



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
ENERGÍA – FUENTES RENOVABLES

“ESTUDIOS DE CZTS ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) NANOESTRUCTURADAS PARA LA FABRICACIÓN DE CELDAS SOLARES”

MODALIDAD DE GRADUACIÓN: TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:  
ING. MÓNICA FABIOLA SÁNCHEZ RUIZ.

TUTOR PRINCIPAL  
DR. SEBASTIAN PATHIYAMATTOM JOSEPH, IER-UNAM

COMITÉ TUTOR  
DR. XAVIER MATHEW, IER-UNAM  
DR. KARIM MONFIL LEYVA, BUAP  
DR. JOEL PANTOJA ENRIQUEZ, UNICACH  
DR. SERGIO ALBERTO GAMBOA SÁNCHEZ, IER-UNAM

MÉXICO, D. F. ENERO 2014



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente	Dr. Mathew Xavier	IER-UNAM
Secretario	Dr. Pathiyamattom Joseph Sebastian	IER-UNAM
1er. Vocal	Dr. Monfil Leyva Karim	BUAP
2do. Vocal	Dr. Pantoja Enríquez Joel	UNICACH
3er. Vocal	Dr. Gamboa Sánchez Sergio Alberto	IER-UNAM

Lugar donde se realizó la tesis:  
INSTITUTO DE ENERGIAS RENOVABLES-UNAM

TUTOR DE TESIS:

**Dr. Sebastian Pathiyamattom Joseph**

-----  
FIRMA

## DEDICATORIA

*La vida está hecha de instantes de alegría, de tristeza, de soledad y de compañía, gracias a **Dios** y a esta **vida** que me ha permitido conocer tantas personas, lugares y cosas maravillosas; entre ellas la oportunidad de iniciar la maestría.*

*A mi madre **Cecilia Ruiz**, quien ha sido tan importante en mi vida, por su comprensión y amor; pero sobre todo la inspiración para ser mejor. A la memoria de mi padre **Raúl Sánchez**, quien a pesar de todo me dio una gran lección, ayudándome a formar mi carácter y sobre todo por nunca dejar de amar a su **tiburón**; A mis hermanos **Valeria Isimar** y **Raúl Arturo**, quienes han llenado mi vida de alegría y felicidad, gracias por su apoyo incondicional.*

*A **Tenoch González** por aparecer de forma tan inesperada y maravillosa, por su compañía, su apoyo y todo su amor en los momentos más difíciles y también en los más hermosos. A mis hermanas por elección **Cielito**, **Karen** y **Vicky**, por estar cuando las he necesitado y no olvidarse de mi jamás. Al resto de mi maravillosa **familia**, porque a pesar de no estar en persona siempre me llevan en sus pensamientos y su corazón. A mis **amigos** y **compañeros**, que han compartido muchos momentos inolvidables.*

**LOS AMO TOTAL Y PROFUNDAMENTE.**

## AGRADECIMIENTOS

Al **Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM)** por permitirme trabajar en sus instalaciones y equipos.

Agradezco de manera especial al **Dr. Sebastian Pathiyamatton Joseph** por brindarme la oportunidad de trabajar en este tema de tesis; así como los consejos, asesorías y todo el apoyo brindado para la realización de la misma.

Al **M. en C. José Campos Álvarez** por el apoyo técnico en el servicio de las mediciones de EDS.

A la **M. en C. Ma. Luisa Ramón García** por su apoyo en el servicio de medición de rayos-X y análisis correspondiente.

A la **Dra. Patricia Altuzar Coello** por su apoyo en el servicio de medición de rayos-X y análisis correspondiente.

A la **Dra. Mou Pal** por el apoyo en las mediciones de Raman.

Al **Dr. Karim Monfil Leyva** por el apoyo en la revisión y asesoramiento durante la realización de la tesis.

Al **Dr. Joel Pantoja Enríquez** por la revisión de la tesis.

Al **Dr. Xavier Mathew** por la revisión de la tesis.

Al **Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez** por la revisión de la tesis.

De manera especial agradezco la beca **CONACYT 323722** y apoyos otorgados en los proyectos de investigación.

## RESUMEN

La búsqueda de nuevos materiales que puedan sustituir al silicio en las celdas solares, ha permitido el desarrollo de materiales semiconductores tanto tipo n como tipo p en forma de película delgada, sin embargo, presentan un nuevo reto ya que materiales como el CdTe, el CuInSe<sub>2</sub> (CIS) y el CuInGaSe<sub>2</sub> (CIGS), presentan algunos inconvenientes, y es que se utilizan elementos que son escasos en la tierra y además algunos de ellos son tóxicos, por lo que esta preocupación, permitió la búsqueda de materiales que no contengan elementos con las características mencionadas. Poniendo en el mapa al cuaternario Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS), debido a sus características, una brecha de energía entre 1.4 a 1.5 eV y un coeficiente de absorción del orden de 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup>.

Este trabajo tienen como objetivo obtener nanopartículas de CZTS, por medio del uso de la técnica de síntesis asistida por microondas, debido a que permite la reducción de tiempo de reacción, menor costo, fácil manipulación y posible escalabilidad a nivel industrial comparada con otros métodos. Por lo que se llevó a cabo dicha síntesis utilizando una mezcla de cloruros de estaño y cobre, nitrato de zinc, tiourea como fuente de azufre y solventes orgánicos como el etanol y el etilenglicol; teniendo un tiempo de reacción de 30 minutos a temperaturas que van de los 200 a 240°C. Estas condiciones permitieron obtener polvos nanoestructurados del cuaternario CZTS, con un tamaño de cristal entre los 5 y 15 nm. Así como el depósito de este material por medio de técnicas sencillas como lo son la serigrafía y el rocío pirolítico, comprobando la versatilidad del cuaternario. En esta última técnica, se obtuvieron coeficientes de absorción del orden de 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup> y brechas de energía entre 1.83 y 1.88 eV.

# ESTUDIO DE CZTS ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) NANOESTRUCTURADAS PARA LA FABRICACION DE CELDAS SOLARES

## CONTENIDO

DEDICATORIA .....	i
AGRADECIMIENTOS.....	ii
RESUMEN .....	iii
CONTENIDO .....	iv
NOMENCLATURA .....	vi
ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS .....	viii
Capítulo 1. Introducción.....	1
Capítulo 2.Principios teóricos.....	7
2.1    Semiconductores .....	7
2.1.1    Semiconductor intrínseco.....	7
2.1.2    Semiconductor extrínseco .....	8
2.2    Uniones p-n.....	9
2.3    Celdas solares .....	10
2.3.1    Silicio.....	11
2.3.2    Películas delgadas.....	11
2.4    Síntesis química. ....	12
2.4.1    Síntesis Química Asistida por Microondas.....	12
2.4.2    Espectro Electromagnético.....	13
2.4.3    Características de la Síntesis Asistida por microondas. ....	14
2.5    Síntesis de Nuevos Materiales.....	16
2.5.1    Métodos de síntesis de CZTS .....	16
2.5.2    Síntesis Asistida por Microondas de CZTS. ....	18
Capitulo 3. Síntesis y depósito de CTZS.....	19
3.1    Síntesis de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ por el método asistido por microondas.....	19
3.1.1    Los precursores.....	19
3.1.2    Síntesis .....	20

3.1.3	Obtención de polvo nanoestructurado .....	21
3.2	Depósito.....	21
3.2.1	Serigrafía.....	21
3.2.2	Rocío pirolítico.....	22
3.3	Tratamiento térmico post-depósito .....	23
3.4	Caracterización .....	23
3.4.1	Difracción de Rayos X (XRD) .....	23
3.4.2	Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS) .....	25
3.4.3	Transmitancia y Reflectancia.....	26
3.4.4	Espectroscopia Raman.....	27
3.4.5	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) .....	27
3.4.6	Perfilometría.....	28
Capítulo 4.	Resultados y Discusión.....	29
4.1	Síntesis Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> (CZTS).....	29
4.1.1	Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS).....	29
4.1.2	Difracción de Rayos X (XRD) .....	30
4.1.3	Espectroscopia Raman.....	32
4.2	Depósito de CZTS por Rocío Pirolítico .....	34
4.2.1	Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS) .....	34
4.2.2	Difracción de Rayos X (XRD) .....	35
4.2.3	Espectroscopia Raman.....	37
4.2.4	Transmitancia, Reflectancia y Brecha de Energía.....	38
4.2.5	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) .....	40
4.3	Depósito de CZTS por Serigrafía .....	41
4.3.1	Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS) .....	42
4.3.2	Difracción de Rayos X (XRD) .....	42
Conclusiones	.....	44
Perspectivas	.....	44
Referencias	.....	46
ANEXOS	.....	52

## NOMENCLATURA

$d$	Distancia entre planos
$\theta$	Ángulo de incidencia del haz
$n$	Orden de difracción
$\beta$	Tamaño promedio del cristal
$\lambda$	Longitud de onda
FWHM(S)	Ancho a la altura media del pico de difracción
T	Transmitancia
$I$	Radiación transmitida
$I_0$	Radiación incidente
$\alpha$	Coefficiente de absorción
$\nu$	Frecuencia determinada de luz
$h$	Constante de Planck
$d$	Espesor
$E_F$	Nivel de Fermi
$E_g$	Banda prohibida
$^{\circ}C$	Grado Centigrado
$eV$	Electrón-Volt
$kWh$	kilo Watt-hora
$W$	Watt
$\epsilon'$	Constante dieléctrica
$\epsilon''$	factor de pérdida dieléctrica
GHz	GigaHertz
rpm	Revoluciones por minuto
mMol	Mili Mol

M	Molar
mV	Milivolts
mg	Miligramo
ml	Mililitro
s	Segundo

# ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

<i>Figura 1</i>	<i>Generación neta de electricidad por combustible a nivel mundial 2008-2035 (trillones kWh) .....</i>	<i>1</i>
<i>Figura 2</i>	<i>Consumo de gas natural en el mundo, dividido por los países pertenecientes a la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE) 2008-2035 (trillones de pies cúbicos) .....</i>	<i>2</i>
<i>Figura 3</i>	<i>Incremento anual de las emisiones de CO<sub>2</sub> relacionadas a la energía en economías pertenecientes a la Organización para la Cooperación y Desarrollo Económicos (OCDE) 2008-2035 (% por año).....</i>	<i>3</i>
<i>Figura 4</i>	<i>Contribución de cada país a la capacidad actual de generación de electricidad a partir de fuentes renovables alternativas. ....</i>	<i>4</i>
<i>Figura 5</i>	<i>Capacidad instalada de energía solar fotovoltaica en 2010. ....</i>	<i>5</i>
<i>Figura 6</i>	<i>semiconductor tipo p, el nivel de Fermi se encuentra por encima de la banda de valencia.....</i>	<i>8</i>
<i>Figura 7</i>	<i>semiconductor tipo n, el nivel de Fermi se encuentra por debajo de la banda de conducción.....</i>	<i>9</i>
<i>Figura 8</i>	<i>Componentes de una celda solar.....</i>	<i>11</i>
<i>Figura 9</i>	<i>Espectro electromagnético. ....</i>	<i>13</i>
<i>Figura 10</i>	<i>Mecanismo de Polarización Dipolar .....</i>	<i>14</i>
<i>Figura 11</i>	<i>Mecanismo de Conducción Iónica .....</i>	<i>15</i>
<i>Figura 12</i>	<i>Diagrama de fases esquemático del sistema cuaternario Cu-Zn-Sn-S.....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 13</i>	<i>Esquema de la Ley de Bragg.....</i>	<i>24</i>
<i>Figura 14</i>	<i>Definición de FWHM en la ecuación de Scherrer.....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 15</i>	<i>Principio de funcionamiento de la técnica de Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X .....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 16</i>	<i>Fundamento de la espectroscopia Raman .....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 17</i>	<i>Esquema de un Microscopio Electrónico de Barrido.....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 18</i>	<i>Difractograma de las muestras M005 y RM005.....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 19</i>	<i>Calculo de tamaño de cristal de la muestra M001, X Powder 12 .....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 20</i>	<i>Calculo de tamaño de cristal de la muestra M005, X Powder 12 .....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 21</i>	<i>Espectro Raman de CZTS con longitud de onda de 532 nm.....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 22</i>	<i>Espectro Raman de CZTS con longitud de onda de 780 nm.....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 23</i>	<i>Espectro Raman muestra M004 A) con longitud de onda 532 nm B) con longitud de onda 780 nm.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 24</i>	<i>Espectro Raman de la muestra M005 A) longitud de onda 532 nm B) longitud de onda 780 nm</i>	<i>33</i>
<i>Figura 25</i>	<i>Espectro Raman muestra M007 A) con longitud de onda 532 nm B) con longitud de onda 780 nm .....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 26</i>	<i>Difractograma de las muestras E2-250, E2-300, E-350 depositadas por rocío pirolítico .....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 27</i>	<i>Comparación de difractogramas de la muestra E2-300, con y sin tratamiento térmico post-depósito .....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 28</i>	<i>Difractogramas de la muestra E2-350, con y sin tratamiento térmico post-depósito .....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 29</i>	<i>Espectroscopia Raman de Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS), con longitud de onda 780 nm. ....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 30</i>	<i>Espectroscopia Raman muestra E2-300 con tratamiento térmico post-depósito .....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 31</i>	<i>Coefficiente de absorción y brecha de energía. Muestra E2-250 .....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 32</i>	<i>Coefficiente de absorción y brecha de energía. Muestra E2-300 .....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 33</i>	<i>Coefficiente de absorción y brecha de energía. Muestra E2-350 .....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 34</i>	<i>Micrografías SEM de baja resolución. A) E2-250 B) E2-300 C) E2-350 .....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 35</i>	<i>Micrografía SEM Muestra E2-300 .....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 36</i>	<i>Micrografías SEM muestra E2-300 A) resolución 30 K B) resolución 50 K.....</i>	<i>41</i>

*Figura 37 Difractograma de las muestras depositadas por serigrafía MS-Sn M05 y MS-Zn M05..... 43*

<i>Tabla 1 Constante dieléctrica, factor de pérdida dieléctrica y factor de disipación de algunas sustancia (25°C y 3 GHz).....</i>	<i>15</i>
<i>Tabla 2 Precursores utilizados para muestras de 40 ml. ....</i>	<i>20</i>
<i>Tabla 3 Variables en el reactor de microondas, para llevar a cabo la síntesis química.....</i>	<i>20</i>
<i>Tabla 4 Condiciones de depósito por rocío pirolítico, muestras con etanol.....</i>	<i>22</i>
<i>Tabla 5 Condiciones de depósito por rocío pirolítico, muestras con etilenglicol. ....</i>	<i>22</i>
<i>Tabla 6 Porcentajes atómicos por elemento de las muestras sintetizadas de CZTS.....</i>	<i>30</i>
<i>Tabla 7 Parámetros de red y tamaño de cristal, muestras M001, M003, M004, M005, M006 y M007 .....</i>	<i>31</i>
<i>Tabla 8 Porcentajes atómicos por elemento de las muestras depositadas por rocío pirolítico.....</i>	<i>35</i>
<i>Tabla 9 Porcentajes atómicos por elemento de las muestras depositadas por serigrafía. ....</i>	<i>42</i>

# Capítulo 1. Introducción

La necesidad del uso de energía en el mundo se ha ido incrementando debido al aumento de población, industrialización y procesos necesarios para tener una vida cómoda, en 2008 fueron consumidos 148 000 trillones de kWh de energía a nivel mundial y se estima que para 2035 aumentara un 45% consumiéndose 225 660 trillones de kWh [1].

En general la demanda mundial de electricidad aumenta un 2,3 por ciento por año desde 2008 hasta 2035; esto representa un aumento de 84%, de 19 100 mil millones de kWh en 2008 a 25 500 mil millones kWh para 2020 y 35.2 billones de kWh en 2035 [1]. Toda esta energía es generada por petróleo, gas natural, carbón, energía nuclear y energías renovables [1]. Como se observa en la Figura 1 la generación de electricidad sigue y seguirá dependiendo principalmente del uso de carbón.

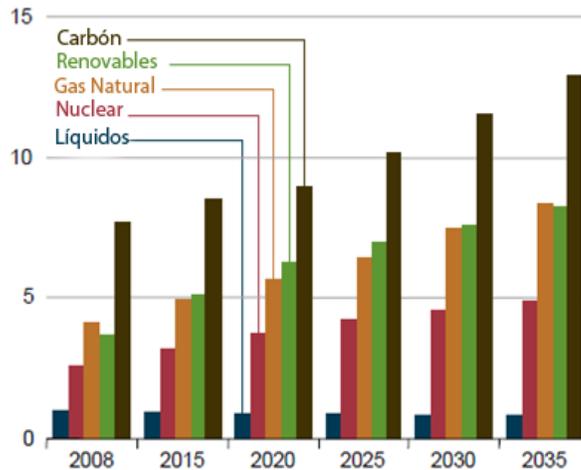
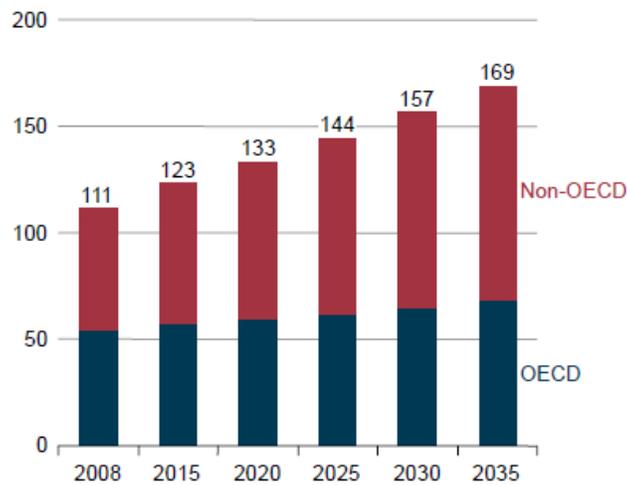


Figura 1 Generación neta de electricidad por combustible a nivel mundial 2008-2035 (trillones kWh)

El uso de combustibles como el petróleo y otros combustibles líquidos se ha incrementado de 85.7 millones de barriles por día en 2008 a 112.2 millones en 2035 [1]. A pesar de que se tienen reservas probadas de 1, 317,600 millones de barriles de petróleo [2], para abastecer cerca de 50 años a todo el mundo, el precio del mismo ha estado elevándose de manera exponencial.

