



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA EN LAS PROPIEDADES DEL $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ POR LA SUSTITUCIÓN PARCIAL O COMPLETA DEL Zn POR Mg Y/O Fe PARA APLICACIONES FOTOVOLTAICAS

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTORA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

DIANA MATZALEN MENA ROMERO

TUTOR PRINCIPAL

DRA. CRISTY LEONOR AZANZA RICARDO
ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES (ENES) JURIQUILLA, QRO.

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

DRA REBECA CASTANEDO PÉREZ
CINVESTAV CAMPUS QUERÉTARO

DR. JOSÉ SANTOS CRUZ

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO (UAQ) FACULTAD DE QUÍMICA

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, ABRIL 2024



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.

AGRADECIMIENTOS

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

A la Dra. Rebeca Castanedo Pérez, como parte de mi comité tutor, por su apoyo en el desarrollo de esta investigación y por las caracterizaciones de UV Vis Nir y perfilometría.

Al Dr. José Santos Cruz, como parte de mi comité tutor, por su apoyo en el desarrollo de esta investigación y en las caracterizaciones de espectroscopía Raman.

Al CONAHCyT por el apoyo económico otorgado a través de la beca.

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

Al M. en C. Manuel Aguilar Franco del LaNCaM por su valioso apoyo en la medición de EDS de las muestras presentadas en esta tesis.

Agradezco a la Dra. Beatriz Millán y a la Dra. Genoveva Hernández por su apoyo en el laboratorio de Difracción de Rayos-x y en el laboratorio de Síntesis.

A los integrantes de mi comité sinodal, por darse el tiempo de revisar y mejorar con sus comentarios esta tesis.

Al PAEP de la UNAM por el apoyo en la adquisición de material y reactivos para el desarrollo de esta investigación.

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

RESUMEN

En este trabajo se busca realizar una sustitución parcial o completa del Zn dentro de la estructura cristalina del $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), debido a que este elemento tiene una gran afinidad química con el Cu y el S y con facilidad se forman defectos en la estructura cristalina del semiconductor, así como fases secundarias que afectan el desempeño del material al momento de ser aplicados en celdas solares de segunda generación. Para conseguir esto, se realiza la síntesis de nanopartículas de CZTS con la modificación en la cantidad de Zn y añadiendo el porcentaje faltante con Mg mediante la técnica de “hot injection” para después obtener una tinta de estas nanopartículas un tratamiento de conversión a película delgada y poder estudiar las características de este semiconductor en la forma en que se aplicaría en celdas solares. Se logra determinar que fases secundarias se forman con el método de “hot injection” y cuáles son las consecuencias de su presencia. Se hace aporte en la metodología de síntesis (hot injection) y en la recristalización de las películas delgadas, las cuales fueron caracterizadas con difracción de rayos X (DRX), espectroscopía Raman, espectroscopía de energía dispersiva (EDS) y UV Vis Nir.

Palabras Clave: CZTS, Semiconductor, Capa Absorbente, Band gap, Películas Delgadas.

ABSTRACT

In this work, we seek to carry out a partial or complete substitution of Zn within the crystalline structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), because this element has a great chemical affinity with Cu and S and defects are easily formed in the crystalline structure of the semiconductor, as well as secondary phases that affect the performance of the material when applied in second generation solar cells. To achieve this, the synthesis of CZTS nanoparticles is carried out with the modification in the amount of Zn and adding the missing percentage with Mg using the “hot injection” technique to then obtain an ink from these nanoparticles, a conversion treatment to a thin film and to be able to study the characteristics of this semiconductor in the way it would be applied in solar cells. It is possible to determine which secondary phases are formed with the “hot injection” method and what are the consequences of their presence. Contribution is made in the synthesis methodology (hot injection) and in the recrystallization of the thin films, which were characterized with X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, energy dispersive spectroscopy (EDS) and UV Vis Nir.

Keywords: CZTS, Semiconductor, Absorbent Layer, Band gap, Thin Films.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS.....	1
ÍNDICE DE FIGURAS	5
ÍNDICE DE TABLAS	9
CAPÍTULO 1.....	10
1.1 INTRODUCCIÓN	10
1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	13
1.3 HIPÓTESIS	13
1.4 OBJETIVOS	13
CAPÍTULO 2.....	14
MARCO TEÓRICO.....	14
2.1 INTRODUCCIÓN A LA ENERGÍA SOLAR Y EL EFECTO FOTOVOLTAICO	14
2.1.1 EFECTO FOTOVOLTAICO.....	14
2.1.2 PROCESOS DE ABSORCIÓN ÓPTICA.....	15
2.1.3 TIPOS DE CELDAS SOLARES	16
2.2 CONFIGURACIÓN DE LAS CELDAS SOLARES	16
2.3 MATERIALES PARA CELDAS SOLARES	17
2.4 ESTRUCTURA DEL CZTS.....	18
2.4.1 DEFECTOS PUNTUALES.....	21
2.5 $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ COMO CAPA ABSORBENTE	24
2.6 $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ COMO CAPA ABSORBENTE	26
2.7 CARACTERIZACIÓN	27
2.7.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	27
2.7.2 ESPECTROSCOPÍA RAMAN	28
2.7.3 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	28
2.7.4 ESPECTROSCOPÍA DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA (EDS)	29
2.7.5 ESPECTROSCOPÍA ULTRAVIOLETA-VISIBLE-CERCANO INFRARROJO (UV-Vis-Nir).....	29
2.7.6 EFECTO HALL	30
CAPÍTULO 3.....	32
METODOLOGÍA.....	32

3.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS.....	32
3.2 LIMPIEZA DE LAS NANOPARTÍCULAS.....	38
3.3 TINTA SOLAR	41
3.4 PELÍCULA DELGADA.....	42
3.5 TRATAMIENTO TÉRMICO	43
<i>CAPÍTULO 4</i>	44
<i>DISCUSIÓN DE RESULTADOS</i>	44
4.1 OPTIMIZACIÓN DE TRATAMIENTO TÉRMICO.....	44
4.2 DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS	44
4.3 ESTUDIO DE REPRODUCIBILIDAD	47
4.3.1 ENVEJECIMIENTO DE LAS MUESTRAS	47
4.3.2 ENVEJECIMIENTO DE LOS REACTIVOS.....	55
4.4 ESTUDIO DEL PROCESO DE DESHIDRATACIÓN DE PRECURSORES	63
4.5 OPTIMIZACIÓN DEL EXCESO DE Zn y Mg.....	66
4.5.1 VARIACIÓN DEL EXCESO DE Zn CON EXCESO DE Mg = 1.5.....	66
4.5.2 VARIACIÓN DEL EXCESO DE Zn CON EXCESO DE Mg = 1.25.....	73
4.5.3 VARIACIÓN DEL EXCESO DE Zn CON EXCESO DE Mg = 1.75.....	80
<i>CONCLUSIONES</i>	86
<i>CAPÍTULO 5</i>	88
<i>ANEXOS</i>	88
5.1 ANEXO 1	88
5.2 ANEXO 2	93
5.3 ANEXO 3	98
5.4 ANEXO 4	102
<i>REFERENCIAS</i>	106

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1	Diagrama general de una unión p-n simple para una celda solar.	15
Fig. 2	Esquema energía (E) vs momento (k) para un semiconductor de banda prohibida directa (a) y banda prohibida indirecta (b).	15
Fig. 3	Sección transversal de las configuraciones para celdas solares.	16
Fig. 4	Esquema de la configuración de una celda solar de película delgada.	17
Fig. 5	Irradiancia solar de cuerpo negro (ideal), AM0 y AM1.5.	18
Fig. 6	Patrón de difracción de neutrones ($\lambda=0.179$ nm) del CZTS. (a) – (d) Regiones del patrón de difracción dónde se encuentra la diferencia entre kesterita y estanita.	20
Fig. 7	Energías de formación de defectos en el CZTS y CZTSe dentro de las condiciones de potenciales químicos estables.	22
Fig. 8	Tipos de sustitución catiónica en el CZTS.	24
Fig. 9	Estructura cristalina de la estanita (CFTS) y de la kesterita (CZTS).	25
Fig. 10	Parámetros de la estructura cristalina de los patrones de difracción de rayos X de muestras CZFTS.	25
Fig. 11	Posibles estructuras cristalinas para el CMTS: (a) kesterita, (b) estanita, (c) PMCA y (d) wurtzita-estanita.	27
Fig. 12	Efecto Hall en una placa conductora.	30
Fig. 13	(a) Mezcla de OLA con precursores metálicos. (b) Mezcla de OLA con S.	33
Fig. 14	Disposición del equipo para síntesis a.	34
Fig. 15	Disposición del equipo para síntesis b.	35
Fig. 16	De izq. a derecha, boca 1: adaptador con termopar, boca central: condensador de rosario, boca 3: septa para inyección de OLA+S.	35
Fig. 17	Mezcla de precursores a 180°C después del cambio de color.	36
Fig. 18	Mezcla de OLA con S en flujo de nitrógeno.	37
Fig. 19	Mezcla de precursores a 270°C después de la inyección de OLA+S.	37
Fig. 20	Nanopartículas en agitación con etanol : tolueno en relación 5 : 1.	38
Fig. 21	(izq.) Tubos de vidrio con mezcla de nanopartículas. (der.) Centrifuga a 3000 RPM y 10 min.	39
Fig. 22	Nanopartículas precipitadas después de la primera limpieza.	39
Fig. 23	Nanopartículas precipitadas después de la segunda limpieza con etanol : tolueno.	40
Fig. 24	Nanopartículas en frasco de muestras para llevar a secar.	40
Fig. 25	Preparación de la tinta solar en el equipo de ultrasonido.	41
Fig. 26	Preparación de la muestra en el equipo vortex.	41
Fig. 27	Depósito de película delgada mediante spin coating.	42
Fig. 28	Película delgada de la muestra.	42
Fig. 29	(a) Vista frontal del horno tubular. (b) Vista lateral del horno tubular con manguera para flujo de N ₂ .	43
Fig. 30	(arriba) Difractograma del grupo A. Exceso de Mg desde 1 hasta el doble con pasos de 0.5. (abajo) Difractograma del grupo B. Exceso de Mg desde 1 hasta el doble con pasos de 0.5.	48
Fig. 31	(izq.) Densidad de portadores de los grupos A y B. (der.) Movilidad de portadores de los grupos A y B.	49
Fig. 32	Resistividad de los grupos A y B.	50
Fig. 33	Espectros de transmitancia grupos A y B.	51
Fig. 34	Cambio del valor de banda prohibida en las muestras de los grupos A y B.	52
Fig. 35	(izq.) Contenido de Zn y Mg del grupo A. (der.) Contenido de Zn y Mg del grupo B.	53
Fig. 36	(izq.) Contenido de cationes y aniones del grupo A. der.) Contenido de cationes y aniones del grupo B.	53

Fig. 37	(izq.) Relación catiónica del grupo A. (der.) Relación catiónica del grupo B.	54
Fig. 38	(arriba) Difractograma del grupo A Bis. (abajo) Difractograma del grupo B Bis.	56
Fig. 39	(arriba) Espectro Raman del grupo A Bis. (abajo) Espectro Raman del grupo B Bis.	58
Fig. 40	Corrimiento del modo vibracional más intenso entre las estructuras del CZTS y CMTS.	59
Fig. 41	Espectros de transmitancia grupos A Bis y B Bis.	60
Fig. 42	Cambio del valor de banda prohibida de los grupos A Bis y B Bis.	61
Fig. 43	(izq.) Contenido de Zn y Mg del grupo A Bis. (der.) Contenido de Zn y Mg del grupo B Bis.	62
Fig. 44	(izq.) Contenido de cationes y aniones del grupo A Bis. (der.) Contenido de cationes y aniones del grupo B Bis.	62
Fig. 45	(izq.) Relación catiónica del grupo A Bis. (der.) Relación catiónica del grupo B Bis.	63
Fig. 46	(izq.) Contenido de Zn y Mg de las muestras con deshidratación. (der.) Contenido de cationes y aniones de las muestras con deshidratación.	65
Fig. 47	Relación catiónica de las muestras con deshidratación.	65
Fig. 48	Difractograma del subgrupo con 1.5 de exceso de Mg.	67
Fig. 49	Espectro Raman del subgrupo con exceso de 1.5 de Mg.	68
Fig. 50	Corrimiento del modo vibracional más intenso entre las estructuras del CZTS y CMTS.	69
Fig. 51	Cambio del valor de banda prohibida de las muestras con 1.5 de exceso de Mg.	70
Fig. 52	Espectro de transmitancia de las muestras con 1.5 de exceso de Mg.	70
Fig. 53	(izq.) Contenido de Zn y Mg del grupo con 1.5 de exceso de Mg sin tratamiento térmico. (der.) Contenido de Zn y Mg del grupo con 1.5 de exceso de Mg después del tratamiento térmico.	72
Fig. 54	(izq.) Contenido de cationes y aniones del grupo con 1.5 de exceso de Mg sin tratamiento térmico. (der.) Contenido de cationes y aniones del grupo con 1.5 de exceso de Mg después del tratamiento térmico.	72
Fig. 55	(izq.) Relaciones catiónicas del grupo con 1.5 de exceso de Mg sin tratamiento térmico. (der.) Relaciones catiónicas del grupo con 1.5 de exceso de Mg después del tratamiento térmico.	73
Fig. 56	Difractograma del grupo con exceso de 1.25 de Mg.	74
Fig. 57	Espectro Raman del subgrupo con 1.25 de exceso de Mg.	75
Fig. 58	Corrimiento del modo vibracional más intenso del subgrupo con 1.25 de exceso de Mg con láser rojo y verde.	76
Fig. 59	Espectro de transmitancia y reflectancia de las muestras con 1.25 de exceso de Mg.	77
Fig. 60	Cambio del valor de banda prohibida en las muestras con 1.25 de exceso de Mg.	77
Fig. 61	(izq.) Contenido de Zn y Mg del subgrupo con 1.25 de exceso de Mg sin tratamiento térmico. (der.) Contenido de Zn y Mg del subgrupo con 1.25 de exceso de Mg después del tratamiento térmico.	78
Fig. 62	(izq.) Contenido de cationes y aniones del subgrupo con 1.25 de exceso de Mg sin tratamiento térmico. (der.) Contenido de cationes y aniones del subgrupo con 1.25 de exceso de Mg después del tratamiento térmico.	79
Fig. 63	(izq.) Relaciones catiónicas del subgrupo con 1.25 de exceso de Mg sin tratamiento térmico. (der.) Relaciones catiónicas del subgrupo con 1.25 de exceso de Mg después del tratamiento térmico.	79
Fig. 64	Difractograma del subgrupo con 1.75 de exceso de Mg.	80
Fig. 65	Espectro Raman del grupo con 1.75 de exceso de Mg.	82
Fig. 66	Corrimiento del modo vibracional más intenso del subgrupo con 1.75 de exceso de Mg con láser rojo y verde.	82
Fig. 67	Espectro de transmitancia y reflectancia del subgrupo con 1.75 de exceso de Mg.	83
Fig. 68	Cambio del valor de banda prohibida en las muestras del grupo con 1.75 de exceso de Mg.	84

Fig. 69	(izq.) Contenido de Zn y Mg del grupo con 1.75 de exceso de Mg sin tratamiento térmico. (der.) Contenido de Zn y Mg del grupo con 1.75 de exceso de Mg después del tratamiento térmico.	85
Fig. 70	(Izq.) Contenido de cationes y aniones del grupo con 1.75 de exceso de Mg sin tratamiento térmico. (der.) Contenido de cationes y aniones del grupo con 1.75 de exceso de Mg después del tratamiento térmico.	85
Fig. 71	(izq.) Relaciones catiónicas del grupo con 1.75 de exceso de Mg sin tratamiento térmico. (der.) Relaciones catiónicas del grupo con 1.75 de exceso de Mg después del tratamiento térmico.	86
Fig. 72	Análisis de fases mediante el software Topas 3 de la muestra KA00.	88
Fig. 73	Análisis de fases mediante el software Topas 3 de la muestra KA20.	88
Fig. 74	Análisis de fases mediante el software Topas 3 de la muestra KA40.	89
Fig. 75	Análisis de fases mediante el software Topas 3 de la muestra KB00, sin exceso de Mg.	89
Fig. 76	Análisis de fases mediante el software Topas 3 de la muestra KB20.	90
Fig. 77	Análisis de fases mediante el software Topas 3 de la muestra KB40.	90
Fig. 78	(izq.) Gráfico Tauc para determinar el valor de banda prohibida de la muestra KA00. (der.) Gráfico Tauc para determinar el valor de banda prohibida de la muestra KA20.	91
Fig. 79	(izq.) Gráfico Tauc para determinar el valor de banda prohibida de la muestra KA40. (der.) Gráfico Tauc para determinar el valor de banda prohibida de la muestra KB00.	91
Fig. 80	(izq.) Gráfico Tauc para determinar el valor de banda prohibida de la muestra KB20. (der.) Gráfico Tauc para determinar el valor de banda prohibida de la muestra KB40.	92
Fig. 81	Análisis de fases mediante el software Topas 3 de la muestra KA00 Bis.	93
Fig. 82	Análisis de fases mediante el software Topas 3 de la muestra KA20_Bis.	93
Fig. 83	Análisis de fases mediante el software Topas 3 de la muestra KA40_Bis.	94
Fig. 84	Análisis de fases mediante el software Topas 3 de la muestra KB00_Bis.	94
Fig. 85	Análisis de fases mediante el software Topas 3 de la muestra KB20_Bis.	95
Fig. 86	Análisis de fases mediante el software Topas 3 de la muestra KB40_Bis.	95
Fig. 87	(izq.) Gráfico Tauc para determinar el valor de banda prohibida de la muestra KA00_Bis. (der.) Gráfico Tauc para determinar el valor de banda prohibida de la muestra KA20_Bis.	96
Fig. 88	(izq.) Gráfico Tauc para determinar el valor de banda prohibida de la muestra KA40_Bis. (der.) Gráfico Tauc para determinar el valor de banda prohibida de la muestra KB00_Bis.	96
Fig. 89	(izq.) Gráfico Tauc para determinar el valor de banda prohibida de la muestra KB20_Bis. (der.) Gráfico Tauc para determinar el valor de banda prohibida de la muestra KB40_Bis.	97
Fig. 90	Análisis de fases mediante el software Topas 3 de la muestra KA20_N.	98
Fig. 91	Análisis de fases mediante el software Topas 3 de la muestra KA21_N.	98
Fig. 92	Análisis de fases mediante el software Topas 3 de la muestra KA22_N.	99
Fig. 93	Análisis de fases mediante el software Topas 3 de la muestra KA23_N.	99
Fig. 94	Análisis de fases mediante el software Topas 3 de la muestra KA24_N.	100
Fig. 95	(izq.) Gráfico Tauc para determinar el valor de banda prohibida de la muestra KA20_N. (der.) Gráfico Tauc para determinar el valor de banda prohibida de la muestra KA22_N.	100
Fig. 96	(izq.) Gráfico Tauc para determinar el valor de banda prohibida de la muestra KA23_N. (der.) Gráfico Tauc para determinar el valor de banda prohibida de la muestra KA24_N.	101
Fig. 97	Análisis de fases mediante el software Topas 3 de la muestra KA11_N.	102
Fig. 98	Análisis de fases mediante el software Topas 3 de la muestra KA12_N.	102

Fig. 99	Análisis de fases mediante el software Topas 3 de la muestra KA13_N.	103
Fig. 100	Análisis de fases mediante el software Topas 3 de la muestra KA31_N.	103
Fig. 101	Análisis de fases mediante el software Topas 3 de la muestra KA32_N.	104
Fig. 102	Análisis de fases mediante el software Topas 3 de la muestra KA33_N.	104
Fig. 103	(izq.) Gráfico Tauc para determinar el valor de banda prohibida de la muestra KA11_N. (der.) Gráfico Tauc para determinar el valor de banda prohibida de la muestra KA12_N.	105
Fig. 104	(izq.) Gráfico Tauc para determinar el valor de banda prohibida de la muestra KA32_N. (der.) Gráfico Tauc para determinar el valor de banda prohibida de la muestra KA33_N.	105

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Compuestos de la familia adamantinas.	18
Tabla 2	Energía total de las estructuras para el CZTS en meV/átomo.	21
Tabla 3	Energías de formación de defectos intrínsecos en el CZTS en condiciones pobres en Cu.	21
Tabla 4	Cantidad en Mg de cada reactivo.	32
Tabla 5	Procedimiento para el tratamiento térmico.	43
Tabla 6	Tratamientos térmicos realizados a las muestras.	44
Tabla 7	Características del grupo A.	46
Tabla 8	Características del grupo B.	46
Tabla 9	Características de las muestras KA00 a la KA40 y KB00 a la KB40.	47
Tabla 10	Valores de % de fases, obtenidos mediante Topas 3 para los grupos A y B.	49
Tabla 11	Valores de band gap para los grupos A y B.	52
Tabla 12	Valores obtenidos mediante EDS, normalizados al Cu=2 para los grupos A y B.	53
Tabla 13	Características de las muestras KA00_Bis a la KA40_Bis y KB00_Bis a la KB40_Bis.	55
Tabla 14	Valores de % de fases, obtenidos mediante Topas 3 para los grupos A Bis y B Bis.	57
Tabla 15	Valores de band gap para los grupos A Bis y B Bis.	61
Tabla 16	Valores obtenidos mediante EDS, normalizados al Cu=2 para los grupos A Bis y B Bis.	62
Tabla 17	Características de las muestras para el estudio de deshidratación de precursores.	64
Tabla 18	Valores obtenidos mediante EDS, normalizados al Cu=2 para ambos grupos.	64
Tabla 19	Características de las muestras para la optimización del exceso de Zn y Mg.	66
Tabla 20	Características de las muestras para el estudio de optimización de Zn y Mg con exceso de Mg = 1.5.	66
Tabla 21	% de fases, obtenidos mediante Topas 3 para el subgrupo con 1.5 de exceso de Mg.	67
Tabla 22	Valores de band gap para el grupo con 1.5 de exceso de Mg.	70
Tabla 23	Valores obtenidos mediante EDS, normalizados al Cu=2 para muestras con 1.5 de exceso de Mg.	71
Tabla 24	Características de las muestras para el estudio de optimización de Zn y Mg con exceso de Mg = 1.25.	73
Tabla 25	% de fases, obtenidos mediante Topas 3 para el subgrupo con 1.25 de exceso de Mg.	74
Tabla 26	Valores de band gap para el grupo con 1.25 de exceso de Mg.	77
Tabla 27	Valores obtenidos mediante EDS, normalizados al Cu=2 para el subgrupo con 1.25 de exceso de Mg.	78
Tabla 28	Características de las muestras para el estudio de optimización de Zn y Mg con exceso de Mg = 1.75.	80
Tabla 29	% de fases, obtenidos mediante Topas 3 para el subgrupo con 1.75 de exceso de Mg.	81
Tabla 30	Valores de band gap para el grupo con 1.75 de exceso de Mg.	83
Tabla 31	Valores obtenidos mediante EDS, normalizados al Cu=2 para el grupo con 1.75 de exceso de Mg.	84

CAPÍTULO 1

1.1 INTRODUCCIÓN

El consumo de energía es uno de los medidores más importantes del progreso y bienestar. A partir de la revolución industrial, los combustibles fósiles se convirtieron en un pilar importante para el desarrollo de la sociedad moderna, pero así como trajo desarrollo, también llegó con contaminación para el medio ambiente y la acumulación de gases de efecto invernadero en la atmósfera terrestre. Hoy en día el aumento de la población y por consiguiente el cambio climático (debido al efecto invernadero) pone al mundo en uno de los más severos desafíos de la historia [1,2].

