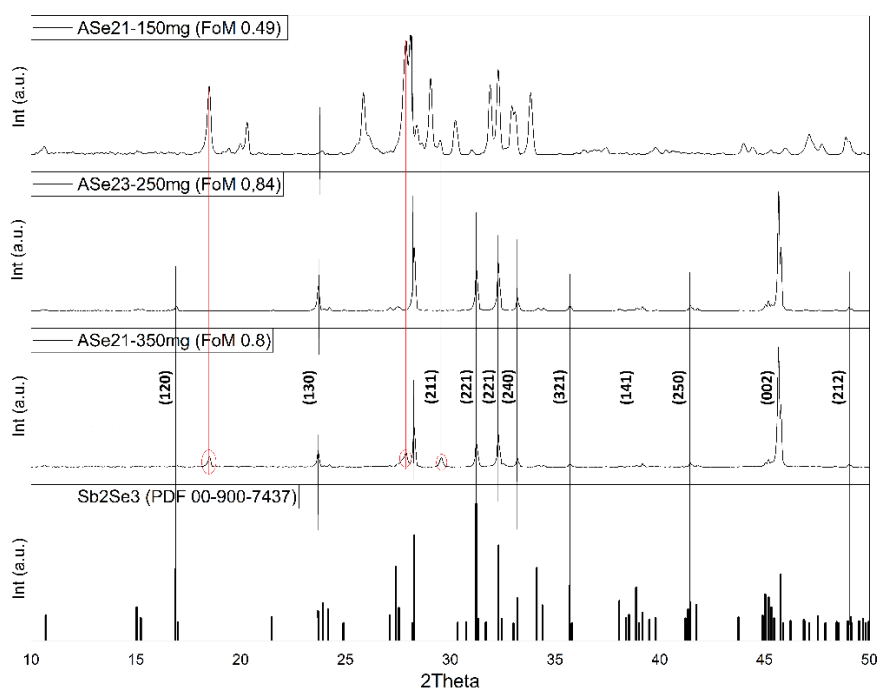
Nota. Las películas delgadas de Sb₂Se₃ fueron obtenidas a partir de la selenización de una capa delgada de Sb de ~1200nm de espesor a 400°C durante 15 min usando masas de Se de 150 mg (A), 250 mg (B) y 350 mg (C).

El análisis EDX de la muestra preparada con 350 mg de Se (ver Figura 3-3C) revela que las películas de Sb_2Se_3 obtenidas mediante selenización del Sb presentan una relación porcentual atómica de $Sb/Se = 0,71$, indicando que este tipo de muestras crecen con una composición cercana a la estequiométrica pero ligeramente rica en Se. De otro lado, el análisis EDX realizado a la muestra recocida con 250 mg de Se (ver Figura 3-3B) muestra que la composición química de esta muestra es la más cercana a la composición estequiométrica del compuesto Sb_2Se_3 ya que la relación porcentual atómica de $Sb/Se = 0,64$.

- Influencia de la masa de Se sobre las propiedades estructurales de la capa absorbente de Sb_2Se_3

La influencia de la masa de selenio usada durante la selenización de películas de Sb (1200 nm) sobre las propiedades estructurales fue evaluada a través de medidas de difracción de rayos X (XRD). La Figura 3-4 muestra los difractogramas obtenidos con películas de Sb_2Se_3 preparadas usando masas de Se de 150 mg, 250 mg y 350 mg durante el proceso de selenización realizado a 400 °C durante 15 minutos.

Figura 3-4: Difractogramas (XRD) de las películas delgadas de Sb_2Se_3 fabricadas en el estudio de variación de la cantidad de masa de Se.



Nota. Difractogramas de películas delgadas de Sb₂Se₃ fabricadas usando una capa de Sb de 1200 nm y masas de Se de 150 mg (difractograma superior), 250 mg (difractograma intermedio) y 350 mg (difractograma inferior).

Los picos observados en los difractogramas se compararon con los datos estándar PDF de Sb₂Se₃ (PDF 00-900-7437). La coincidencia de picos con los datos PDF 00-900-7437 demuestra que Sb₂Se₃ es la fase única predominante en la muestra preparada usando 250 mg de Se. Estas muestras de Sb₂Se₃ tienen una estructura cristalina ortorrómbica, que pertenece al grupo espacial Pbnm (62) y tiene parámetros de celda cristalina $a = 11,62 \text{ \AA}$, $b = 11,77 \text{ \AA}$, $c = 3,96 \text{ \AA}$ (siguiendo los datos de PDF 00-900-7437).

El difractograma de la muestra preparada con una masa de Se de 350 mg muestra picos que mayoritariamente corresponden a la fase Sb₂Se₃, pero se observan también otros tres picos que no corresponden a esta fase, indicando que en estas muestras se forman además de la fase Sb₂Se₃, fases secundarias, al parecer correspondientes al MoSe₂ o al Sb₂MoO₆, teniendo en cuenta que las capas de binarias de Sb₂Se₃ crecen sobre sustratos de vidrio recubiertos con Mo. Por otro lado, el difractograma de la muestra preparada usando masa de Se de 150 mg muestra picos con muy poca coincidencia con la fase Sb₂Se₃, indicando que este tipo de muestras crecen con una composición bastante diferente al Sb₂Se₃.

Los datos de los patrones de difracción fueron procesados por medio del software QualX 2,24 (de distribución gratuita para fines académicos y de investigación) [60]. Este software utiliza un algoritmo para cuantificar la similitud entre los datos experimentales de difracción de la muestra (posición e intensidad de los picos) y el patrón de difracción reportado en una base de datos, que permite obtener un índice llamado "Figure of Merit (FoM)" el cual varía entre 0 y 1. La base de datos empleada por el software es obtenida de COD (Crystallography Open Database), cuyo nombre es COD-INO-2206 y fue liberada en mayo de 2022. Los valores FoM de las tres muestras cuyos difractogramas se muestran en la Figura 3-4, indican que la muestra preparada usando 250 mg de Se presenta el valor más alto, con un FoM de 0,84. Esto indica que el difractograma de esta muestra es la que tiene mayor coincidencia en posición e intensidad picos con el patrón XRD de referencia de Sb₂Se₃ de la base de datos.

- Influencia de la masa de Se sobre las propiedades ópticas de la capa absorbente de Sb₂Se₃

Teniendo en cuenta que las películas delgadas de Sb₂Se₃ preparadas mediante selenización del Sb son muy dispersivas, estas se caracterizaron ópticamente a través de medidas de reflectancia difusa (R_d) para evaluar el efecto de la masa de Se usada en la síntesis, sobre su gap óptico E_g ; para ello utilizamos un método descrito por A. B. Morphy basado en la teoría de Kubelka, Munk [53], que permite determinar el “gap” de energía de materiales que dispersan luz, a través del cálculo de la denominada función de Kubelka-Munk (F_{KM}) usando la siguiente relación [54]:

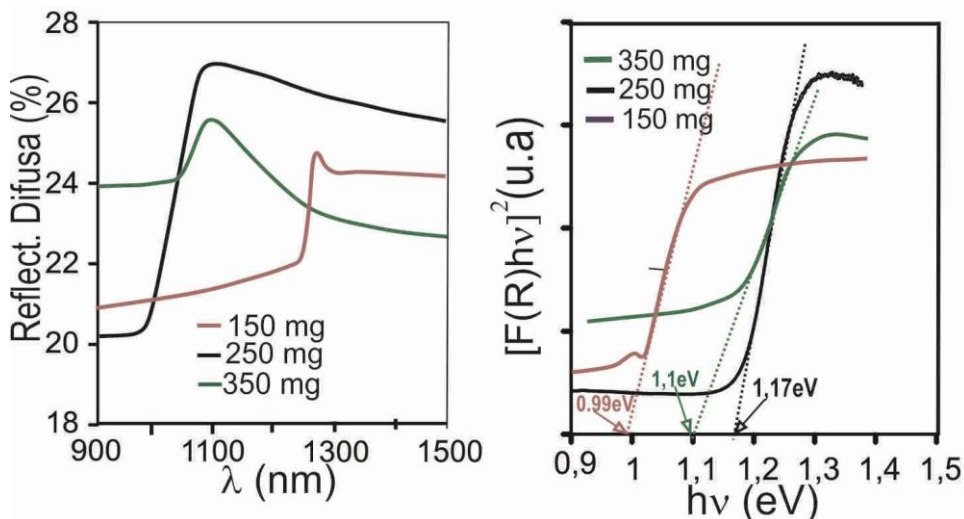
$$F_{KM}(R_d) = \frac{(1 - R_d)^2}{2R_d} \quad (3.1)$$

Considerando que para materiales de “gap” directo se cumple la relación:

$$[F_{KM}(R_d) * hv]^2 = A (hv - E_g) \quad (3.2)$$

se puede determinar el valor de E_g a partir del intercepto con el eje hv que resulta de extrapolar la región lineal de la curva $[F_{KM}(R_d) * hv]^2$ vs hv . En la Figura 3-5 se muestran las curvas de reflectancia difusa y de $[F_{KM}(R_d) * hv]^2$ vs hv correspondientes a películas de Sb₂Se₃ preparadas selenizando una capa de Sb de 1200 nm a 400°C, variando la masa de Se entre 150 mg y 350 mg.

Figura 3-5: Curvas de reflectancia difusa y $[F_{KM}(R_d) * hv]^2$ vs hv , correspondientes a películas de Sb₂Se₃ preparadas variando la masa de Se entre 150 y 350 mg.



Los resultados mostrados en la Figura 3-5, revelan que la masa de Se usada durante la síntesis de estas películas afecta el gap E_g . El valor de E_g de estas muestras varió entre 0,99 eV y 1,17 eV, indicando que la cantidad de Se usada para preparar películas delgadas de Sb₂Se₃ mediante selenización del precursor metálico afecta la estructura de bandas, al parecer asociado a variación de la composición química de las muestras inducido por la variación de la cantidad de Se que participa en la reacción de estado sólido que da lugar a la formación de estas películas.

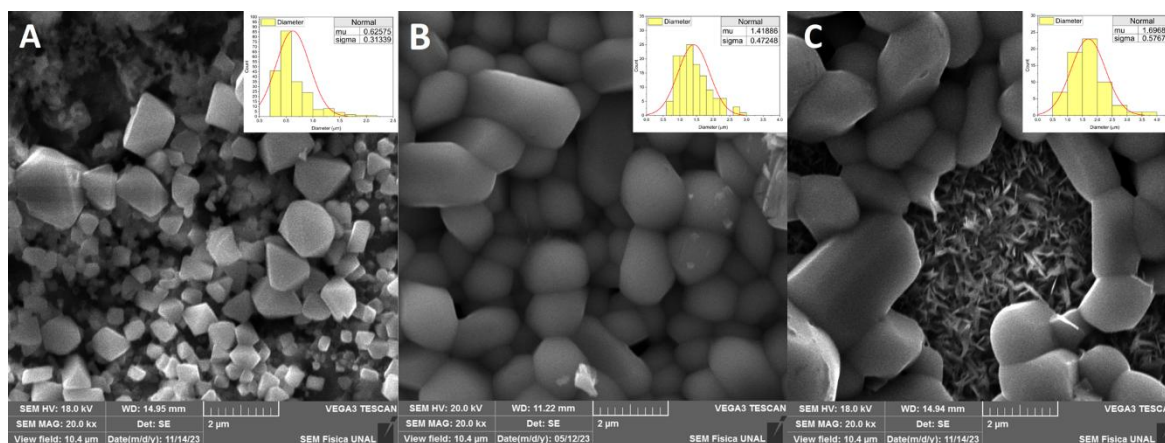
3.2.2 Influencia de la temperatura de selenización de la capa de Sb

- Influencia de la temperatura de selenización sobre la morfología y composición química de la capa absorbente de Sb₂Se₃

Una vez obtenido el valor adecuado de masa de Se (250 mg), se estudió el efecto de la temperatura de selenización de una capa de Sb (1200 nm de espesor) sobre la morfología y propiedades estructurales. Para este estudio, se evaluaron muestras de Sb₂Se₃

obtenidas mediante selenización a 380°C, 400°C y 420°C, respectivamente. En la Figura 3-6 se muestran imágenes SEM de estas muestras.

Figura 3-6: Imágenes SEM de películas delgadas de Sb₂Se₃ obtenidas mediante selenización a 380 °C (A), 400 °C (B) y 420 °C (C).