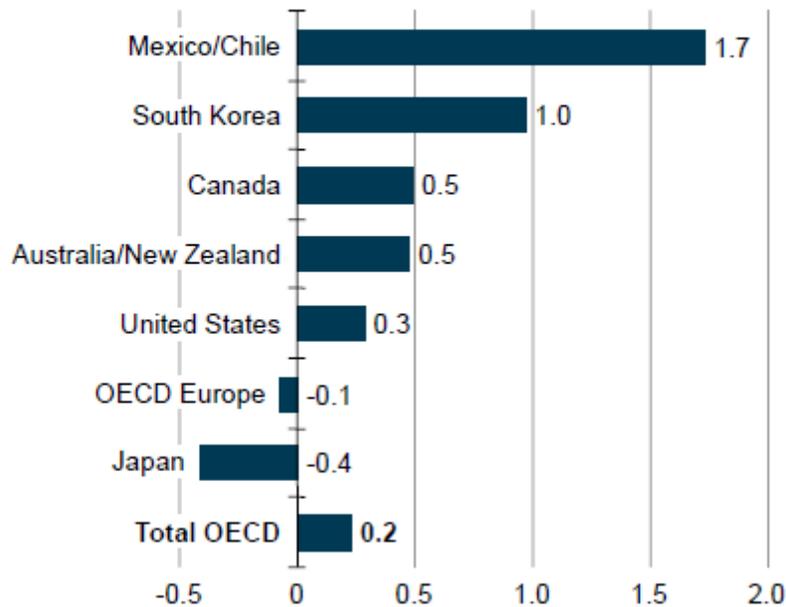
El gas natural no se queda atrás ya que se prevé un incremento en su consumo anual de 2.3%. Durante el periodo 2004 a 2030 se proyecta un aumento en el consumo de gas del 63% pasando de 2.8 trillones de metros cúbicos a 4.6 trillones de metros cúbicos (ver Figura 2) [2]. En el caso del carbón el incremento en su consumo es del 50%, va de 40, 310 trillones de kWh en 2008 a 61, 251 trillones de kWh en 2035, con una tasa promedio de 1.5% por año [1]. En 2008 esta fuente de energía representó el 28% del consumo mundial de energía, del cual el 60% es dirigido

a los productores de electricidad, el 36% para los consumidores industriales y el resto para el sector residencial y comercial [1].



**Figura 2 Consumo de gas natural en el mundo, dividido por los países pertenecientes a la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE) 2008-2035 (trillones de pies cúbicos)**

Con el uso de combustibles para la obtención de energía viene implícita la generación de residuos entre ellos el  $\text{CO}_2$  (Figura 3), el cual se encuentra entre los principales gases que contribuyen con el cambio climático. En 2009 las emisiones de dióxido de carbono relacionadas con la producción de energía fueron de 30.2 billones de toneladas; mientras que para el 2020 y 2035 se incrementara a 35.2 billones de toneladas y 43,2 billones de toneladas respectivamente. Solo en los últimos 100 años las emisiones mundiales por quema de combustible fósil son 261, 233 millones de toneladas de carbono. 71.4% de estas emisiones son emitidas por tan solo 15 países; para el año 2000 Estados Unidos figuró como el principal país emisor, al contribuir con 6, 388 millones de toneladas, representando así el 24.19% de las emisiones totales. México con 98 millones de toneladas de carbono que representa el 1.54% de las emisiones mundiales; mientras en el contexto de América Latina y el Caribe, nuestro país contribuye con el 27.3% de estas emisiones con un índice de 1.1 toneladas de carbono por habitante por año [3].



**Figura 3 Incremento anual de las emisiones de CO<sub>2</sub> relacionadas a la energía en economías pertenecientes a la Organización para la Cooperación y Desarrollo Económicos (OCDE) 2008-2035 (% por año)**

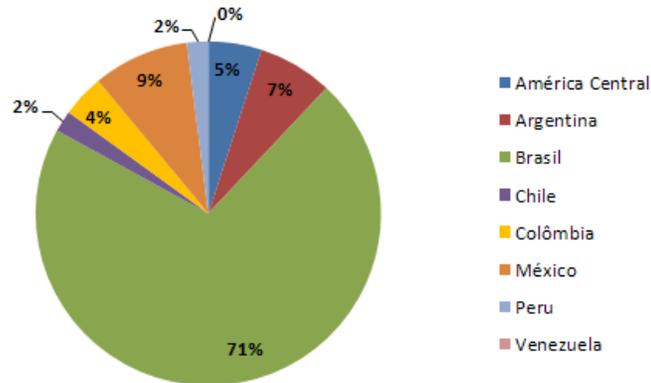
Ante el incremento anual de dichas emisiones en nuestro país, se ve en la necesidad de implementar, buscar e investigar nuevas fuentes de energía, que si bien no será para sustituir a nuestras fuentes principales de combustible, si ayudaran a la disminución de las emisiones de CO<sub>2</sub>, así como el abastecer de forma suficiente ante la demanda creciente de consumo energético, por lo que como alternativas tenemos fuentes renovables de energía, que son mas amigables con el ambiente y nos permiten usar de manera adecuada los recursos naturales.

Las energías renovables no solo ofrecen proveer energía, además permite la generación de empleo a lo largo de toda la cadena de fabricación y aplicación; mientras propician un ambiente más limpio y seguridad energética. Por lo que la mayoría de los países de la organización para la cooperación y el desarrollo económico (OCDE), así como naciones en desarrollo, han establecido metas para dichas fuentes de energía dentro de sus planes energéticos [4].

El monto invertido a nivel mundial en energías renovables alcanzo un valor de 150 billones de dólares en el 2009; para 2020 se espera que los montos invertidos lleguen a 600 billones de dólares [5]. Por lo que a nivel mundial se espera un incremento anual del 3% durante el periodo 2007 a 2035, lo que en términos de generación de electricidad generada con energías renovables va de 18% en 2007 a un 23% en 2035 [6], y en el 2050 alcance un valor promedio de 50% [7]. Este incremento provendrá de dos fuentes principalmente, la hidroeléctrica y la eólica; con un 54% y 26% respectivamente [8].

Considerando las energías renovables utilizadas en América Latina contribuyen de 2.5 a 5% de la capacidad instalada. Siendo Brasil y Perú las de mayor capacidad con un 5%, Argentina y Colombia aproximadamente 4%; mientras que México y Chile con 2.5% de su capacidad.

Como se observa en la Figura 4 Brasil es el responsable por más del 70% de la capacidad instalada de las fuentes renovables utilizadas para la generación de electricidad, seguido por México (9%) y Argentina (7%). Colombia y los países de América Central representan cada uno el 4% de la capacidad instalada y los demás países son responsables por el 2% [9].



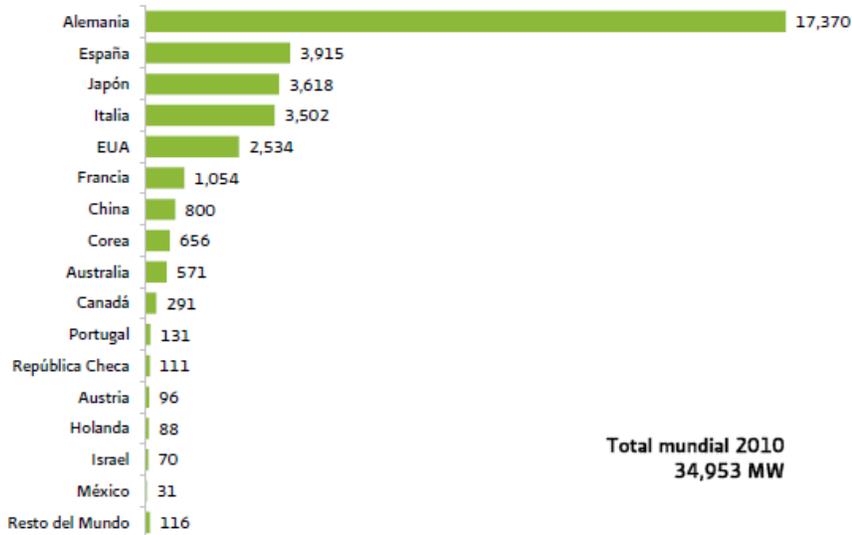
**Figura 4 Contribución de cada país a la capacidad actual de generación de electricidad a partir de fuentes renovables alternativas.**

México ha sido casi inactivo en el campo de la energías renovables, en términos de aplicaciones prácticas, programas de infraestructura necesarios para fomentar su desarrollo; por lo que mantiene un brecha considerable entre países con desarrollo similar como lo son India, Brasil y China [4]. A pesar de ello se estima que para el 2050 la participación de las energías renovables en la generación de electricidad será cercana al 60% proveniente principalmente del viento con 18%, del sol con 15% y la energía hídrica con 13% [8].

El Sol produce continuamente  $390 \times 10^{21}$  de kW de potencia. Como el Sol emite energía en todas las direcciones, un poco de esta energía es desperdiciada, así y todo, la Tierra recibe más de  $1.5 \times 10^{18}$  kWh de potencia por año. En promedio, la energía de la luz solar que alcanza la tierra es de  $1367 \text{ W/m}^2$ , este es valor a nivel ex atmosférico; mientras que si la referimos a metros cuadrados totales en la superficie terrestre de  $342 \text{ W/m}^2$  [10].

Por lo tanto el uso de la energía solar como fuente de energía puede ser aprovechada de manera sustentable, entre las formas de aprovechar directamente la energía del sol se encuentran el uso de calentadores de agua y el uso de paneles fotovoltaicos para producir electricidad, esta ultima forma de energía renovable ha presentado últimamente un crecimiento significativo a nivel mundial, ya que en 2010, la capacidad ascendió a 34, 953 MW con relación al

2009 creció un 68.4%. En este mismo año los países con mayor capacidad instalada a nivel mundial fueron Alemania, España, Japón, Italia, Estados Unidos y la República Checa.



Fuente: *Trends in Photovoltaic Applications, Survey report of selected IEA countries between 1992 and 2010*. IEA Photovoltaic Power Systems Programme 2011.

**Figura 5 Capacidad instalada de energía solar fotovoltaica en 2010.**

La producción de energía solar aumentó 19.4% respecto a 2010. Esto último fue resultado de un incremento de 18.8% en el área total instalada de calentadores solares y de 6.8% en módulos fotovoltaicos. Asimismo, en diciembre de 2011 entró en operación el primer Piloto Solar Fotovoltaico de la CFE, de 1 MW de capacidad, ubicado en Santa Rosalía, Baja California Sur [11].

Una de las grandes barreras para el aumento del uso de energía fotovoltaica es el costo, si es cierto que ha disminuido considerablemente aun no son competitivos contra los costos de producción de la energía eléctrica por medios convencionales; por tal motivo los esfuerzos de desarrollo e investigación están encaminados a la reducción del costo de producción del kWh, tomando diferentes caminos, ya sea mediante la optimización de la producción de las tecnologías actuales o en la mejora de la eficiencia de las celdas por medio del desarrollo de nuevos materiales [12].

## Objetivos

- Desarrollar un método para la obtención de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanoestructurada, a partir de la síntesis química asistida por microondas.
- Sintetizar  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , usando el método químico asistido por microondas.
- Caracterizar óptica, eléctrica y estructuralmente al semiconductor  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , obtenidas por síntesis química asistida por microondas.

## Metas

- Método para la síntesis química de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , asistida por microondas.
- Polvos nanoestructurados del semiconductor  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , usando el método químico asistido por microondas.
- Depósito de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , por el método de rocío pirolítico y serigrafía.
- Caracterización óptica, morfológica y estructural del semiconductor  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .

# Capítulo 2.Principios teóricos

## 2.1 Semiconductores

Los electrones, independientemente de estructura cristalina del material al que le pertenecen, poseen energía por el solo hecho de estar continuamente en movimiento. Por lo que podemos decir que cada electrón tiene un nivel de energía definido y discreto. [13]

Los electrones de valencia participan en el enlace covalente con los vecinos inmediatos; por lo que los electrones están ligados a átomos, por lo que ninguno es libre para moverse; sin embargo se necesita una cantidad de energía pequeña para romper estos enlaces; esta energía podría ser de agitación térmica por lo al aumentar la temperatura se rompen los enlaces y los electrones quedan libres para participar en la conducción [14]. Esta vacante, dejada en el enlace covalente por el electrón liberado, se comporta como si fuera una partícula libre con una carga electrónica positiva, esta es la partícula llamada hueco [15]. Estas vacantes también son capaces de moverse mediante sucesivos reemplazamientos de los electrones adyacentes; esta es una propiedad que diferencia a los semiconductores de los metales [14].

### 2.1.1 Semiconductor intrínseco

Un semiconductor intrínseco es el que a causa de la ruptura de los enlaces de valencia se forma una cantidad igual de electrones libres y de electrones incompletos (huecos), aunque con el aumento de la temperatura se da lugar al incremento en el numero de enlaces de valencia rotos, y por consiguiente, al aumento de la concentración de portadores de carga libres [16].

Los valores posibles de la energía de los electrones libres forman una banda llamada, banda de conducción, mientras que los electrones enlazados tienen una energía máxima, la cual forma una zona llamada banda de valencia. Por lo que si todos los electrones están enlazados entonces todos los estados de la banda de valencia están ocupados, mientras que los estados de la banda de conducción están vacíos [16].

Para que se pueda pasar un electrón de la banda de valencia a la de conducción es necesario gastar cierta energía, esta energía requerida es igual al ancho de la llamada banda prohibida en un semiconductor, dando lugar a que cuando un electrón pasa de la banda de valencia a la banda de conducción en la primera aparece un hueco. [16]

El nivel de Fermi, es un referencial de energía, por lo cual la probabilidad de encontrar un electrón con  $N$  unidades de energía por encima de este nivel es la misma que encontrar un electrón con  $N$  unidades de energía por debajo del él [13]; esto se traduce a decir que el número de estados energéticos ocupados por electrones en la banda de conducción es igual al número de estados desocupados en la banda de valencia; además la densidad de estados en ambas

bandas es muy similar, por lo que, el nivel de Fermi en estos semiconductores, se encontrarán próximos a la mitad de la brecha de energía [17], tomando como temperatura de referencia 0 K.

## 2.1.2 Semiconductor extrínseco

Los semiconductores extrínsecos se forman añadiendo pequeñas cantidades de impurezas a semiconductores intrínsecos, con el objetivo de modificar su comportamiento eléctrico al alterar la densidad de portadores de carga libres; esto se hace a partir de la valencia de la impurezas, en caso de que la valencia sea más alta que la del semiconductor, estamos en presencia de un semiconductor tipo n; pero si por el contrario tenemos una valencia menor a la del semiconductor, entonces será un tipo p [16] [18].

### 2.1.2.1 Tipo p

Los semiconductores tipo p se caracterizan por tener impurezas aceptoras, ya que estas tienen en su última capa de valencia un electrón menos comparado con la cantidad de electrones del semiconductor; debido a que los huecos tendrán un papel dominante en la conductancia del semiconductor, estos son conocidos como los portadores de carga mayoritarios mientras que los electrones serán los portadores de carga minoritarios. El nivel de Fermi también se ve afectado [16], esto debido a que la cantidad de huecos en la banda de valencia, es mayor a la cantidad de electrones en la banda de conducción, por lo que el nivel de Fermi se desplaza hacia la banda de valencia [17].

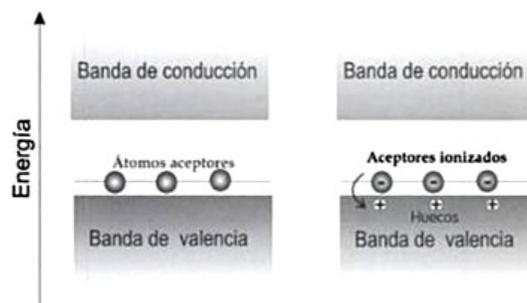


Figura 6 semiconductor tipo p, el nivel de Fermi se encuentra por encima de la banda de valencia

### 2.1.2.2 Tipo n

Estos semiconductores se caracterizan por tener impurezas donadoras, llamadas así por que donan electrones, debido a que hay exceso de ellos, estos son los portadores de carga mayoritarios, mientras que los huecos juegan el papel de portadores de carga minoritarios [16].

El nivel de Fermi se localiza cerca de la banda de conducción por el hecho de haber muchos más electrones en la banda de conducción, comparado con la cantidad de huecos en la banda de valencia [17].

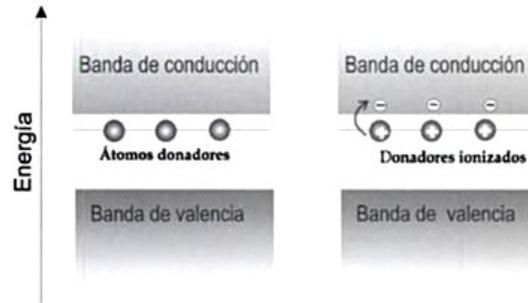


Figura 7 semiconductor tipo n, el nivel de Fermi se encuentra por debajo de la banda de conducción.

## 2.2 Uniones p-n

El diodo de la unión p-n consiste en un semiconductor que posee una región tipo n y otra tipo p, el comportamiento en esta unión es diferente comparada con los materiales p o n [19]. Ya que, cuando un semiconductor tipo n y uno tipo p se ponen en contacto, se da lugar a una difusión de electrones a través de esta unión que va del lado n al lado p; mientras que del lado p hacia el lado n, se da una difusión de huecos, esto debido a que las concentraciones de electrones y huecos inicialmente son desiguales; esta difusión se lleva a cabo hasta que se encuentren en equilibrio. El resultado de dicha difusión es un transporte neto de cargas positivas del lado p al lado n. Dado que los electrones no pueden propagarse muy lejos de la unión, la difusión de huecos y electrones, crean una doble capa de carga en la unión; por lo tanto, existe una diferencia de potencial  $V$  a través de esta unión que inhibe una difusión posterior. En dicha región, entre las capas de carga, existirán pocos portadores de carga de uno y otro tipo y, por lo tanto, la resistencia de esta será muy elevada; por tanto se llamara también zona de agotamiento, pues está desprovista de portadores de carga [20].

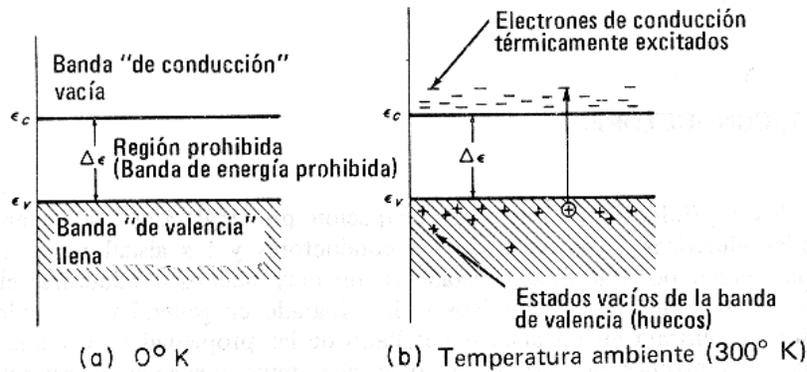


Figura 2.1 Bandas de conducción y de valencia de un semiconductor a) al cero absoluto, b) a temperatura ambiente, mostrando electrones y huecos térmicamente excitados [3].

## 2.3 Celdas solares

Una celda solar es un dispositivo electrónico que permite transformar la energía proveniente de la luz del sol (fotones) en energía eléctrica (flujo de electrones libres) mediante el efecto fotoeléctrico, generando energía solar fotovoltaica. Compuesto de un material que presenta efecto fotoeléctrico: absorben fotones de luz y emiten electrones. Cuando estos electrones libres son capturados, el resultado es una corriente eléctrica que puede ser utilizada como electricidad [21].

Su comportamiento es como el de un diodo, el cual está formado por la unión de dos tipos de material semiconductor (tipo p y tipo n). Cuando es expuesto a la luz de ciertas longitudes, un fotón de energía arranca un electrón, creando al pasar un hueco. Normalmente, el electrón encuentra rápidamente un hueco para volver a llenarlo, y la energía proporcionada por el fotón, pues, se disipa. El principio de una celda fotovoltaica es obligar a los electrones y a los huecos a avanzar hacia el lado opuesto del material en lugar de simplemente recombinarse en él, esto se hace mediante un campo eléctrico permanente, a través de la unión p-n. Aunque estas cargas opuestas se atraen mutuamente, la mayoría de ellas solamente se pueden recombinar pasando a través de un circuito externo fuera del material debido a la barrera de energía potencial interno. Por lo tanto si se hace un circuito se puede producir una corriente a partir de las celdas iluminadas, puesto que los electrones libres tienen que pasar a través del circuito para recombinarse con los huecos positivos [12].