En los últimos 200 años, hemos utilizado este recurso en aumento sin pensar en sustentabilidad, pero también ha aumentado el costo de extracción, por lo que el camino que se propone es consumir los combustibles fósiles en una forma controlada mientras se hace la introducción de fuentes de energía renovables como la biomasa, hidroelectricidad, fotovoltaica, térmica solar, viento, mareas y olas. De todas estas opciones, la más prometedora es la solar [1,2].

La conversión de la luz a energía eléctrica se ha venido desarrollando en los últimos 50 años, poniendo en el mercado actual, paneles solares de silicio y de películas delgadas basadas en CdTe y CuInGaSe_2 que muestran potencial como materiales de bajo costo y alta eficiencia de conversión de energía para uso a gran escala [3], y conforme se siga reduciendo su costo se podrá disponer de esta tecnología como fuente principal de electricidad. Los científicos se encuentran trabajando en las características clave para que esto suceda, algunas de ellas son alta eficiencia de conversión energética, durabilidad más allá de 30 años, bajo costo de manufactura, disponibilidad de los materiales precursores y que estos no sean tóxicos [2].

La tecnología de películas delgadas, con grosores de películas de 10 μm o menos, usan capas absorbentes en unión p-n ya sea policristalinos o amorfos, incluidos los ya mencionados CdTe y CuInGaSe_2 (CIGS), el Si amorfo (a-Si) o el CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$), usando substratos como vidrio (soda-lime), cerámicos, grafito, entre otros [3], para desarrollar celdas solares que se utilizarán en el espacio o dentro de la atmósfera terrestre. Actualmente son tres capas absorbentes dentro de esta categoría, que compiten en el mercado a gran escala para generar electricidad (a-Si, CdTe y CIGS).

En particular, las celdas solares con capa absorbente del semiconductor CIGS arrojan eficiencias de conversión de energía de hasta el 20.3% [4]; sin embargo, este material posee elementos que resultan tóxicos o que son poco abundantes en la corteza terrestre junto con el CdTe, lo que las hace caras, por lo que se está trabajando arduamente en buscar opciones más amigables y con mayor abundancia en la corteza. La familia de los calcogénidos (que incluyen al CIGS y al CZTS) ha llamado mucho la atención debido a su alto coeficiente de absorción, su adecuado valor de energía de banda prohibida [5] y por la combinación de elementos que pueden sustituirse, dando la oportunidad de utilizar aquellos que son abundantes en la corteza terrestre.

La kesterita y la estanita, con grupos espaciales I-4 e I-42m respectivamente, son algunas de las estructuras cristalinas que se derivan de la calcopirita CIGS, es decir, que pertenecen a la familia de los calcogénidos. En especial el CZTS es uno de los mejores candidatos por ser de bajo costo con banda prohibida de energía directa de entre 1 y 1.5 eV, no usar elementos tóxicos y por supuesto por su alto coeficiente de absorción [4,5,6,7]. También posee una gran variedad de métodos de depósito, al momento de formar las películas delgadas, que evitan procesos costosos y que no utilizan vacío; por lo tanto, cuenta con potencial para producir electricidad a gran escala.

El récord de eficiencia de conversión de energía del CZTS ha alcanzado el 12.6% [7,8], sin embargo, este valor aún se encuentra muy alejado del límite teórico Shockley-Queisser y se atribuye a su bajo voltaje de circuito abierto, que a su vez es producido por un mal acoplamiento entre las bandas de conducción del semiconductor tipo p (CZTS) con el semiconductor tipo n. Además de que por ser un material cuaternario, es muy fácil la formación de fases secundarias y la formación de defectos al intercambiar las posiciones del Cu y el Zn por su similitud en tamaño del átomo [8].

Por lo anterior mencionado, se han llevado a cabo estudios con materiales como $\text{Cu}_2(\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x})\text{SnS}_4$ (CZMTS), $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ (CMTS), $\text{Cu}_2(\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x})\text{SnS}_4$ (CZFTS) y el $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (CFTS), en los que se realiza una sustitución parcial o completa del Zn por otros elementos como el Fe y el Mg. Estos materiales son análogos al CZTS al poseer también alto coeficiente de absorción, valor de energía de banda prohibida similar y su composición con elementos abundantes en la corteza terrestre [4,5,7].

El CZTS y sus análogos cuentan con una amplia gama de métodos de síntesis, los cuales vienen heredados desde el CIGS, y algunos de ellos son la deposición física de vapor (PVD), sputtering, evaporación con haz de electrones (e-beam), deposición con láser pulsado (PLD), sol-gel, deposición de baño químico (CBD) y hot injection. El método hot injection ha sido exitoso en la síntesis de una amplia gama de semiconductores por evitar los procesos costosos que involucran alto vacío y proveer un excelente control en la composición y morfología de las nanopartículas [9]. Este método consiste en la inyección de una solución “fría” en otra solución caliente, lo que permite una inmediata nucleación y crecimiento de los nanocristales y en conjunto con métodos de depósito de películas delgadas como drop casting, dip coating, spin coating, entre otros, brindan una fabricación de bajo costo de celdas solares.

En este trabajo se habla sobre la capa absorbente $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) para celdas solares de películas delgadas. Esta debe cumplir con 2 condiciones necesarias para que las celdas solares construidas con este semiconductor tengan la máxima eficiencia posible, una de ellas es que cumpla con una banda prohibida directa para que la recombinación radiativa sea mayor que la no radiativa al disminuir la interacción de los fonones. La segunda condición es el grosor de la película con el que debe contar dentro de la celda solar (dentro de un rango óptimo) [6], que gracias a que tiene un coeficiente de absorción grande (10^4 cm^{-1}), el grosor de la película absorbente puede ser de apenas unas micras y no se perjudica a la fotocorriente [6].

También se habla sobre la sustitución del Zn por Mg y Fe dentro de la estructura del CZTS, esto para evitar los antisitios entre el Cu y Zn y evaluar si de esta forma se mejoran las características del semiconductor al momento de aplicarse en los dispositivos solares y por

consiguiente lograr superar el límite de eficiencia de conversión de energía que se ha mantenido en 12.6%.

1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Debido a que el Cu y el Zn tienen una gran afinidad química, al momento de sintetizar las nanopartículas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) y formar la estructura cristalina tipo kesterita, se presenta una sustitución entre estos elementos creando defectos en el cristal, además de presentarse con facilidad fases secundarias.

1.3 HIPÓTESIS

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

1.4 OBJETIVOS

Evaluación de las propiedades físicas de películas delgadas de CZTS a través de la sustitución de Zn por Mg y/o Fe para ser aplicadas en celdas solares de segunda generación.

- Determinar metodología de recristalización en las nanopartículas de CZTS para la creación de la película delgada.
- Sintetizar nanopartículas de CZTS, sustituyendo gradualmente el Zn por Mg.
- Recristalizar nanopartículas de $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SnS}_4$
- Caracterizar las películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{SnS}_4$ obtenidas.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 INTRODUCCIÓN A LA ENERGÍA SOLAR Y EL EFECTO FOTOVOLTAICO

El sol tiene una delgada capa llamada fotosfera que emite radiación electromagnética casi con la misma radiación espectral en que lo hace un cuerpo negro en equilibrio térmico cuando está a altas temperaturas [6]. La cantidad promedio de radiación medida en la superficie del sol es de $5.69 \times 10^7 \text{ W/m}^2$, con una irradiancia de 1367 W/m^2 sobre la atmósfera terrestre [2]. La irradiancia espectral de fotones se define como el número de fotones incidentes sobre la atmósfera por metro cuadrado por unidad de tiempo [6].

Sólo el 51% de la radiación incidente sobre la Tierra puede ser recolectada para su aprovechamiento, 19% es absorbida por la atmósfera y las nubes, 20% es reflejada por las nubes, 6% es reflejada por la atmósfera y 4% es reflejada por la superficie [2]. Esta atenuación de la radiación puede ser atribuida al efecto de la masa de aire AM (air mass por sus siglas en inglés).

AM es una medida de cómo la luz solar se propaga en la atmósfera terrestre, o también es el camino más corto (verticalmente) a través de la atmósfera por el que pasan los rayos del sol hasta llegar a la superficie en el cenit. Existen 3 coeficientes AM, el primero es el AM0 que se refiere a la radiación fuera de la atmósfera terrestre, tiene un valor de 1367 W/m^2 y se usa para caracterizar celdas solares que se usan en el espacio. El AM1.0 tiene un valor de 1040 W/m^2 y se usa en regiones tropicales donde el sol está justo arriba en el punto cenit y por último se tiene el coeficiente AM1.5 o AM1.5G (global) que toma en cuenta la radiación directa y difusa, con un valor de 1000 W/m^2 e incidencia sobre la superficie terrestre de 37° , el cuál es usado por la industria fotovoltaica como condición de prueba para caracterizar paneles solares que se utilizarán dentro de la atmósfera terrestre [2,3,6]. Estos estándares de prueba se definen debido a que los paneles solares son sensibles a variaciones en el espectro electromagnético, además está el AM1.5D que sólo toma en cuenta la radiación directa [6].

2.1.1 EFECTO FOTOVOLTAICO

El efecto fotovoltaico fue descubierto por el científico Henri Becquerel en 1839, mientras observaba que se generaba una corriente eléctrica cuando hacía incidir luz sobre una solución química y fue observado en un metal de selenio en 1877 [3].

En general, este fenómeno es la generación de energía eléctrica convirtiendo la radiación solar en un flujo de electrones de corriente directa. Cuando los fotones de la radiación solar impactan sobre un dispositivo fotovoltaico, estos excitan a los electrones del material a un nivel de energía mayor, haciéndolos actuar como portadores de carga, siempre y cuando los fotones incidentes tengan una energía mayor a la energía de banda prohibida del material [2,3]. Los dispositivos que utilizan el efecto fotovoltaico son las celdas solares usando una unión p-n o barrera Schottky, de lo cual se hablará más adelante. Para esto es necesario el uso de materiales semiconductores con propiedades fotovoltaicas, ya sea tipo p o tipo n, que al juntarlos forman una región de agotamiento en la que se crean los pares electrón-hueco que después irán hacia un circuito exterior como se muestra en la figura 1.

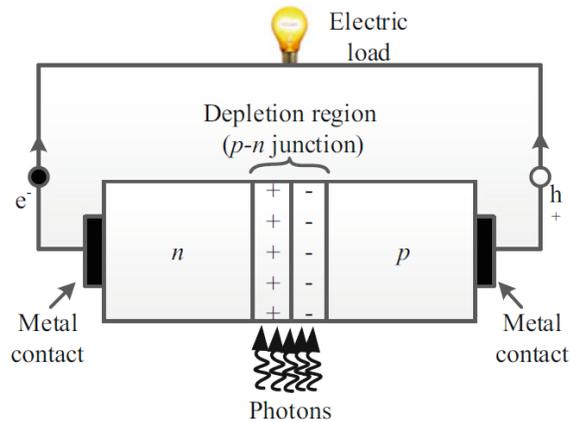


Fig. 1 Diagrama general de una unión p-n simple para una celda solar. Tomado de [2]

A pesar de que el principio básico por el que se rigen las celdas solares es la transformación de los fotones a pares electrón-hueco (e-h) mediante el efecto fotovoltaico, la tecnología aplicada y los diferentes semiconductores utilizados hacen que los dispositivos presenten pequeñas diferencias entre ellos.

2.1.2 PROCESOS DE ABSORCIÓN ÓPTICA

Dentro de los semiconductores usados en las celdas solares, existen dos tipos de transición de electrones, las cuales son banda prohibida directa e indirecta entre las bandas de valencia y la de conducción [3] como se ve en la figura 2. Cuando se habla de la transición directa, se refiere a que solo un fotón está inmiscuido en la promoción de un portador de carga (electrón o hueco) de la banda de valencia a la de conducción, mientras que la transición indirecta necesita energía extra, ya sea suministrada o liberada para realizar la misma promoción de un portador de carga.

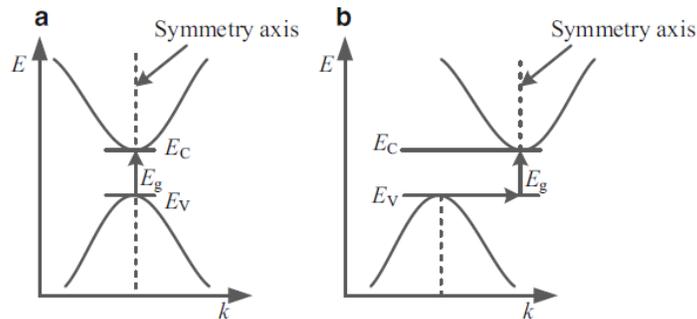


Fig. 2 Esquema energía (E) vs momento (k) para un semiconductor de banda prohibida directa (a) y banda prohibida indirecta (b). Tomado de [2]

La transición directa es el proceso de absorción que domina en un semiconductor de banda prohibida directa y sucede cuando hay un mínimo de la banda de conducción y un máximo en la banda de valencia en el mismo valor de momento (k) dentro del espacio recíproco que generalmente se encuentra en el centro de la zona de Brillouin [3]. Por el contrario, en un semiconductor de banda prohibida indirecta, el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia no se encuentran en el mismo valor de momento, por esta razón es necesaria la intervención de un fonón que se absorbe o se emite al mismo tiempo que el fotón [2,3] como se indica en la figura 2b; de tal modo que la conservación del

momento está dada por $k_f = k_i \pm q$ [3], con k_f como el vector de onda final del estado del electrón, k_i el vector de onda inicial del estado del electrón y q como el vector de onda del fonón, mientras que el signo positivo representa la emisión de un fonón y el signo negativo representa la absorción de un fonón.

2.1.3 TIPOS DE CELDAS SOLARES

Las celdas solares se construyen usando semiconductores en unión p-n [3], siendo uno de estos la capa absorbente, es decir, dónde se capta el fotón y este promueve portadores de carga hacia la banda de conducción. La forma de fabricación de celdas solares se puede dividir en primera, segunda y tercera generación según la tecnología empleada. La primera generación comprende celdas solares basadas en silicio mono y policristalino fabricadas con grandes cantidades de material y de alto costo, aun así, son las más investigadas y las mejor establecidas en el mercado, además de tener la mejor eficiencia de conversión de energía [2]. La segunda generación incorpora tecnología de películas delgadas por reducir la cantidad de material que se usa en la fabricación y como consecuencia se tiene una reducción en los costos [2,10,11]. Algunos ejemplos de la segunda generación son el silicio amorfo, CdTe, CIGS y el CZTS, siendo este último el motivo de estudio en este trabajo. En la tercera generación se realizan combinaciones de tecnologías que permiten rebasar el límite teórico de eficiencia Shockley-Queisser para celdas solares de unión p-n [2,10,11].

Otra clasificación para las celdas solares es según el tipo de material que se está utilizando. Dentro de esta se encuentran las de semiconductores inorgánicos, como los ejemplos ya mencionados en la clasificación por generación; orgánicos, celdas híbridas y celdas con modulación de banda prohibida. Las celdas solares de semiconductores orgánicos continúan bajo investigación por la poca estabilidad a largo plazo que presentan. En cuanto a las celdas híbridas (orgánicas-inorgánicas), combinan las propiedades de altas eficiencias de las celdas inorgánicas con el bajo costo de producción de las orgánicas, sin embargo, tienen aún muchos defectos en la superficie que provocan una baja movilidad de carga. Por último, se encuentran las celdas con modulación de banda prohibida que buscan aprovechar la absorción de fotones a lo largo de las regiones UV, visible e infrarrojo [2].

2.2 CONFIGURACIÓN DE LAS CELDAS SOLARES

Existen dos configuraciones principales para celdas solares de películas delgadas, una de ellas es la de sustrato y la otra de superestrato [2]. Esta clasificación depende de que secuencia se siga al momento de depositar cada una de las capas que las conforman. En la figura 3 se puede ver que la diferencia más significativa es que en la configuración de superestrato, los fotones pasan primero por el vidrio y luego por el contacto frontal, mientras que en la configuración de sustrato llegan directamente al contacto frontal. Por esta razón es necesario contar con requerimientos más estrictos para las condiciones del vidrio.

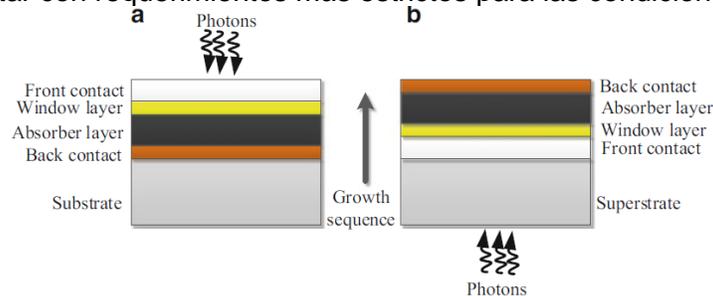


Fig. 3 Sección transversal de las configuraciones para celdas solares. Tomado de [2]

Generalmente, la construcción del dispositivo se empieza de la parte de atrás de la celda hacia la parte que estará expuesta a la luz del sol. Se comienza con un sustrato de vidrio, sobre él se deposita el contacto metálico de molibdeno (Mo) mediante la técnica sputtering, enseguida viene la capa activa de CZTS, en la que la forma de depósito puede variar con técnicas como co-evaporación, sputtering y diferentes síntesis coloidales como hot injection entre otras (figura 4); además es necesario realizar un tratamiento térmico de entre 400°C y 600°C [1,12,13] en atmósfera de selenio (Se) o de azufre (S).

La siguiente capa a depositar es de n-CdS de aproximadamente 80 nm, generalmente por la técnica de baño químico (CBD) seguido por una capa de alrededor de 70 nm de ZnO y 100 nm de ZnO dopado con aluminio al 2% (n-ZnO:Al) con ayuda de la técnica de sputtering. Por último, se depositan los contactos metálicos de Al o Ni en forma de red o malla mediante evaporación en vacío o sputtering [1].