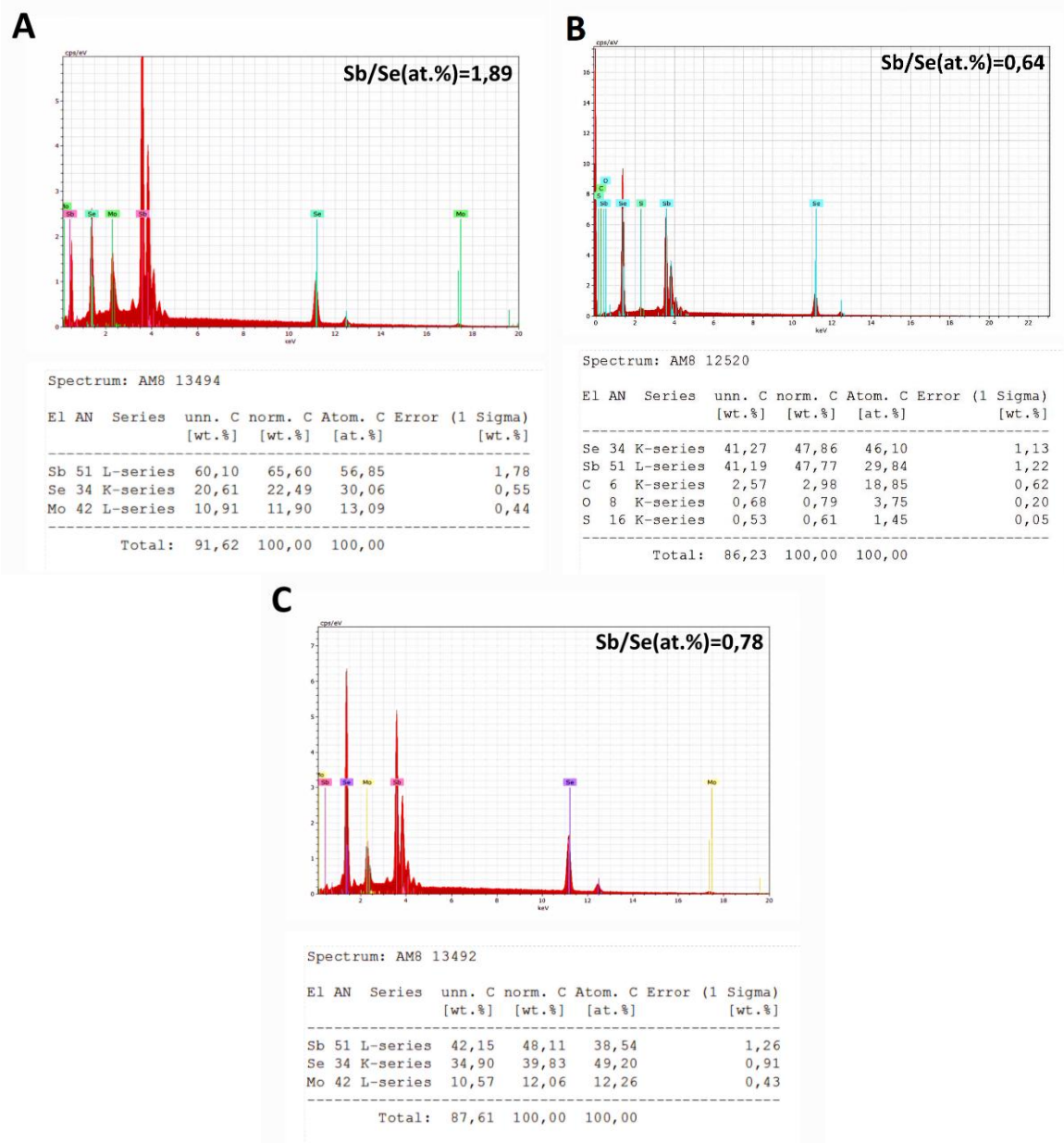


La imagen SEM de la muestra preparada a 380°C (ver Figura 3-6A), revela que esta presenta una morfología caracterizada por granos pequeños (diámetro promedio de 0,62 μm) distribuidos heterogéneamente con formación de clústeres en ciertas zonas. Por otro lado, la muestra preparada a 400°C (ver Figura 3-6B) exhibe formación de granos compactos de mayor tamaño (diámetro promedio de 1,41 μm) en comparación con la muestra recocida a 380 °C y, además, no presenta formación de poros ni clústeres.

La muestra preparada a 420°C (ver Figura 3-6C) presenta una morfología de granos de mayor tamaño que las preparadas a 400°C (diámetro promedio de 1,69 μm), no obstante, en algunas zonas se puede evidenciar porosidades o huecos de gran tamaño, al parecer causado por la remoción de Sb cuando se inicia la reacción con Se asociado a la alta temperatura de selenización.

En la Figura 3-7 se muestran espectros EDX obtenidos con las muestras de Sb₂Se₃ cuyas imágenes SEM se muestran en la Figura 3-6. Allí se puede apreciar que la muestra preparada a 380 °C exhibe una composición química deficiente en Se ya que presenta una relación porcentual atómica de $Sb/Se = 1,89$ (Figura 3-7A), al parecer asociado a una reacción química incompleta inducida por la baja temperatura de selenización.

Figura 3-7: Espectros EDX de películas delgadas de Sb₂Se₃ obtenidas en el estudio de variación de la temperatura de selenización.



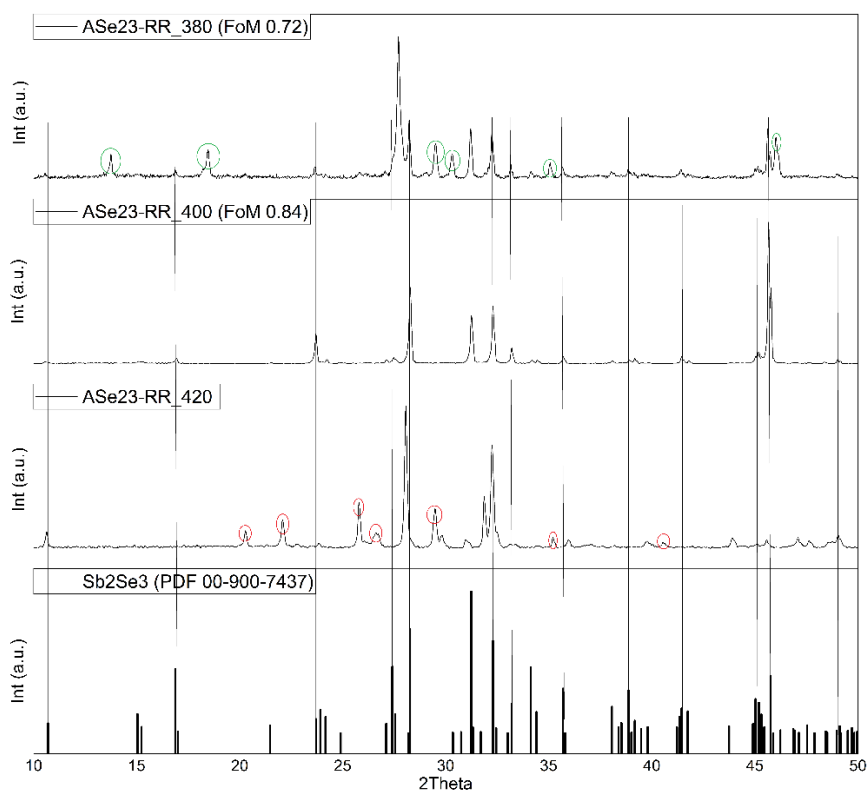
Nota. Las películas delgadas de Sb₂Se₃ fueron obtenidas a partir de la selenización de una capa delgada de Sb de 1200nm de espesor a temperaturas de 380 °C (A), 400 °C (B) y 420 °C (C) durante 15 min.

El análisis EDX de la muestra depositada a 420°C (Figura 3-7C) revela que este tipo de muestras presentan una relación porcentual atómica de $Sb/Se = 0.78$, indicando que estas crecen con una composición química con exceso de Se. De otro lado, como se reportó previamente, el espectro EDX realizado a la muestra depositada a 400 °C indica que su composición química es la más cercana a la composición estequiométrica del compuesto Sb_2Se_3 , ya que la relación porcentual atómica de $Sb/Se = 0,64$.

- Influencia de la temperatura de selenización sobre las propiedades estructurales de la capa absorbente de Sb_2Se_3

La influencia de la temperatura de selenización sobre las propiedades estructurales fue también evaluada a través de medidas de XRD. En la Figura 3-8, se presentan difractogramas de las tres muestras de Sb_2Se_3 preparadas usando capa de Sb de 1200 nm, masa de Se de 250 mg y temperaturas de selenización de 380 °C, 400 °C y 420 °C, respectivamente.

Figura 3-8: Difractogramas (XRD) de las películas delgadas de Sb_2Se_3 fabricadas en el estudio de variación de la temperatura de selenización.



Nota. Difractogramas de películas delgadas de Sb₂Se₃ fabricadas usando una capa de Sb de 1200 nm y temperaturas de selenización de 380°C (superior), 400°C (medio) y 420 °C (inferior).

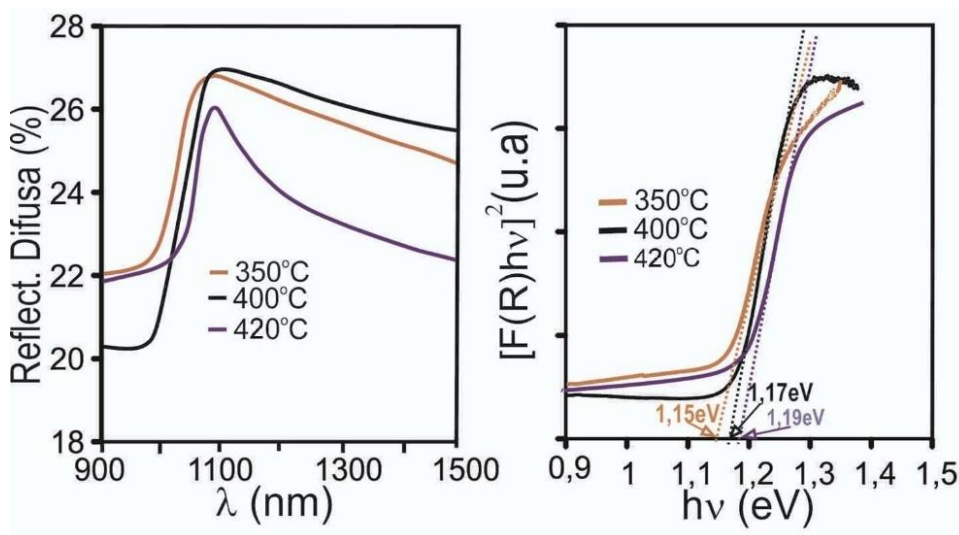
Los difractogramas mostrados en la Figura 3-8 también fueron analizados usando como referencia las reflexiones reportadas en el estándar PDF 00-900-7437 del Sb₂Se₃; se encontró que todas las reflexiones de la muestra depositada a 400 °C corresponde a la fase Sb₂Se₃, mientras que las muestras preparadas a 380 °C y 420 °C exhiben reflexiones que no corresponden a la fase Sb₂Se₃, indicando que sólo las películas preparadas a 400 °C crecen libre de fases secundarias; la síntesis a temperaturas menores o mayores que 400 °C induce la formación de fases secundarias correspondientes a fases estables de compuestos binarios de Sb y Se con composición diferente al Sb₂Se₃, o compuestos de MoSe₂ o Sb₂MoO₆.