Una celda solar consta usualmente de los siguientes componentes:

- Placa de vidrio, que permite ingresar la luz, pero protege a los semiconductores en la celda de los elementos.
- Contactos eléctricos (que permitan pasar la luz: en la práctica, mediante un contacto de rejilla).
- Semiconductores tipo n y tipo p.

- Finalmente, se le agrega una capa anti-reflectiva entre la placa de vidrio y el semiconductor, para minimizar la pérdida de luz por reflejo.

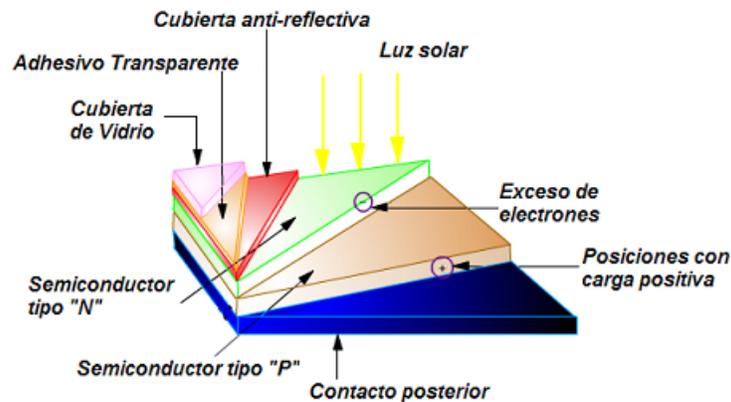


Figura 8 Componentes de una celda solar.

### 2.3.1 Silicio

El silicio de forma gruesa puede clasificarse de acuerdo a su cristalinidad y el tamaño de los cristales de los que se pueden hacer obleas.

- Silicio monocristalino: Fueron las primeras celdas en ser fabricadas, su fabricación es a partir del método Czochralski, que requiere gran cantidad de energía, traduciéndose en un alto costo; tienen una estructura atómica ordenada. Tienen una eficiencia de conversión de 15 a 24%. Son las más utilizadas en el mercado debido a su alta eficiencia [22].
- Silicio policristalino: no tienen una estructura tan ordenada como el silicio monocristalino por lo que su precio es menor, mientras que, su eficiencia va de los 12 a los 15% [22].

### 2.3.2 Películas delgadas

En 1953 fue observado por primera vez el efecto fotovoltaico en dispositivos de CdS en película delgada por D.C. Reynolds. A pesar de que la eficiencia de esta celda comparada con el silicio cristalino era más baja, la fabricación fue más simple y a un menor costo [23]. Por lo que para 1975, se inició masivamente el desarrollo de celdas solares basadas en tecnología de película delgada; por lo que se iniciaron las investigaciones de otros materiales, pero las más populares debido a que podían ser candidatos potenciales para su uso terrestre están el CdTe, CuInSe<sub>2</sub>(CIS) y el silicio amorfo(a-Si), dando como resultado una fabricación a bajo costo y alta eficiencia [24], [25].

En la actualidad la tecnología de celdas solares de silicio son las que ofrecen mejores eficiencias, hasta el momento se han reportado las siguientes eficiencias silicio amorfo 12.7%, silicio cristalino 24.7%, silicio policristalino 19.8% y para las celdas de silicio policristalino de película delgada es de 16.6% [26].

Mientras que las celdas de película delgada que utilizan como capa absorbidora  $\text{CuInGaSe}_2$  (CIGS) y Telurio de cadmio (CdTe), tienen una eficiencia comercial entre 7 y 13% [27], [26], [28] si bien es cierto tienen un menor costo con respecto a las celdas solares de silicio, tienen algunos inconvenientes, como lo son la escases de los elementos que los componen, en este caso el In y el Te, dando como resultado que la producción comercial se vea limitada por la imposibilidad de una producción masiva a largo plazo; esta problemática, da oportunidad a la investigación de nuevos materiales semiconductores, que no solo sean libres de elementos poco abundantes, sino también sean económicos y no tóxicos [29], [30].

## 2.4 Síntesis química.

Los métodos utilizados para la preparación de materiales inorgánicos ha llevado a cabo mediante el uso del método cerámico, el cual consiste en mezclar, mediante la molienda, de la manera más homogénea posible, los reactivos sólidos, en las cantidades estequiométricas necesarias; para después ser sometido al sistema durante tiempos prolongados a elevadas temperaturas, en una atmosfera controlada generalmente a presión ambiente.

El uso exitoso de este método es innegable, sin embargo la necesidad de usar temperaturas elevadas en las reacciones, limita el uso de esta metodología. En cuanto a su alto consumo de energía, la volatilidad de algunos reactivos debido a las temperaturas que se manejan y la necesidad de realizar moliendas intermedias en el proceso que permitan la adecuada mezcla, son algunas de las principales limitantes de este método.

En la década de 1970, los químicos Jacques Livage y Jean Rouxel establecieron la denominación de “Soft Chemistry” para aquellas nuevas rutas sintéticas en las que la temperatura a la que se realiza la síntesis no es muy elevada. En lo que respecta a los últimos años el enfoque ha sido diferente, ya que, la atención está siendo centrada en procedimientos, denominados como métodos de “Química rápida” o “Fast Chemistry”, en los cuales la variable a reducir es el tiempo de la reacción. Entre ellos destacan la combustión, la sonoquímica, “spark plasma” así como la síntesis asistida por microondas [31].

### 2.4.1 Síntesis Química Asistida por Microondas

El uso de las microondas como forma de calentamiento ocurrió en 1940 en la Segunda Guerra Mundial, los científicos británicos John Randall y H. A. Boot inventaron una válvula magnetrón para generar microondas, componente fundamental de los sistemas de radar. En 1946, Percy Spencer, realizaba unas pruebas sobre magnetrón y tomó un chocolate que tenía en su bolsillo,

cuando la tocó percibió que ésta estaba derretida. Sabiendo que el magnetrón produce calor se cuestionó si había derretido el chocolate. Tras realizar distintos ensayos con otros alimentos se observó que las microondas los cocinaban de una forma mucho más rápida [32]. En 1975 cuando Sutton observó que la radiación microondas calentaba los materiales cerámicos [33], algo que podría resultar sorprendente considerando que la región de microondas en el espectro electromagnético está situada en un intervalo de frecuencia de 0,3 a 300 GHz. El calentamiento se produce debido a que el campo eléctrico de los microondas es alterno, provocando un rápido movimiento de las especies polares que tratan de alinearse con el campo, la resistencia a dicho movimiento genera calor [34].

Después de este descubrimiento, investigadores sobre todo de química farmacéutica y química orgánica, comenzaron a preparar materiales por esta vía, sin embargo, la síntesis asistida por microondas no ha sido aun explotada en el campo de la química del estado sólido y quedan muchas cuestiones por resolver, especialmente acerca de los mecanismos implicados y de la cinética de las reacciones que tienen lugar [34].

## 2.4.2 Espectro Electromagnético.

El rango de las microondas está incluido en las bandas de radiofrecuencias del espectro electromagnético. Con longitudes de onda que van de 1 mm a 1 m, y frecuencias entre 300 GHz y 300 MHz.

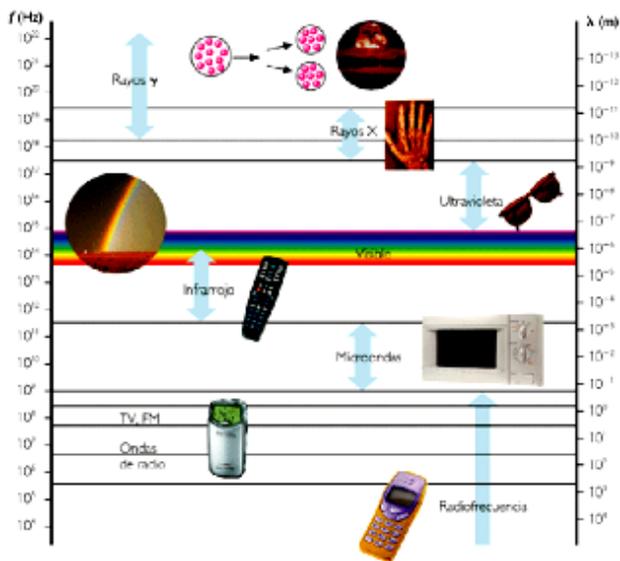


Figura 9 Espectro electromagnético.

Las microondas están constituidas por un campo eléctrico y un campo magnético, que se propaga de forma perpendicular, el campo eléctrico es el encargado de transferir la energía que conduce al calentamiento de sustancias. Estas ondas cambian de dirección al viajar de un

material dieléctrico a otro. Las microondas son reflejadas por objetos metálicos, absorbidas por algunos materiales dieléctricos y transmitidas sin absorción apreciable a través de otros materiales dieléctricos [35].

### 2.4.3 Características de la Síntesis Asistida por microondas.

El uso de síntesis asistida por microondas permite la optimización del tiempo, debido a la reducción de horas a solo minutos, además de mejorar el rendimiento y llevando a cabo procesos más limpios.

El uso de calentamiento por microondas es el denominado calentamiento dieléctrico. Este depende de la capacidad de un solvente para absorber energía de microonda y convertirla en calor. La componente eléctrica del campo electromagnético, provoca el calentamiento por los fenómenos de polarización dipolar y conducción iónica.

La polarización dipolar (ver Figura 10) permite la alineación de los dipolos del disolvente con el campo eléctrico oscilante, debido a esta oscilación, los dipolos del solvente se realinean; permitiendo la producción de calor a través de la fricción y la pérdida dieléctrica. Este fenómeno está relacionado directamente con la capacidad de la sustancia utilizada como solvente a alinearse con la frecuencia del campo aplicado tanto si el dipolo no tiene tiempo suficiente para realinearse, como si se reorienta con el campo aplicado, no tiene lugar el calentamiento.

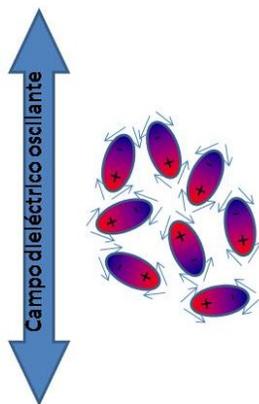
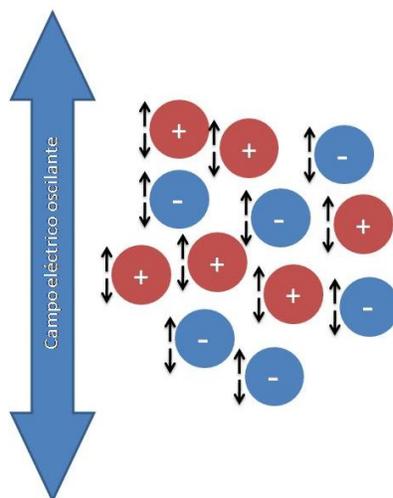


Figura 10 Mecanismo de Polarización Dipolar

Mientras que con la conducción iónica (ver Figura 11), el calor es generado por la fricción, esta tiene lugar cuando los iones disueltos migran, cuando se someten a la acción de un campo electromagnético. Este fenómeno depende del tamaño, la carga, la conductividad de los iones disueltos y la interacción de ellos con el disolvente.



**Figura 11 Mecanismo de Conducción Iónica**

A través del factor de pérdida dieléctrica ( $\epsilon''$ ) se mide la capacidad de conversión de la energía electromagnética en calor en un reactivo. Mientras que la constante dieléctrica ( $\epsilon'$ ) de la sustancia, es la medida de la capacidad de las moléculas para ser polarizadas por un campo eléctrico; por lo tanto, la relación  $\epsilon''/\epsilon'$  (numéricamente igual a  $\delta(\tan \delta - \epsilon''/\epsilon')$ ), se denomina factor de disipación, y esta se refiere a la medida de la capacidad de una muestra para convertir la radiación electromagnética en calor.

Sustancia	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$\tan \delta \times 10^4$
Hielo	3.2	0.00288	9
Agua	76.7	12.0419	1570
NaCl <sub>(ac)</sub> 0.1 M	75.5	18.12	2400
NaCl <sub>(ac)</sub> 0.5 M	67.0	41.875	6250
PrOH	3.7	2.479	6700
Etilenglicol	12.0	12	10000
Eptano	1.9	0.00019	1
CCl <sub>4</sub>	2.2	0.00088	4

**Tabla 1 Constante dieléctrica, factor de pérdida dieléctrica y factor de disipación de algunas sustancia (25°C y 3 GHz).**

De forma general, sustancias polares absorben bien las microondas (agua, etanol), mientras que sustancias poco polares (hidrocarburos aromáticos) o sustancias con nulo momento dipolar (CCl<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>) absorben débilmente as microondas. En lo referente a los materiales como el teflón y el vidrio pyrex estos son transparentes a las microondas; mientras que los metales reflejan las microondas [36]. Aunque, valores bajos de  $\tan \delta$  en solvente, no lo excluyen para ser utilizado en una reacción utilizando microondas; ya que, si alguno de los reactivos o catalizadores utilizados son polares, las propiedades dieléctricas globales del medio de reacción permitirían, suficiente calentamiento. Además, de ser necesario podrían utilizarse aditivos polares, que permitan el aumento de la absorción del medio [35].

## 2.5 Síntesis de Nuevos Materiales

Con el uso de la tecnología de película delgada, con el objetivo de reducir el costo de producción de celdas solares comparadas las ya utilizada con silicio, una gran cantidad de semiconductores has sido investigado y desarrollado entre ellos: Silicio amorfo (a-Si) [37], Teluro de Cadmio (CdTe) [38]y compuestos tipo Calcopirita de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  [39], (CIGSse) [40] y  $\text{CuInS}_2$  (CIS) [41].

Mientras que las celdas desarrolladas con los materiales antes mencionadas aun tienen limitantes como lo son el uso de metales pesados y calcógenos tóxicos en sus procesos de manufactura, al igual que materiales de baja abundancia relativa tales como el In, Cd, Te y Se. Actualmente, el objetivo principal sigue siendo disminuir el costo de fabricación de las celdas, sin embargo tiene un nuevo objetivo incluido, y este es el utilizar elementos que sean abundantes y materiales no tóxicos y por supuesto que tengan propiedades fotovoltaicas adecuadas para la fabricación de celdas solares de alta eficiencia. Dentro del desarrollo de materiales libres de Cd y Se se están investigando compuestos tipo Calcopirita como el  $\text{CuInS}_2$  (CIS) [42],  $\text{AgInS}_2$  (AIS) [43], [44] y tipo Kesterita  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  [45].

### 2.5.1 Métodos de síntesis de CZTS

Los cuaternarios basados en cobre, zinc, estaño y azufre, pueden crecer de forma estable con diferentes fases y estructuras cristalinas, pero solo la fase  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  con una estructura tipo kesterita, permite propiedades de transporte eléctrico y baja densidad de defectos, los cuales son necesarios para su uso en celdas solares con alta eficiencia de conversión. La síntesis de este tipo de compuestos es difícil de lograr, sin embargo es posible encontrar rutas adecuadas para ello a partir de diagramas de fases de la Figura 12 [46], [47].

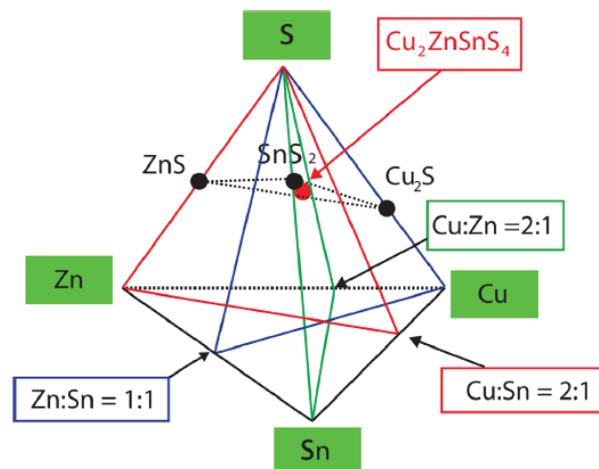


Figura 12 Diagrama de fases esquemático del sistema cuaternario Cu-Zn-Sn-S.

El interés en el semiconductor cuaternario  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS), para el uso como material absorbedor en las celdas solares, es debido a sus características, entre las cuales destaca la

brecha de energía óptima de 1.5 eV y coeficiente de absorción óptica de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  [48], [49], [50], [51], [52], [53]. La ventaja de este semiconductor reside en que los elementos de los cuales se encuentra constituido son abundantes y no presentan toxicidad, facilitando la escalabilidad a áreas de mayor tamaño [54].

Los métodos más utilizados en la síntesis de CZTS son muy variados entre ellos se pueden mencionar la técnica de Spray [55], [56]; Sol gel [57]; baño químico [58], [59]; Evaporación [60], [61]; electroquímica [62], [63], [64], [65], [66]; printing [67]; sputtering de Magnetron DC [68].

La técnica de spray, no solo es económica y versátil, sino ampliamente utilizada para la síntesis de Sulfuros, Seleniuros y óxidos de materiales semiconductores en película delgada. Entre los parámetros más importantes para llevar a cabo esta técnica se encuentran la concentración de Zinc con respecto a la proporción de etanol, el flujo de nitrógeno como gas de arrastre, la temperatura de sustrato y la velocidad de flujo del spray. Para esta técnica se emplean soluciones acuosas de cloruro de Cobre, Acetato de Zinc, Cloruro de Estaño y Tiourea. Suelen obtenerse películas policristalinas entre  $370^\circ \text{C}$  a  $410^\circ \text{C}$ , con parámetros de red de  $a = 0,542$  y  $c = 1,085$  nm, con band gap promedio entre 1,40 y 1,45 eV y coeficientes de absorción  $> 10^4 \text{ cm}^{-1}$  [55], [56].

Se han utilizado técnicas en las cuales no se necesita llevar a cabo en vacío; siendo así técnicas versátiles y económicas. Dentro de estas se pueden mencionar al baño químico y al sol-gel. En estas técnicas se emplean acetatos o cloruros de cobre, zinc y estaño, en soluciones, en las cuales se utilizan alcoholes como solventes y un estabilizante que puede ser monoetanolamina como estabilizante. Los procesos de síntesis se llevan a cabo bajo agitación, para permitir la interdifusión de las especies, con temperaturas que van de los  $45$  a  $65^\circ \text{C}$ . En el caso del uso de la técnica de sol-gel, se lleva a cabo el proceso de spin coating para permitir la dispersión del material sintetizado en forma de película sobre diversos sustratos, esta técnica puede llevarse a cabo a  $3000$  rpm durante  $30$  s y un secado a  $300^\circ \text{C}$  por  $5$  minutos [57], [58], [59].

La técnica de evaporación, es la más empleada en la construcción de módulos solares, debido a la facilidad y precisión de las estructuras, sin embargo esta técnica requiere del uso de sistemas de generación de vacío y alto vacío en ordenes de  $5 \times 10^{-4}$  mbar, lo que resulta en una técnica costosa, tanto en la operación, como en el consumo de energía. Para esta técnica, pueden utilizarse desde metales hasta compuestos como sulfuros; en la primera se depositan los compuestos metálicos, para después ser sulfurizados, debe tomarse en cuenta la temperatura del sustrato y la velocidad de la evaporación. Mientras que al utilizar sulfuros y compuestos ternarios, se requiere tener en cuenta el efecto de la temperatura en la adherencia del material [60], [61].