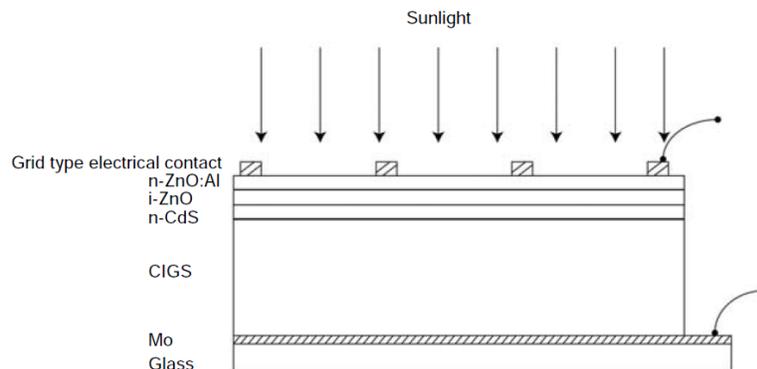


Fig. 4 Esquema de la configuración de una celda solar de película delgada. Tomado de [1]

2.3 MATERIALES PARA CELDAS SOLARES

Los materiales pueden ser clasificados en 3 grandes grupos, estos grupos son conductores, semiconductores y aislantes. La separación entre ellos puede ser según su conductividad (σ) o su energía de banda prohibida (E_g) [1,2]. Los materiales que se usan para la absorción de la luz y a partir de esto la creación de los portadores de carga, se encuentran dentro de la clasificación de semiconductores ($10^0-10^8(\Omega \text{ cm})^{-1}$ y/o 0.3–4.0 eV [2]) y durante los últimos 70 años se ha identificado una gran gama de estos con diferentes propiedades. Generalmente se trabaja con elementos o compuestos inorgánicos cristalinos o policristalinos que se encuentran entre los grupos I y VI de la tabla periódica y se clasifican como elementales (Si, Ge), binarios (GaAs, CdS), ternarios (CuInSe₂, Al_xGa_{1-x}As) y cuaternarios (CIGS, CZTS) [14].

En la comunidad fotovoltaica es necesario identificar los semiconductores que absorben la luz y crean portadores de carga para la conversión de energía solar de forma efectiva. Algunas de las características buscadas para los materiales que se utilizan en celdas solares son alta absorción óptica, banda prohibida directa o indirecta (aunque se prefiere la banda prohibida directa por aumentar la probabilidad de transición electrónica) y baja densidad de centros de recombinación, además de resistencia y estabilidad mecánica para fabricar dispositivos solares [1]. Ya que se selecciona cuidadosamente el material con las características mencionadas anteriormente, se deben establecer las condiciones de crecimiento y depósito de estos.

Es importante considerar que la selección del material semiconductor debe tener preferentemente un valor de banda prohibida que coincida lo mejor posible con el pico la densidad de potencia de irradiancia máxima del espectro de irradiancia solar. De esta forma habrá una máxima absorción de la incidencia solar sobre la celda [3].

En la figura 5 se muestran los espectros de irradiancia solar, desde la ideal del cuerpo negro hasta la que se tiene sobre la superficie terrestre con una masa de aire AM1.5.

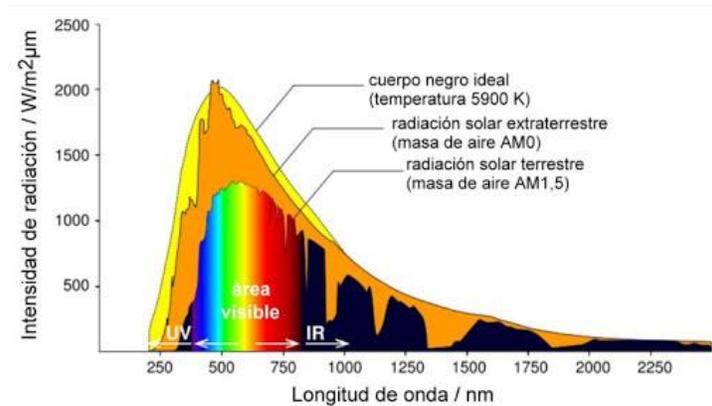


Fig. 5 Irradiancia solar de cuerpo negro (ideal), AM0 y AM1.5. Tomado de [15].

Además de todas estas condiciones para los semiconductores, la construcción de una celda solar requiere de la formación de uniones entre estos o entre semiconductores y materiales aislantes o metales, ya que estas juegan un papel importante en el campo eléctrico interno que permite la separación de los portadores de carga, el posicionamiento del nivel de Fermi y la formación del tipo de contacto, ya sea óhmico o rectificador (Schottky) [2,3].

2.4 ESTRUCTURA DEL CZTS

Hay 2 configuraciones del carbono, en las que cada átomo se enlaza con 4 átomos vecinos de forma tetraédrica. La primera configuración es la diamante (cúbica centrada en las caras) y pertenece al grupo espacial $Fd-3m$. La segunda configuración es la lonsdaleita (hexagonal) en el grupo espacial $P6_3/mmc$ [6]. Juntas forman la base de la familia con coordinación tetragonal y son conocidas como adamantinas.

Tabla 1 Compuestos de la familia adamantinas. Tomado de [6].

Compuestos	N=2 Calcogenuros	N=3 Pnictides
Binarios	$A^{II}X^{VI}$	$A^{III}X^V$
Ternarios	$A^{II}B^{III}X_2^{VI}$	$A^{II}B^{IV}X_2^V$
Cuaternarios	$A_2^{II}B^{III}C^{IV}X_4^{VI}$	$A_2^{II}B^{IV}C^V X_4^V$

Al hacer la derivación a las estructuras cristalinas de la familia adamantina, se necesita cumplir con la regla del octeto, sin embargo, hay ocasiones en las que se tiene un vacante de catión o pares de electrones libres en los aniones como sucede en el caso de $CuIn_3(S,Se)_5$ y $CuIn_5Se_8$ (compuestos de vacancia), por tanto se asume que estas vacantes fomentan la formación de los compuestos.

Algunos elementos como Cu, Zn, Si, Ge, Ga, Ag, S, Se y Te, se encuentran regularmente en estos compuestos de la familia de adamantinas y prefieren la coordinación tetraédrica por su tendencia al enlace sp^3 .

Los compuestos binarios tienen la fórmula general $A^N X^{8-N}$, en donde N es el número de grupo de la tabla periódica y cristalizan según la ionicidad del enlace químico entre A (catión) y X (anión), ya sea en la estructura tipo esfalerita o blenda de Zinc que pertenece al sistema cúbico, o en la estructura tipo wurtzita que pertenece al sistema hexagonal. La transición de esfalerita a wurtzita ocurre con facilidad cambiando la secuencia de apilamiento ABCABC a ABAB al haber alguna falla en el apilamiento [6].

Para los compuestos ternarios, los sitios de la red que deberían estar ocupados por un catión, ahora lo están por dos diferentes cationes (A y B), lo cual nos da la fórmula general $A^{N-1} B^{N+1} X_2^{8-N}$. Los más representativos son los compuestos $A^I B^{III} X_2^{VI}$ (con $N=2$) y $A^{II} B^{IV} X_2^{IV}$ (con $N=3$). Dependiendo de la ionicidad de enlace entre A-X y B-X, pueden cristalizar en la estructura tipo calcopirita del sistema tetragonal, o la estructura tipo β -NaFeO₂ del sistema ortorrómbico, también vista como una superestructura de la wurtzita [6].

La simetría de los compuestos ternarios se reduce respecto a los compuestos binarios y lo mismo pasa para los compuestos cuaternarios con fórmula general $A_2^{N-1} B^{2N-2} C^{N+2} X_4^{8-N}$. Los compuestos más importantes para los cuaternarios son los $A_2^I B^I C^{IV} X_4^{VI}$ ($N=2$) que cristalizan en kesterita o estanita del sistema tetragonal, así como también pueden cristalizar en wurtzita-kesterita o wurtzita-estanita de los sistemas monoclinico y ortorrómbico respectivamente [6].

Se han reportado varias estructuras para Cu_2ZnSnS_4 , ya que el CZTS pertenece a la serie $Cu_2(Fe,Zn)SnS_4$, en el que se encuentran estas dos estructuras, la estanita (I-42m) rica en Fe, y la kesterita (I-4) rica en Zn. Ambas poseen una simetría tetragonal y la diferencia entre las dos es la distribución de los átomos de Cu, Fe y Zn, lo que las hace pertenecer a diferentes grupos espaciales [6,16].

La estructura kesterita alterna capas de CuSn, CuZn, CuSn y CuZn en $z=0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$ y $\frac{3}{4}$ respectivamente, mientras que la estructura estanita alterna capas de ZnSn con capas Cu_2 y en ambas el Sn se encuentra en el mismo sitio estructural. Otra diferencia es que, en la estanita, el anión se encuentra en el plano espejo (100) en la posición (x, x, z) y en la kesterita ocupa la posición (x, y, z), por lo tanto, la simetría espejo desaparece [6].

Como el Cu^+ y Zn^{2+} tienen forma atómica similar, por ser elementos vecinos en la tabla periódica, es difícil distinguir uno de otro mediante análisis de difracción de rayos X convencional. Pero su longitud de dispersión de neutrones es diferente, por lo que se ha optado por utilizar la difracción en polvo de neutrones y de esta manera resolver la distribución en Cu_2ZnSnS_4 . La figura 6 es un patrón de difracción de neutrones para el CZTS con estructura estanita (rojo) y kesterita (azul), en el que se puede ver que la mayor diferencia está en los picos de menor intensidad.

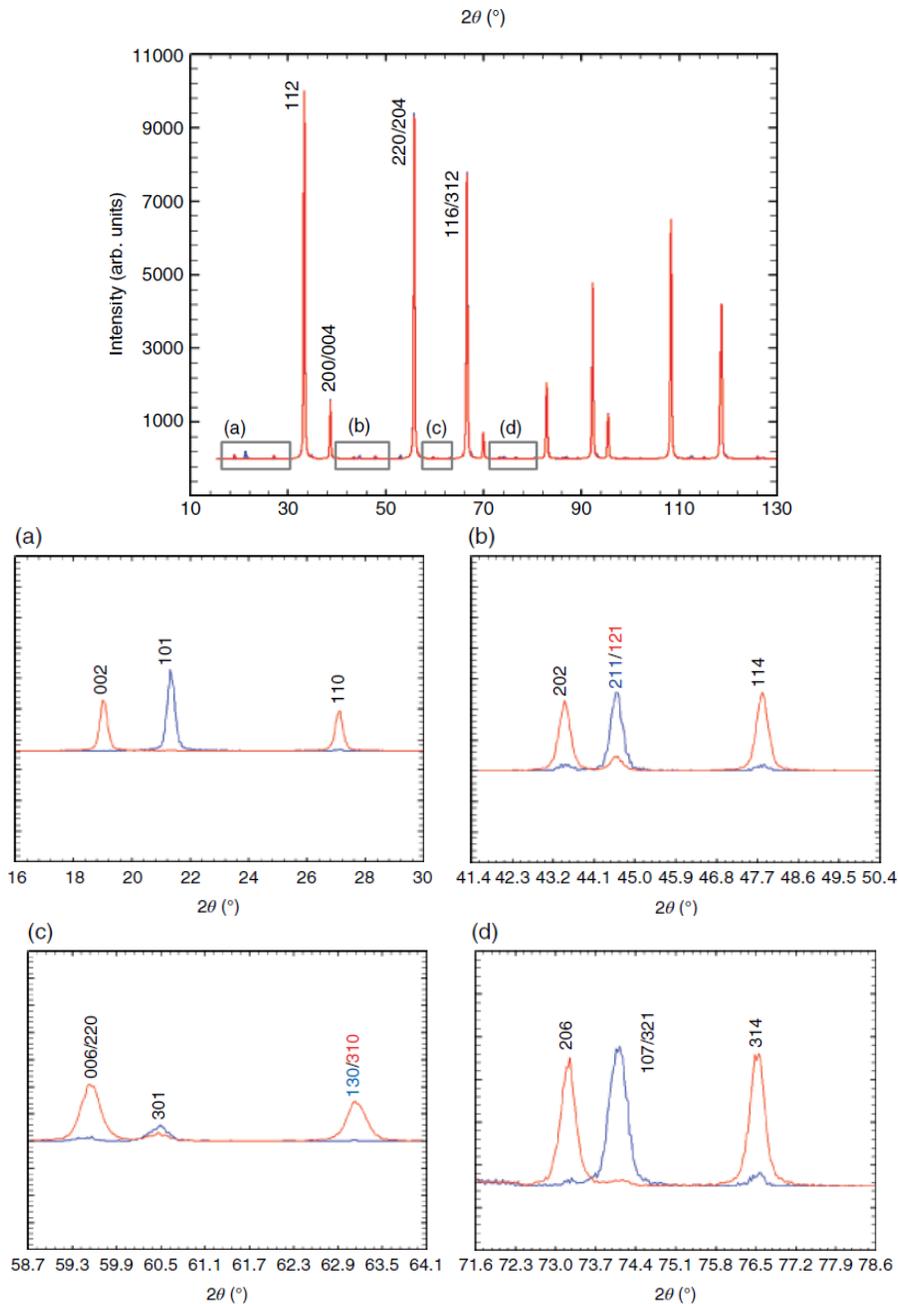


Fig. 6 Patrón de difracción de neutrones ($\lambda=0.179$ nm) del CZTS. (a) – (d) Regiones del patrón de difracción dónde se encuentra la diferencia entre kesterita y estanita. Tomado de [6]

Con el uso de esta técnica se puede determinar la estructura kesterita del CZTS, sin embargo, no es muy común su uso en películas delgadas por necesitarse gran cantidad de la muestra.

En la tabla 2 se muestra la energía total (meV/átomo) del CZTS necesaria para formar las diferentes estructuras cristalinas. Esta energía fue calculada mediante el formalismo de densidad funcional, basado en el first-principle calculation. Se tiene como base a la estructura kesterita para el CZTS por ser el de menor energía de formación, aunque la diferencia de energías entre kesterita y estanita es muy pequeña. También existen

diferentes estructuras basadas en la estructura tetragonal, pero sus energías de formación siempre son mayores que para la kesterita y estanita.

Tabla 2 Energía total de las estructuras para el CZTS en meV/átomo. Tomado de [6].

	Kesterita	Estanita	Wurtz-Kest	Wurtz-Est
Cu ₂ ZnSnS ₄	0.0	2.8	6.0	7.2

A pesar de que se reduce la simetría del compuesto y de que es un material complejo al contener varios elementos, esto es una ventaja al poder controlar sus propiedades físicas cuando se realiza sustitución de cationes o aniones en la estructura cristalina.

2.4.1 DEFECTOS PUNTUALES

Las celdas solares de películas delgadas con CZTSSe como capa absorbente y eficiencias mayores al 8%, presentan una desviación en la estequiometría con una composición rica en Zn y pobre en Cu [6,17,16] y se reportan en la literatura con relaciones catiónicas de Cu/(Zn+Sn) \approx 0.8 y Zn/Sn \approx 1.2 [6,17] pero la naturaleza de esta no estequiometría aún es desconocida porque el comportamiento electrónico del semiconductor está muy relacionado con la estructura del cristal. Al tener estas condiciones de composición, también se tiene una desviación muy grande en la estequiometría y puede ser un indicador sobre la existencia de fases secundarias como el ZnS o una gran cantidad de defectos intrínsecos. Tanto las fases secundarias como los defectos intrínsecos tienen una influencia negativa en el desempeño de la celda solar.

Algunos autores reportan el cálculo de las energías de formación de defectos y aglomeraciones de defectos en el CZTS, basados en la teoría first-principle calculation [17,18] y se ha visto que las vacancias de Cu (V_{Cu}) y algunos pares de defectos como ($V_{Cu}+Zn_{Cu}$) abundan bajo las condiciones de composición pobre en Cu y rico en Zn. Como el antisitio Zn_{Cu} tiene una energía de formación negativa, se asume que los defectos V_{Cu} y Cu_{Zn} son los defectos aceptores dominantes en la estructura del CZTS y son causantes de la conductividad tipo p del compuesto. Los defectos donantes muestran energías de formación mayores a los defectos aceptores, como se puede ver en la tabla 3.

Tabla 3 Energías de formación de defectos intrínsecos en el CZTS en condiciones pobres en Cu. Tomado de [6]

Defecto	Energía de formación [5]
V_{Cu}	0.21 a 0.67
Zn_{Cu}	2.43 a 2.60
Cu_{Zn}	-0.16 a 0.01
V_{Zn}	0.39 a 1.02
Sn_{Zn}	4.11 a 4.44
Sn_{Cu}	6.54 a 7.05

Mediante difracción de neutrones se ha demostrado la existencia de los defectos Cu_{Zn} y Zn_{Cu} y recientemente se ha demostrado que la espectroscopía NMR (resonancia magnética nuclear) también es suficientemente sensible para probar el desorden entre Cu y Zn. Esta kesterita desordenada podría atribuirse al grupo espacial I42m, con una distribución estadística de Cu y Zn en la posición de Wyckoff 4d, con el Cu restante ocupando el sitio 2a [6].

La relación de cationes Cu/(Zn + Sn) \approx 0.8 y Zn/Sn \approx 1.2 se ha convertido en una regla empírica, lo cual implica un crecimiento rico en Zn y pobre en Cu, aunque esto también

provoca la formación de defectos intrínsecos y una coexistencia de fases secundarias que deberían causar un empeoramiento en el desempeño del dispositivo, peor que cuando las condiciones de crecimiento son estequiométricas, sin embargo, las kesteritas demuestran un comportamiento contrario a esto.

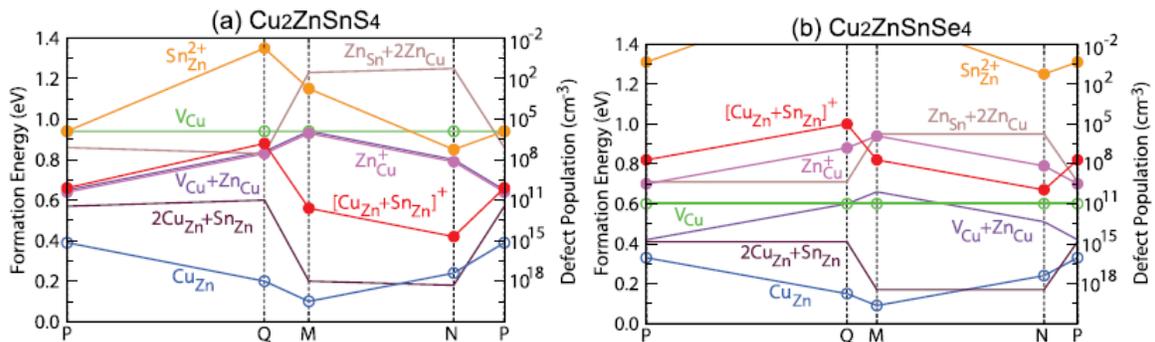
Usando la teoría first-principle, Chen et.al. demuestra que los defectos como $\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Sn}_{\text{Zn}}$ y $2\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Sn}_{\text{Zn}}$ se encuentran en las muestras estequiométricas de CZTS en grandes cantidades con las relaciones $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ y Zn/Sn alrededor de 1, y que actúan como centros de recombinación. El cluster $\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Sn}_{\text{Zn}}$ parcialmente pasivado genera un nivel de energía donante profundo dentro de la banda prohibida del semiconductor y el defecto $2\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Sn}_{\text{Zn}}$ totalmente pasivado produce una disminución en la banda prohibida del mismo, estas dos consecuencias en el CZTS hacen que haya una disminución en el desempeño fotovoltaico. Para prevenir la formación de ambos defectos y aumentar la eficiencia del dispositivo, es necesario estar dentro de las condiciones ricas en Zn y pobres en Cu y Sn. Una posible explicación a porque $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSSe) con alto contenido de Se tiene mayor eficiencia que el CZTS es que el nivel donante que se forma en CZTSSe es menos profundo que en el CZTS [17].

En las calcopiritas CuGaSe_2 (CGSe) y CuInSe_2 (CISe), los antisitios Ga_{Cu} y In_{Cu} están reportados como niveles donantes profundos dentro de la banda prohibida y se consideran como factores limitante en las celdas solares basadas en $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ [17].

En CZTS y CZTSe, cada anión tiene coordinación tetraédrica con 4 cationes, dos Cu con valencia +1, un Zn con valencia +2 y un Sn con valencia +4. Un nivel aceptor justo por encima del máximo de la banda de valencia se genera cuando el Cu reemplaza al Zn y cuando el Sn reemplaza al Zn, se forma un nivel donante con dos electrones justo por debajo del mínimo de la banda de conducción. Al juntarse ambos defectos, resulta una compensación electrónica (transferencia de electrones del nivel donante al nivel aceptor), esta transferencia de electrones hace que la energía de formación de la aglomeración $\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}}$ disminuya. Como Sn_{Zn} es un defecto donante doble, aún puede compensar otro defecto aceptor Cu_{Zn} formando $2\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}}$. Estos defectos compensados tienen una alta población en las muestras de CZTS por la fuerza de interacción atractiva que poseen y pasa de forma similar con $2\text{V}_{\text{Cu}}+\text{In}_{\text{Cu}}$ y $2\text{V}_{\text{Cu}}+\text{Ga}_{\text{Cu}}$ en las calcopiritas [17].