En el difractograma de la muestra depositada a 420 °C (ver parte inferior de la Figura 3-8) no se incluyó el valor FoM que compara el patrón XRD experimental con el de referencia. Esto es debido a que la presencia de Mo en el material conlleva a que el algoritmo lo asocie como una fase del compuesto Sb₂MoO₆ (óxido de molibdeno y antimonio).

- Influencia de la temperatura de selenización sobre las propiedades ópticas de la capa absorbente de Sb₂Se₃

El efecto de la temperatura de selenización sobre el gap óptico de las películas delgadas de Sb₂Se₃, también fue evaluado usando el método basado en la teoría de Kubelka, Munk, descrito previamente. En la Figura 3-9 se muestran las curvas de reflectancia difusa y de $[F_{KM}(R_d) * hv]^2$ vs hv correspondientes a películas de Sb₂Se₃ preparadas a través de una reacción de 250 mg de Se con una capa de Sb de 1200 nm sometidas a temperaturas de selenización que variaron entre 350 y 450 °C.

Figura 3-9: Curvas de reflectancia difusa y $[F_{KM}(R_d) * hv]^2$ vs hv , correspondientes a películas de Sb_2Se_3 preparadas variando la temperatura de selenización entre 350 °C y 420 °C.



Los resultados mostrados en la Figura 3-9 revelan que la temperatura de selenización usada durante la síntesis de las películas de Sb_2Se_3 también afecta ligeramente el “gap” óptico E_g de la muestra. El valor de E_g de estas muestras varían levemente entre 1,15 eV y 1,17 eV, indicando que esta variable de síntesis también afecta la estructura de bandas como consecuencia del efecto de la temperatura de selenización sobre la composición química de las muestras. Además, estos resultados indican que las películas de Sb_2Se_3 fabricadas tienen un gap óptico cercano al valor teórico de referencia para este compuesto (entre 1 eV – 1,2 eV).

3.2.3 Influencia del tiempo de selenización de la capa de Sb

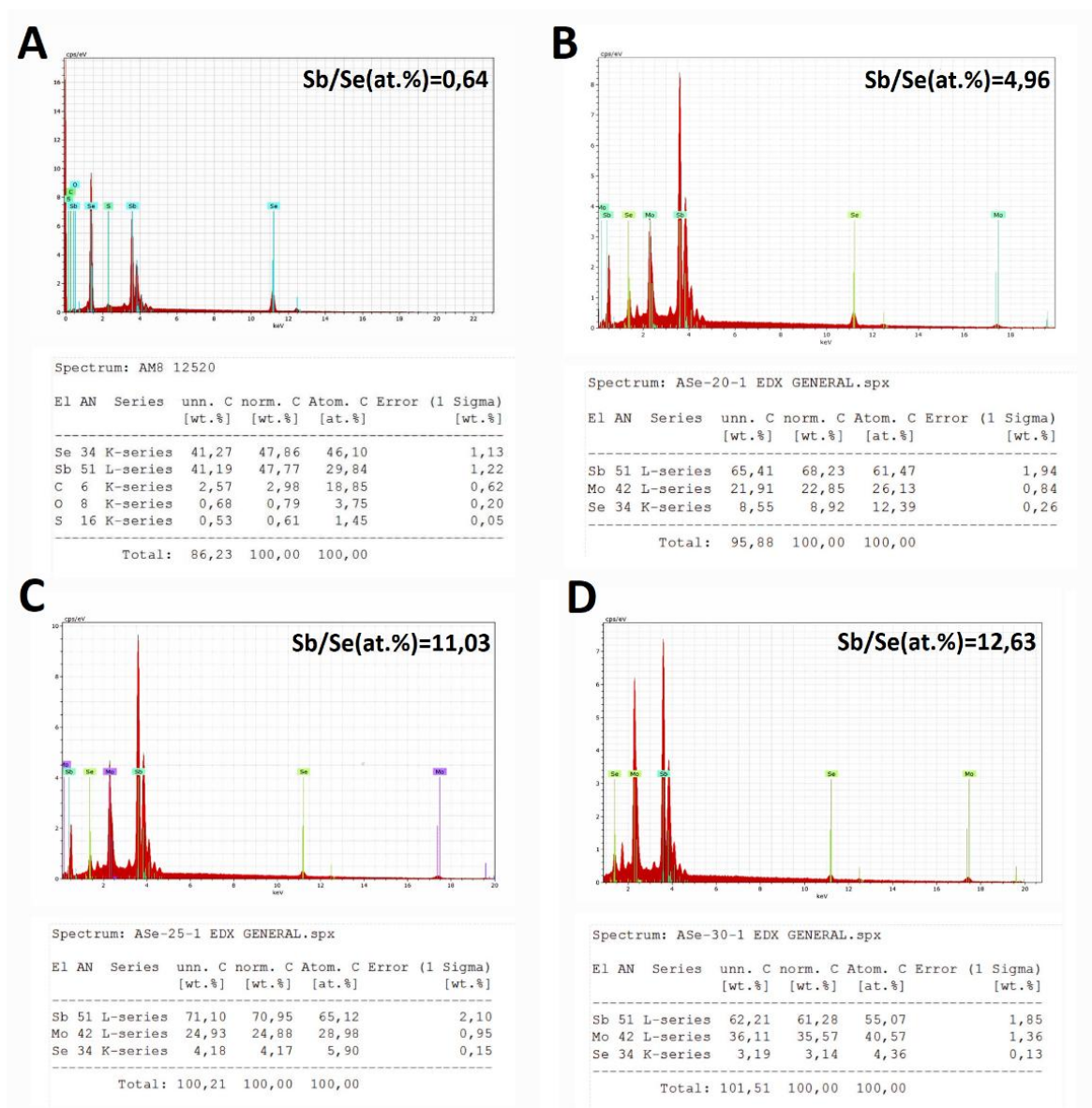
- Influencia del tiempo de selenización sobre la morfología y composición química de la capa absorbente de Sb_2Se_3

Una vez analizadas las variables masa de Se y temperatura de selenización, encontrando que los mejores resultados corresponden a muestras preparadas usando una capa de Sb de 1200 nm de espesor, selenizada a 400 °C y usando 250 mg de Se; estos valores se

mantuvieron constantes para analizar el efecto del tiempo de selenización, principalmente sobre la morfología y la composición elemental. En esta etapa se evaluaron cuatro tiempos de selenización: 15 min, 20 min, 25 min y 30 min.