La electroquímica es una técnica económica, versátil y rápida para la obtención de materiales semiconductores por vía acuosa. Para esta técnica se utiliza un potenciostato, el cual permite el control de una celda con tres electrodos, un electrodo de referencia, un contra electrodo y un electrodo de trabajo. El sustrato una vez activa su superficie hace las veces de electrodo de trabajo y allí se puede hacer cualquier proceso de oxidación o reducción que se requiera para formar una película o hacer crecer un material. Se han obtenido resultados con eficiencias de conversión de  $3.4\%$  [62], [63], [64], [65], [66].

El uso de la técnica de Sputtering de Magnetron DC se emplea para hacer multicapas metálicas. Para lo cual es necesario asegurar una atmósfera inerte de Ar y una presión interna del orden de  $2 \times 10^{-3}$  mbar; ya que los metales empleados son de alta pureza. Este proceso permite la obtención de capas metálicas compactas y bien orientadas, lo que permite una fácil sulfurización y así como propiedades semiconductoras en película delgadas [68]. Cabe mencionar que esta técnica tiene un alto costo debido al uso de alto vacío y gases de arrastre inertes de alta pureza.

## 2.5.2 Síntesis Asistida por Microondas de CZTS.

La síntesis asistida por microondas ha permitido la obtención de nanopartículas de CZTS, siendo esta una técnica sencilla y simple, utilizando temperaturas más bajas a las ya utilizadas con otras técnicas, así como el beneficio de un menor tiempo de reacción comparado con otros métodos.

En la literatura se encuentran reportadas síntesis bajo diferentes condiciones, como en el caso de Kumar [69], que utilizó 4 mMol  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 2 mMol  $\text{ZnCl}_2$ , 2 mMol  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y 9 mMol  $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$ , añadidos a 50 ml de etilenglicol, llevándose a cabo la síntesis a 2.45 GHz, con una potencia de 800 W, durante 50 ciclos de 10 a 15 segundos cada uno, se obtuvieron micro esferas con una brecha de energía de 1.76 eV, así como Shin, et. al [70] que utilizó una mezcla de acetatos y cloruros, Acetato de cobre (II) ( $\text{Cu}(\text{OAc})$ ) 0.2 M, acetato de zinc ( $\text{Zn}(\text{OAc})$ ) 0.1 M, cloruro de estaño (IV) ( $\text{SnCl}_2$ ) 0.1 M y tioacetamida 0.2 M; el pH de la solución fue ajustada a 7 utilizando amoníaco ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), siendo sintetizada durante 10 minutos a una potencia de 700 W. Estos resultados comprobaron que el método de síntesis asistido por microondas, permite la obtención rápida de nanopartículas del cuaternario CZTS, a bajo costo tanto de precursores como de energía.

Mientras que Flynn [71] que se utilizaron cloruros de cuproso ( $\text{CuCl}$ , 0.01 M), cloruro de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ , 0.026 M), y cloruro estannico pentahidratado ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 0.010 M), y tioacetamida ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ , 0.088 M) como precursores, disueltos en etilenglicol, esta solución se ajustó a un pH de 2 con ácido clorhídrico 0.01 M, para acelerar el proceso de descomposición de tioacetamida y fue sintetizada a  $190^\circ\text{C}$  durante 30 min. Lo que permitió la formación de nanopartículas de CZTS, las cuales fueron utilizadas en una celda solar, obteniéndose una eficiencia máxima de 0.25%, un voltaje a circuito abierto de 289 mV, una corriente de cortocircuito de  $1.79 \text{ mAcm}^{-2}$  y un factor de llenado de 47.9%.

## Capítulo 3. Síntesis y depósito de CTZS

Dentro de la experimentación necesaria para cumplir con los objetivos propuestos, se llevaron a cabo diferentes procesos, entre ellos la síntesis de nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , a partir del uso de cloruros y nitratos. Para comprobar la versatilidad del material utilizamos diferentes métodos de depósito como la serigrafía, el rocío pirolítico y la evaporación térmica. A continuación se detalla el procedimiento utilizado para la síntesis del material, depósito y por supuesto su caracterización, estequiométrica, composicional, óptica y morfológica.

### 3.1 Síntesis de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ por el método asistido por microondas

A partir del uso de cloruros y una fuente de azufre, se han desarrollado materiales ternarios ( $\text{CuInS}_2$ ) y cuaternarios ( $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$  y  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ), mediante una síntesis libre de surfactantes y con disolventes orgánicos polares como el etilenglicol, el etanol y el isopropanol [72]. Tomando en cuenta este método, propusimos para la síntesis química asistida por microondas el uso de cloruros (estaño y cobre), nitrato (zinc) y tiourea como fuente de azufre; y disolventes orgánicos polares como el etilenglicol y el etanol.

La síntesis se llevo a cabo por medio de diferentes pasos, primero la elaboración de los precursores, después la síntesis por medio de la asistencia del microondas, posteriormente el secado de las muestras, para finalmente obtener polvos nanoestructurados del material sintetizado.

#### 3.1.1 Los precursores

Los precursores utilizados para la síntesis consisten en cloruro de cobre ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), cloruro de estaño ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), nitrato de zinc ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) y tiourea ( $\text{H}_2\text{NCSNH}_2$ ); disolventes como el etilenglicol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ) y el etanol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) [ver anexo]. Las cantidades utilizadas de estos precursores fueron de acuerdo a la siguiente relación ( $\text{Cu}:\text{Zn}:\text{Sn}:\text{S}$ )=(2.0 : 1.3 : 1.1 : 10) [72]; posteriormente fueron modificadas para obtener muestras con diferentes relaciones estequiométricas (ver Tabla 2).

Estos precursores se fueron pesados y disueltos cada uno en 10 ml de solvente (etilenglicol o etanol), debido a que las sales no se disuelven por completo, fue necesario colocarlas en un baño ultrasónico durante 5 minutos; finalmente obtenemos una muestra correspondiente a 40 ml.

Precursor	Molaridad	Cantidad	Disolvente (etilenglicol o etanol)
<b>CuCl<sub>2</sub></b>	1 mMol	170.45 mg	10 ml
<b>SnCl<sub>2</sub></b>	0.5 mMol	94.81 mg	10 ml
<b>Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	0.53092 mMol	155.2893 mg	10 ml
<b>Tiourea</b>	6.5 mMol	494.78 mg	10 ml

**Tabla 2 Precursores utilizados para muestras de 40 ml.**

### 3.1.2 Síntesis

La síntesis se lleva a cabo en un reactor de microondas [ver anexo], por lo que para ser llevada a cabo la síntesis es necesario montar un rotor con hasta 8 vasos de teflón con una capacidad de hasta 60 ml, en los cuales se llevara cabo la síntesis, en nuestro caso utilizaremos solo cuatro vasos de reacción, debido a que llevaremos a cabo una sola reacción; el montaje de dicho rotor se describe a continuación.

Se colocan los reactivos en el vaso de reacción correspondiente (muestra de 40 ml), junto con un agitador magnético, debido a que utilizaremos agitación durante todo el proceso de síntesis, para permitir el calentamiento homogéneo dentro de la muestra, posteriormente, colocaremos en los siguientes tres vasos de reacción 40 ml del disolvente utilizado, en nuestro caso etilenglicol o etanol; enseguida debemos sellar cada uno de los vasos y montarlos en un contenedor de SiC (carburo de silicio), se colocan en el rotor, para finalmente ser montados en el reactor.

Una vez colocada la muestra dentro del reactor de microondas, la síntesis se lleva cabo bajo diferentes condiciones [Ver Tabla 3 ]; con una potencia neta de 600 Watts, una tasa de presión de 0.8 bar/s, una presión máxima de 60 bars, mientras que el tiempo de enfriamiento de la muestra es de 30 minutos, ya que es el tiempo necesario para llevar la temperatura de síntesis de la muestra hasta 40°C, que es la temperatura requerida para poder desmontar el rotor del reactor de forma segura.

Temperatura de síntesis	Tiempo de síntesis	Velocidad de agitación	Tiempo de ventilación	Rampa
200°C	30 minutos	2	30 minutos	5 minutos
220°C	30 minutos	2	30 minutos	5 minutos
240°C	30 minutos	2	30 minutos	5 minutos

**Tabla 3 Variables en el reactor de microondas, para llevar a cabo la síntesis química.**

### 3.1.3 Obtención de polvo nanoestructurado

Una vez finalizada la síntesis de la muestra y la temperatura adecuada de la misma para poder ser desmontada, obtenemos un coloide con material nanoestructurado suspendido, para poder extraer el material en forma de polvo, es necesario dejar precipitar el coloide, para posteriormente, calentar la muestra y evaporar en su totalidad el solvente, obteniendo así un polvo fino, formado por nanoestructuras.

## 3.2 Depósito

Para poder comprobar lo versátil que podrían resultar nuestras muestras de polvo nanoestructura, se decidió, depositar estas muestras sobre vidrio Corning, por diferentes métodos, como la serigrafía, el rocío pirolítico y la evaporación térmica; las dos primeras fueron elegidas por ser económicas, sencillas y con bajo consumo de energía; la última por ser una técnica que permite depositar homogéneamente sobre los sustratos y un mayor control en el espesor de la película delgada.

### 3.2.1 Serigrafía

El depósito por medio de serigrafía, se realizó con una mezcla de polvo nanoestructurado de CZTS, un aglomerante y un fluido, para permitir la obtención de una pasta homogénea, con suficiente cuerpo para atravesar la malla utilizada y ser depositada sobre el sustrato.

Como agentes aglomerantes utilizamos  $ZnCl_2$  y  $SnCl_2$ , mientras que para formar el fluido se utilizó propilenglicol. El proceso requiere de macerar en un mortero de ágata el polvo de CZTS, para después agregar y volver a macerar con una porción de 10 a 30% de aglomerante ( $ZnCl_2$ ,  $SnCl_2$ ) con respecto al peso del polvo de CZTS. Para agregar el propilenglicol es necesario dejar reposar durante 10 minutos la mezcla de aglomerante con la muestra, para permitir la hidratación; el solvente es agregado gota a gota con una pipeta de 1 ml, sin dejar de macerar, hasta que se forme una pasta homogénea, con cuerpo suficiente para formar un hilo al ser levantada del mortero.

Fue necesario marcar y delimitar la malla que se utilizó para llevar a cabo el depósito, para ello se usa un pegamento, que permite el aislamiento de la zona a depositar del resto de la malla. Colocamos el sustrato de vidrio Corning debajo de la malla, cargamos sobre la malla una pequeña cantidad de la pasta en la orilla del área delimitada con el pegamento, para después colocar la malla sobre el sustrato y pasar el razer, para permitir el depósito sobre el vidrio, este último proceso se realiza dos veces, asegurando así el depósito. Para evaporar el propilenglicol

de la muestra es necesario colocar las muestras en un horno a una temperatura de entre 50 y 60°C, durante aproximadamente 3 horas.

### 3.2.2 Rocío pirolítico

El rocío pirolítico consiste en la pirólisis de un aerosol que llega a un sustrato donde reacciona químicamente siendo promovida la reacción por la descomposición térmica de un compuesto. Es una técnica relativamente simple y económica, para obtener películas homogéneas y con buena adherencia al sustrato donde crecen [73].

Las muestras utilizadas para el depósito por medio de esta técnica, fueron los coloides obtenidos directamente de la reacción de síntesis, debido a que al utilizar polvos nanoestructurados, era necesario disolverlos en un alcohol para ser aplicados en el rocío; adicionando así, un paso innecesario, ya que el material estaba disuelto inicialmente en el solvente utilizado en la síntesis química. Cabe mencionar que se intentó el depósito usando tanto etilenglicol, como etanol (ver Tabla 4 y Tabla 5).

Para llevar a cabo el depósito es necesario generar un aerosol, por lo que se utiliza para ello un gas inerte (Helio) que permita el arrastre del material de la zona de colocación del coloide hasta la boquilla del atomizador. Este último permite que el aerosol atomizado llegue a las cercanías del sustrato y antes de tocarlo, el solvente (etanol o etilenglicol) se evapore por acción de la temperatura a la cual fue calentado el vidrio, por lo que los productos resultantes de la reacción pirolítica se depositan sobre la superficie del sustrato.

Muestra	Numero de disparos	Temperatura del sustrato (°C)	Temperatura del coloide (°C)	Tiempo de disparo (s)	Tiempo entre disparos (s)	Distancia de boquilla a sustrato (cm)
E2-250	30	250	25-40	2	10	33
E2-300	30	300	25-40	2	10	33
E2-350	30	350	25-40	2	10	33

Tabla 4 Condiciones de depósito por rocío pirolítico, muestras con etanol

Muestra	Numero de disparos	Temperatura del sustrato (°C)	Temperatura del coloide (°C)	Tiempo de disparo (s)	Tiempo entre disparos (s)	Distancia de boquilla a sustrato (cm)
RP1	30	300	25-40	2	10	33
RP2	30	350	25-40	2	10	33

Tabla 5 Condiciones de depósito por rocío pirolítico, muestras con etilenglicol.

### 3.3 Tratamiento térmico post-depósito

Es necesario mencionar que la temperatura y el tiempo de recocido de muestras, es un tema de gran amplitud y con diversas variaciones, por lo que en este trabajo se llevo a cabo bajo las siguientes valores: temperatura de 570°C, por 7 minutos en atmosfera de argón; estos fueron elegidas debido a que se reportan bajo estas condiciones las mayores eficiencias del material tipo p ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ).

### 3.4 Caracterización

La caracterización tanto del material obtenido por medio de la síntesis, como las películas depositadas, se realizaron por medio de diversas técnicas, permitiendo un análisis sobre las características de morfología, óptica, estructura y de estequiometria; dentro de las técnicas usadas se encuentran la difracción de rayos X (XRD), espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), transmitancia, reflectancia, espectroscopia Raman, microscopía electrónica de barrido (SEM) y perfilometría.

#### 3.4.1 Difracción de Rayos X (XRD)

La longitud de onda de cualquier onda electromagnética puede ser determinada si tenemos la separación adecuada en un rejilla. Los rayos X, descubiertos en 1895 por Wilhelm Roentgen, son ondas electromagnéticas con longitudes de onda entre  $10^{-8}$  m a  $10^{-11}$  m (0.1 nm) [74]. Estos rayos X pueden ser producidos haciendo que los electrones de las capas internas de un átomo o molécula experimenten transiciones y como consecuencia emitan fotones con energías entre 0.125 y 125 keV [75]. Mientras que los cristales son arreglos periódicos de átomos o moléculas que se repiten en el espacio con tres vectores no coplanares, debido a esta repetición y a que las longitudes de onda de los rayos X tienen dimensiones semejantes a las distancias de enlace, el cristal actúa como una rejilla de difracción tridimensional para rayos X [75].

Cuando los rayos X atraviesan el material, una parte del haz no interactúa con los átomos, otra es absorbida y el resto del haz es difractado. Este haz difractado es el encargado de proporcionar la información, sobre el arreglo de los átomos en el sistema [76]. Para que la difracción de rayos X se presente es necesario satisfacer la ley de Bragg [75]; [77]. Ver Figura 13

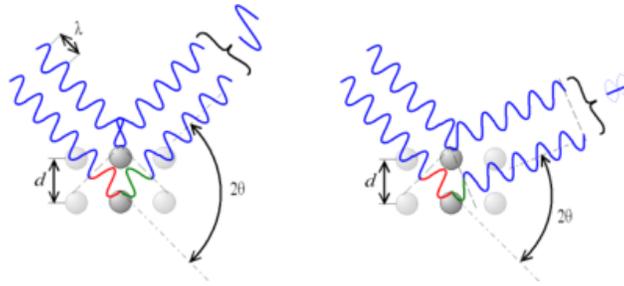


Figura 13 Esquema de la Ley de Bragg.

Ley de Bragg  $n\lambda = 2d \sin \theta$  (Ecuación 1)

Donde:

$d$  es la distancia entre dos planos sucesivos en un cristal

$\theta$  es el ángulo de incidencia del haz

$n$  es el orden de difracción

La determinación de estructuras cristalinas por medio de la difracción de rayos X, es una de las principales aplicaciones de esta técnica de análisis. Con la cual se pueden deducir el tamaño y la geometría de los cristales, a partir del uso de las posiciones angulares de los picos de difracción y mientras que la disposición de los átomos en la celda unidad se deducen por la intensidad relativa de los picos [78].

Esta técnica consiste en un haz de rayos X monocromático con una longitud de onda específica en nuestro caso  $Cu_{k\alpha}$  a la superficie de la muestra. Para el caso del análisis de películas delgadas es necesario dirigir el haz con un ángulo, el cual fue de  $1^\circ$ . A partir de la información obtenida de la difracción de rayos X en un sólido, pudimos calcular tanto en los polvos como en los depósitos en forma de película delgada, el tamaño de cristal. Para lo cual utilizamos la ecuación de Scherrer la cual relaciona el tamaño de cristal en un sólido con la ampliación de un pico del patrón de difracción, esta ecuación se limita a tamaños nanométricos.

$$\beta = \frac{\kappa \cdot \lambda}{FWHM(S) \cos \theta} \quad \text{(Ecuación 2)}$$

Donde:

$\beta$  es el tamaño promedio de cristal

$k$  es el factor de forma del cristal y su valor es de 1.0 15

$\lambda$  es la Longitud de onda de la radiación utilizada ( $\lambda_{Cu}$ )

$\theta$  es la posición del pico de difracción.

$FWHM$  ( $S$ ) es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra Figura 14

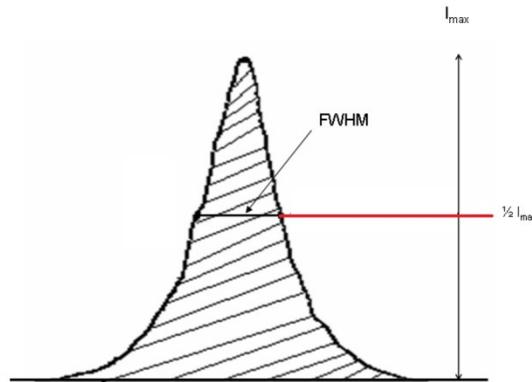


Figura 14 Definición de FWHM en la ecuación de Scherrer

### 3.4.2 Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS)

Esta técnica permite cuantificar los porcentajes atómicos de los elementos presentes en las muestras analizadas, debido al uso de rayos X característicos de cada elemento. La caracterización se basa en el de que cada elemento tiene una estructura atómica única que permita un conjunto de picos únicos en su espectro de rayos-X.

Se lleva a cabo mediante el bombardeo de la muestra con electrones primarios, ya que estos tienen la energía para generar emisiones de rayos X. Cuando este haz de electrones de alta energía interactúa con la muestra, expulsa electrones de las capas internas dejando vacancias, con esto obtenemos un átomo ionizado, el cual para regresar a su estado basal, tendrá que emitir fotones de rayos X correspondientes a las transiciones entre las capas [73] (ver Figura 15). El equipo Hitachi SUI510, fue el utilizado para el análisis químico de las muestras efectuadas en este trabajo.