La energía de formación de defectos depende del potencial químico de cada elemento (μ_i) y de la energía de Fermi del electrón (E_F).

A continuación, se muestran unos gráficos en los que se tienen las energías de formación de varios defectos en el CZTS y el CZTSe que se encuentran como función del potencial químico de cada elemento (figura 7).



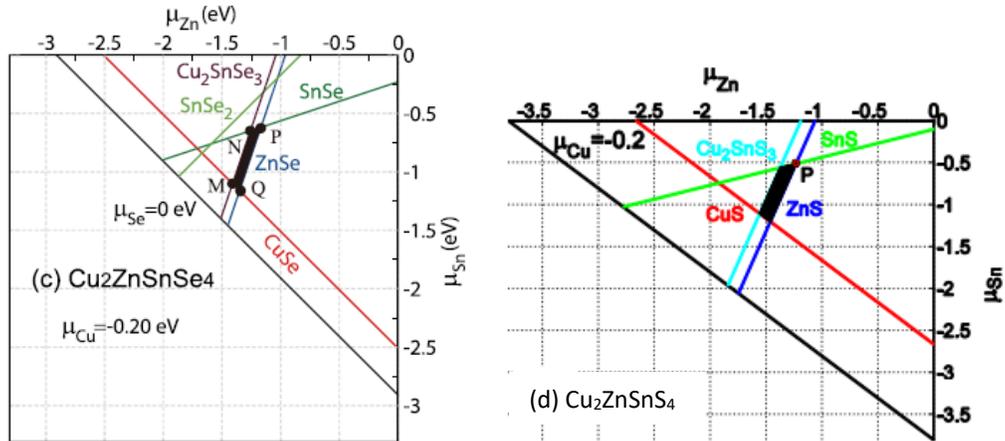


Fig. 7 Energías de formación de defectos en el CZTS y CZTSe dentro de las condiciones de potenciales químicos estables. Tomado de [18].

En la figura 7(a) vemos las energías de formación de defectos en el CZTS dentro de las condiciones de potenciales químicos estables. En la figura 7(b) Las energías de formación de defectos en el CZTSe dentro de las condiciones de potenciales químicos estables. En la figura 7(c) Los potenciales químicos P-Q-M-N (región negra) dónde el CZTSe es estable. La energía de Fermi se establece en el máximo de la banda de valencia [4]. En la figura 7(d) Los potenciales químicos (región negra) dónde el CZTS es estable. El punto P es la región cercana en la que los defectos intrínsecos tienen energías de formación positivas [18].

El defecto Cu_{Zn} es el defecto aceptor que domina en ambos (CZTS y CZTSe) y por tanto es lo que les da la característica de semiconductores tipo p. En la figura 7 (c), el rango de potenciales químicos en dónde es estable el CZTSe, se muestra delimitado por P-Q-M-N en color negro. En esta región se delimita mucho a μ_{Zn} por la fácil formación de ZnSe y Cu_2SnSe_3 . Si μ_{Zn} es alto, indica mucho contenido de Zn y lleva a la formación de ZnSe y si sucede al contrario se forma la fase Cu_2SnSe_3 . Algo similar sucede para el CZTS mostrado en la figura 7 (d).

Para el CZTS, dentro del rango de potencial químico P-Q-M-N, los defectos $2\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}}$ y $\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}}$ son los siguientes de menor energía de formación (después del Cu_{Zn}) y conforme se acercan a la región M-N, su población puede aumentar. Este rango es para muestras con relaciones de cationes $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ y Zn/Sn con una desviación menor a 0.01 de la estequiometría ideal, lo que indica que hasta en muestras de CZTS y CZTSe estequiométricas existe una gran cantidad de defectos.

Las muestras de CZTS con relaciones catiónicas de $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0.8$ y $\text{Zn}/\text{Sn}=1.2$ deben ser sintetizadas más allá del rango de potencial químico estable, lo cual ocurre a la derecha de la región P-Q (rico en Zn) y aquí coexisten $\text{V}_{\text{Cu}}+\text{Zn}_{\text{Cu}}$, $\text{Zn}_{\text{Sn}}+2\text{Zn}_{\text{Cu}}$ y la fase ZnS y se reduce la población de $2\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}}$ y $\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}}$.

En la red del CZTS, el orbital 5s del Sn se combina con el orbital 3p del S y es característico del defecto Sn_{Zn} (defecto donante) y cuando el Sn reemplaza al Zn, dos electrones del orbital 5p del Sn se transfieren al S, mientras que el orbital 5s del Sn forma un estado donante localizado.

Lafond et al. [19] menciona que los defectos puntuales de sustitución catiónica están relacionados a la no estequiometría del CZTS. Según la composición del CZTS, se obtienen 5 tipos diferentes de formación de defectos puntuales [6]:

- Composición pobre en Cu y rica en Zn: formación tipo A de V_{Cu} y Zn_{Cu} y la formación tipo B de Zn_{Cu} y Zn_{Sn} .
- Composición rica en Cu y pobre en Zn: formación tipo C de Cu_{Zn} y Sn_{Zn} así como también la formación tipo D de Cu_{Zn} y Cu_i .
- Composición pobre en Cu y pobre en Zn: formación tipo E de V_{Cu} y Sn_{Zn} .

En la figura 8 se pueden ver lo antes mencionado relacionado al diagrama de fases ternario Cu_2S-SnS_2-ZnS , así como también con respecto a la relación catiónica $Cu/(Zn+Sn)$ y Zn/Sn . Se pueden distinguir 4 cuadrantes de composición:

- pobre en Cu y rico en Zn
- rico en Cu y rico en Zn
- pobre en Cu y pobre en Zn
- rico en Cu y pobre en Zn.

Las condiciones empíricas para las celdas solares de alta eficiencia con CZTS como capa absorbente contienen las sustituciones tipo A y tipo B de la figura 8 izquierda que es la representación de los tipos de sustitución catiónica en el CZTS mediante el diagrama de fases $Cu_2S - SnS_2 - ZnS$, marcando con el punto a CZTS estequiométrico.

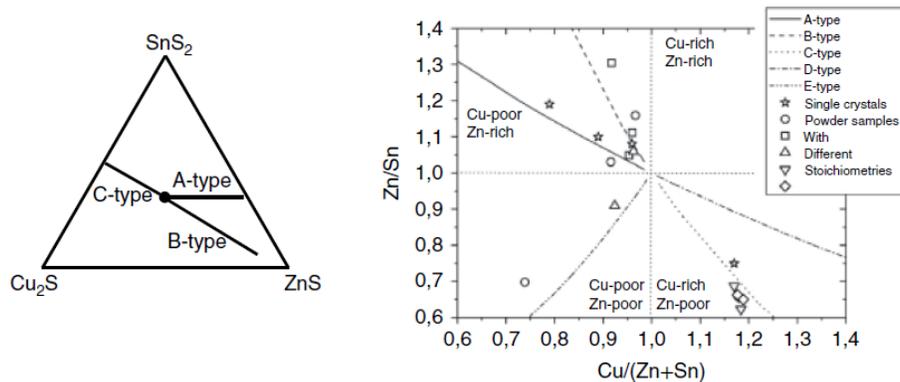


Fig. 8 (izq.) Tipos de sustitución catiónica en el CZTS. **(der.)** Tipos de sustitución catiónica según relaciones catiónicas. Tomado de [6].

2.5 Cu_2FeSnS_4 COMO CAPA ABSORBENTE

Una posible mejora al CZTS, es la sustitución del Zn por Fe y esto debido a que la kesterita natural tiene combinación de ambos [4].

Actualmente está establecido que el CZTS y Cu_2FeSnS_4 (CFTS) poseen estructuras similares pero diferentes grupos espaciales, siendo kesterita con estructura tetragonal y grupo espacial I-4 para el CZTS y estanita, también con estructura tetragonal, y grupo espacial I-42m [5,7]. Esta diferencia radica en la posición que toman los átomos de Cu, Zn y Fe. En la estructura kesterita el Cu ocupa las posiciones 2a (0, 0, 0) y 2c (0, 1/2, 1/4) y el átomo de Zn se localiza en el sitio 2d (0, 1/2, 3/4); mientras que en la estructura estanita el Cu se encuentra en el sitio 4d (0, 1/2, 1/4) y el Fe en la posición 2a (0, 0, 0). El Sn se posiciona en el mismo sitio para ambas estructuras, el cual es 2b (0, 0, 1/2) y el S en el plano espejo

(110) en 8i para la estanita y 8g para la kesterita [5,7,20]. En la figura 9 se puede ver gráficamente como estaría posicionado cada átomo.

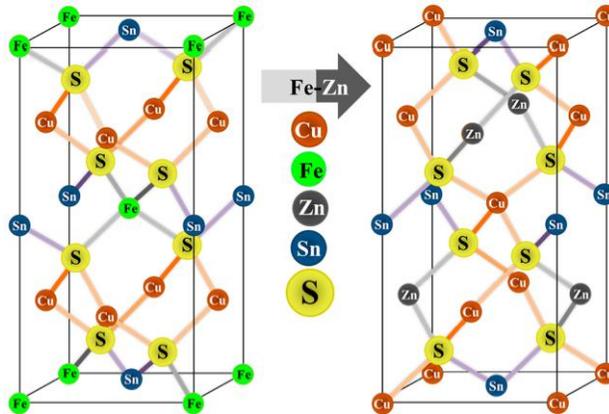


Fig. 9 (izq.) Estructura cristalina de la estanita (CFTS). **(der.)** Estructura cristalina de la kesterita (CZTS). Tomado de [5].

Como el CFTS es un material análogo al CZTS, posee propiedades similares como un valor de energía de banda prohibida directa de entre 1 y 1.5 eV y coeficiente de absorción alto (alrededor de 10^4 y 10^5 cm^{-1}) [5,7], lo cual ya es un indicativo importante para ser un buen candidato como capa absorbente de celdas solares. Otras características similares al CZTS es que posee conductividad tipo p y tiene naturaleza policristalina [7,21].

Cuando se realiza una sustitución parcial del Zn por Fe ($\text{Cu}_2\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SnS}_4$ o CZFTS), se observan cambios en los resultados de caracterización, sobre todo cuando la sustitución es de 50 : 50, aproximadamente, que se atribuyen al cambio de estructura kesterita a estanita [5,7]. Además, se encuentra reportado que conforme se realiza la sustitución de cationes en la estructura, en el material final se puede realizar una modulación del valor de banda prohibida conforme se aumenta uno de los cationes y se disminuye el otro [5,23].

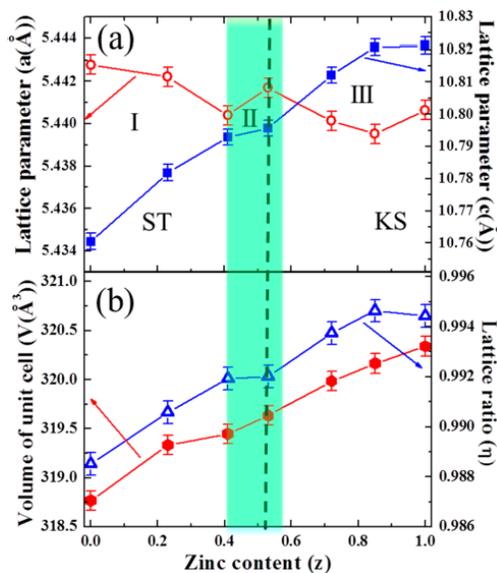


Fig. 10 Parámetros de la estructura cristalina de los patrones de difracción de rayos X de muestras CZFTS. Tomado de [5].

En la figura 10 (a) se puede observar la aseveración anterior, con el parámetro de red c que se encuentran en aumento conforme aumenta el contenido de Zn, mientras el parámetro a tiene el comportamiento contrario. Esta variación depende en gran medida del método de síntesis.

En la figura 10 (b) se muestra la relación entre los parámetros c y a representado por $\eta = c/2a$ y el volumen de la celda unitaria. Ambos parámetros tienen un incremento mientras el contenido de Zn también lo hace. El hecho de que el volumen de la celda unitaria incremente, se debe sobre todo al aumento del parámetro de red c como resultado de la redistribución de cationes en el cristal. La relación $\eta = c/2a$ suele estar reportado menor a 1 en artículos donde realizan sustitución de Zn por Fe [5,20] y según los cálculos “first-principles”, esta relación es menor a 1 en la estructura kesterita y mayor a 1 en la estructura estanita cuando se trata de CZTS, mientras que al tratarse de CFTS el valor de esta relación es mayor a 1 para la kesterita y menor que 1 para la estanita (al contrario que en CZTS) [5,23].

En la región I de la figura 10 (a), de las 3 que pueden verse en la figura, se sugiere que el Zn y el Fe estén ocupando el sitio 2a y que se tiene un rápido incremento de η con el incremento de x , por lo tanto se tiene una estructura estanita mayormente en esta región; en la región II (entre $x=0.4$ hasta 0.55) hay un reemplazo del Cu en el sitio 4d hacia el 2a a causa del Zn con un incremento lento de los parámetros y se le atribuye un cambio de fase entre estanita y kesterita en esta región II. En la región III el Cu ya ocupa mayormente el sitio 2a. De nuevo los cálculos “first principles” predicen el cambio de estanita a kesterita en aproximadamente $x=0.4$, valor que se encuentra cercano a la región II de la figura 10 (a) [5,23].

2.6 $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ COMO CAPA ABSORBENTE

Otra de las opciones que se manejan en la literatura para mejorar las propiedades del CZTS es la sustitución de Zn por Mg, convirtiéndose entonces en $\text{Cu}_2\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{SnS}_4$ (CZMTS) o $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ (CMTS), que al igual que el CFTS y CZFTS posee estructura tetragonal kesterita, conductividad tipo p, energía de banda prohibida directa [24] de entre 1.3 y 1.63 eV, lo que significa que también puede darse una modulación de las propiedades ópticas conforme se sustituye el Zn [8,9,24], coeficiente de absorción mayor a 10^4 cm^{-1} [24].

Agawane et.al. [8] y Wei et.al. [9] aseguran, a través de las técnicas de difracción de rayos X y espectroscopía Raman, que es posible sintetizar nanopartículas de CZMTS y CMTS sin encontrar la presencia de fases secundarias como ZnS, CuS_x , Cu_2SnS_3 , Cu_3SnS_4 y SnS_2 que son las que más afectan el desempeño del material cuando se aplica en los dispositivos solares.

En los patrones de difracción de rayos X de Agawane et.al. [8], no se reporta que se tenga un desplazamiento en la posición de los planos cristalográficos conforme se sustituye el Zn por Mg, esto se atribuye a que ambos átomos poseen un radio iónico similar (Zn - 74 pm; Mg - 72 pm) [8,9] y es de importancia porque este desplazamiento de picos se puede

encontrar al momento de hacer la sustitución de S por Se en la estructura del CZTS, debido a que los átomos de Se son más grandes que los de S.

Bekki et.al. [24] realiza un estudio de simulación para determinar la estabilidad del CMTS con diferentes estructuras, incluidas la kesterita (I-4), estanita (I-42m), PMCA (P-42m) y wurtzita-estanita (Pmn21). La diferencia entre estas estructuras es que la kesterita alterna capas de CuSn, CuMg, CuSn y CuMg; la estanita alterna capas de MgSn y Cu₂, con el Sn en la misma posición que en la kesterita; la estructura PMCA se deriva de la estanita pero con la diferencia que intercambia las posiciones del Mg y el Sn; y por último la wurtzita-estanita que tiene los átomos alineados a lo largo del eje z, formando un hexágono y cada catión se alterna con los aniones de S como se ve en la figura 11.

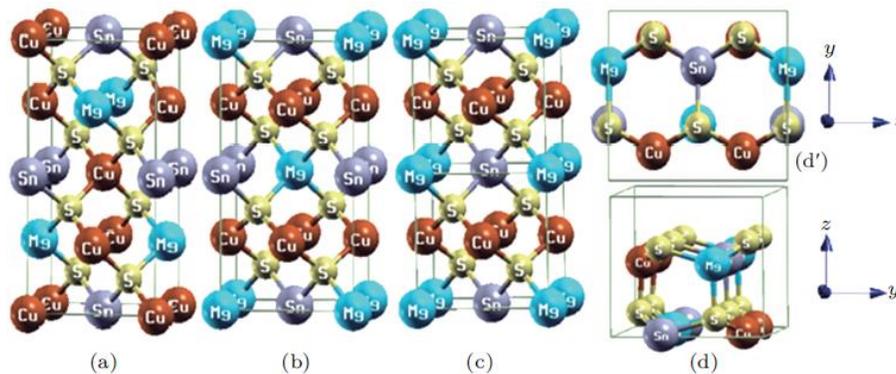


Fig. 11 Posibles estructuras cristalinas para el CMTS: (a) kesterita, (b) estanita, (c) PMCA y (d) wurtzita-estanita. Tomado de [24].

La conclusión a la que se llega, a través de cálculos de energías de equilibrio, es que la estanita es la más estable para el CMTS al igual que para CFTS y enseguida quedan la kesterita, la wurtzita-estanita y la PMCA [24]

2.7 CARACTERIZACIÓN

2.7.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Se trata de una técnica no destructiva usada para la determinación de la estructura del material, obteniendo información como los parámetros de red, planos atómicos, identificación de fases, orientación preferencial y el tamaño del cristal. El principio en el cual está basada esta técnica es en la interferencia constructiva gobernada por la ley de Bragg [2]:

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

Con n como integrador, λ como la longitud de onda, d la distancia interplanar y θ el ángulo entre el plano atómico y el haz incidente. Si $2d \sin \theta$ de la muestra medida es igual a la longitud de onda de los rayos X ($n\lambda$), se puede decir que hay una interferencia constructiva, lo que permite la creación de un pico con cierta intensidad, el detector capta esto y lo envía a una computadora. Estos datos se pueden comparar con el Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) para identificar las fases cristalinas.

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

2.7.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Al igual que la difracción de rayos X, la espectroscopía RAMAN es una técnica no destructiva que nos proporciona información de la estructura cristalina del material estudiado, además del estrés y las deformaciones del material de estado sólido.

Esta técnica consta de la emisión de un haz de luz monocromática (laser) dentro del rango UV (244 a 380 nm), visible (380 a 750 nm) y el cercano infrarrojo (750 a 900 nm) [2], que al entrar en contacto con el material hace vibrar sus moléculas, mandándolas a un estado de energía excitado y cuando se genera la emisión de la luz dispersada, estas regresan. Si la luz dispersada tiene la misma frecuencia que el haz original, se le llama dispersión Rayleigh (la molécula excitada regresa a su estado de energía original); si la molécula regresa a un estado de energía mayor o menor, la dispersión será Stokes-Raman y anti Stokes-Raman respectivamente [2].

2.7.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Esta técnica de caracterización nos permite realizar un análisis de la superficie del material, así como de su composición y la morfología del mismo. Este análisis se realiza dentro de una cámara de vacío, en la que se introduce la muestra para escanearla con un haz de electrones de alta energía generados en una fuente de alto voltaje (5 a 30kV según el equipo); dentro de esta fuente, se tiene un filamento ya sea de tungsteno, hexaboruro de lantano (LaB_6) o hexaboruro de cerio (CeB_6) que fungirán con la principal fuente de electrones [11]. El haz de electrones generado, se concentra y se dirige hacia la muestra al pasar por una serie de lentes condensadores. Cuando este haz interactúa con la muestra se producen varias señales por las interacciones elásticas e inelásticas, estas señales son de electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones Auger y rayos X característicos que nos dan la información de la muestra [2].

Los electrones secundarios son de baja energía y son expulsados desde las capas externas de los átomos que conforman la muestra aproximadamente a una profundidad de 5 a 50 nm [2], además cuando hay un incremento en el número atómico, se incrementa la señal de electrones secundarios; por lo tanto, estos electrones nos proporcionan información sobre la morfología. Por otro lado, los electrones retrodispersados son de más alta energía que los electrones secundarios y son expulsados después de la interacción del haz de electrones primario con el núcleo de los átomos con una pérdida mínima de energía. Estos nos brindan información sobre la composición de la muestra.

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

2.7.4 ESPECTROSCOPÍA DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA (EDS)

Es utilizada en conjunto con la técnica SEM para realizar un análisis composicional de los elementos que forman la muestra. Mientras que SEM utiliza a los electrones secundarios y a los retrodispersados para la formación de la imagen, la técnica EDS utiliza los rayos X característicos, los cuales son generados después de la interacción del haz de electrones primario con las capas internas de los átomos que conforman la muestra. El hueco que deja esta interacción es ocupado por electrones de las capas externas (relajación del átomo a su estado neutral) y esto produce fotones de rayos X con energía equivalente a la diferencia entre las dos capas de electrones del átomo que capta el equipo de medición y los separa en diferentes espectros de energía según el elemento del que se esté tratando [2].