En la Figura 3-10 se presentan los espectros EDX indicando el efecto del tiempo de selenización sobre la composición elemental de las muestras. Estos resultados revelan que tiempos de selenización mayores de 15 min, dan lugar a muestras con exceso de Sb (relación $Sb/Se > 0,67$). Adicionalmente, se evidencia que el porcentaje atómico de Mo detectado en la composición del material es cero en muestras selenizadas durante 15 min, pero este se incrementa significativamente al aumentar el tiempo de selenización por encima de 15 min. Esto podría ser explicado asumiendo que la exposición de la capa de SLG/Mo/Sb a 400°C durante tiempos superiores a 15 min induce a la difusión de Mo en la capa de Sb, favoreciendo la reacción del Se con Mo, en detrimento de la reacción del Se con el Sb.

Figura 3-10: Espectros EDX de películas delgadas de Sb_2Se_3 obtenidas en el estudio de variación del tiempo de selenización.

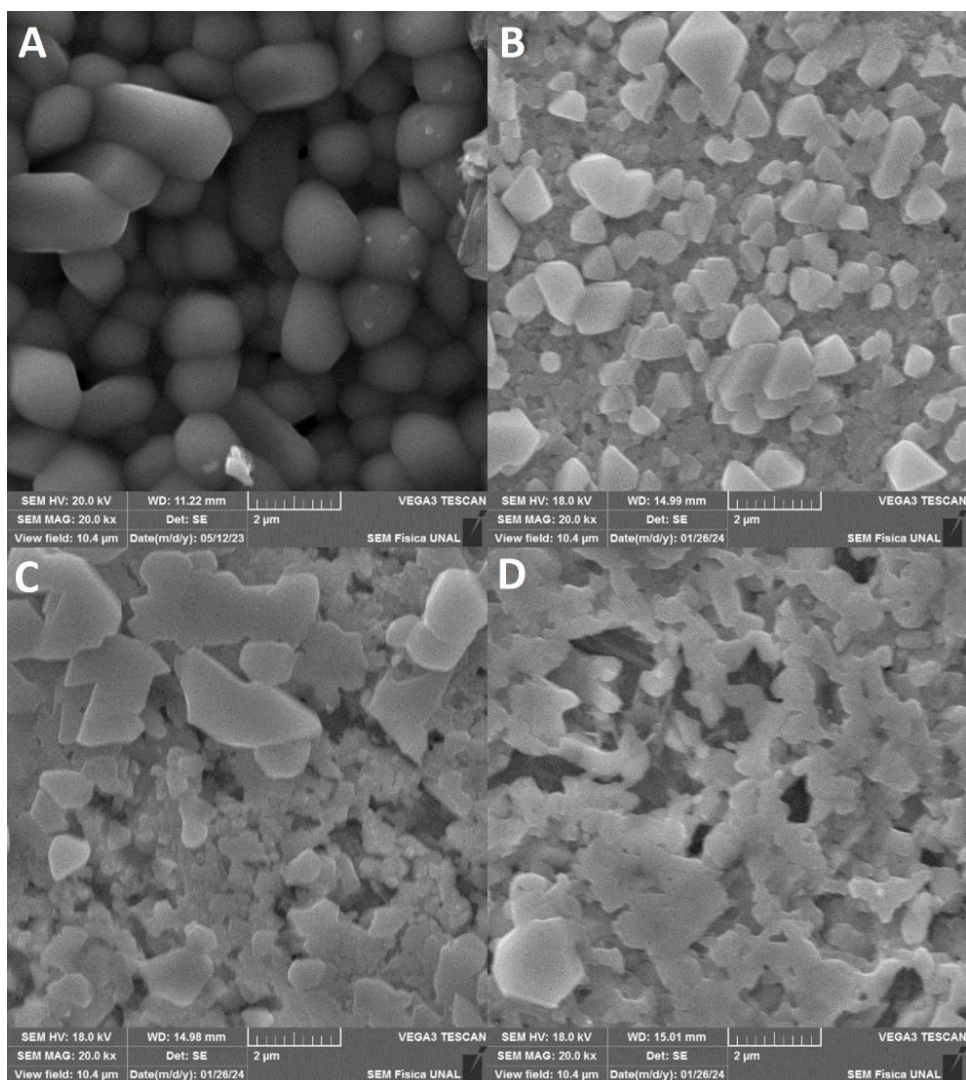


Nota. Espectros EDX de películas delgadas de Sb_2Se_3 obtenidas selenizando una capa delgada de Sb de 1200nm de espesor a 400 °C, bajo diferentes tiempos de selenización: 15 min (A), 20 min (B), 25 min (C) y 30 min (D).

En general, la formación de una capa muy delgada de MoSe_2 actúa como capa ETL, que favorece el transporte eléctrico en celdas solares basadas en Sb_2Se_3 [7]; sin embargo, cuando esta capa de MoSe_2 es muy gruesa afecta negativamente la composición química del Sb_2Se_3 y limita el transporte eléctrico en el dispositivo, afectando por consiguiente el desempeño del dispositivo [21].

El efecto del tiempo de selenización sobre la morfología de las películas de Sb_2Se_3 también fue evaluado mediante caracterización con microscopía SEM. En la Figura 3-11, se muestran imágenes SEM de las muestras sintetizadas usando diferentes tiempos de selenización.

Figura 3-11: Imágenes SEM de películas delgadas de Sb_2Se_3 obtenidas con diferentes tiempos de selenización.



Nota. Imágenes SEM de películas delgadas de Sb_2Se_3 crecidas mediante selenización a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante diferentes tiempos: 15 min (A), 20 min (B), 25 min (C) y 30 min (D).

En la Figura 3-11A, se observa que la superficie del material cuenta con una morfología cristalina de granos de tamaño considerable ($1,41\text{ }\mu\text{m}$ de diámetro promedio). En comparación con las muestras selenizadas con tiempos superiores a los 15 min, esta presenta una estructura regular con una mínima cantidad de defectos. Así mismo, las imágenes (ver Figura 3-11B,C,D) revelan que los tiempos de selenización mayores de 15 min deterioran fuertemente la morfología de las películas de Sb_2Se_3 ; en particular, la

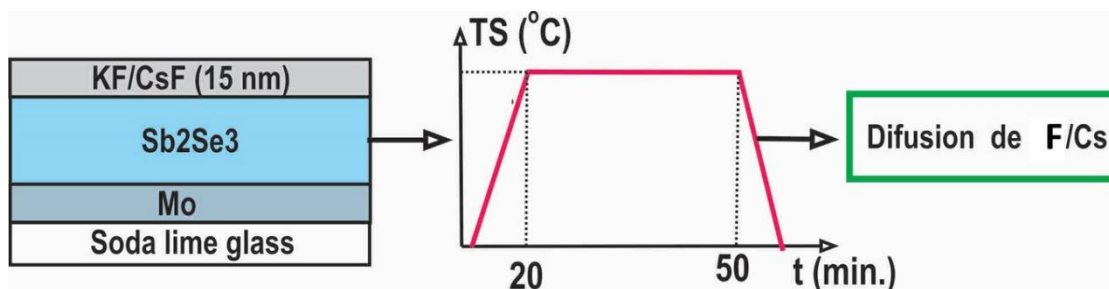
morfología de este tipo de muestras no presenta formación de granos compactos y, en su lugar, se presenta formación de grandes poros y clústeres cuyo tamaño aumenta a medida que incrementa el tiempo de selenización.

3.3 Efecto de la incorporación de elementos alcalinos pesados (K, Cs) posterior a la deposición del Sb_2Se_3 a través de un proceso PDT

Considerando que se ha reportado que los compuestos calcogenuros de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ mejoran su morfología y pasivan los defectos sin afectar la cristalinidad cuando se les incorporan elementos alcalinos mediante tratamiento PDT (Post-Deposition Treatment) [55] [56] [57] [58], se decidió evaluar el efecto de estos sobre la morfología de las muestras de Sb_2Se_3 . El estudio preliminar realizado con un metal alcalino ligero (Na) no evidenciaron incidencia en la morfología de las muestras de Sb_2Se_3 . De esta manera, se optó por basar el estudio en metales alcalinos pesados (K, Cs), los cuales han demostrado mayor incidencia en las propiedades estructurales de la capa absorbente en celdas solar de CIGS [59].