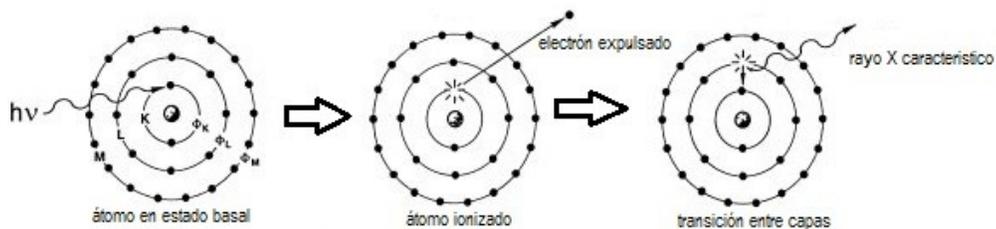


Figura 15 Principio de funcionamiento de la técnica de Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X

### 3.4.3 Transmitancia y Reflectancia

Estas técnicas se basan en estudios del comportamiento de ondas electromagnéticas que son reflejadas y transmitidas por un cuerpo sólido [Espectrometría de reflectancia (SWIR), aplicada para mapeo de alteración, Proyecto La India. Distrito minero Mulatos]. Existen diferentes tipos de espectrómetros capaces de medir variaciones espectrales a diferentes longitudes de onda, en este trabajo se usó un espectrofotómetro Shimadzu 3101 PC UV-VIS-NIR, así como un rango entre 250 a 2500 nm y como referencia el aire y un espejo de primera superficie, para la transmitancia y reflectancia, respectivamente.

En lo referente a la transmitancia se define como la fracción de luz incidente, a una longitud de onda especificada, que pasa a través de una muestra.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{(Ecuación 3)}$$

$$\%T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad \text{(Ecuación 4)}$$

Donde:  $I$  es la radiación transmitida

$I_0$  es la radiación incidente

Cuando un haz de radiación pasa por cualquier material, hay reflexión. La reflectancia se mide por la cantidad proporcional de la luz reflejada por una superficie como función de las longitudes de onda. El funcionamiento de la técnica consiste iluminar la muestra y calcular la cantidad de luz que refleja dicha muestra en una serie de intervalos de longitudes de onda. El instrumento se calibra con una muestra cuya reflectancia en cada segmento de longitudes de onda se conoce en comparación con una superficie de reflexión difusa perfecta. Los valores obtenidos se expresan en forma de porcentaje [79]

Los datos obtenidos de transmitancia, fueron utilizados para el cálculo del coeficiente de absorción óptica utilizando la relación de Buger- Lambert [80].

$$\alpha = \left(\frac{1}{d}\right) \ln \left(\frac{I_0}{I}\right) \quad \text{(Ecuación 5)}$$

Donde

$d$  es el espesor de la muestra

$I$  es la radiación transmitida

$I_0$  es la radiación incidente

Mientras que para el cálculo de la brecha de energía se tomo como el intercepto con el eje  $h\nu$  de la curva  $\alpha^2$  contra  $h\nu$  con la ecuación 6 [81].

$$\alpha^2 = A(h\nu - E_g) \quad \text{(Ecuación 6)}$$

Donde:

$\alpha$  es el coeficiente de absorción

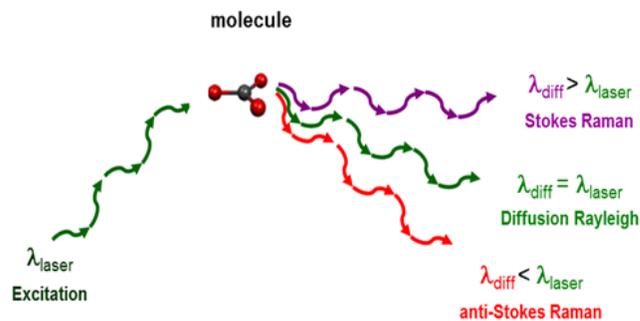
$A$  es una constante

$h\nu$  es la energía del fotón

$E_g$  es la brecha de energía

### 3.4.4 Espectroscopia Raman

Este análisis se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático con una frecuencia específica. Una porción de la luz es dispersada, la cual presenta ligeros cambios de frecuencia como consecuencia de la interacción del material a estudias, a esto se le llama dispersión Raman; mientras que llamamos dispersión Rayleigh a la porción del haz que mantuvo su frecuencia. La frecuencia de la dispersión Raman es característica en cada material e independientes de la frecuencia de la luz incidente. Estas variaciones de frecuencia antes mencionadas son equivalentes a una variación de energía [26]



Para este trabajo se utilizo el equipo Micro Espectrómetro Raman Dilor modelo Labram II usando una longitud de onda 780 nm.

Figura 16 Fundamento de la espectroscopia Raman

### 3.4.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido utiliza un haz muy fino de electrones de lata. El tipo de imagen obtenida depende de las señales que se producen por la interacción entre los electrones y la muestra. Cuando un haz de electrones choca con la superficie de la muestra penetra en ella. La profundidad a la que penetran los electrones es directamente proporcional al número atómico de los átomos que la constituyen. A medida que se produce la penetración, los

electrones pierden su energía. En la zona de penetración se crea una zona tridimensional donde interaccionan los electrones del haz y los átomos de la muestra: zona de excitación primaria. Como resultado de esta interacción, la superficie puede emitir electrones reflejados, transmitidos, Auger y retro dispersados. Con estos últimos, es posible obtener imágenes de la morfología superficial de una muestra dada [82]. Al barrer el haz de electrones sobre la superficie de la muestra, se forman las imágenes a analizar. Para esto es necesario seguir un patrón de líneas paralelas sobre la superficie y se miden los electrones secundarios o retrodispersados, emitidos por la muestra. La corriente de electrones se recolecta y amplia. Los cambios en las intensidades, como resultado del barrido del haz de electrones por la superficie de la muestra, permite la formación de un mapa de intensidades, el cual constituye la imagen [73]. El equipo utilizado para las mediciones en este trabajo fue el Microscopio Hitachi FE-SEM modelo S-5500, que cuenta con una resolución: 0.4 nm en 30 kV y 1.6 nm en 1 kV.

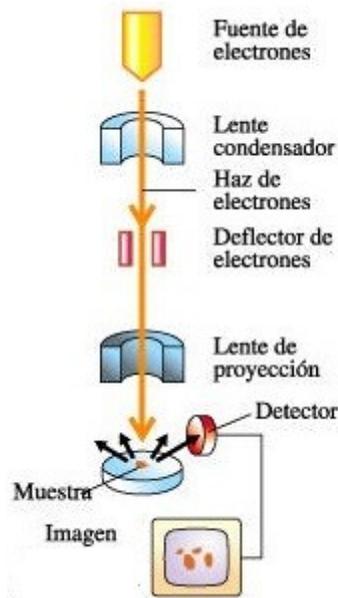


Figura 17 Esquema de un Microscopio Electrónico de Barrido.

### 3.4.6 Perfilometría.

Esta técnica fue utilizada para la medición del espesor de las películas delgadas depositadas, utilizando un perfilómetro modelo Ambios XP-200, se lleva a cabo mediante la medición de las alturas entre la película depositada y un escalón hecho previamente en la misma, al comparar esta diferencia de altura obtiene un promedio de la muestra utilizada. Debido a su aguja diamante con un radio de 2.5  $\mu\text{m}$ ; esta técnica permite medir debajo de los 10  $\text{\AA}$  hasta 1.2 mm.

## Capítulo 4. Resultados y Discusión

Los resultados obtenidos, basados en la experimentación planteada en el capítulo anterior, se basan en el análisis de estructura y composición estequiométrica, a través de difracción de rayos X (XRD) y espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), respectivamente, tanto de los polvos nanoestructurados producto de la síntesis química asistida por microondas y de los depósitos de películas delgadas por medio de los métodos de serigrafía, evaporación térmica y rocío pirolítico. En estos últimos, se añaden resultados referentes a la morfología y características óptica de los depósitos; utilizando para ello microscopía electrónica de barrido (SEM), espectrometría UV-Visible y cálculos de brecha de energía.

### 4.1 Síntesis $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)

Los resultados presentados son los correspondientes a las muestras M001, M002, M003, M005, M006 y M007, estas muestras demuestran que son reproducibles, debido a que originalmente se realizó la muestra M005 y el resto de las muestras son sus reproducciones; las cuales presentaron datos más cercanos a los ideales para la fase de CZTS. Se muestran resultados de composición, por medio del uso de espectrometría de dispersión de energía de rayos X; la técnica de difracción de rayos X, permitió la obtención de los parámetros de red, los cuales son necesarios para el análisis estructural, así como una aproximación sobre el tamaño de cristal presente en los polvos.

#### 4.1.1 Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)

En la Tabla 6 se exponen los resultados de las muestras M005 y el valor promedio para las reproducciones (M001, M003, M004, M006 y M007), presentándose muy cercanos a los ideales del cuaternario, dándonos la pauta para confirmar la obtención de la misma, utilizando síntesis química asistida por microondas. Como se observan los porcentajes atómicos son muy parecidos entre las diferentes muestras, sin cambios significativos por lo que podemos demostrar que la técnica utilizada para la síntesis, nos permite la reproducibilidad del material sintetizado, sobresaltando así una de las razones por las cuales se escogió el uso de la técnica de síntesis asistida por microondas.

Muestras	Elementos Porcentaje Atómico (%)				Relaciones Estequiométricas	
	S	Cu	Zn	Sn	Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn
CZTS	50	25	12.5	12.5	1	1
M005	49.1	26.8	13.6	10.6	1.1	1.3
M001, M003, M004, M006 y M007 (promedio)	50.9	24.02	14.4	11.1	0.95	1.29

Tabla 6 Porcentajes atómicos por elemento de las muestras sintetizadas de CZTS

#### 4.1.2 Difracción de Rayos X (XRD)

Para el análisis estructural, se utilizó difracción de rayos X, obteniendo como resultados la presencia de picos pertenecientes a la fase CZTS, para la muestra M005, así como para sus reproducciones (M001, M003, M004, M006 y M007), observándose en la primera un pequeño pico en 32° del eje 2θ, el cual pertenece a una fase secundaria, en este caso el ternario  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  ( ). A través de este análisis confirmamos la reproducibilidad de las muestras, permitida por la técnica de microondas, sustentando una vez más las razones de su elección como técnica de síntesis.

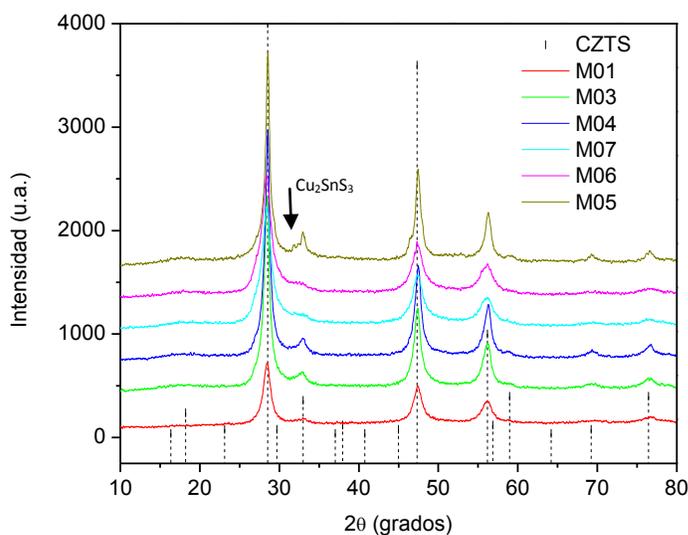


Figura 18 Difractograma de las muestras M005 y RM005

### 4.1.2.1 Parámetros de Red y Tamaño de Cristal

Los parámetros de red de la estructura cristalina tetragonal son  $a=b= 5.44 \text{ \AA}$  y  $c=10.88 \text{ \AA}$ , esta estructura es la perteneciente al cuaternario CZTS, por lo que la comparación de dichas constantes con las obtenidas en las muestras, permite identificar si los cristales se encuentran formados en las fases de CZTS.

Muestra	Parámetros de Red		Estructura	Tamaño de Cristal
<b>CZTS</b>	$a=b=5.44$	$c=10.88$	Tetragonal	-----
<b>M005</b>	$a=b=5.40$	$c=10.82$	Tetragonal	6nm-14nm
<b>M001</b>	$a=b=5.42$	$c=10.93$	Tetragonal	5nm-7nm
<b>M003</b>	$a=b=5.42$	$c=10.80$	Tetragonal	5nm-11nm
<b>M004</b>	$a=b=5.40$	$c=10.82$	Tetragonal	7nm-9nm
<b>M006</b>	$a=b=5.42$	$c=10.75$	Tetragonal	5nm-7nm
<b>M007</b>	$a=b=5.40$	$c=11.00$	Tetragonal	4nm-5nm

Tabla 7 Parámetros de red y tamaño de cristal, muestras M001, M003, M004, M005, M006 y M007

El tamaño de cristal fue calculado por medio del uso de la ecuación de Scherrer (ver Ecuación 2), por medio del programa X Powder 12, el cual toma los picos principales del difractograma de la muestra, mientras que hace una aproximación Gaussiana de la altura media del pico de difracción de la muestra (FWHM), a continuación se muestran algunos de los gráficos que se obtuvieron.

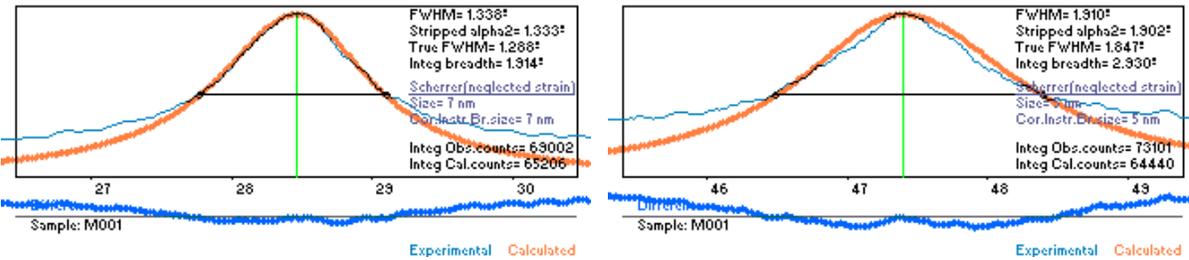


Figura 19 Calculo de tamaño de cristal de la muestra M001, X Powder 12

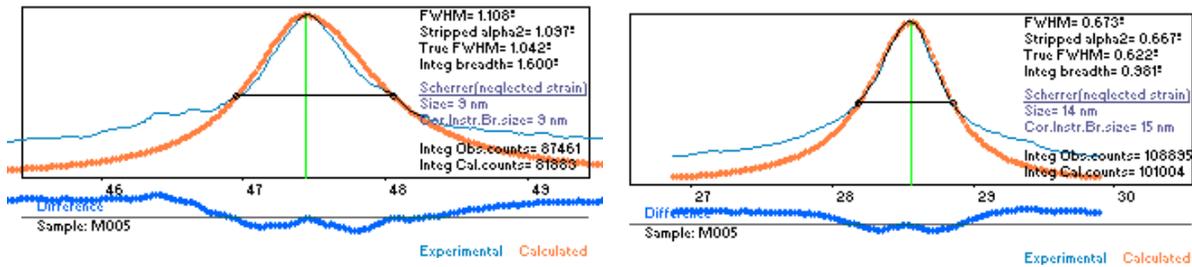


Figura 20 Calculo de tamaño de cristal de la muestra M005, X Powder 12

### 4.1.3 Espectroscopia Raman

Se presentan los espectros Raman de las muestras M001, M003, M004, M005, M006 y M007, en este análisis se confirma la presencia de CZTS, al compara los espectros Raman del cuaternario para longitud de onda de 532 nm ver Figura 21 y el espectro para longitud de onda de 780 nm ver Figura 22.

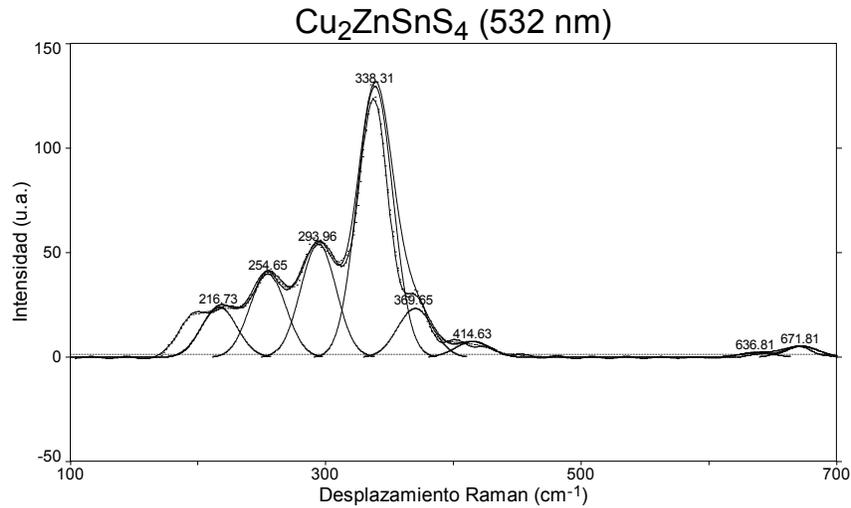


Figura 21 Espectro Raman de CZTS con longitud de onda de 532 nm

En la muestra M004 se presentan los valores de 330.74 y 337.21 cm<sup>-1</sup> (ver Figura 23) como los picos principales, pertenecientes a longitudes de onda de de 780 y 532 nm, respectivamente; que se encuentran muy próximos a los valores correspondientes al cuaternario de 330.9 y 338.31 cm<sup>-1</sup>, a longitudes de 780 y 532 nm. Por tanto, esto confirma la presencia de CZTS como fase principal en el polvo nanoestructurado, obtenido por síntesis asistida por microondas.