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

2.7.5 ESPECTROSCOPÍA ULTRAVIOLETA-VISIBLE-CERCANO INFRARROJO (UV-Vis-Nir)

Técnica usada para realizar análisis de las propiedades ópticas de un material, en este caso del semiconductor usado como capa absorbente en la celda solar. Las propiedades ópticas a las que nos referimos son la absorbancia, transmitancia y reflectancia de la luz que se hace incidir sobre la muestra, esta luz es un barrido de longitudes de onda que van del UV (aprox. 200 a 380 nm), pasando por la región visible (aprox. 380 a 780 nm) y hasta el cercano infrarrojo (aprox. 780 a 2500 nm). Según las características de la muestra, esta absorberá una parte de las longitudes de onda incidentes, mientras que otras serán transmitidas o reflejadas [2]. A continuación, se proporcionan una serie de ecuaciones que son necesarias para el análisis de las muestras mediante esta técnica.

Para representar la relación entre las intensidades del haz incidente (I_0) y del haz transmitido (I) se utiliza la siguiente ecuación:

$$I(d) = I_0 e^{-\alpha d} \quad \text{Ec. 2}$$

α representa la constante del material conocido como coeficiente de absorción, mientras que d es el grosor de la muestra que se encuentra en forma de película delgada.

La transmitancia puede definirse como la relación inversamente proporcional entre la intensidad del haz transmitido y la intensidad del haz incidente:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{Ec. 3}$$

Y la forma de relacionar transmitancia con absorbancia es la siguiente:

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \log_{10} \left(\frac{1}{T} \right) \quad \text{Ec. 4}$$

La reflectancia se representa de la siguiente manera: con n como la parte real del índice de refracción complejo (N) del semiconductor:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad ; \quad N = n + iK \quad \text{Ec. 5 y 6}$$

Con n como la parte real del índice de refracción complejo (N) del semiconductor y K el coeficiente de extinción o la parte imaginaria de N .

Para determinar el valor de banda prohibida del semiconductor, se realiza mediante el gráfico $Tauc$ con el cuadrado del coeficiente de absorción por la energía $(\alpha h\nu)^2$ contra la energía del fotón ($h\nu$) y después hacer una extrapolación de una porción recta de la curva hasta el eje de energía. Para determinar el coeficiente de absorción, se tiene la siguiente ecuación, que relaciona dos de los parámetros obtenidos durante la medición, transmitancia (T) y reflectancia (R).

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{T}{(1-R)^2} \right] \quad \text{Ec. 7}$$

Para este trabajo, se utilizaron muestras depositadas sobre un sustrato de vidrio, montado en el porta muestras del equipo. Se realiza la medición con el equipo de espectroscopía óptica marca Agilent modelo Cary 5000 versión 1.12. Los espectros se midieron desde 200 hasta 3300 nm (para transmitancia) y de 200 a 2200 (para reflectancia) con resolución de 1 nm, utilizando el accesorio DRA-2500.

2.7.6 EFECTO HALL

Dos parámetros que nos aportan información sobre las propiedades eléctricas de transporte en los semiconductores son la densidad de portadores, la movilidad de portadores, la resistividad y el tipo de conducción del semiconductor. Todos estos parámetros se pueden determinar mediante la técnica de efecto Hall.

El efecto Hall fue descubierto en 1879 por Edwin Hall mientras investigaba la naturaleza de la fuerza que actúa sobre un conductor que transporta una corriente en un campo magnético [15]. Encontró que al momento de aplicar un campo magnético a una placa conductora por delante y detrás de esta (dirección y), y que además tiene un flujo de corriente por los extremos de la placa (dirección x), aparece un campo eléctrico perpendicular al flujo de corriente y al mismo tiempo perpendicular al campo magnético que desvía el flujo de corriente hacia los otros dos extremos de la placa (dirección z) separando cargas positivas y negativas (huecos y electrones) y conocido como voltaje de Hall (V_{HALL}). Esto lo podemos ver ilustrado en la figura 12.

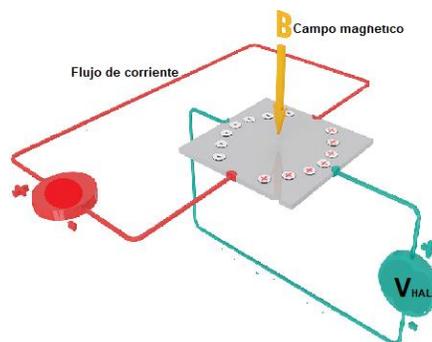


Fig. 12 Efecto Hall en una placa conductora.

El efecto Hall puede ser descrito por la siguiente ecuación [3]:

$$q\varepsilon_z = -qB_y v_x = -\frac{B_y J_x}{n_0} \quad \text{Ec. 8}$$

Dónde q es la carga, B_y es el flujo magnético en la dirección y , n_0 es la densidad de portadores de carga, J_x es la densidad de corriente en la dirección x y ε_z es el campo eléctrico en la dirección z .

El coeficiente de Hall R_H , es definido como [3]:

$$R_H = \frac{\varepsilon_z}{B_y J_x} \Big|_{J_z=0} = \frac{V_{Hall} W}{B_y I_x} \quad \text{Ec. 9}$$

Con W como el espesor de la placa. Además, se tienen las siguientes ecuaciones para J_x y el ángulo entre J_x y ε_z , si el campo magnético B_y fuera mucho menor que 1 [3]:

$$J_x = n_0 q \mu \varepsilon_x \quad ; \quad \tan \theta \approx \theta = \frac{\varepsilon_z}{\varepsilon_x} = -B_y \mu \quad \text{Ec. 10 y 11}$$

Con μ como la movilidad de portadores. Resolviendo la ecuación 14 sustituyendo las ecuaciones 1, 16 y 17 en 14, se obtiene:

$$R_H = -\frac{1}{q n_0} \quad \text{Ec. 12}$$

En la ecuación 18 vemos que el coeficiente de Hall es inversamente proporcional a la densidad de portadores de carga n_0 , el signo negativo de la ecuación es para representar que los portadores de carga de los que se está tratando son los electrones, indicando que la muestra en estudio es un semiconductor tipo n [3]; para el caso contrario, sólo se quita el signo negativo de la ecuación y los portadores de carga en este caso serían los huecos, tratándose en esta ocasión de un semiconductor tipo p .

Es necesario hacer notar que esta ecuación no considera la dispersión de los portadores de carga causado por impurezas en el material, sólo trata de un caso ideal.

La movilidad de portadores está dada por la multiplicación de R_H por la conductividad del semiconductor [3]:

$$\mu = R_H \sigma \quad \text{Ec. 13}$$

Mientras que la conductividad σ puede ser determinada mediante:

$$\sigma = q n_0 \mu \quad \text{Ec. 14}$$

En este trabajo, las muestras fueron depositadas sobre un sustrato de vidrio de 1 cm^2 , se les coloca un contacto con pintura de plata en cada esquina y enseguida se hornean a 70°C durante 30 min para secarlos; luego se montan en el holder, colocando cada uno de los 4 pines sobre cada contacto. La medición fue hecha con el equipo marca Ecopia, modelo HMS-3000, versión 3.52, haciendo pasar una corriente de $1 \mu\text{A}$, con un retardo de 0.1 segundos a 300 K y un campo magnético de 0.553 T.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

3.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS

Antes de comenzar con la síntesis, es necesario realizar el cálculo de cada uno de los reactivos a utilizar. A continuación, se muestra en la tabla 4 la cantidad en mg de cada reactivo:

Tabla 4 Cantidad en Mg de cada reactivo.

Nombre	K25	K26	K27	K31	K30	K29
Exceso de Mg	2.14	1.57	1	2.14	1.57	1
% Zn:Mg	70:30			55:45		
CuCl ₂ (mg)	537.80	537.80	537.80	537.80	537.80	537.80
ZnCl ₂ (mg)	190.80	190.80	190.80	149.91	149.91	149.91
MgCl ₂ (mg)	121.96	89.69	57.13	183.37	134.53	85.69
SnCl ₂ (mg)	379.20	379.20	379.20	379.20	379.20	379.20
S (mg)	347.95	334.36	320.65	361.77	341.21	320.65
Nombre	KF01	KF03	KF04	KF02	KF06	KF05
Exceso de Fe	2.14	1.57	1	2.14	1.57	1
% Zn:Fe	70:30			55:45		
CuCl ₂ (mg)	537.80	537.80	537.80	537.80	537.80	537.80
ZnCl ₂ (mg)	190.80	190.80	190.80	149.91	149.91	149.91
FeCl ₃ (mg)	207.78	152.79	97.32	312.40	229.19	145.98
SnCl ₂ (mg)	379.20	379.20	379.20	379.20	379.20	379.20
S (mg)	347.95	334.36	320.65	361.77	341.21	320.65

Al tener definida la cantidad de cada reactivo a usar, se procede a preparar dos mezclas, una se obtiene con 20 ml de oleilamina (OLA), ZnCl₂, MgCl₂, CuCl₂ y SnCl₂ dentro de un matraz fondo redondo 250 ml de tres bocas que toma un color azul debido a que los cationes de Cu se encuentran en dispersión a temperatura ambiente (no forma complejo con la OLA) y la segunda mezcla son 10 ml de OLA con el azufre dentro de un matraz erlenmeyer de 125 ml con tapón de hule para jeringas (figura 13). Esta segunda mezcla se coloca dentro de un equipo de ultrasonido hasta observar que el azufre en polvo se disuelve completamente y mientras el azufre con OLA se encuentran en el ultrasonido, la primera mezcla con los precursores metálicos se pone sobre una parrilla de agitación magnética, que con ayuda de una barra magnética dentro del matraz, disuelven los precursores metálicos en la OLA y se pone en flujo de nitrógeno toda la línea para retirar el oxígeno durante 20 minutos.

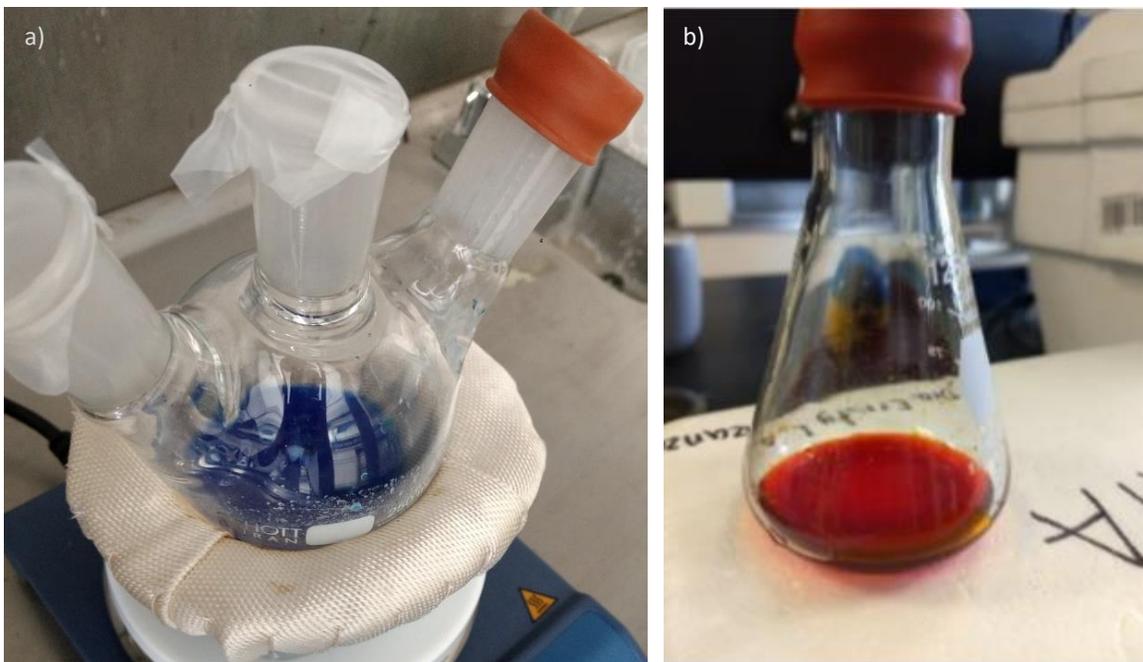


Fig. 13 a) Mezcla de OLA con precursores metálicos. **b)** Mezcla de OLA con S.

En las figuras 14, 15 y 16 veremos la disposición del equipo para comenzar con el flujo de N_2 y el proceso de síntesis. El matraz de tres bocas debe ser conectado por la boca central a un condensador de rosario y este a su vez, con ayuda de una manguera de hule látex, se conecta a una línea Schlenk, siendo la que permite el cambio de vacío a N_2 con facilidad al sólo girar una válvula. Esta línea está compuesta por dos tubos (uno para N_2 y otro para vacío), uno de ellos viene del tanque de N_2 y lleva a un burbujeador que nos permite asegurar el flujo de la atmósfera inerte; el segundo tubo va a una válvula, trampa fría (con hielo seco y acetona para retener el agua que se retira de la reacción al tener los precursores metálicos en forma de sales hidratadas y evitar que llegue hasta la bomba), nuevamente a otra válvula (las válvulas también son por seguridad) y por último a la bomba de vacío. Las válvulas que van a la reacción se encuentran por debajo de ambos tubos.

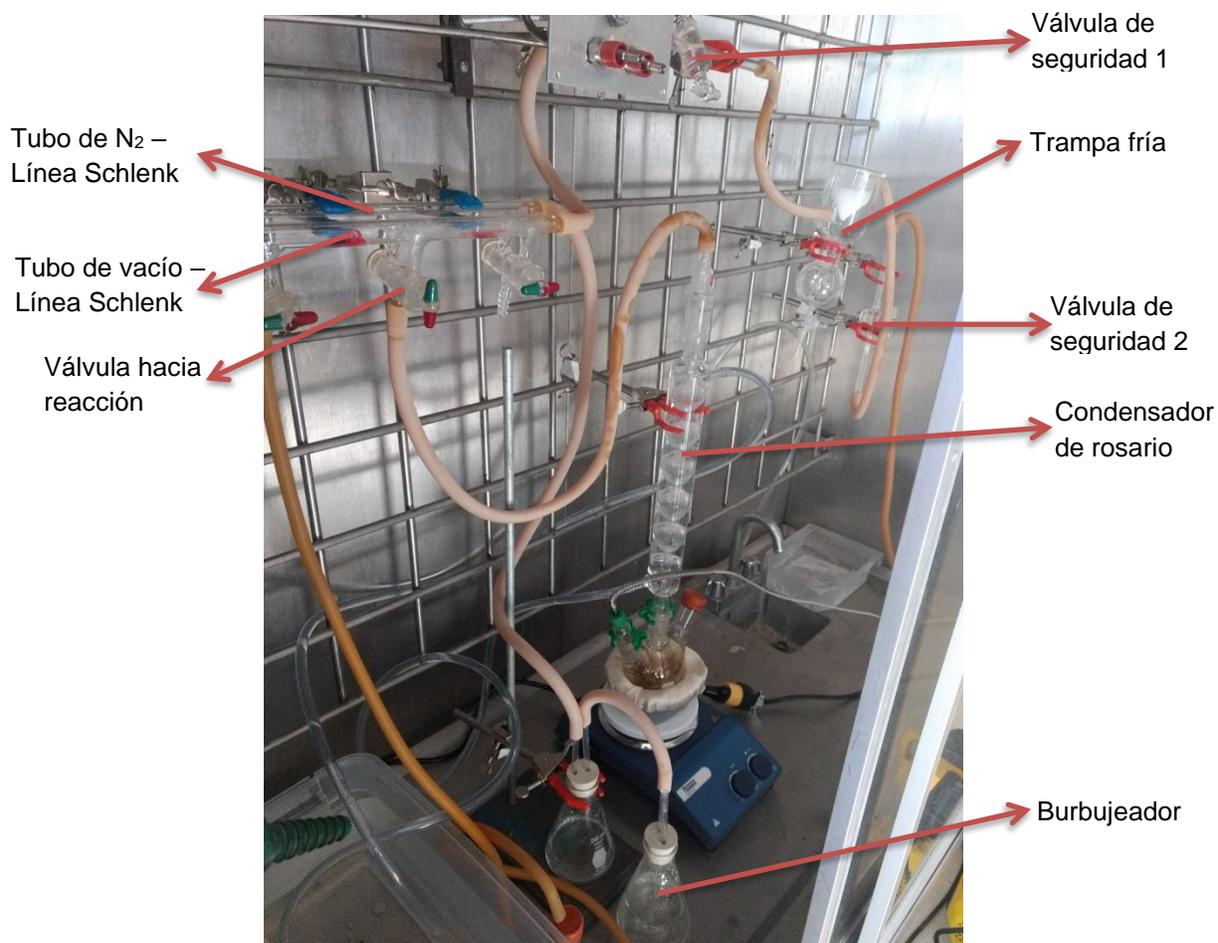


Fig. 14 Disposición del equipo para síntesis a.

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



Fig. 15 Disposición del equipo para síntesis b.



Fig. 16 De izq. a derecha, boca 1: adaptador con termopar, boca central: condensador de rosario, boca 3: septa para inyección de OLA+S.

Con todo el equipo montado y pasados los 20 min en flujo de N_2 , se comienza a desgasificar y rellenar con nitrógeno (N_2) tres veces cada uno y de forma alternada para además de retirar aire y así evitar la pérdida de Sn en forma de óxidos, se retiren las moléculas de agua que acompañan a las sales metálicas. Después se eleva la temperatura a $180^\circ C$, manteniendo una atmósfera de vacío y se espera en este paso por una hora; durante este lapso se puede notar que la mezcla comienza a tomar un color amarillo-marrón claro,

indicativo de que el Sn se separa del complejo que había formado con la OLA (figura 17) y al finalizar el tiempo de espera se realiza nuevamente una desgasificación y relleno con N_2 pero en esta ocasión por seis veces para asegurar una atmósfera inerte y libre de agua para pasar a la última etapa de calentamiento que es a $270^\circ C$ ahora con atmósfera de N_2 , durante una hora y que también es dónde se separan los complejos de Zn y Mg; de esta manera se consiguen los cationes que participarán en la creación de las nanopartículas.

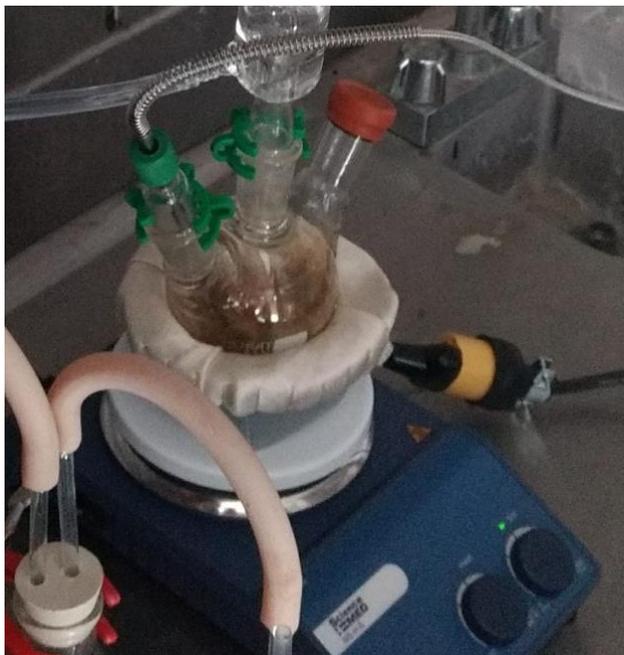


Fig. 17 Mezcla de precursores a $180^\circ C$ después del cambio de color.

Algunos minutos antes de terminar la etapa antes mencionada, se coloca en flujo de N_2 el matraz que contiene el S con OLA para evitar la entrada de aire a la reacción al momento de realizar la inyección, como se ve en la figura 18. Se pasa la mezcla a una jeringa de vidrio de 10 ml, procurando obtener al menos 8 ml de esta, que son los necesarios para hacer la síntesis según los cálculos realizados antes de empezar, y se inyecta lo más rápido posible dentro el matraz de tres bocas por la boquilla con tapón de hule designado para la inyección; al instante se puede ver que la solución se pone de color negro (figura 19) por la formación de nanopartículas $Cu_2Zn_{1-x}Mg_xSnS_4$ y sólo queda esperar una hora más en la que se propicia el crecimiento de las mismas hasta llegar a aproximadamente 20 nm, luego se deja enfriar la solución de manera natural para poder manipular el matraz.



Fig. 18 Mezcla de OLA con S en flujo de nitrógeno.



Fig. 19 Mezcla de precursores a 270°C después de la inyección de OLA+S.