Este postratamiento térmico consiste en depositar por evaporación capas delgadas (15 nm de espesor) de CsF y KF sobre una capa de Sb_2Se_3 depositada previamente sobre Mo, seguida de tratamiento térmico en vacío a 400°C durante 30 min, para difundir las especies Cs y K en la película de Sb_2Se_3 (ver Figura 3-12).

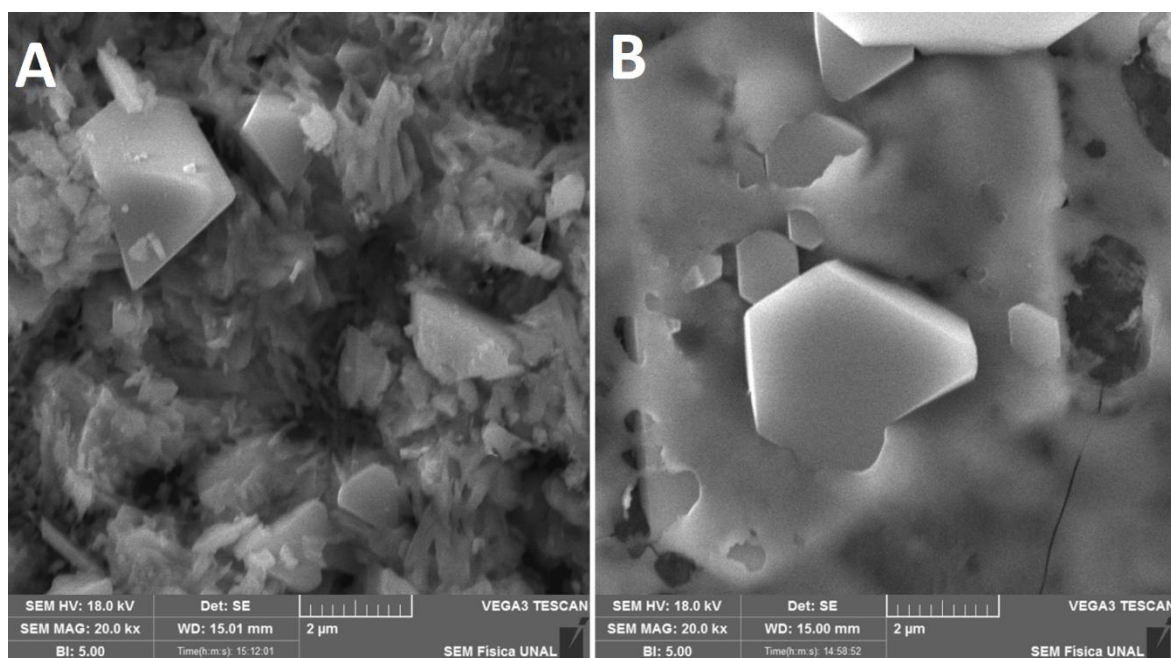
Figura 3-12: Rutina empleada para el dopado con Cs y K de las películas delgadas de Sb_2Se_3 .



Nota. Elaboración propia.

En la Figura 3-13 se presentan las imágenes SEM de muestras de Sb_2Se_3 dopadas con Cs y K mediante difusión de CsF y KF a través de un proceso PDT.

Figura 3-13: Imágenes SEM de películas delgadas de Sb_2Se_3 dopadas con Cs (A) y con K (B) a través de un proceso PDT.



Los resultados de la Figura 3-13 muestran que las películas de Sb_2Se_3 dopadas con Cs y K a través del proceso PDT descrito previamente da lugar a muestras con una morfología

diferente a la que presentan las películas de Sb_2Se_3 no dopadas, indicando que este proceso no induce difusión de estas especies en el Sb_2Se_3 . Al parecer, lo que realmente ocurre es que el Cs y el K reaccionan superficialmente con el Sb_2Se_3 dando lugar a un nuevo compuesto. Como el proceso PDT no conduce a difusión de Cs y K, se puede concluir que no es conveniente intentar dopar las películas de Sb_2Se_3 mediante difusión de CsF y KF a través del proceso PDT, ya que se forma un compuesto con composición diferente al Sb_2Se_3 que, muy probablemente, afectaría el buen desempeño de la capa activa en celdas solares basadas en Sb_2Se_3 .

4. Conclusiones y recomendaciones

4.1 Conclusiones

Películas delgadas de Sb_2Se_3 libres de fases secundarias con estructura ortorrómbica fueron sintetizadas usando una ruta basada en selenización de su precursor metálico (Sb), utilizando para esto un reactor de bajo costo implementado con un diseño novedoso y controlado electrónicamente con un software avanzado basado en algoritmos PID y PWM desarrollados en el entorno de programación gráfica LabVIEW.

A partir del estudio basado en la correlación de los principales parámetros de deposición (temperatura de selenización, tiempo de selenización y masa Se) con resultados de caracterización realizados mediante mediciones de XRD, SEM y reflectancia difusa, y la realización de la selenización en una atmósfera de $\text{Ar} + \text{H}_2$, fue posible depositar películas delgadas de Sb_2Se_3 con fase estequiométricamente pura, caracterizadas por tener buenas propiedades ópticas, estructurales y morfológicas.

Aunque el reactor diseñado e implementado en este trabajo permite el crecimiento de cualquier tipo de compuesto calcogenuro, en este trabajo se probó su excelente desempeño mediante la deposición de películas delgadas de Sb_2Se_3 . Además, se encontró que las películas de Sb_2Se_3 depositadas en fase única, bajo óptimas condiciones presentan un “gap” óptico E_g de $1,17 \text{ eV}$ (valor óptimo para su uso como material fotovoltaico), propiedad que las convierte en excelentes candidatas para ser utilizadas como capa absorbente en celdas solares.

4.2 Recomendaciones

Para fortalecer la investigación realizada en este trabajo se recomienda iniciar en el futuro un trabajo orientado a la fabricación de celdas solares usando películas delgadas de Sb_2Se_3 como capa activa y arquitecturas que incluyan nuevos materiales usados como capas ETL y HTL.

Además, se podría plantear un cambio en la disposición de las lámparas infrarrojas en el diseño del reactor, esto con el fin de homogeneizar la temperatura al interior del horno tubular.

5. Producción científica y académica

Producción de Software

Software desarrollado para el control de temperatura de recocido en atmósfera de selenio (selenización) y azufre (sulfurización) para la síntesis de películas delgadas de material tipo calcostibita (Sb_2Se_3 , Sb_2S_3) "Simultaneous Temperature Control of Reactors (STCR) for synthesizing V-VI semiconductors". Méndez, A., Gordillo, G., Peña, J.C., No. Registro: 13-94-1, Dirección Nacional de Derecho de Autor, Ministerio del Interior. (2023)

Artículo científico

A. Méndez, G. Gordillo, O. Torres and J. Peña, "Solar cells based on Sb_2Se_3 grown by chalcogenization of Sb thin films using a novel designed furnace", Results in Engineering, 2025, Manuscript Number: RINENG-D-25-03013. **(En revisión)**

Capítulo de libro

Uso de LabVIEW en la síntesis de materiales para la fabricación de celdas solares. Libro Congreso Escasez Hídrica y Recursos Energéticos, 2024. **(En proceso editorial)**.