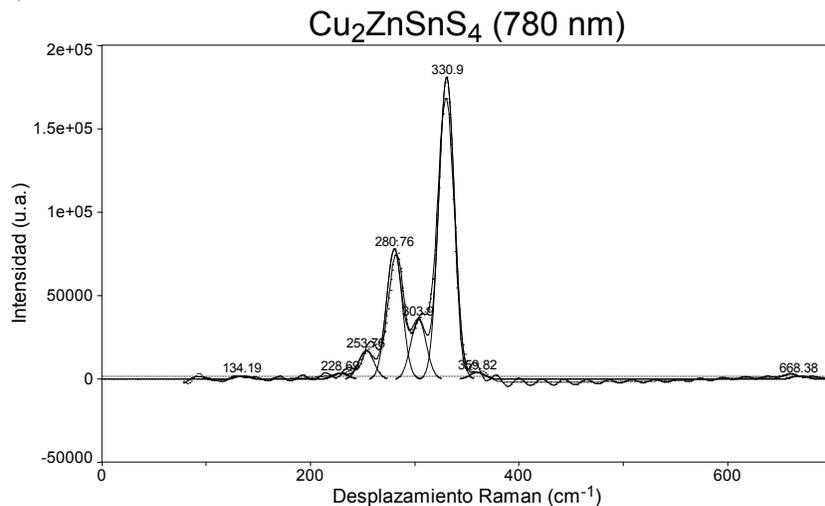
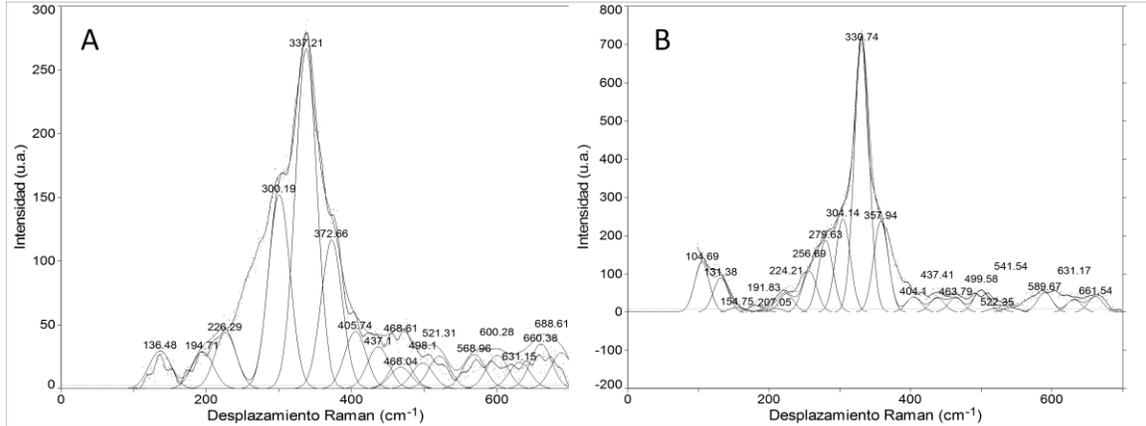


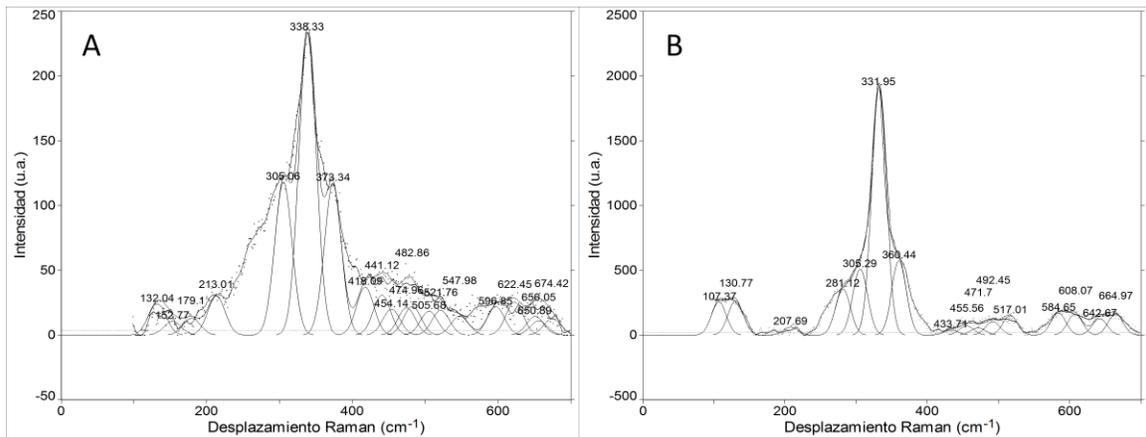
Figura 22 Espectro Raman de CZTS con longitud de onda de 780 nm

En la muestra M004 se presentan los valores de 330.74 y 337.21  $\text{cm}^{-1}$  (ver Figura 23) como los picos principales, pertenecientes a longitudes de onda de 780 y 532 nm, respectivamente; que se encuentran muy próximos a los valores correspondientes al cuaternario de 330.9 y 338.31  $\text{cm}^{-1}$ , a longitudes de 780 y 532 nm. Por tanto, esto confirma la presencia de CZTS como fase principal en el polvo nanoestructurado, obtenido por síntesis asistida por microondas.



**Figura 23** Espectro Raman muestra M004 A) con longitud de onda 532 nm B) con longitud de onda 780 nm.

La muestra M005 presenta picos principales en 338.33 y 332.95  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a longitudes de 532 y 780 nm (ver Figura 24), por lo que se encuentra como fase principal CZTS, debido a la cercanía de los valores antes mencionados a los pertenecientes a este cuaternario (330.9 y 338.31  $\text{cm}^{-1}$ , a longitudes de 780 y 532 nm).



**Figura 24** Espectro Raman de la muestra M005 A) longitud de onda 532 nm B) longitud de onda 780 nm

El pico principal perteneciente a CZTS (330.9 y 338.31  $\text{cm}^{-1}$ , a longitudes de 780 y 532 nm), también se presenta en la muestra M007 con valores de 338.3 y 330.04  $\text{cm}^{-1}$ .

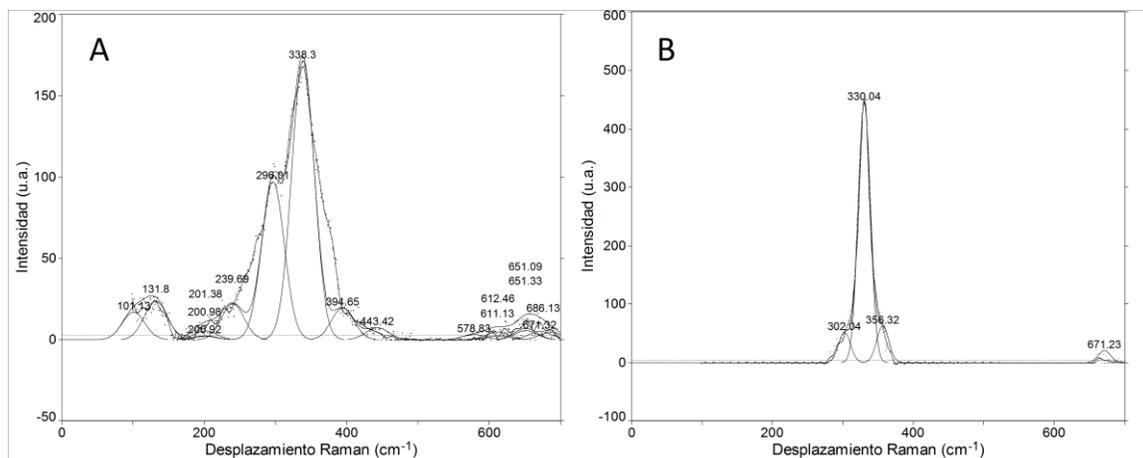


Figura 25 Espectro Raman muestra M007 A) con longitud de onda 532 nm B) con longitud de onda 780 nm

## 4.2 Depósito de CZTS por Rocío Pirofítico

Las muestras sintetizadas usando etanol y etilenglicol, sobre sustratos de vidrio Corning; se depositaron, usando el método de rocío pirofítico, por lo que se usaron técnicas como la difracción de rayos X, la espectroscopia de dispersión de rayos (EDS), la microscopia electrónica de barrido (SEM), usamos un espectrofotómetro UV, para obtener transmitancia y reflectancia y así calcular la brecha de energía, este ultimo calculo con la medición del espesor de las muestras.

Por otro lado el uso de etanol como solvente permitió la obtención de películas de mejor composición, posiblemente, debido a que el punto de ebullición de este alcohol (78.37°C), es menor al del etilenglicol (197.3°C), haciendo que se evapore con mucha mayor facilidad, antes de llegar al vidrio y depositar solo el polvo nanométrico. Sin embargo la adherencia mostrada en las películas es mejor al utilizar como disolvente etilenglicol.

### 4.2.1 Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS)

Por medio del uso de la espectrometría de dispersión de energía de rayos X, se llevo el análisis estequiométrico, para verificar la existencia de CZTS en los depósitos efectuados, como se observa en Tabla 8 los porcentajes atómicos de las muestras se encuentran muy cercanas a los porcentajes pertenecientes al cuaternario, por lo que podemos afirmar su depósito, así como el exceso en todas las muestras de azufre, carencia de cobre y zinc y en la muestra E2-300 un exceso de estaño, lo que puede provocar la aparición de una fase secundaria, en este caso un binario de sulfuro de estaño.

Muestras	Elementos Porcentaje Atómico (%)				Relaciones Estequiométricas	
	S	Cu	Zn	Sn	Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn
CZTS	50	25	12.5	12.5	1	1
E2-250	59.7	15.6	7.9	12.03	0.8	0.65
E2-300	62.8	16.8	8.2	12.7	0.8	0.64
E2-350	62.8	16.8	9.6	12.2	0.77	0.78

Tabla 8 Porcentajes atómicos por elemento de las muestras depositadas por rocío pirolítico

## 4.2.2 Difracción de Rayos X (XRD)

De las muestras depositadas por rocío pirolítico, los coloides sintetizados utilizando como disolvente etanol, a temperaturas de 250°C (E2-250), 300°C (E2-300) y 350°C (E2-350) en el sustrato de vidrio, fueron analizadas por medio la técnica de difracción de rayos X, para afirmar la presencia del cuaternario  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS).

Como podemos observar en Figura 26 las tres muestras presentan los picos principales del cuaternario, también se observan pequeños picos pertenecientes a fases secundarias como el binario SnS y el ternario  $\text{Cu}_2\text{SnS}_2$ ; sin embargo la muestra E2-300, solo muestra un pico de  $\text{Cu}_2\text{SnS}_2$ .

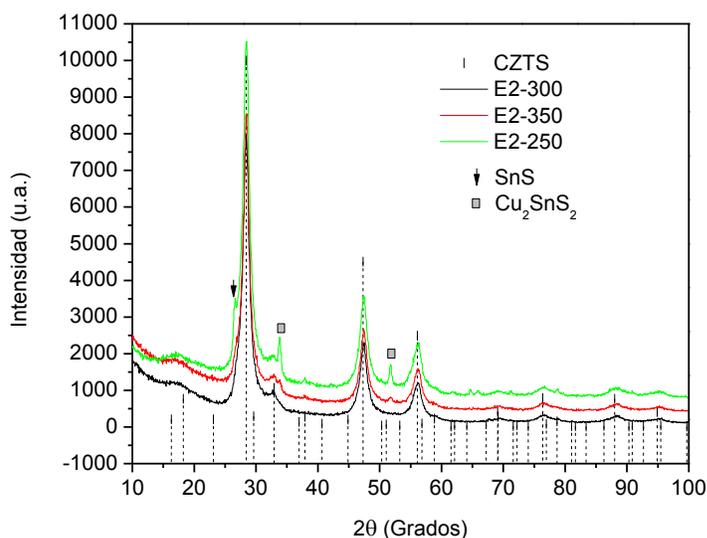
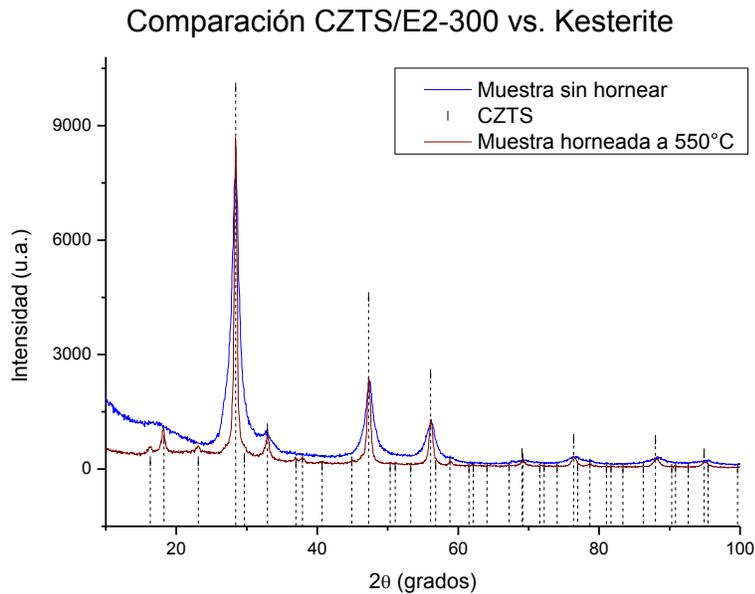


Figura 26 Difractograma de las muestras E2-250, E2-300, E-350 depositadas por rocío pirolítico

Después de obtener las muestras depositadas, se llevaron a un tratamiento térmico post-deposito en nuestro caso a un recocido de 7 minutos a una temperatura de 570°C, para analizar y

comprar el resultado de este tratamiento, nuevamente utilizamos difracción de rayos X. Los resultados son los siguientes:

En la Figura 27 se observan picos de CZTS para la muestra E2-300, pero esta misma muestra recocida a 570°C por 7 minutos, permitió que los picos principales pertenecientes a cuaternario se definieran, por lo que supone que el recocido, permitió la cristalización adecuada del material, así como quitar el exceso de algunas fases secundarias, a pesar de ello, esto no es suficiente como para permitir la obtención de una sola fase.



**Figura 27 Comparación de difractogramas de la muestra E2-300, con y sin tratamiento térmico post-depósito**

En la muestra E2-350 el difractograma presenta picos de la fase CZTS, pero como podemos observar en la Figura 28 el tratamiento post-depósito, no mejoro la definición de la fase, por el contrario, algunos picos disminuyeron su intensidad. Por lo tanto, nos da la pauta para en el futuro, estudiar el fenómeno de la temperatura en los tratamientos térmicos, aunque para otras técnicas, funciona el tratamiento térmico a 570°C, por 7 minutos, debido a que en el rocío pirolítico, ya se utiliza una temperatura previa en el sustrato, es muy probable, que la temperatura requerida para el tratamiento, tenga que ser menor.

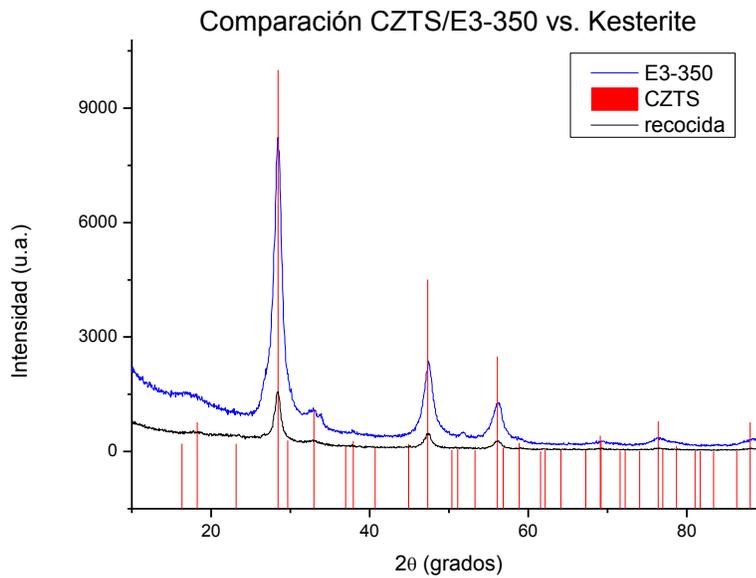


Figura 28 Difractogramas de la muestra E2-350, con y sin tratamiento térmico post-depósito

### 4.2.3 Espectroscopia Raman

Al efectuar el análisis por medio de difracción de rayos X, efectivamente algunos picos de CZTS coinciden con las difracciones de nuestras muestras, sin embargo para confirmar la presencia del cuaternario, fue necesario hacer espectroscopia Raman utilizando un haz con una longitud de onda 780 nm, permitiéndonos comparar el espectro de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (ver Figura 29) [83] con el espectro perteneciente a la muestra E2-300 horneada a  $570^\circ\text{C}$ , durante 7 minutos (ver Figura 30). Observándose, que el pico correspondiente al valor  $332.26\text{ cm}^{-1}$ , se encuentra cercano al de CZTS, destacando que este valor corresponde al pico de mayor intensidad, por lo que confirma la presencia de este cuaternario; el resto de los picos, también son muy cercanos a los valores de esta fase, con excepción del valor ubicado en  $272.47\text{ cm}^{-1}$  que pertenece a una fase secundaria, el binario sulfuro de estaño (SnS), confirmado debido al exceso de estaño reportado en el análisis por medio de EDS.

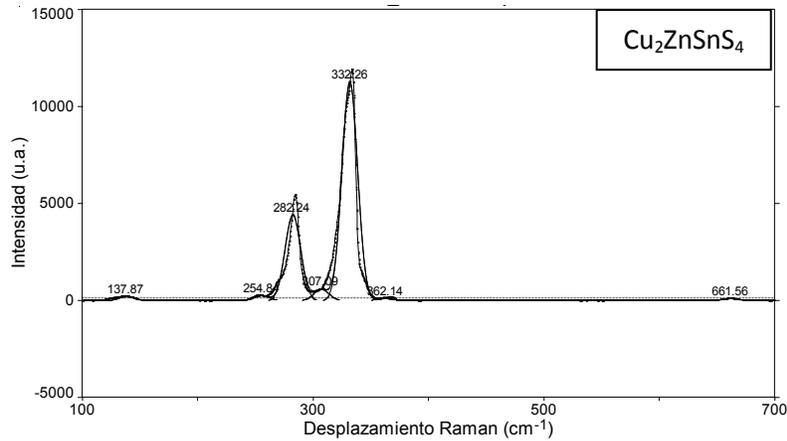


Figura 29 Espectroscopia Raman de Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS), con longitud de onda 780 nm.

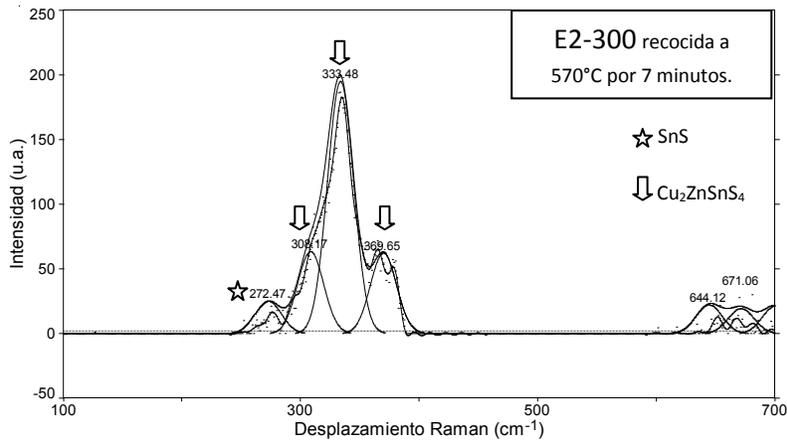


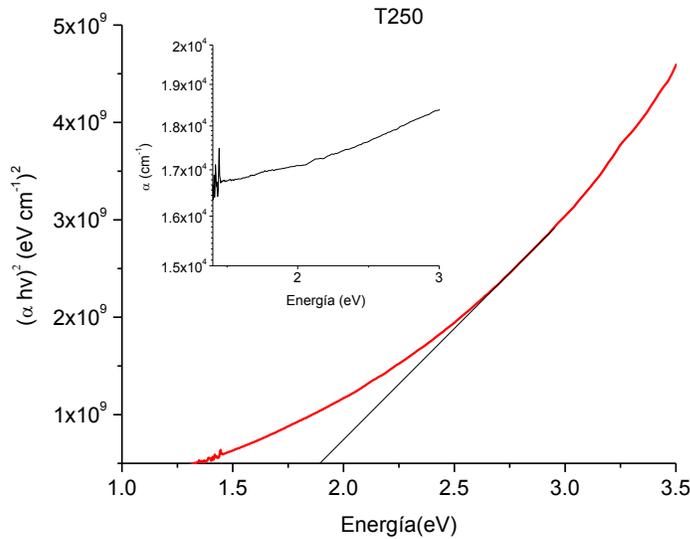
Figura 30 Espectroscopia Raman muestra E2-300 con tratamiento térmico post-depósito

#### 4.2.4 Transmitancia, Reflectancia y Brecha de Energía

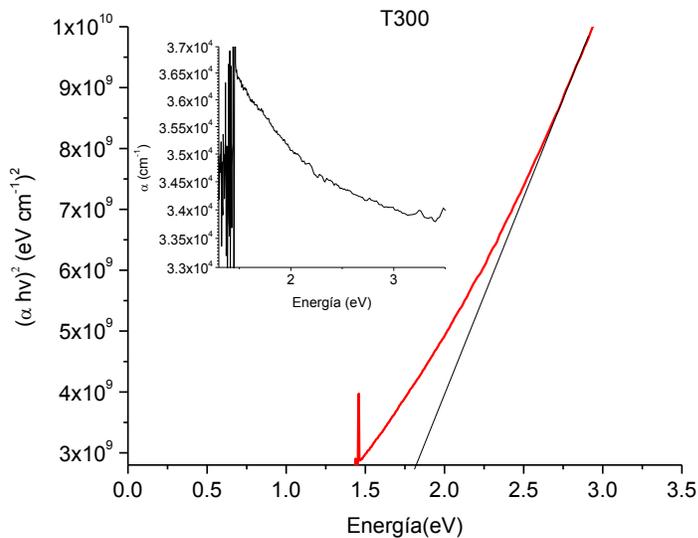
Se utilizó la relación de Bugar-Lambert (ver Ecuación 7) [80], para el cálculo del coeficiente de absorción óptica de las muestras E2-250, E2-300 y E2-350; para después obtener la brecha de energía, haciendo una interpolación y cruzando esta en el eje  $h\nu$  de la curva formada por  $\alpha^2$  contra  $h\nu$  (ver ecuación 6) [81].