3.2 LIMPIEZA DE LAS NANOPARTÍCULAS

Después de que el matraz se enfría, se desmonta el equipo de síntesis para proceder a colocar una mezcla de etanol y tolueno, con una relación de 5:1 respectivamente dentro del matraz de tres bocas que contiene las nanopartículas con OLA, siendo 50 ml de etanol con 10 ml de tolueno. El matraz continúa en agitación y tapado después de agregar la mezcla de etanol/tolueno como en la figura 20.



Fig. 20 Nanopartículas en agitación con etanol : tolueno en relación 5 : 1.

Se toman 2 tubos de vidrio para centrífuga y se llenan hasta 11 ml con la mezcla de nanopartículas, procurando que ambos tengan el mismo peso y que corresponda a aproximadamente el 90% de los tubos metálicos dentro de la centrífuga, se colocan dentro del equipo y este se programa con 3000 RPM por 10 minutos (figura 21). Al finalizar el tiempo, se sacan los tubos de la centrífuga, y se observa que las nanopartículas precipitan al fondo de los tubos en color negro y el resto queda en un color amarillento (figura 22). Se retiran los residuos y se conservan las nanopartículas dentro de los tubos para agregar más de la mezcla de nanopartículas sin limpiar, repitiendo el proceso hasta tener concentradas todas las nanopartículas dentro.



Fig. 21 (izq.) Tubos de vidrio con mezcla de nanopartículas. **(der.)** Centrifuga a 3000 RPM y 10 min.

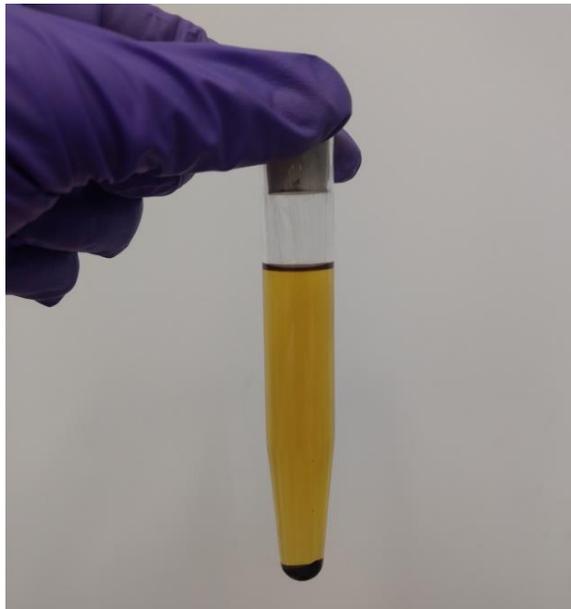


Fig. 22 Nanopartículas precipitadas después de la primera limpieza.

Después de concentrar las nanopartículas, se prepara nuevamente una mezcla de etanol y tolueno con relación 5:1 (50 ml : 10 ml respectivamente) que se vierte dentro de los tubos con nanopartículas hasta que estos pesen 19.74 g (figura 23) y se colocan en la centrifuga con la misma programación (3000 RPM por 10 minutos). Este proceso se repite hasta que los residuos salgan transparentes, puede ser entre 1 y 2 veces.

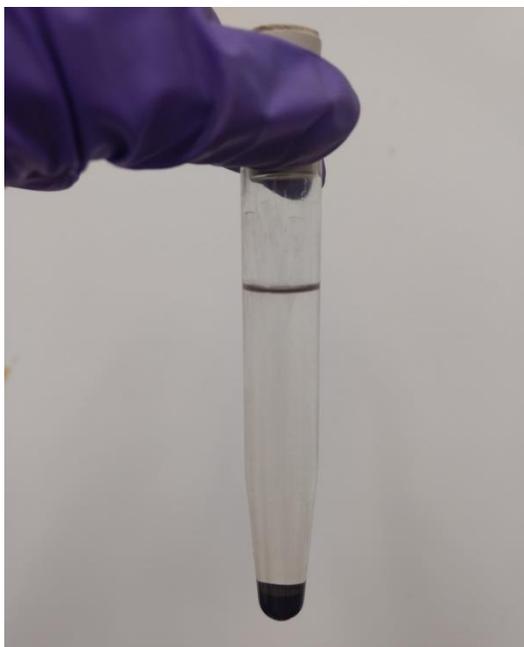


Fig. 23 Nanopartículas precipitadas después de la segunda limpieza con etanol : tolueno.

Ya con las nanopartículas limpias, se agrega 1 ml de tolueno en cada tubo y con ayuda de una pipeta pasteur se disuelven para retirar las nanopartículas y colocarlas en un frasco de muestras como en la figura 24. Para disolver todas las nanopartículas y sacarlas de los tubos se utilizan entre 3 y 5 ml de tolueno, colocando solo 1 ml y retirándolo antes de agregar el siguiente.



Fig. 24 Nanopartículas en frasco de muestras para llevar a secar.

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

3.3 TINTA SOLAR

Con las nanopartículas secas y dentro de su frasco de muestras, se les adiciona 10 μ l de tolueno, se colocan en el equipo de ultrasonido durante 5 minutos y enseguida en el vortex por 3 minutos (figura 25). Al término se agregan 100 μ l de tolueno nuevamente y de igual forma se colocan dentro del ultrasonido 5 minutos y 3 minutos en vortex (figura 26); este ciclo se lleva a cabo de la misma manera hasta completar 2 ml de tolueno y lo siguiente es dejar la muestra dentro del ultrasonido hasta observar que esta se encuentra bien disuelta en el tolueno y sin grumos para llevar a la última etapa de preparación de muestras.



Fig. 25 Preparación de la tinta solar en el equipo de ultrasonido.

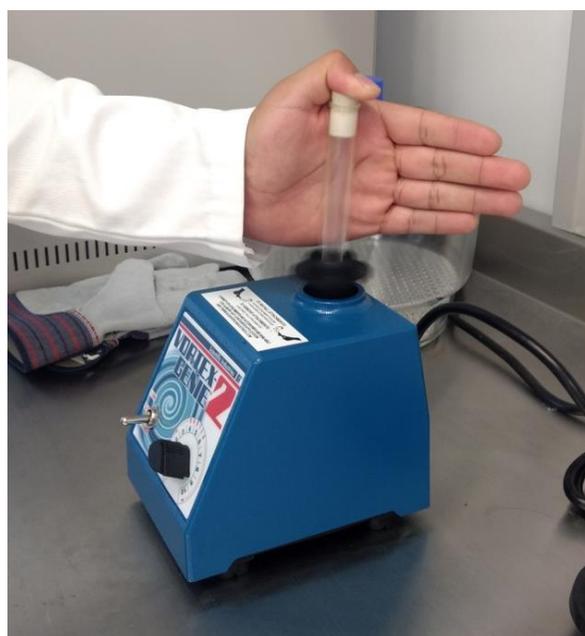


Fig. 26 Preparación de la muestra en el equipo vortex.

3.4 PELÍCULA DELGADA

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

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

Se cortan las piezas de vidrio que cumplirán la función de sustratos, se limpian con etanol y de uno por uno se colocan en la parte central del equipo sosteniéndolos con la línea de vacío. Enseguida se agregan 70 μ l de la muestra sobre el sustrato, se esparcen sobre toda la superficie, se tapa el equipo y se da inicio al programa 5 antes descrito (figuras 27 y 28).

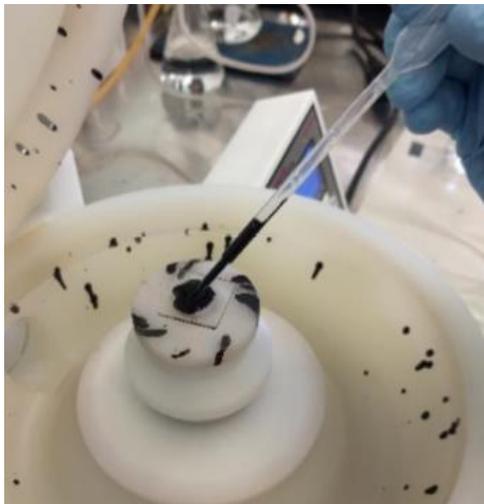


Fig. 27 Depósito de película delgada mediante spin coating.

Cada muestra se lleva a caracterizar por SEM, DRX, EDS, UV VIS NIR y efecto HALL.

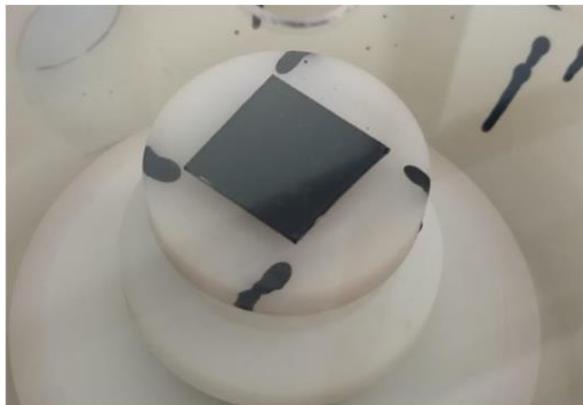


Fig. 28 Película delgada de la muestra.

3.5 TRATAMIENTO TÉRMICO

Después de preparar las películas delgadas se procede a realizar un tratamiento térmico para tener un material en conjunto y no solo una capa de nanopartículas. El procedimiento consiste de lo siguiente:

Todo el proceso se realiza dentro de un horno tubular que se mantiene en flujo de N_2 con atmósfera de S; cabe mencionar que normalmente este proceso se realiza bajo flujo de H_2S como fuente de S, lo que lo hace un proceso tóxico e inflamable; en nuestro caso, la atmósfera de S la obtenemos colocando S en polvo. Como primer paso se coloca la muestra sobre una oblea de silicio y en cada uno de los cuatro lados de esta se coloca 0.1 g de S en polvo y luego se cubre todo el conjunto con un pesa-filtro de vidrio para después colocarlo dentro del horno.

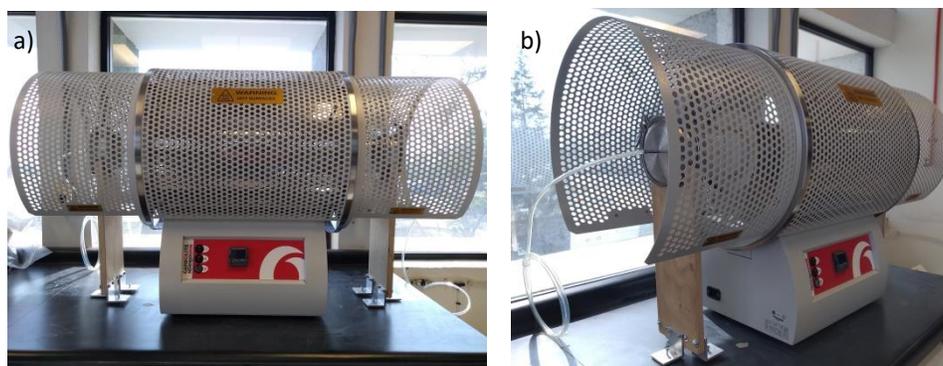


Fig. 29 (a) Vista frontal del horno tubular. (b) Vista lateral del horno tubular con manguera para flujo de N_2 .

Ya dentro del horno que se ve en la figura 29, se hace realiza una programación del tratamiento, que consiste de los siguientes parámetros mostrados en la tabla 5.

Tabla 5 Procedimiento para el tratamiento térmico.

S (g)	Rampa 1			Rampa 2			Rampa 3			
	Temp. Final (°C)	Velocidad Calentamiento (°C/min)	Tiempo (min)	Temp. Final (°C)	Velocidad Calentamiento (°C/min)	Tiempo (min)	Temp. Final (°C)	Velocidad Calentamiento (°C/min)	Tiempo (min)	
TT06	0.4	160	6.75	10	520	18	5	560	8	20

CAPÍTULO 4

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 OPTIMIZACIÓN DE TRATAMIENTO TÉRMICO

La optimización del tratamiento térmico consistió en variar la cantidad de S agregado para no perder el de la estructura kesterita y también realizar la combinación de dos tratamientos térmicos diferentes. Los resultados fueron que con la cantidad de S que se empezó era insuficiente al obtener las películas de un transparente opaco, significado de la pérdida de S y por lo tanto pérdida de la estructura y sucedía lo mismo al combinar tratamientos. La solución consistió en aumentar la cantidad de S drásticamente de 8 mg hasta 400 mg o 0.4 g como viene indicado en la tabla 6 en la fila marcada con letras rojas. De esta forma se lograron obtener películas de kesterita con el posible crecimiento de las nanopartículas para formar un material uniforme que pueda ser utilizado en celdas solares.

Tabla 6 Tratamientos térmicos realizados a las muestras.

	S (g)	Rampa 1			Rampa 2			Rampa 3		
		Temp Final (min)	Vel. De Calent.	Tiempo (min)	Temp Final (min)	Vel. De Calent.	Tiempo (min)	Temp Final (min)	Vel. De Calent.	Tiempo (min)
TT01	8 mg	160	20	10	520	20	5	560	5	60
TT02	8 mg	160	20	10	520	20	5	560	5	20
TT03	-	160	20	10	520	20	5	560	5	20
TT04	TT03 + TT02									
TT05	TT01 + TT03									
TT06	0.4	160	20	10	520	20	5	560	5	20

4.2 DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS

En la investigación de maestría [25] se realizó la sustitución parcial y total del Zn por Mg en pasos de 0.25 en contenido atómico, obteniendo nanopartículas $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{SnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{SnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{SnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$, una de las conclusiones fue que era necesario realizar un mejor ajuste en el exceso de Mg, ya que este estabilizaba la incorporación del Zn a la estructura, por esta razón se decide mantener estable el contenido de Mg que sustituye al Zn y se hace mejor la variación en el exceso de Mg entre 1 y 2.14 para evaluar cual funciona mejor. Además, el exceso de Zn es eliminado por las modificaciones realizadas al sistema de síntesis también durante la maestría y en esta misma se concluye que el Mg estabiliza la incorporación de Zn a la estructura.

Se prepararon dos grupos de muestras (Grupo A y Grupo B). En el grupo A, la cantidad de Mg que sustituye al Zn queda fija en 30% y 70% respectivamente. Dentro del grupo A se tienen dos subgrupos, uno al que se le hace un estudio de reproducibilidad y otro en el que se realiza una optimización del exceso de Zn y Mg. Mientras que en el grupo B sólo se

realiza el estudio de reproducibilidad con 45% de Mg y 55% de Zn; esta decisión se basa en quedarnos alejados del límite entre las estructuras kesterita y estanita que es la sustitución al 50% de Zn por Mg [25] para mantener la estabilidad de la estructura kesterita, pero incorporando la mayor cantidad posible de Mg y esto se supo después de hacer el estudio de reproducibilidad en ambos grupos de muestras.

El estudio de reproducibilidad se maneja además variando el exceso de Mg que hace alusión a que en las celdas solares con capa absorbente de CZTS que poseen mayor eficiencia de conversión de energía se maneja un exceso de Zn de aproximadamente el triple para que se incorpore a la estructura todo el que se necesita, ya que se pierde gran parte en la formación de ZnS por ser muy estable. El exceso de Mg que se maneja va desde 1 o sin exceso de Mg (KA00), pasando por 1.57 de exceso de Mg (KA20) y por último al doble de Mg (KA40). Estas tres muestras se repiten una vez más quedando plasmadas como las muestras KA00_Bis, KA20_Bis y KA40_Bis y lo mismo sucede para el grupo B con las muestras KB00, KB20 y KB40 y sus respectivas repeticiones son las muestras KB00_Bis, KB20_Bis y KB40_Bis. En todas estas muestras el Zn siempre se encuentra estequiométrico, es decir, no se maneja exceso de Zn.

Respecto al estudio de optimización del exceso de Zn y Mg dentro del grupo A, las muestras KA11_N, KA12_N y KA13_N, además de manejar una composición fija de 70/30 Zn/Mg respectivamente, contienen un exceso de Mg fijo en 1.25 y la diferencia se encuentra dentro del exceso de Zn que va de 1.25 (KA11_N), pasa por 1.5 (KA12_N) y termina con 1.75 (KA13_N). Lo mismo sucede para las muestras KA31_N (1.25 de exceso de Zn), KA32_N (1.5 de exceso de Zn) y KA33_N (1.75 de exceso de Zn) con un exceso de Mg de 1.75. Y para las muestras intermedias KA20_N (sin exceso de Zn), KA21_N (1.25 de exceso de Zn), KA22_N (1.5 de exceso de Zn), KA23_N (1.75 de exceso de Zn) y KA24_N (doble de exceso de Zn).

Estas últimas 5 muestras (KA20_N, KA21_N, KA22_N, KA23_N y KA24_N) fueron las primeras en realizarse dentro del estudio de optimización del exceso de Zn y Mg y se decide eliminar los extremos equivalentes a KA20_N y KA24_N para las muestras con 1.25 de exceso de Mg fijo y 1.75 de exceso de Mg fijo; esto de acuerdo a los resultados obtenidos, de los cuales se hablará en la sección de resultados "Optimización del exceso de Zn y Mg".

A continuación, se muestran las características de cada una de las muestras preparadas:

Tabla 7 Características del grupo A.

Grupo A	ID	Muestra	Zn	Mg	Exc. de Mg	Exc. de Zn
Estudio de reproducibilidad	KA00	K27	0.7	0.3	1	1
	KA20	K26	0.7	0.3	1.57	1
	KA40	K25	0.7	0.3	2.14	1
	KA00_Bis	K35	0.7	0.3	1	1
	KA20_Bis	K38	0.7	0.3	1.57	1
	KA40_Bis	K39	0.7	0.3	2.14	1
Estudio de proceso de deshidratación	KA40_HID	K41	0.7	0.3	2.14	1
	KA401_HID	K42	0.7	0.3	2.14	1
	KA402_HID	K43	0.7	0.3	2.14	1
Optimización del exceso de Zn y Mg	KA11_N	K60	0.7	0.3	1.25	1.25
	KA12_N	K61	0.7	0.3	1.25	1.5
	KA13_N	K62	0.7	0.3	1.25	1.75
	KA20_N	K53	0.7	0.3	1.57	1
	KA21_N	K55	0.7	0.3	1.57	1.25
	KA22_N	K56	0.7	0.3	1.57	1.5
	KA23_N	K57	0.7	0.3	1.57	1.75
	KA24_N	K54	0.7	0.3	1.57	2
	KA31_N	K63	0.7	0.3	1.75	1.25
	KA32_N	K64	0.7	0.3	1.75	1.5
	KA33_N	K65	0.7	0.3	1.75	1.75

Tabla 8 Características del grupo B.

Grupo B	ID	Muestra	Zn	Mg	Exc. de Mg	Exc. de Zn
Estudio de reproducibilidad	KB00	K29	0.55	0.45	1	1
	KB20	K30	0.55	0.45	1.57	1
	KB40	K31	0.55	0.45	2.14	1
	KB00_Bis	K32	0.55	0.45	1	1
	KB20_Bis	K33	0.55	0.45	1.57	1
	KB40_Bis	K34	0.55	0.45	2.14	1
Estudio de proceso de deshidratación	KB00_HID	K45	0.55	0.45	1	1
	KB40_HID	K46	0.55	0.45	2.14	1

4.3 ESTUDIO DE REPRODUCIBILIDAD

4.3.1 ENVEJECIMIENTO DE LAS MUESTRAS

En esta sección se hablará sobre las muestras KA00, KA20, KA40, KB00, KB20 y KB40, las cuales se sintetizaron y se depositaron sobre vidrio para después dejarlas envejecer por algunos meses para realizar la caracterización de las mismas y así determinar la durabilidad del semiconductor. De esta misma forma, mas adelante se realizan las mismas muestras, tanto para verificar la reproducibilidad de las muestras como para evaluar las diferencias de un grupo de muestras que se sintetiza y se realiza su caracterización inmediatamente.

Tabla 9 Características de las muestras KA00 a la KA40 y KB00 a la KB40.

Estudio repetibilidad	ID	Muestra	Zn	Mg	Exc. de Mg	Exc. de Zn
Grupo A	KA00	K27	0.7	0.3	1	1
	KA20	K26	0.7	0.3	1.57	1
	KA40	K25	0.7	0.3	2.14	1
Grupo B	KB00	K29	0.55	0.45	1	1
	KB20	K30	0.55	0.45	1.57	1
	KB40	K31	0.55	0.45	2.14	1

De acuerdo a los resultados obtenidos de difracción de rayos X y que se muestran en la figura 30, se puede ver que las tres muestras de cada serie presentan los planos característicos de la kesterita. Al parecer no existen fases secundarias dentro de las muestras con excepción de la muestra KB40, en la cual es evidente la presencia de los planos del CuS.