Participación y presentación de posters en eventos

Desarrollo de un software en LabVIEW para el control simultáneo de temperatura de reactores usados en la síntesis de semiconductores tipo calcostibita. Méndez, A., Gordillo, G., Peña, J.C., Florentino, R., Nuñez, Rafael. XIX Congreso Internacional de Investigación Científica, Santo Domingo, República Dominicana (2024).

Uso de LabVIEW en la síntesis de materiales para la fabricación de celdas solares. Méndez, A. Gordillo, G. Congreso Internacional Recursos energéticos y escasez hídrica, Bogotá, Colombia (2024).

6. Bibliografía

- [1] C. Zhao *et al.*, “Advances in CIGS thin film solar cells with emphasis on the alkali element post-deposition treatment,” Aug. 01, 2023, *KeAi Communications Co.* doi: 10.1016/j.matre.2023.100214.
- [2] Y. Wang *et al.*, “Research progress in doped absorber layer of CdTe solar cells,” Sep. 01, 2023, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.rser.2023.113427.
- [3] A. Mavlonov *et al.*, “A review of Sb₂Se₃ photovoltaic absorber materials and thin-film solar cells,” May 01, 2020, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.solener.2020.03.009.
- [4] M. Cellura, L. Q. Luu, F. Guarino, and S. Longo, “A review on life cycle environmental impacts of emerging solar cells,” Jan. 15, 2024, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.168019.
- [5] W. Wang *et al.*, “Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency.,” *Adv Energy Mater*, vol. 4, no. 7, 2014.
- [6] A. W. Welch *et al.*, “Trade-Offs in Thin Film Solar Cells with Layered Chalcostibite Photovoltaic Absorbers,” *Adv Energy Mater*, vol. 7, no. 11, p. 1601935, Jun. 2017, doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201601935>.
- [7] Z. Li *et al.*, “9.2%-efficient core-shell structured antimony selenide nanorod array solar cells,” *Nat Commun*, vol. 10, no. 1, Dec. 2019, doi: 10.1038/s41467-018-07903-6.
- [8] R. Baier, C. Leendertz, D. Abou-Ras, M. Ch. Lux-Steiner, and S. Sadewasser, “Properties of electronic potential barriers at grain boundaries in Cu(In,Ga)Se₂ thin films,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 130, pp. 124–131, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.07.002>.
- [9] M. S. Leite, M. Abashin, H. J. Lezec, A. Gianfrancesco, A. A. Talin, and N. B. Zhitenev, “Nanoscale imaging of photocurrent and efficiency in CdTe solar cells,” *ACS Nano*, vol. 8, no. 11, pp. 11883–11890, 2014.

- [10] A. Zakutayev, L. L. Baranowski, A. W. Welch, C. A. Wolden, and E. S. Toberer, "Comparison of Cu_2SnS_3 and CuSbS_2 as potential solar cell absorbers," in *2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, IEEE, 2014, pp. 2436–2438.
- [11] Y. Zhou *et al.*, "Thin-film Sb_2Se_3 photovoltaics with oriented one-dimensional ribbons and benign grain boundaries," *Nat Photonics*, vol. 9, no. 6, pp. 409–415, Jun. 2015, doi: 10.1038/nphoton.2015.78.
- [12] Y. Singh *et al.*, " Sb_2Se_3 heterostructure solar cells: Techniques to improve efficiency," Jan. 01, 2023, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.solener.2022.11.033.
- [13] L. Guo *et al.*, "Improved stability and efficiency of $\text{CdSe/Sb}_2\text{Se}_3$ thin-film solar cells," *Solar Energy*, vol. 188, pp. 586–592, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.solener.2019.06.042.
- [14] W. Shockley and H. Queisser, "Detailed balance limit of efficiency of p–n junction solar cells," in *Renewable energy*, Routledge, 2018, p. Vol2_35-Vol2_54.
- [15] P. Würfel, "Physics of solar cells: From principles to new concepts. Verlag GmbH & Co KGaA," 2005, *Weinheim, Wiley-VCH*.
- [16] R. N. Bhattacharya and P. Pramanik, "A photoelectrochemical cell based on chemically deposited Sb_2Se_3 thin film electrode and dependence of deposition on various parameters," *Solar Energy Materials*, vol. 6, no. 3, pp. 317–322, 1982.
- [17] X. Liu *et al.*, "Thermal evaporation and characterization of Sb_2Se_3 thin film for substrate $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ solar cells," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 6, no. 13, pp. 10687–10695, Jul. 2014, doi: 10.1021/am502427s.
- [18] M. Leng *et al.*, "Selenization of Sb_2Se_3 absorber layer: An efficient step to improve device performance of $\text{CdS/Sb}_2\text{Se}_3$ solar cells," *Appl Phys Lett*, vol. 105, no. 8, p. 083905, Aug. 2014, doi: 10.1063/1.4894170.
- [19] X. Wen *et al.*, "Vapor transport deposition of antimony selenide thin film solar cells with 7.6% efficiency," *Nat Commun*, vol. 9, no. 1, Dec. 2018, doi: 10.1038/s41467-018-04634-6.
- [20] C. Chen *et al.*, "6.5% Certified Efficiency Sb_2Se_3 Solar Cells Using PbS Colloidal Quantum Dot Film as Hole-Transporting Layer," *ACS Energy Lett*, vol. 2, no. 9, pp. 2125–2132, Sep. 2017, doi: 10.1021/acsenergylett.7b00648.
- [21] Y. Di Luo *et al.*, "An effective combination reaction involved with sputtered and selenized Sb precursors for efficient Sb_2Se_3 thin film solar cells," *Chemical Engineering Journal*, vol. 393, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.124599.

- [22] W. A. Badawy, "A review on solar cells from Si-single crystals to porous materials and Quantum dots," 2015, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.jare.2013.10.001.
- [23] A. Maalouf, T. Okoroafor, Z. Jehl, V. Babu, and S. Resalati, "A comprehensive review on life cycle assessment of commercial and emerging thin-film solar cell systems," Oct. 01, 2023, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.rser.2023.113652.
- [24] K. Yoshikawa *et al.*, "Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%," *Nat Energy*, vol. 2, no. 5, p. 17032, 2017, doi: 10.1038/nenergy.2017.32.
- [25] First Solar Press, "First Solar achieves yet another cell conversion efficiency world record," First Solar press release. First Solar achieves yet another cell conversion efficiency world record. Accessed: Oct. 18, 2024. [Online]. Available: <https://investor.firstsolar.com/news/press-release-details/2016/First-Solar-Achieves-Yet-Another-Cell-Conversion-Efficiency-World-Record/>
- [26] First Solar Press, "First Solar achieves world record 18.6% thin film module conversion efficiency," First Solar press release. First Solar achieves world record 18.6% thin film module conversion efficiency. Accessed: Oct. 18, 2024. [Online]. Available: <https://investor.firstsolar.com/news/press-release-details/2015/First-Solar-Achieves-World-Record-186--Thin-Film-Module-Conversion-Efficiency/default.aspx>
- [27] Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg, "ZSW Sets New World Record for Thin-film Solar Cells," ZSW Sets New World Record for Thin-film Solar Cells. Accessed: Oct. 18, 2024. [Online]. Available: <https://www.zsw-bw.de/en/newsroom/news/news-detail/news/detail/News/zsw-sets-new-world-record-for-thin-film-solar-cells.html>
- [28] H. Sugimoto, "High efficiency and large volume production of CIS-based modules," in *2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, 2014, pp. 2767–2770. doi: 10.1109/PVSC.2014.6925503.
- [29] C. J. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi, and N. S. Sariciftci, *Organic photovoltaics: concepts and realization*, vol. 60. Springer Science & Business Media, 2003.
- [30] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, "Solar cell efficiency tables (Version 45)," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 23, no. 1, pp. 1–9, Jan. 2015, doi: <https://doi.org/10.1002/pip.2573>.