Como se observa en las figuras Figura 31, Figura 32 y Figura 33, la brecha de energía se encuentra en 1.88 eV para las muestras E2-250 y E2-350, para la muestra E2-300 presenta una brecha de 1.83 eV; mientras que el coeficiente de absorción se encuentran en el rango de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Estos valores aun se encuentra alejados del rango 1.4 a 1.5 eV para la brecha de energía [84] [85] reportados como los pertenecientes al semiconductor tipo p CZTS, sin embargo el

coeficiente de absorción tiene un valor aceptable comparado con el reportado  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  [86]. Los valores obtenidos de 1.83 eV a 1.88 eV se debieron posiblemente a la poca homogeneidad de la muestra, ya que en los depósitos realizados por rocío pirolítico, se observan espacios sin material depositado (ver Figura 34), por lo que al momento de realizar las mediciones de reflectancia y transmitancia, estas no podrían ser confiables y por tanto no obtener una brecha de energía aceptable. Por otro lado la existencia de una fase secundaria como el binario SnS, contribuyo a las propiedades ópticas del material.



**Figura 31** Coeficiente de absorción y brecha de energía. Muestra E2-250



**Figura 32** Coeficiente de absorción y brecha de energía. Muestra E2-300

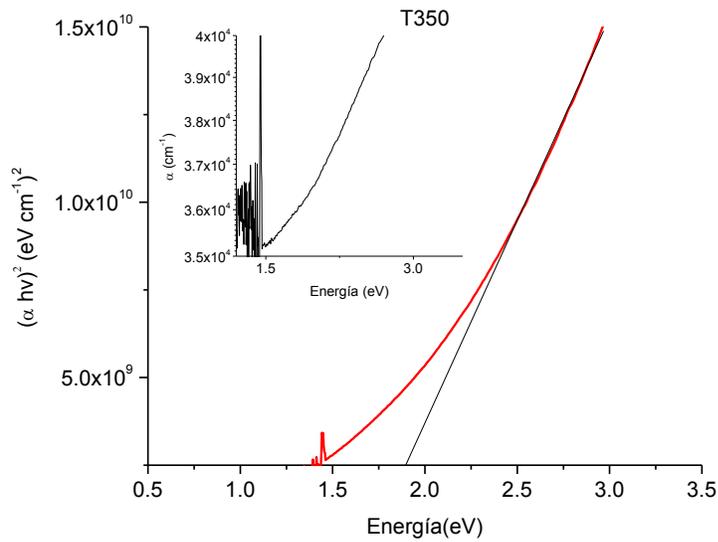


Figura 33 Coeficiente de absorción y brecha de energía. Muestra E2-350

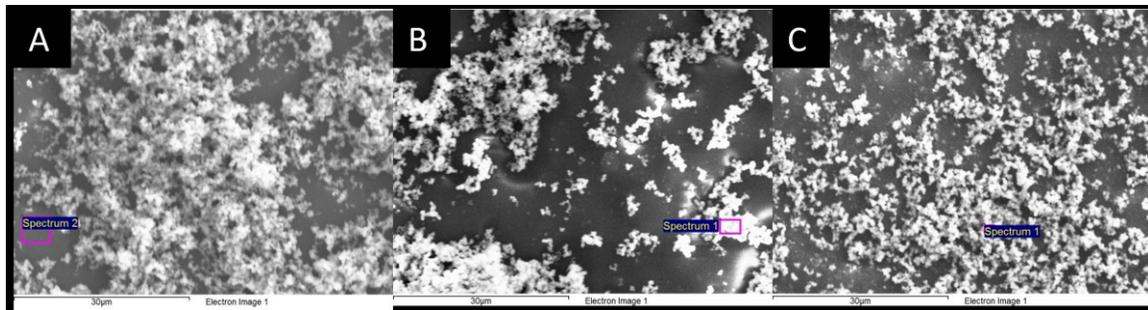
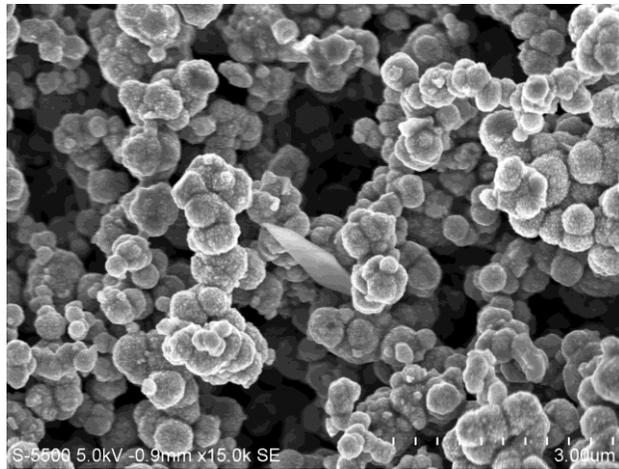


Figura 34 Micrografías SEM de baja resolución. A) E2-250 B) E2-300 C) E2-350

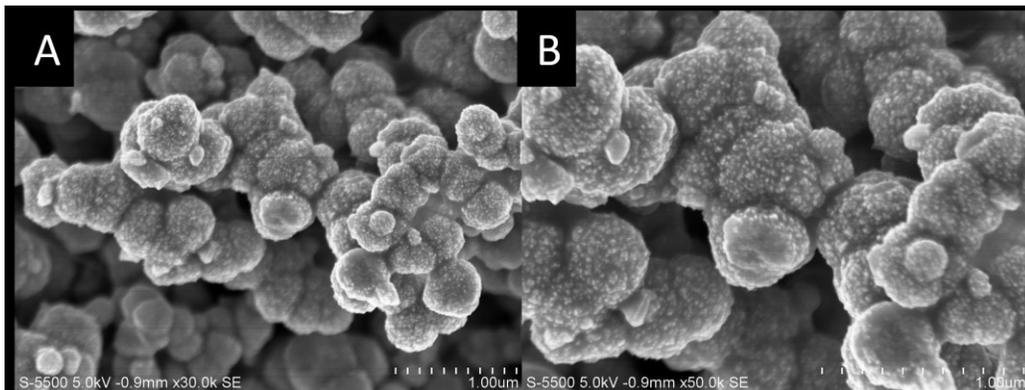
#### 4.2.5 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

El uso de la microscopia electrónica de barrido nos permitió, la obtención de imágenes, en las cuales se pueden observar la distribución del depósito, en la Figura 35 se demuestra la homogeneidad del material depositado, alcanzándose a observar espacios vacíos, así como tamaños de grano de 3 µm aproximadamente con estructura muy similar.



**Figura 35 Micrografía SEM Muestra E2-300**

En la Figura 36 A se observa que los granos tienen una geometría similar, así como un tamaño de grano aproximado de 3 µm, mientras que en la Figura 36 B, se observan aglomeraciones de los granos, todos con geometría circular.



**Figura 36 Micrografías SEM muestra E2-300 A) resolución 30 K B) resolución 50 K**

### **4.3 Depósito de CZTS por Serigrafía**

Se realizaron depósitos por medio de la técnica de serigrafía, se presentan los resultados de los análisis de composición química, realizada por medio de espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), así como los difractogramas obtenidos, que nos permitieron analizar las estructuras obtenidas, así como observar las fases formadas, durante la síntesis y depósito.

### 4.3.1 Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS)

El porcentaje atómico de cada elemento para las muestras depositadas por serigrafía, se presentan en la Tabla 9 Porcentajes atómicos por elemento de las muestras depositadas por serigrafía., permitiéndonos observar valores para el azufre, el cobre y el estaño por debajo del 50%, 25% y 12.5% respectivamente, así como valores por encima de 12.5% que son los adecuados para el zinc. Por tanto es posible la formación de diversas fases, entre ellas CZTS.

Muestras	Elementos % Atómico				Relaciones Estequiometricas	
	S	Cu	Zn	Sn	Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn
CZTS	50	25	12.5	12.5	1	1
RM005-Zn-H570°C	47.56	21.7	24.7	6.5	0.7	3.7
RM005-Sn-H570°C	48.2	20.82	21.15	9.8	0.67	2.2

Tabla 9 Porcentajes atómicos por elemento de las muestras depositadas por serigrafía.

### 4.3.2 Difracción de Rayos X (XRD)

En la Figura 37 Difractograma de las muestras depositadas por serigrafía MS-Sn M05 y MS-Zn M05 se observan diferentes picos, pertenecientes a diversas fases, dentro de ellos, el pico principal ubicado en  $28.4^\circ$ , que puede pertenecer a las fases de ZnS o  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , además de picos como el ternario  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  ubicado en  $26.49^\circ$  del eje  $2\theta$ , los binarios  $\text{Cu}_9\text{S}_5$  y  $\text{Cu}_8\text{S}_5$  en  $47.3^\circ$  y  $56.18^\circ$ , respectivamente. Observándose así una combinación de diversas fases, debido a la composición química, dado que los porcentajes atómicos de los elementos no se encuentran en las proporciones adecuados para obtener la fase CZTS, sin presencia de ninguna otra.

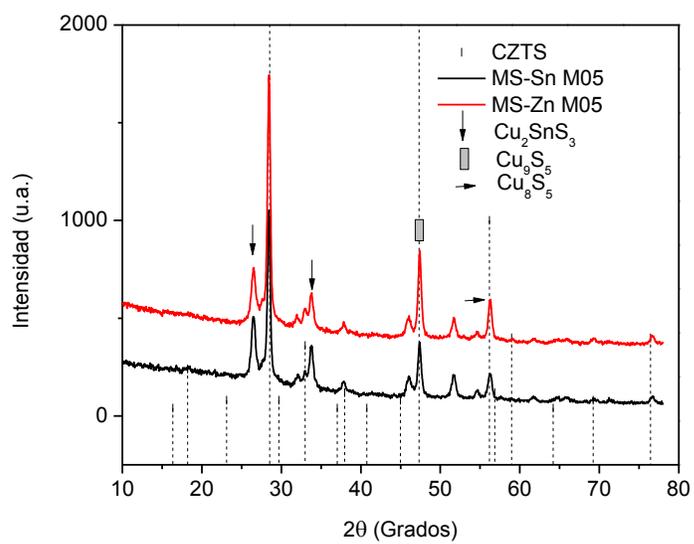


Figura 37 Difractograma de las muestras depositadas por serigrafía MS-Sn M05 y MS-Zn M05

## Conclusiones

Logramos desarrollar un método funcional para sintetizar el semiconductor CZTS, utilizando para ello la síntesis asistida por microondas a una temperatura de 200°C y un tiempo de 30 minutos, además de cumplir con el objetivo de obtener polvos nanoestructurados de CZTS, con tamaños de cristal que van de los 5 hasta los 15 nm, comprobando la reproducibilidad tanto del método como de los resultados. En cuanto a los disolventes utilizados, etilenglicol y etanol, nos permitieron obtener muestras coloidales con diferente densidad, permitiendo con ello, el depósito por medio de rocío pirolítico de manera eficiente para ambos casos, sin embargo el etanol presenta un beneficio al tener un punto de ebullición menor al del etilenglicol, facilitando el depósito.

Por otro lado los métodos utilizados para el depósito del material sintetizado, permitieron comprobar la versatilidad del material, para ser depositado; a pesar de que el depósito por rocío pirolítico resultó ser un método sencillo, para este fin, las películas obtenidas aun no son lo suficientemente homogéneas, para presentar características ópticas adecuadas para ser utilizadas como semiconductor tipo p. Sin embargo la optimización y el estudio del método de depósito permitiría, mejorar la homogeneidad y por tanto dichas características.

Los cambios observados en la estructura de las películas delgadas depositadas por rocío pirolítico y sometidas a un tratamiento térmico post-deposito, demostraron que se podría mejorar la estructura del material, sin embargo se necesita un estudio más profundo del efecto de la temperatura y el tiempo utilizado en dicho tratamiento, con la finalidad de encontrar condiciones adecuadas para el material sintetizado.

## Perspectivas

El desarrollo de este trabajo, nos permitió desarrollar no solo un método de síntesis, sino también la obtención de polvos nanoestructurados, sin embargo es necesario profundizar en el estudio de factores importantes y de gran impacto para la síntesis, el depósito y el tratamiento térmico posterior, para lo cual se propone:

- Optimizar el método de síntesis asistida por microondas.
- Realizar depósitos por medio de otras técnicas como la evaporación térmica, para comprobar la versatilidad del material.
- Optimizar el depósito por rocío pirolítico, logrando homogeneidad en las muestras depositadas.
- Optimizar la temperatura y el tiempo del tratamiento post-deposito, con el objetivo de obtener una sola fase.

- Desarrollar una celda solar utilizando como semiconductor tipo-p el material sintetizado.
- Caracterizar la celda solar desarrollada.

## Referencias

1. *International energy outlook 2011*. **Conti, John y Holtberg, Paul**. 2011, Washington: Independent Statistics and Analysis of US Energy Information Administration, Vol. 12.
2. **Castells, Xavier E**. *Energía, Agua, Medioambiente, territorialidad y Sostenibilidad*. s.l. : Ediciones Diaz de Santos, 2012.
3. **Martinez, Julia, Bremauntz, Adrian F y Osnaya, Patricia**. *Cambio climático: una visión desde México*. s.l. : Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Instituto Nacional de Ecología, 2004.
4. *ofrecen las energía renovables para el suministro nacional*. **Villamar, JM**. 2008, Cuernavaca: Instituto de Investigaciones Electricas.
5. *Renewables 2010 Global Status Report*. **El-Ashry, M**. 2010, Paris: REN21 Secretariat). Copyright Deutsche (GTZ) GmbH.
6. *World Energy Outlook*. 2008.
7. *RENEWABLES 2007 GLOBAL STATUS REPORT*. **Sawin, Janet L**. 2010.
8. **Parte, II y Renovables, Energías**. *El panorama de las fuentes de energía renovable en Latinoamérica y México*. pág. 86.
9. **International Copper Association, Ltd. ICA, Latinoamérica**. *Energías Renovables para Generación de Electricidad en América Latina: mercado, tecnologías y perspectivas*. Santiago, Chile : International Copper Association , 2010.
10. **Gonzalez, Antoni J, Planells, Raman C y Ribas, Salvado M**. *Tecnología energética y medio ambiente*. s.l. : Web ebooks de UPC, 2009. Vol. 113.
11. **Secretaría de Energía (SENER)**. *Balance Nacional de Energía 2011*. México : s.n., 2012.
12. **Gurevich, Yuri y Lira, G M**. *Fenómenos de contacto y sus aplicaciones en celdas solares*. s.l. : Fondo de Cultura Económica, 2013.
13. **Rodriguez, Pedro**. *Semiconductores*. s.l. : TECNIBOOK/ALSINA EDICIONES.
14. **Portis, Alan M y Young, Hugh D**. *Electrónica de semiconductores*. s.l. : Reverte, 1974. Vol. 12.
15. **Adler, Richard B, Smith, Arthur C y Longini, Richard L**. *Introducción a la Física De Los Semiconductores*. s.l. : Editorial Reverte, 1970. Vol. 1.
16. **Shalamova, Klavdia V y Grdian, Akop**. *Física de los Semiconductores*. 1975.

17. *Introducción a la ciencia de materiales: técnicas de preparación y caracterización*. **Albella, JM.** s.l. : Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1993.
18. **Hlawiczka, Paul.** *Introducción a la electrónica cuántica*. s.l. : Editorial Reverte, 1977.
19. **Galiana, Jaime L, y otros.** *Electromagnetismo y semiconductores*. s.l. : Ed. Univ. Politécnica. Valencia, 1997.
20. *Física para la ciencia y la tecnología*. **Mosca, Gene y Allen, Paul.** 2005, Publicado por Reverte, págs. 51--56.
21. *Photovoltaic materials, history, status and outlook*. **Goetzberger, Adolf, Hebling, Christopher y Schock, Hans-Werner.** s.l. : Elsevier, 2003, Materials Science and Engineering: R: Reports, Vol. 40, págs. 1--46.
22. **Micheloud, O M y Vicini, R A.** *Smart Grids: Fundamentos, Tecnologías y Aplicaciones*. s.l. : Cengage Learning, 2012.
23. **Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y.** *Revista*. s.l. : Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, 1998. 0370-3908.
24. *Thin-film CuInSe<sub>2</sub>/CdS heterojunction solar cells*. **Kazmerski, LL, White, FR y Morgan, GK.** s.l. : AIP, 1976, Applied Physics Letters, Vol. 29, págs. 268--270.
25. *Table 3: Measured Schottky Barrier Heights*. **Sze, SM.** 1981, Physics of Semiconductor Devices, John Wiley & Sons, Inc, Vol. 291.
26. *Solar cell efficiency tables (version 35)*. **Green, Martin A, y otros.** s.l. : Wiley Online Library, 2010, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, Vol. 18, págs. 144--150.
27. *Solar photovoltaics R&D at the tipping point: A 2005 technology overview*. **Kazmerski, Lawrence L.** s.l. : Elsevier, 2006, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, Vol. 150, págs. 105--135.
28. *Materials Challenges*. **Beach, Joseph D y McCandless, Brian E.** s.l. : Cambridge Univ Press, 2007, MRS bulletin, Vol. 32.
29. *Material considerations for terawatt level deployment of photovoltaics*. **Feltrin, Andrea y Freundlich, Alex.** s.l. : Elsevier, 2008, Renewable Energy, Vol. 33, págs. 180--185.
30. *Monitoring and assessing technology choice: the case of solar cells*. **Andersson y Jacobsson, Staffan.** s.l. : Elsevier, 2000, Energy Policy, Vol. 28, págs. 1037--1049.
31. **Kingston, Howard M y Haswell, Stephen J.** *Microwave-enhanced chemistry: fundamentals, sample preparation, and applications*. s.l. : American Chemical Society Washington, DC, 1997. Vol. 772.