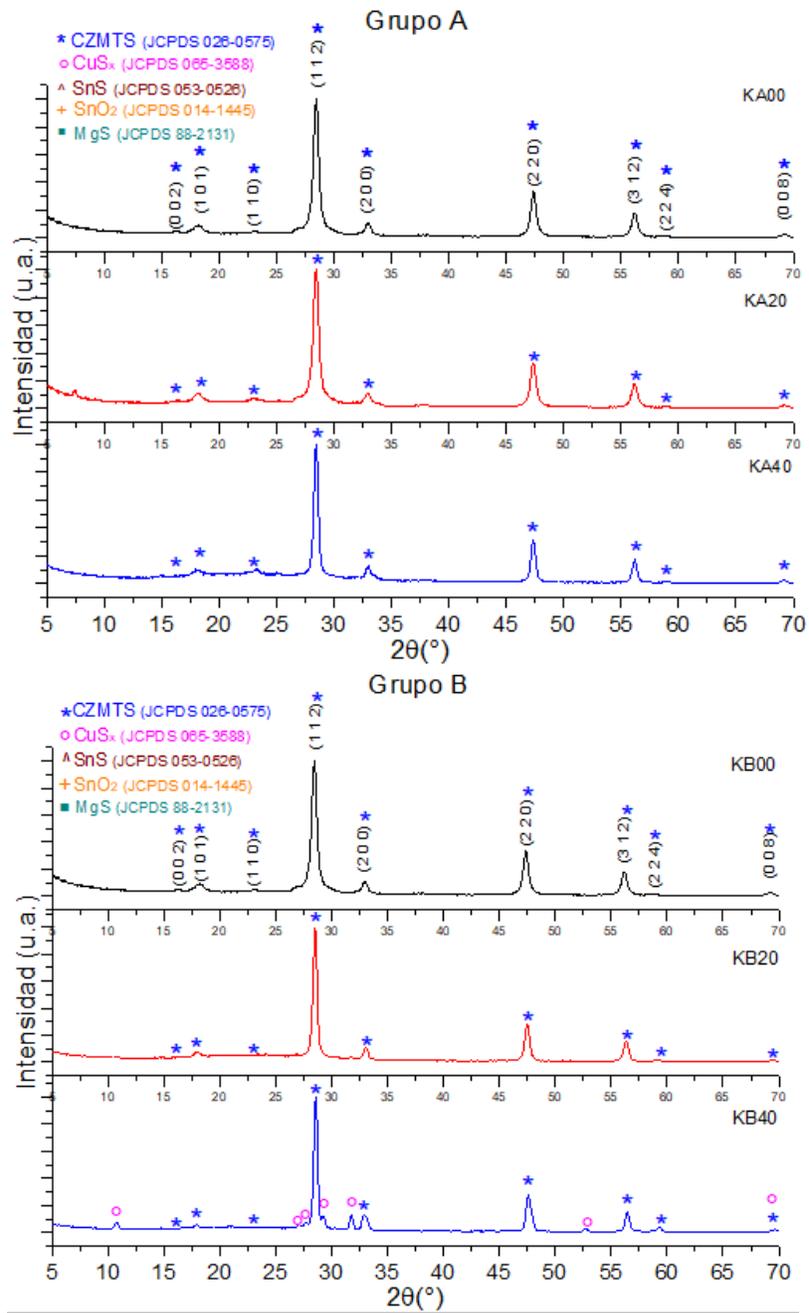


Fig. 30 (arriba) Difractograma del grupo A. Exceso de Mg desde 1 hasta el doble con pasos de 0.5. **(abajo)** Difractograma del grupo B. Exceso de Mg desde 1 hasta el doble con pasos de 0.5.

Tabla 10 Valores de % de fases, obtenidos mediante Topas 3 para los grupos A y B.

Grupo A		% de fase			
ID	Kesterita	ZnS	CuS	Cu ₃ SnS ₄	
KA00	73.84	24.15	2.02	-	
KA20	79.54	16.58	3.88	-	
KA40	41.73	55.37	2.90	-	
Grupo B					
ID	Kesterita	ZnS	CuS	Cu ₃ SnS ₄	
KB00	75.26	19.37	5.37	-	
KB20	31.02	65.68	3.30	-	
KB40	17.36	50.35	32.29	-	

De acuerdo al análisis estructural realizado a las muestras mediante Topas 3, mostrado en la tabla 10, se puede decir que la fase secundaria ZnS se encuentra presente en todas, pero tiene una tendencia a aumentar, conforme se aumenta la cantidad de Mg en ambos grupos de muestras. Adicional a esto, en el grupo B, se puede observar que crece un pico a lado izquierdo del plano (2 0 0) de la kesterita aproximadamente en 32° cuando se va aumentando el exceso de Mg, el cual podría atribuirse a la fase secundaria CuS según el ajuste realizado, aunque esta fase está presente también en el grupo A en menor porcentaje. Al igual que los resultados de Wei et.al. [24], en nuestras muestras no existe la fase secundaria MgS.

En cuanto a las propiedades eléctricas de las muestras de CZMTS, los resultados arrojados por la caracterización de efecto HALL nos muestran que tanto la movilidad de portadores como la densidad de portadores poseen tendencia a aumentar junto con el contenido de Mg en ambos grupos y de igual forma tienen valores mayores para las muestras del grupo B; mientras que la resistividad al contrario de los dos parámetros anteriores, disminuye conforme el contenido de Mg aumenta en ambos grupos y también valores menores en el grupo B. Estos resultados los podemos ver reflejados en las figuras 31 y 32 para densidad de portadores, movilidad de portadores y resistividad.

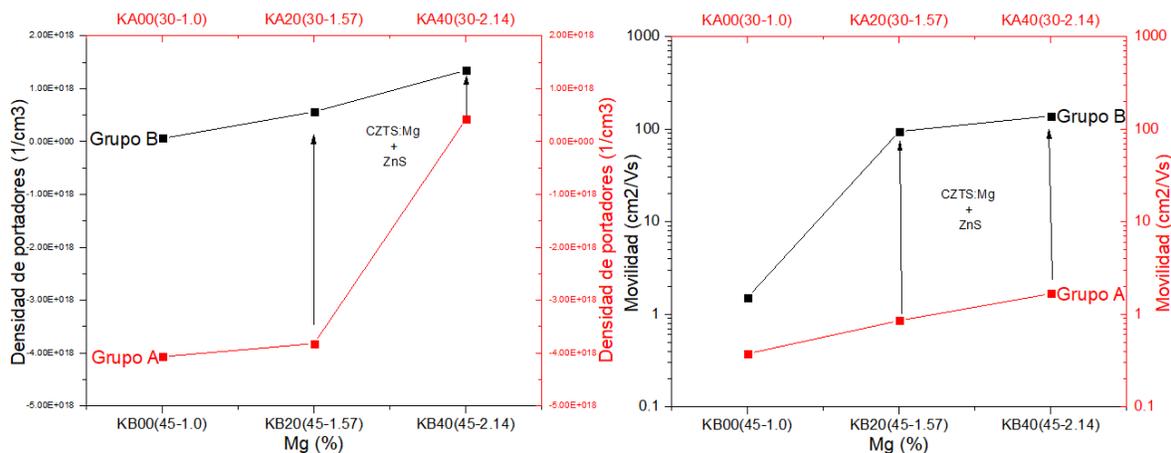


Fig. 31 (izq.) Densidad de portadores de los grupos A y B. **(der.)** Movilidad de portadores de los grupos A y B.

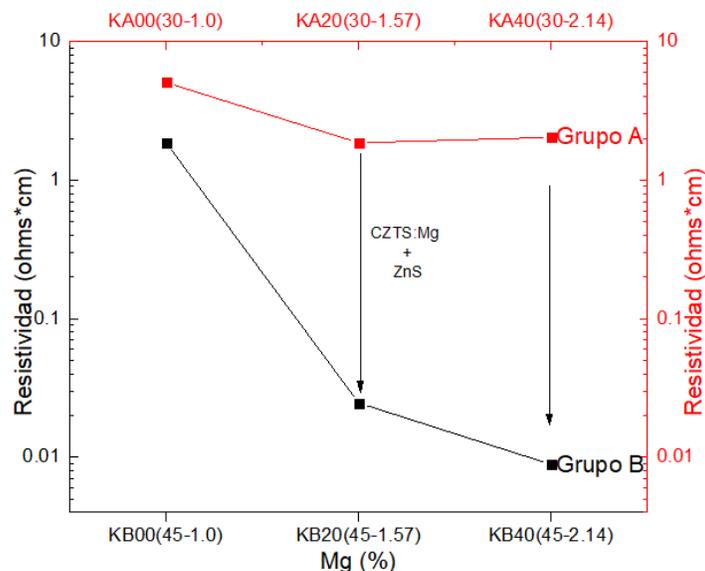


Fig. 32 Resistividad de los grupos A y B.

En la figura 31, además se puede determinar si el material en cuestión es un semiconductor tipo p o tipo n. Esto será indicado por el signo de los valores de densidad de portadores, así tenemos que todo el grupo B es del tipo p y la muestra KA40 con el exceso de Mg al doble del grupo A también es tipo p, mientras que las muestras que en general poseen menor cantidad de Mg (KA00 y KA20) son del tipo n.

Los tres resultados están en concordancia, ya que el hablar de una densidad y movilidad de portadores de carga altas, es coherente que la resistividad se encuentre baja además de que esta tendencia concuerda con la presentada por Agawane et.al. [8]. Aunado a esto, relacionando un poco los resultados entre la caracterización de DRX y la de efecto HALL, vemos que al igual que en DRX se tiene tendencia a aumentar fases secundarias que son conductoras conforme se aumenta el contenido de Mg, en efecto HALL cuando el Mg aumenta, la resistividad disminuye drásticamente y tanto la movilidad como la densidad de portadores aumentan.

Las propiedades ópticas se obtuvieron mediante la técnica UV Vis Nir, las cuales podemos ver en los espectros de transmitancia de las muestras (figura 33). Se puede observar que no hay una tendencia definida en la zona de absorción según la variación de la composición, pero si podemos ver una clara tendencia en el grupo B a disminuir la transmitancia, recordando que en estas muestras es dónde tenemos mayor concentración de las fases secundarias ZnS y CuS. Cabe mencionar que estas fases son metálicas respaldado por los resultados que se obtuvieron con efecto Hall, la cual nos indica que existe mayor movilidad y menor resistividad, y estas son características conductoras de los materiales metálicos.

Sabiendo lo anterior, se puede asumir que la transmitancia disminuye debido a que estas fases metálicas también tienen mayor tendencia a reflejar la radiación electromagnética, haciendo que esta no pueda atravesar el material [35] y que tampoco se tenga un proceso de absorción de la misma o que este proceso sea muy pequeño.

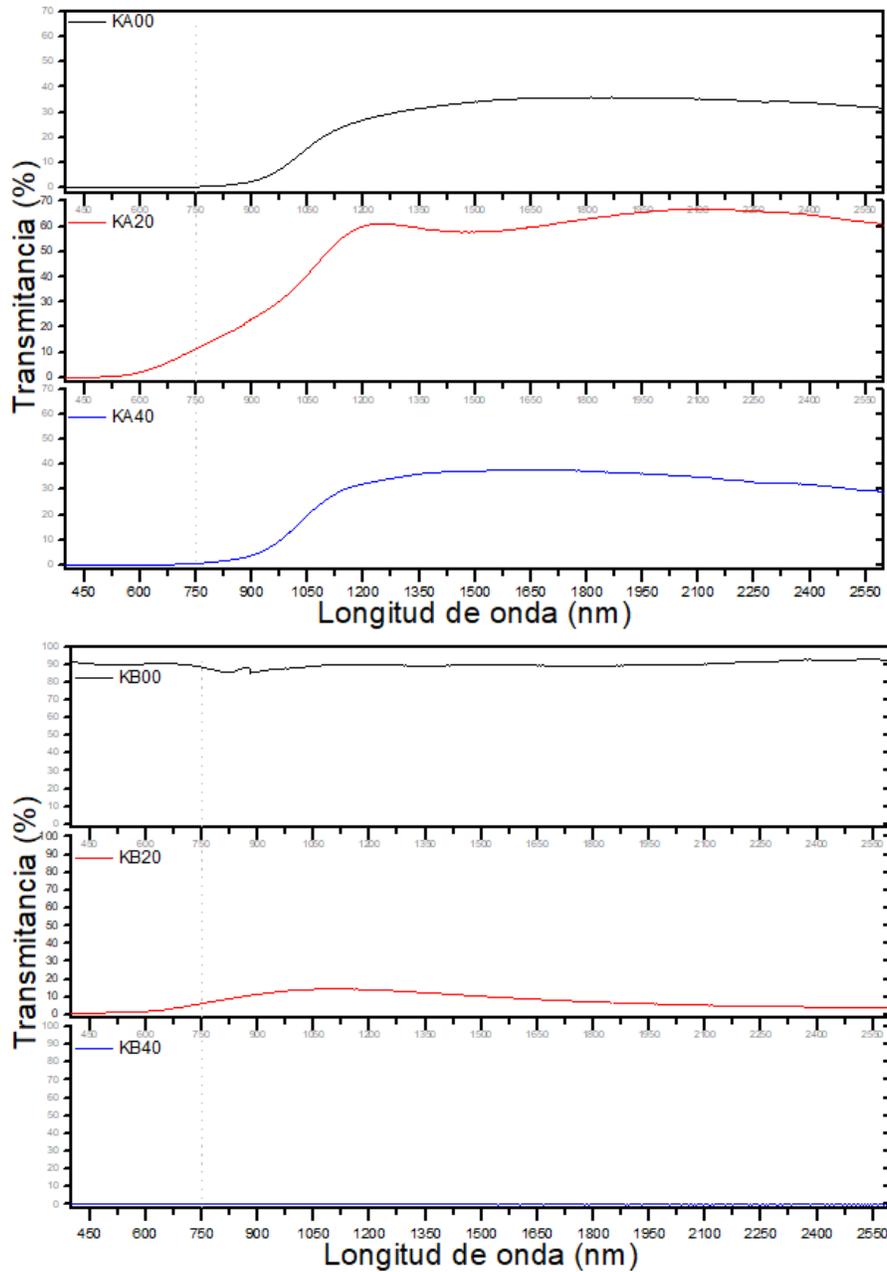


Fig. 33 Espectros de transmitancia grupos A y B

A partir de los valores de transmitancia se puede obtener el coeficiente de absorción (α) de cada una de las muestras, con los cuales, a través de un gráfico Tauc se puede obtener el valor de band gap mediante una aproximación lineal. Sin embargo, a través de este método, el band gap depende de la zona que se escoja para realizar el ajuste lineal, por lo tanto, este ajuste lineal se realiza en el rango de $\alpha=10^2$ a 10^4 cm^{-1} , el cual es el rango en el que se encuentra el CZTS [37]. Los valores obtenidos se muestran en la tabla 11 y en la figura 34.

Tabla 11 Valores de band gap para los grupos A y B.

	Exc. Mg	ID	Band gap (eV)
Grupo A	1	KA00	3.85
	1.57	KA20	3.66
	2.14	KA40	3.97
Grupo B	1	KB00	2.30
	1.57	KB20	4.18
	2.14	KB40	4.00

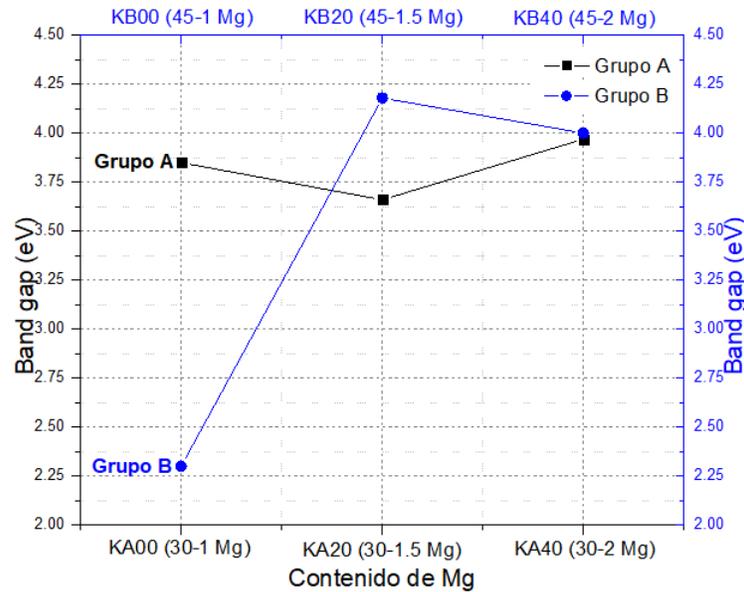


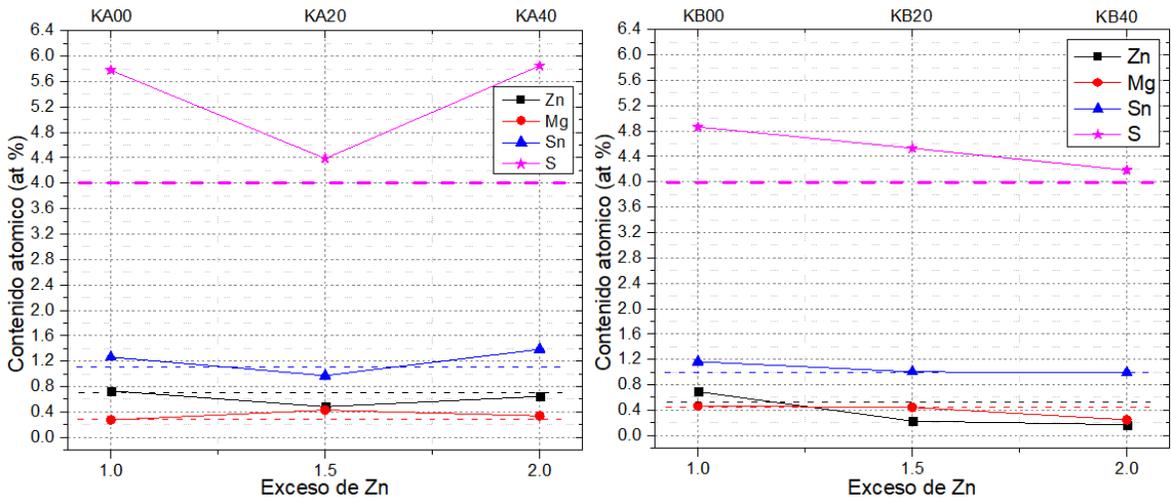
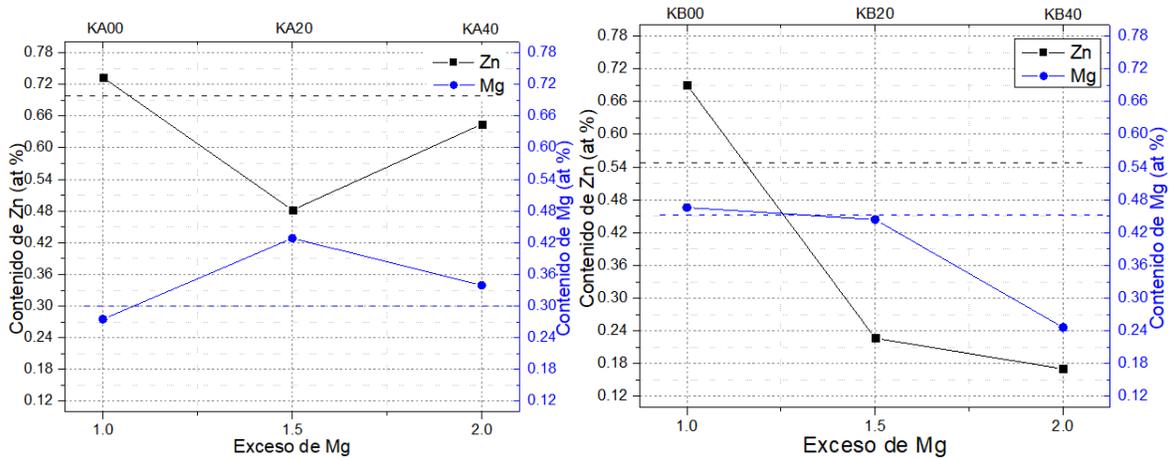
Fig. 34 Cambio del valor de banda prohibida en las muestras de los grupos A y B.

Los valores de banda prohibida o band gap se encuentran fuera de los valores reportados en la literatura, tanto para CZTS (1.4~1.54 eV) [6,13,18,19] como para CMTS (1.6~1.7 eV) [9, 24]. Para ambas series se puede ver una tendencia aproximada a aumentar conforme se aumenta el exceso de Mg y puede ser debido a que como el análisis de DRX nos indica, hay un aumento de las fases ZnS y CuS conforme se aumenta el contenido y el exceso de Mg y estos valores de banda prohibida son más cercanos al de la estructura cúbica del ZnS que es de 3.5 eV y la estructura hexagonal también del ZnS de 3.82 eV [26], así como al de la estructura del CuS de 2.2 eV [36].