- [31] A. G. Pattantyus-Abraham *et al.*, “Depleted-Heterojunction Colloidal Quantum Dot Solar Cells,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 6, pp. 3374–3380, Jun. 2010, doi: 10.1021/nn100335g.
- [32] NREL, “Best Research-Cell Efficiency Chart,” Best Research-Cell Efficiency Char. Accessed: Oct. 18, 2024. [Online]. Available: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- [33] A. Shongalova *et al.*, “Growth of Sb₂Se₃ thin films by selenization of RF sputtered binary precursors,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 187, pp. 219–226, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.solmat.2018.08.003.
- [34] Y. Zhou *et al.*, “Solution-processed antimony selenide heterojunction solar cells,” *Adv Energy Mater*, vol. 4, no. 8, Jun. 2014, doi: 10.1002/aenm.201301846.
- [35] C. Chen *et al.*, “Characterization of basic physical properties of Sb₂Se₃ and its relevance for photovoltaics,” *Frontiers of Optoelectronics*, vol. 10, no. 1, pp. 18–30, 2017, doi: 10.1007/s12200-017-0702-z.
- [36] D. Lee, J. Y. Cho, and J. Heo, “Improved efficiency of Sb₂Se₃/CdS thin-film solar cells: The effect of low-temperature pre-annealing of the absorbers,” *Solar Energy*, vol. 173, pp. 1073–1079, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.solener.2018.08.065.
- [37] R. Jakomin, S. Rampino, G. Spaggiari, and F. Pattini, “Advances on Sb₂Se₃ Solar Cells Fabricated by Physical Vapor Deposition Techniques,” *Solar*, vol. 3, no. 4, pp. 566–595, Oct. 2023, doi: 10.3390/solar3040031.
- [38] X. Hu *et al.*, “Improving the efficiency of Sb₂Se₃ thin-film solar cells by post annealing treatment in vacuum condition,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 187, pp. 170–175, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.solmat.2018.08.006.
- [39] Y. C. Choi *et al.*, “Sb₂Se₃-sensitized inorganic-organic-heterojunction solar cells fabricated using a single-source precursor,” *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 53, no. 5, pp. 1329–1333, Jan. 2014, doi: 10.1002/anie.201308331.
- [40] Y. Zhao *et al.*, “Regulating deposition kinetics via a novel additive-assisted chemical bath deposition technology enables fabrication of 10.57%-efficiency Sb₂Se₃ solar cells,” *Energy Environ Sci*, vol. 15, no. 12, pp. 5118–5128, 2022, doi: 10.1039/D2EE02261C.
- [41] R. Vadapoo, S. Krishnan, H. Yilmaz, and C. Marin, “Electronic structure of antimony selenide (Sb₂Se₃) from GW calculations,” *physica status solidi (b)*, vol. 248, no. 3, pp. 700–705, Mar. 2011, doi: <https://doi.org/10.1002/pssb.201046225>.

- [42] M. Huang, P. Xu, D. Han, J. Tang, and S. Chen, "Complicated and Unconventional Defect Properties of the Quasi-One-Dimensional Photovoltaic Semiconductor Sb₂Se₃," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 11, no. 17, pp. 15564–15572, May 2019, doi: 10.1021/acsami.9b01220.
- [43] C. Chen, K. Li, and J. Tang, "Ten years of Sb₂Se₃ thin film solar cells," *Solar RRL*, vol. 6, no. 7, p. 2200094, 2022.
- [44] J. Dong, Y. Liu, Z. Wang, and Y. Zhang, "Boosting VOC of antimony chalcogenide solar cells: A review on interfaces and defects," *Nano Select*, vol. 2, no. 10, pp. 1818–1848, 2021.
- [45] Y. Wang, S. Ji, and B. Shin, "Interface engineering of antimony selenide solar cells: A review on the optimization of energy band alignments," *Journal of Physics: Energy*, vol. 4, no. 4, p. 044002, 2022.
- [46] Z. Duan *et al.*, "Sb₂Se₃ Thin-Film Solar Cells Exceeding 10% Power Conversion Efficiency Enabled by Injection Vapor Deposition Technology," *Advanced Materials*, vol. 34, no. 30, Jul. 2022, doi: 10.1002/adma.202202969.
- [47] S. Giraldo, Z. Jehl, M. Placidi, V. Izquierdo-Roca, A. Pérez-Rodríguez, and E. Saucedo, "Progress and perspectives of thin film kesterite photovoltaic technology: a critical review," *Advanced materials*, vol. 31, no. 16, p. 1806692, 2019.
- [48] Z. Li *et al.*, "Sb₂Se₃ thin film solar cells in substrate configuration and the back contact selenization," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 161, pp. 190–196, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.solmat.2016.11.033.
- [49] K. Ogata, *Ingeniería de control moderna*. Pearson educación, 2003.
- [50] G. Gordillo, E. Abril, J. C. Pena, and E. A. Ramirez, "Novel design of reactor to grow CuSbS₂ films by chalcogenisation of metal precursors sequentially evaporated," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 15, pp. 1642–1652, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.jmrt.2021.08.144.
- [51] National Instruments, "NI-9210 Specifications," 2024. Accessed: Oct. 18, 2024. [Online]. Available: <https://www.ni.com/docs/en-US/bundle/ni-9210-specs/page/specs.html>
- [52] National Instruments, "NI USB-6008 Specifications," 2024. Accessed: Oct. 18, 2024. [Online]. Available: https://www.ni.com/es-co/support/model.usb-6008.html?srsId=AfmBOopghXRcDtoBfFd20HrgfhfRNM202WVLGd-Z2Zt_yOts9fLpXBtQ

- [53] R. Tang *et al.*, “Highly efficient and stable planar heterojunction solar cell based on sputtered and post-selenized Sb₂Se₃ thin film,” *Nano Energy*, vol. 64, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.nanoen.2019.103929.
- [54] P. Kubelka, “Ein beitrag zur optik der farbanstriche,” *Z. tech. Phys*, vol. 12, pp. 593–601, 1931.
- [55] P. M. P. Salomé, H. Rodriguez-Alvarez, and S. Sadewasser, “Incorporation of alkali metals in chalcogenide solar cells,” Jul. 06, 2015, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.solmat.2015.06.011.
- [56] D. Hauschild *et al.*, “Impact of a RbF Postdeposition Treatment on the Electronic Structure of the CdS/Cu(In,Ga)Se₂ Heterojunction in High-Efficiency Thin-Film Solar Cells,” *ACS Energy Lett*, vol. 2, no. 10, pp. 2383–2387, Oct. 2017, doi: 10.1021/acsenerylett.7b00720.
- [57] T. Kodalle *et al.*, “Elucidating the Mechanism of an RbF Post Deposition Treatment in CIGS Thin Film Solar Cells,” *Solar RRL*, vol. 2, no. 9, p. 1800156, Sep. 2018, doi: <https://doi.org/10.1002/solr.201800156>.
- [58] M. D. Heinemann *et al.*, “Evaluation of recombination losses in thin film solar cells using an LED sun simulator – the effect of RbF post-deposition on CIGS solar cells,” *EPJ Photovolt.*, vol. 9, 2018, [Online]. Available: <https://doi.org/10.1051/epjpv/2018006>
- [59] O. Nwakanma, S. Velumani, and A. Morales-Acevedo, “Review on the effects due to alkali metals on copper–indium–gallium–selenide solar cells,” Jun. 01, 2021, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.mtener.2020.100617.
- [60] Altomare, A., Corriero, N., Cuocci, C., Falcicchio, A., Moliterni, A., Rizzi, R. *QUALX2.0: a qualitative phase analysis software using the freely available database POW_COD, J. Appl. Cryst. (2015).* **48**, 598-603.