32. *Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light 2002*. **Hayes, BL**. Matthews, NC.: CEM Publishing.
33. *Ceram Bull 1989, 68, 376*. **Sutton, WH**. CAS, Web of Science\textregistered Times Cited, Vol. 459.
34. **Clark, David E**. *Microwave Solutions for Ceramic Engineers*. s.l. : American Ceramic Society, 2005.
35. **Crecente Campo, J**. *Sintesis organica asistida por microondas. Obtencion de enol carbamatos, tetrahidroisoquinolinas, benzoazepinas, tiazolinas, sulfuros de fosfoles, isoflavonas, arilcumarinas, cumarinocumarinas y nucleos de dendrimeros. Aplicaciones*. s.l. : Univ Santiago de Compostela.
36. *Microwave enhanced synthesis*. **Caddick, Stephen y Fitzmaurice, Richard**. 2009, Tetrahedron, Vol. 65, págs. 3325 - 3355. 0040-4020.
37. *Thin-film silicon solar cell technology*. **Shah, AV, y otros**. s.l. : Wiley Online Library, 2004, Progress in photovoltaics: Research and applications, Vol. 12, págs. 113--142.
38. *The formation of different phases of CuxTe and their effects on CdTe/CdS solar cells*. **Zhou, J, y otros**. s.l. : Elsevier, 2007, Thin Solid Films, Vol. 515, págs. 7364--7369.
39. *Solar cell efficiency tables (version 14)*. **Green, Martin A, y otros**. 1999, Progress in photovoltaics, Vol. 7, pág. 321.
40. **Hurtado Morales, Mikel F**. *Sintesis de peliculas delgadas de ZnS por el metodo CBD y uso como capa buffer en celdas solares basadas en Cu (In, Ga)(S, Se) 2/Synthesis of ZnS thin film by CBD process and it use as buffer layer in solar cells based in Cu (In, Ga)(S, Se) 2*. 2010. phdthesis.
41. *Properties of 19.2% efficiency ZnO/CdS/CuInGaSe2 thin-film solar cells*. **Ramanathan, Kannan, y otros**. s.l. : Wiley Online Library, 2003, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, Vol. 11, págs. 225--230.
42. *Status and further potentials of CIS and related solar cells*. **Schock, HW**. 2010. págs. 6--10.
43. *Facile synthesis of ZnS-AgInS2 solid solution nanoparticles for a color-adjustable luminophore*. **Torimoto, Tsukasa, y otros**. s.l. : ACS Publications, 2007, Journal of the American Chemical Society, Vol. 129, págs. 12388--12389.
44. *Synthesis and characterization of Zn (O, OH) S and AgInS2 layers to be used in thin film solar cells*. **Vallejo, W, Arredondo, CA y Gordillo, G**. s.l. : Elsevier, 2010, Applied Surface Science, Vol. 257, págs. 503--507.
45. *Towards marketable efficiency solution-processed kesterite and chalcopyrite photovoltaic devices*. **Mitzi, David B, y otros**. 2010. págs. 000640--000645.

46. *Estado actual de las celdas solares basadas en capas absorbentes de bajo costo Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>, perspectivas y nuevos aportes realizados.* **Morales, Mikel F.** 2013, ELEMENTOS, Vol. 2.
47. **Ordo Rojas, Jose I.** *Síntesis y estudio de propiedades de películas delgadas de Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>.* 2012. phdthesis.
48. *Towards sustainable materials for solar energy conversion: Preparation and photoelectrochemical characterization of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>.* **Scragg, Jonathan J, Dale, Phillip J y Peter, Laurence M.** s.l. : Elsevier, 2008, Electrochemistry Communications, Vol. 10, págs. 639--642.
49. *High-Efficiency Solar Cell with Earth-Abundant Liquid-Processed Absorber.* **Todorov, Teodor K, Reuter, Kathleen B y Mitzi, David B.** s.l. : Wiley Online Library, 2010, Advanced Materials, Vol. 22, págs. E156--E159.
50. *Band alignment at the Cu<sub>2</sub>ZnSn (S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub>/CdS interface.* **Haight, Richard, y otros.** 2011, Applied Physics Letters, Vol. 98, pág. 253502.
51. *Development of thin film solar cell based on Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films.* **Katagiri, Hironori, y otros.** s.l. : Elsevier, 2001, Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 65, págs. 141--148.
52. *Kesterite absorber layer uniformity from electrodeposited pre-cursors.* **Kurihara, Masato, y otros.** s.l. : Wiley Online Library, 2009, physica status solidi (c), Vol. 6, págs. 1241--1244.
53. *The consequences of kesterite equilibria for efficient solar cells.* **Redinger, Alex, y otros.** s.l. : ACS Publications, 2011, Journal of the American Chemical Society, Vol. 133, págs. 3320--3323.
54. *Kesterite Thin-Film Solar Cells: Advances in Materials Modelling of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>.* **Walsh, Aron, y otros.** s.l. : Wiley Online Library, 2012, Advanced Energy Materials, Vol. 2, págs. 400--409.
55. *Preparation and characterization of spray-deposited Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films.* **Kishore Kumar, YB, y otros.** s.l. : Elsevier, 2009, Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 93, págs. 1230--1237.
56. *Fabrication and characterization of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films deposited by spray pyrolysis technique.* **Kamoun, N, Bouzouita, H y Rezig, B.** s.l. : Elsevier, 2007, Thin Solid Films, Vol. 515, págs. 5949--5952.
57. *Chemical composition dependence of morphological and optical properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films deposited by sol--gel sulfurization and Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin film solar cell efficiency.* **Tanaka, Kunihiko, y otros.** s.l. : Elsevier, 2011, Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 95, págs. 838--842.
58. *Aqueous bath process for deposition of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> photovoltaic absorbers.* **Wangperawong, A, y otros.** s.l. : Elsevier, 2011, Thin Solid Films, Vol. 519, págs. 2488--2492.
59. *Progress towards marketable earth-abundant chalcogenide solar cells.* **Todorov, Teodor, y otros.** s.l. : Elsevier, 2011, Thin Solid Films, Vol. 519, págs. 7378--7381.

60. *Multi-stage evaporation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films*. **Weber, A, y otros.** s.l. : Elsevier, 2009, Thin Solid Films, Vol. 517, págs. 2524--2526.
61. *Growth of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films on Si (100) substrates by multisource evaporation*. **Oishi, Koichiro, y otros.** s.l. : Elsevier, 2008, Thin Solid Films, Vol. 517, págs. 1449--1452.
62. *The crystallisation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin film solar cell absorbers from co-electroplated Cu--Zn--Sn precursors*. **Schurr, R, y otros.** s.l. : Elsevier, 2009, Thin Solid Films, Vol. 517, págs. 2465--2468.
63. *Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin film solar cells from electroplated precursors: Novel low-cost perspective*. **Ennaoui, A, y otros.** s.l. : Elsevier, 2009, Thin Solid Films, Vol. 517, págs. 2511--2514.
64. **Scragg, Jonathan J.** Conversion of Precursors into Compound Semiconductors. 2011, págs. 59--110.
65. *Preparation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> films by electrodeposition using ionic liquids*. **Chan, CP, Lam, H y Surya, C.** s.l. : Elsevier, 2010, Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 94, págs. 207--211.
66. *Synthesis and characterization of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> absorber layers by an electrodeposition-annealing route*. **Scragg, JJ, Dale, PJ y Peter, Laurence M.** s.l. : Elsevier, 2009, Thin Solid Films, Vol. 517, págs. 2481--2484.
67. *Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> films deposited by a soft-chemistry method*. **Todorov, T, y otros.** s.l. : Elsevier, 2009, Thin Solid Films, Vol. 517, págs. 2541--2544.
68. *Growth and Raman scattering characterization of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films*. **Fernandes, PA, Salom, PMP y Da Cunha, AF.** s.l. : Elsevier, 2009, Thin solid films, Vol. 517, págs. 2519--2523.
69. *Rapid synthesis of sphere-like Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> microparticles by microwave irradiation*. **Kumar, R S, y otros.** s.l. : Elsevier, 2012, Materials Letters.
70. *Quaternary Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> nanocrystals: Facile and low cost synthesis by microwave-assisted solution method*. **Shin, Seung W, y otros.** s.l. : Elsevier, 2012, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 516, págs. 96--101.
71. *Microwave assisted synthesis of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> colloidal nanoparticle inks*. **Flynn, Brendan, y otros.** s.l. : Wiley Online Library, 2012, physica status solidi (a), Vol. 209, págs. 2186--2194.
72. **Zaberca, O, y otros.** A general route to the synthesis of surfactant-free, solvent-dispersible ternary and quaternary chalcogenide nanocrystals. 2011. Vol. 21, pág. 6483. 0959-9428.
73. **Aguilar Castillo, Alfredo Antonio.** Codopaje de Tb<sup>3+</sup> y Eu<sup>3+</sup> trivalente para emisión verde y roja en HfO<sub>2</sub>. México, D.F. : s.n., 2012.
74. **Serway, R A y Jewett, J W.** *Física para ciencias e ingeniería*. s.l. : Thomson, 2005.

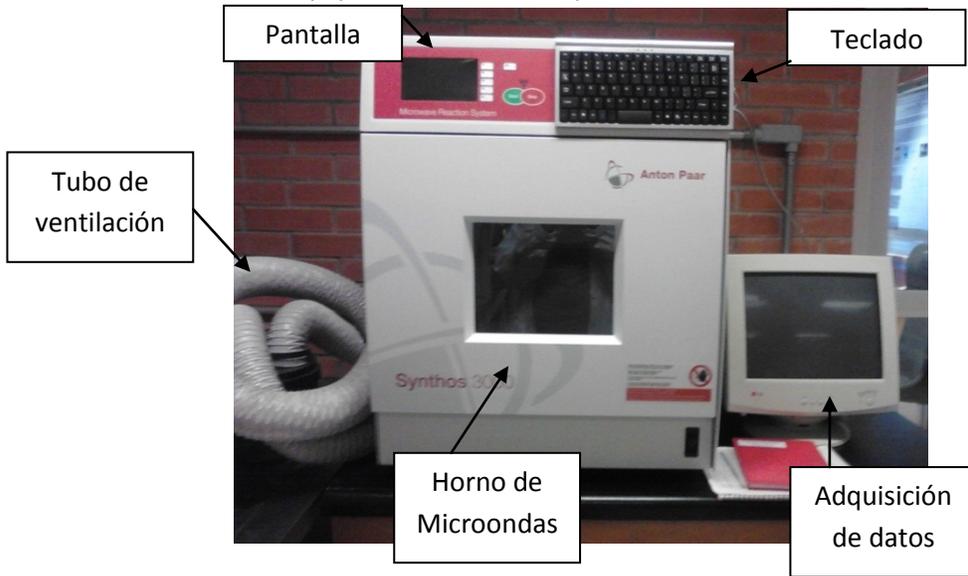
75. **Cullity, B D.** Elements of X-Ray Diffraction. 1957. Vol. 25, pág. 394. 00029505.
76. **Warren, B E.** *X-ray Diffraction*. s.l. : Dover Publications, 1969.
77. **Castellanos, R.A.** *Difracción de Rayos-X: Método de Polvos*. México : McGraw-Hill, 1990.
78. **Callister, W D.** *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. s.l. : Revert, 2002.
79. *Multispectral Image Encoding and Compression*. **MacDonald, Lindsay W, Westland, Stephen y Liu, Dong-Mei.** 2001. págs. 135-140.
80. **Shalimova, K V.** *Física de los semiconductores*. s.l. : Mir, 1975.
81. **Triana, C C, y otros.** *Síntesis Y Estudio De Propiedades ópticas Y Estructurales De Películas Delgadas De Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Y Nuevos Materiales Fotovoltaicos*. 2011. Vol. 42.
82. **Sahagón, J L.** *Métodos de microscopía electrónica de barrido en biología*. s.l. : Universidad de Cantabria, 1997.
83. RRUFF. [En línea] RRUFF. [Citado el: 11 de Marzo de 2013.] <http://rruff.info/kesterite/display=default/>.
84. *Electrical and Optical Properties of Stannite-Type Quaternary Semiconductor Thin Films*. **Ito, Kentaro y Nakazawa, Tatsuo.** s.l. : The Japan Society of Applied Physics, 1988, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 27, págs. 2094-2097.
85. *Preparation and evaluation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by sulfurization of E-B evaporated precursors*. **Katagiri, Hironori, y otros.** 1997, Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 49, págs. 407 - 414. 0927-0248.
86. *Development of thin film solar cell based on Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films*. **Katagiri, Hironori, y otros.** 2001, Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 65, págs. 141 - 148. 0927-0248.

## ANEXOS

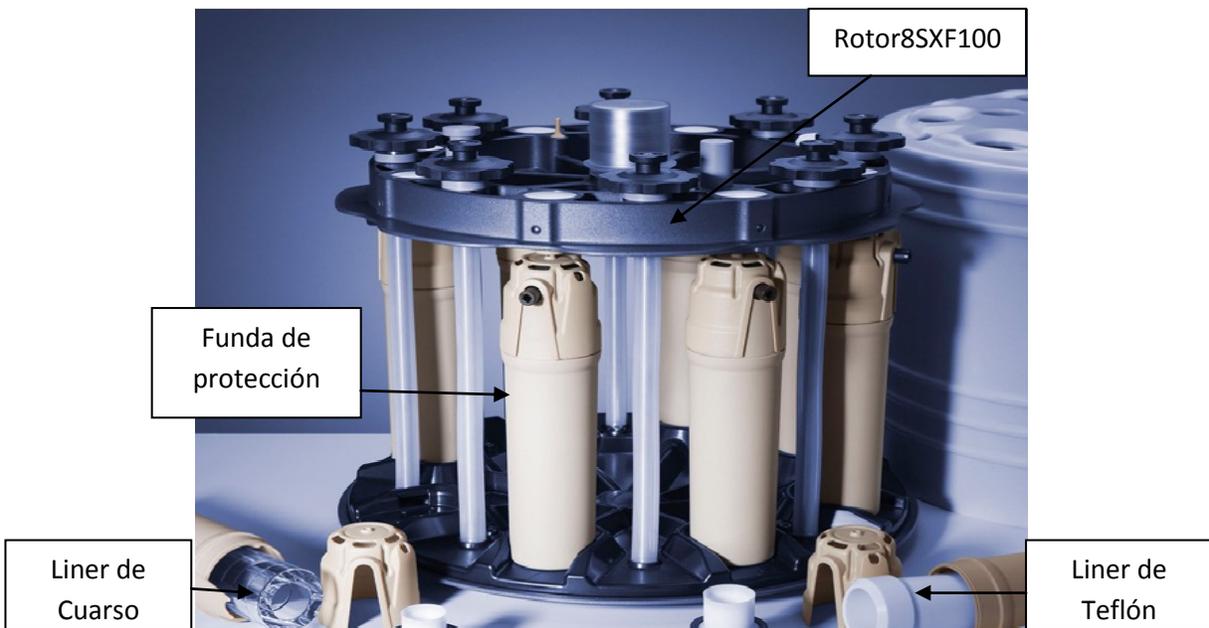
### Datos técnicos del equipo de Microondas Synthos 3000 Anton Paar

Alimentación de corriente :	AC 230 V $\pm$ 10 % 50 Hz $\pm$ 0.3 Hz o AC 230 V $\pm$ 10 % 60 Hz $\pm$ 0.3 Hz
Potencia absorbida:	3680 VA
Potencia instalada de microondas:	1700 W, suministrada por 2 magnetrones
Potencia de salida de microondas:	1400 W, limitación para aumentar la vida útil del magnetrón
Regulación de la potencia de microondas:	Regulación sin pulsación en toda la gama de potencia, ajustable en pasos de 1 W
Frecuencia de magnetrón:	2455 MHz
Peso:	74 Kg
Dimensiones del equipo (ancho x profundo x alto):	60 x 72 x 74 cm (23.6 x 28.4 x 29 pulgadas)
Dimensiones de la cámara del horno (ancho x profundo x alto):	45 x 42 x 3 cm (17.7 x 16.5 x 13,8 pulgadas)
Volumen de la cámara del horno:	66 L
Material de la cámara del horno:	Acero inoxidable con revestimiento de varias capas de fluoropolímero.
Potencia de flujo de unidad de aspiración:	190 m <sup>3</sup> /h máx., ajustable en 4 niveles
Velocidad del rotor:	3 rpm
Mando del sistema:	Microprocesador (Motorola serie 68xxx); Índice de métodos ensayados y libremente ampliables por el usuario; Memoria para hasta 600 métodos; Memorización de las 9 últimas horas de servicio (si se utilizan como máx. 240 métodos); Memorización de las 5 últimas horas de servicio (si se utilizan 600 métodos);
Pantalla:	Pantalla LCD con iluminación de fondo, 240 x 128 píxel (40 caracteres x 16 líneas)
Elementos de entrada de datos:	Revestimiento de las teclas a prueba de salpicaduras, 8 teclas (Start, Stop, Esc, 5 teclas de función)
Teclado externo:	Conexión AT de 5 clavijas DIN 41524

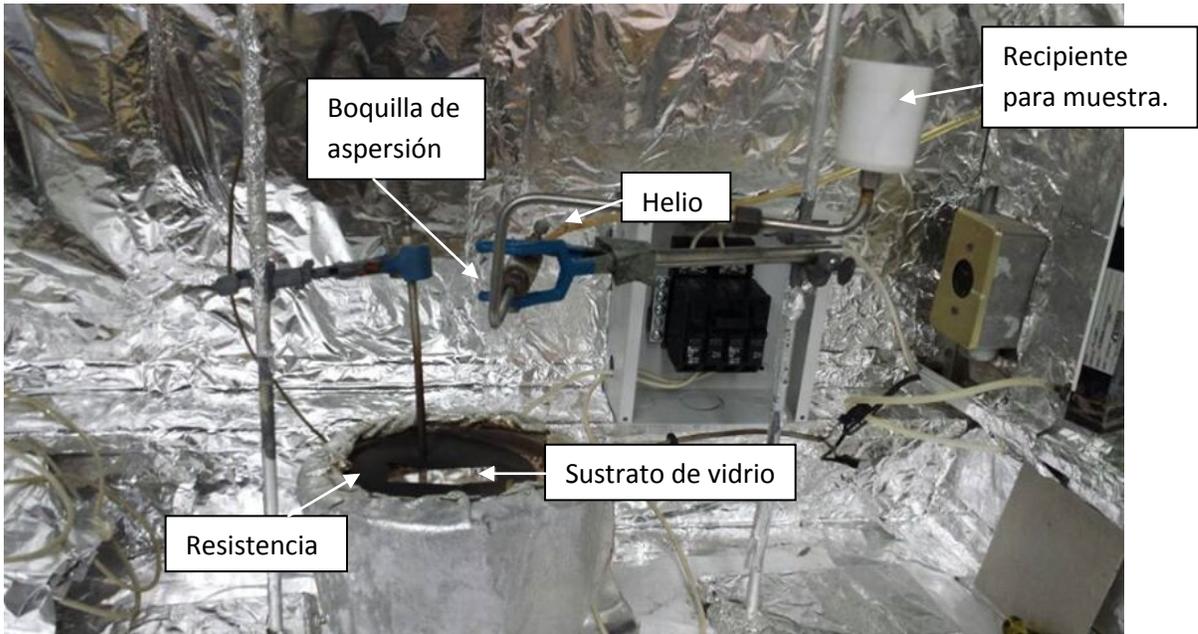
Equipo de Microondas Synthos 3000 Anton Paar .



Rotor 8SXF100, liners y fundas protectoras.



Equipo de Rocío Pirolítico.



Polvo nanoestructurado de CZTS.