Al realizar el análisis de la técnica EDS para ambos grupos de muestras, resultaron los siguientes valores mostrados en la tabla 12 y en las figuras 35 a la 37, normalizados a Cu = 2.

Tabla 12 Valores obtenidos mediante EDS, normalizados al Cu=2 para los grupos A y B.

Grupo A		EDS (At%) Cu=2			Relaciones catiónicas	
Exc. de Mg	ID	Zn	Mg	Sn	Cu/(Zn+Mg+S) n) ≈ 0.8	(Zn+Mg)/S n ≈ 1.2
1	KA00	0.733	0.275	1.263	0.881	0.799
1.57	KA20	0.482	0.428	0.971	1.063	0.937
2.14	KA40	0.644	0.339	1.389	0.843	0.708
Grupo B						
Exc. de Mg	ID	Zn	Mg	Sn	Cu/(Zn+Mg+S) n) ≈ 0.8	(Zn+Mg)/S n ≈ 1.2
1	KB00	0.690	0.466	1.166	0.862	0.992
1.57	KB20	0.227	0.444	1.004	1.195	0.668
2.14	KB40	0.170	0.246	0.992	1.420	0.420



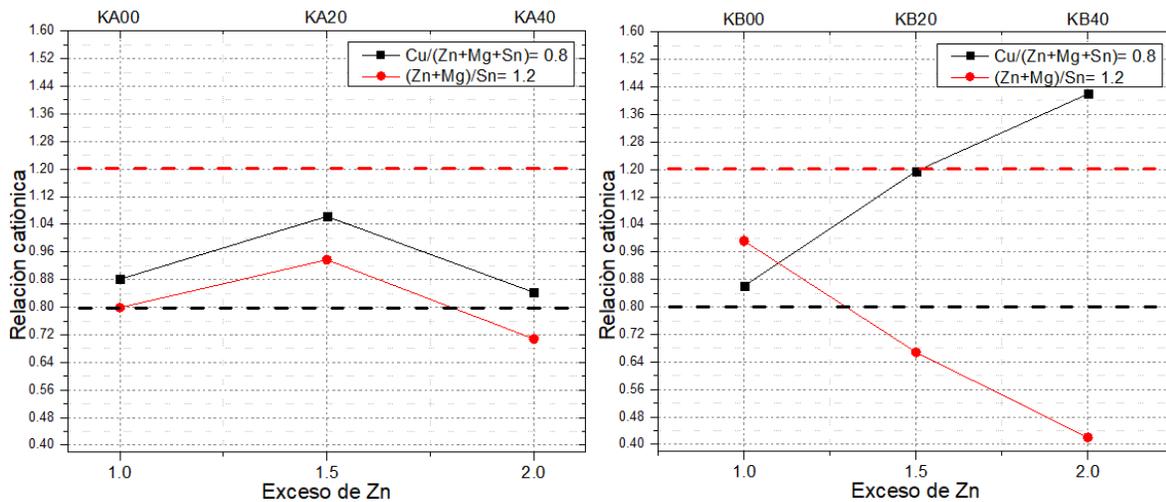


Fig. 37 (izq.) Relación catiónica del grupo A. (der.) Relación catiónica del grupo B.

Los valores esperados para Zn y Mg son de 0.7 y 0.3 respectivamente en el grupo A y 0.55 y 0.45 para el grupo B, mientras que el Sn debe estar alrededor de 1. El Zn en el grupo A se encuentra cercano al valor esperado en las muestras con el doble de exceso de Mg (KA40) y con la que se encuentra estequiométrica (KA00), mientras que en el grupo B sólo la muestra sin exceso de Mg (KB00) llega al valor esperado y las demás se encuentran por debajo, lo cual nos indica una pérdida de este elemento. Por otro lado, el Mg se mantiene homogéneo y alrededor del valor esperado en el grupo A, mientras que en grupo B tiene la misma tendencia que el Zn, lo cual está en concordancia con los resultados de DRX, donde vemos aumento de fases secundarias con el aumento del contenido de Mg. Esto se puede observar debido a que los resultados están normalizados al Cu=2. Como el Cu prefiere hacer enlaces con el S, el Mg y el Zn van teniendo menor relación con este elemento y por eso vemos la tendencia de disminución en el contenido de estos mismos. Por consiguiente, las relaciones catiónicas también se van alejando de los valores esperados conforme se aumenta el contenido y el exceso de Mg.

Lo anterior nos lleva a pensar que cuando se aumenta el contenido de Mg de manera excesiva se están formando caminos con trazas de fases secundarias conductoras como lo son el ZnS y el CuS, inmersas en una matriz general de CZMTS con estructura kesterita. Estos caminos son los que posiblemente le estén dando las características eléctricas que vemos plasmadas.

Se puede decir que se está perdiendo el Zn conforme se aumenta tanto el contenido de Mg (entre ambos grupos), como el exceso de Mg, lo cual explica el aumento de la fase CuS y va de acuerdo a los resultados de DRX y efecto Hall. Además, este aumento de fases secundarias también puede estar relacionado con el envejecimiento de las muestras. Por otro lado, también se nota que sobre todo la composición se ve afectada si se sustituye el Zn por Mg en mayor cantidad y puede ser debido a que el grupo B con 45% de Mg, está muy cerca del límite de transformación de la kesterita en estanita como se estudió con anterioridad [25].

4.3.2 ENVEJECIMIENTO DE LOS REACTIVOS

Para demostrar la reproducibilidad de las muestras, se realizaron los siguientes grupos de muestras mostrados en la tabla 13 que equivalen a las muestras anteriores. Además, también en esta sección observaremos la evolución de los reactivos, que al parecer absorbieron humedad y esto podría estar afectando los resultados, a esto se le llama envejecimiento de los reactivos.

Tabla 13 Características de las muestras KA00_Bis a la KA40_Bis y KB00_Bis a la KB40_Bis.

Estudio reproducibilidad	ID	Muestra	Zn	Mg	Exc. de Mg	Exc. de Zn
Grupo A	KA00_Bis	K35	0.7	0.3	1	1
	KA20_Bis	K38	0.7	0.3	1.57	1
	KA40_Bis	K39	0.7	0.3	2.14	1
Grupo B	KB00_Bis	K32	0.55	0.45	1	1
	KB20_Bis	K33	0.55	0.45	1.57	1
	KB40_Bis	K34	0.55	0.45	2.14	1

Al igual que las muestras anteriores, la cantidad de Mg que sustituye al Zn queda fija, siendo 30% en el grupo A y 45% en el grupo B, con exceso de Mg de 1, 1.57 y 2.14 y sin exceso de Zn en ninguna de las muestras. A diferencia de las muestras anteriores, estas muestras de repetición se caracterizaron enseguida de haberlas preparado y depositado para realizar la comparación

De acuerdo a los resultados obtenidos de difracción de rayos X, podemos ver en la figura 38 que las tres muestras de cada grupo presentan los planos característicos de la kesterita y al parecer no existen fases secundarias relacionadas con el estaño (SnS, SnO₂), lo cual nos indica que el proceso de recristalización se optimizó de manera correcta, debido a que estas fases son las primeras en aparecer en este tipo de materiales cuando el proceso de recristalización no se realiza de manera adecuada.

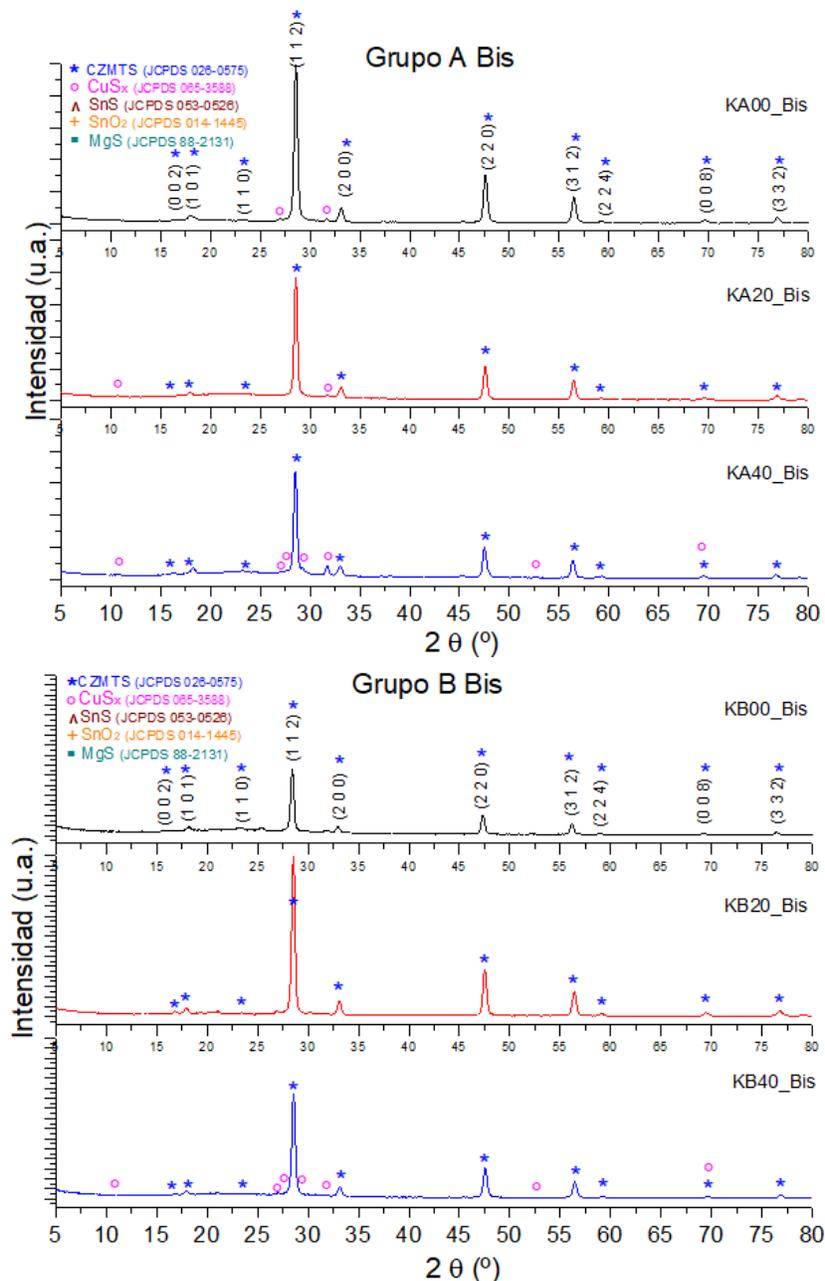


Fig. 38 (arriba) Difractograma del grupo A Bis. **(abajo)** Difractograma del grupo B Bis.

Enseguida se procede a realizar el análisis estructural de las muestras mediante Topas presentado en la tabla 14, se puede decir que la fase secundaria ZnS se encuentra presente en las muestras KA00 Bis (grupo A, sin exceso de Mg), KB20 Bis y KB40 Bis (grupo B, con exceso de 1.57 y 2.14 respectivamente), con tendencia a mantener el porcentaje de fase sin importar la variación en el exceso de Mg. Adicional a esto, en el grupo A, se puede observar que crece un pico a lado izquierdo del plano (2 0 0) de la kesterita aproximadamente en 32° cuando se va aumentando el exceso de Mg, el cual podría atribuirse a la fase secundaria CuS al igual que en los grupos de muestras anteriores, estando con mayor presencia en la muestra KA40 Bis que contiene el doble de Mg en el grupo A y también en la muestra KB00 Bis (con Mg estequiométrico) del grupo B. En cuanto al Cu_3SnS_4 (CTS), también se encuentra presente, y con presencia importante, en el

refinamiento realizado a todas las muestras de ambos grupos. Además, tampoco parece estar presente la fase secundaria MgS [9], que de acuerdo a la literatura esta no es estable como lo es la fase ZnS; por otro lado, no se pueden excluir las fases ZnS y Cu₃SnS₄ por que estas presentan isomorfismo con la fase principal (kesterita).

Tabla 14 Valores de % de fases, obtenidos mediante Topas 3 para los grupos A Bis y B Bis.

Grupo A	% de fase			
ID	Kesterita	ZnS	CuS	Cu₃SnS₄
KA00 Bis	24.63	23.87	2.01	49.49
KA20 Bis	10.20	-	1.73	88.07
KA40 Bis	66.28	-	14.55	19.17
Grupo B				
ID	Kesterita	ZnS	CuS	Cu₃SnS₄
KB00 Bis	20.24	-	4.72	75.04
KB20 Bis	11.85	23.98	-	64.16
KB40 Bis	9.64	19.99	-	70.37

Tomando los resultados obtenidos de espectroscopía Raman mediante láser verde y rojo para todas las muestras, esto porque algunas de las fases se ven mejor con uno o con otro y para realizar un mejor análisis se toman ambos. En la figura 39 se marcan los modos vibracionales característicos de la kesterita tanto para CZTS como para CMTS (con asterisco azul para CZTS y verde para el CMTS), así como también se encuentran marcados los modos vibracionales del CTS, ZnS y CuS.

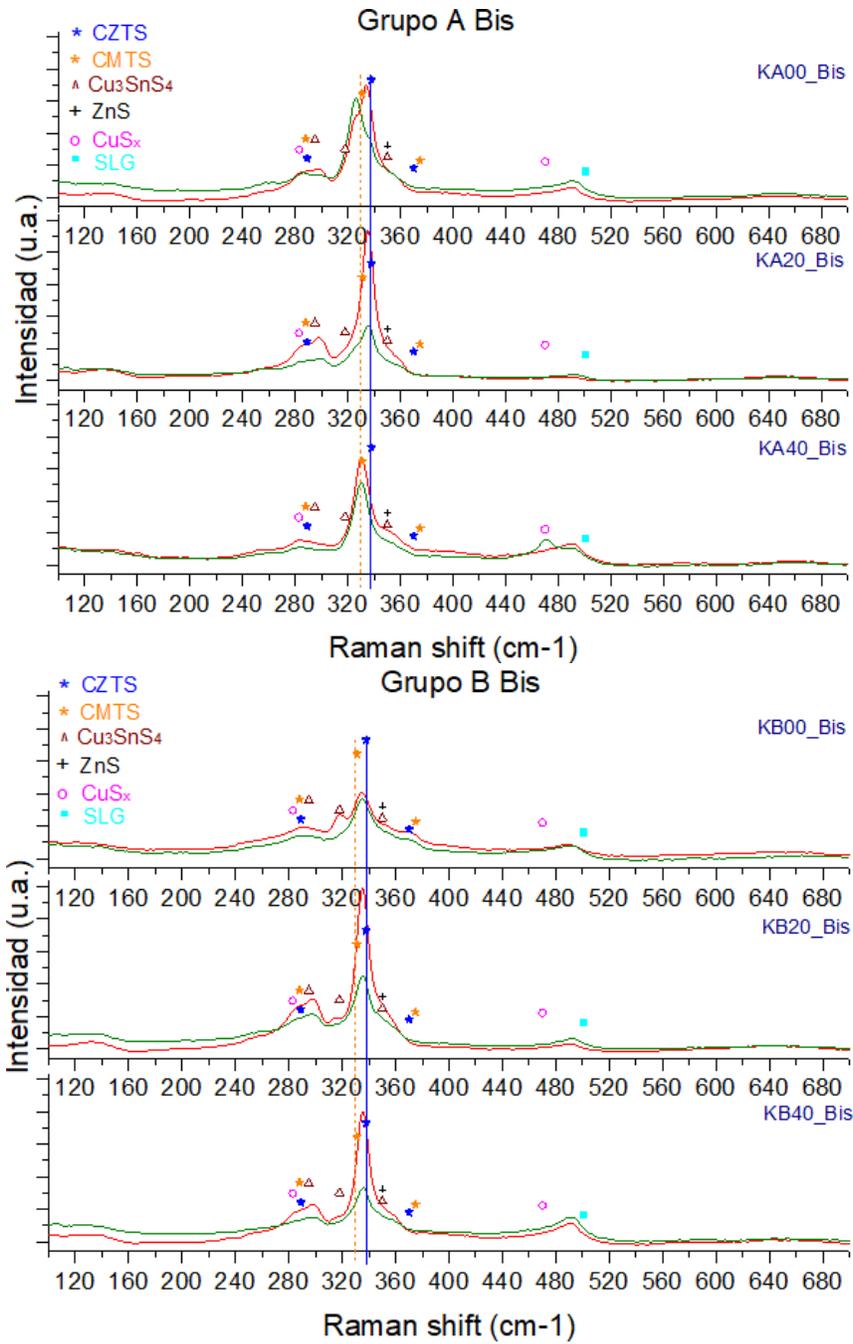


Fig. 39 (arriba) Espectro Raman del grupo A Bis. **(abajo)** Espectro Raman del grupo B Bis.

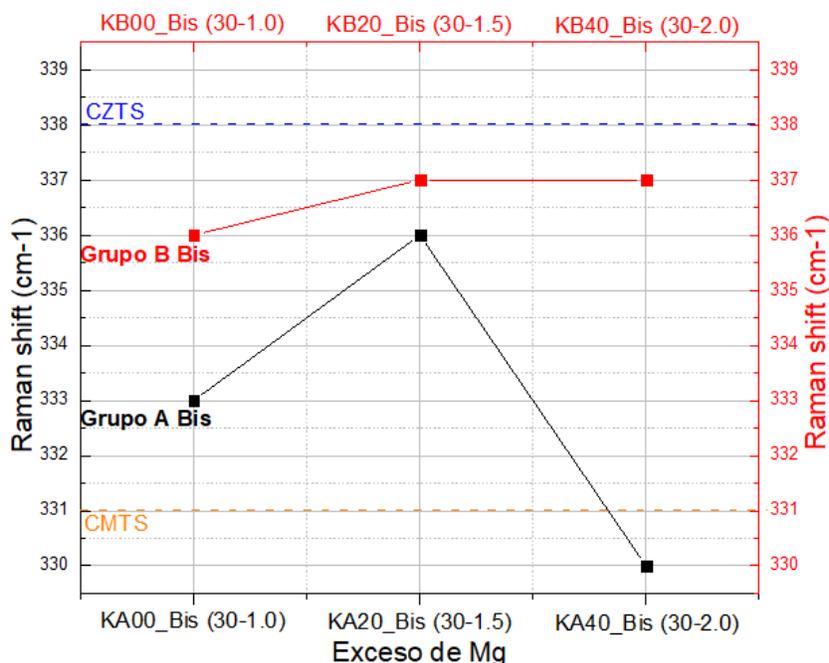


Fig. 40 Corrimiento del modo vibracional más intenso entre las estructuras del CZTS y CMTS.

Observando los espectros Raman podemos ver que hay un ligero desplazamiento del modo vibracional que se atribuye al CZTS o al CMTS, por lo tanto, se hace una comparación de la posición de este modo vibracional de cada una de las muestras en ambos grupos, el cual vemos en la figura 40 y muestra que en el grupo A Bis que existe un corrimiento entre los modos vibracionales del CZTS y CMTS; este corrimiento va de CZTS a CMTS conforme aumenta el exceso de Mg. En cuanto al grupo B Bis, el corrimiento del modo vibracional principal es ligero y al contrario del grupo A, este va de CMTS a CZTS; sin embargo, mediante esta técnica se confirma la existencia de la fase secundaria CTS, la cual tiene uno de sus modos vibracionales justo a un lado del modo vibracional más intenso del CMTS y podría decirse que el corrimiento que estamos viendo es debido a que va incrementando el porcentaje de esta fase conforme se aumenta el exceso de Mg en ambos grupos de muestras. También se puede observar que la fase secundaria CuS se encuentra presente al igual que la de CTS pero con comportamiento contrario en cada serie. Para el grupo A Bis parece ir en aumento conforme aumenta el exceso de Mg pero para el grupo B Bis va disminuyendo conforme aumenta el exceso de Mg. Estos resultados concuerdan con lo mostrado mediante DRX.

En cuanto a la fase ZnS, con esta técnica tampoco se puede descartar su presencia, ya que su modo vibracional característico se traslapa con uno de los del CTS y según los resultados de DRX esta fase también está presente de manera considerable.

Hasta este punto vemos que estos grupos de muestras poseen menor calidad que las muestras anteriores que se dejaron envejecer antes de caracterizar, debido a que se presentan en mayor porcentaje las fases secundarias, sobre todo por la aparición del CTS, lo cual nos indica que hay otro posible problema en alguna parte del procedimiento.

Continuando con el análisis de estos grupos de muestras, vemos las propiedades ópticas obtenidas mediante la técnica UV Vis Nir, en los espectros de transmitancia de las muestras (figura 41). Al igual que en los grupos anteriores, no tenemos tendencia definida en la zona de absorción según la variación de la composición, pero si podemos ver una clara tendencia

en el grupo B a disminuir la transmitancia, recordando que en estas muestras es dónde tenemos mayor concentración de las fases secundarias ZnS, CuS y CTS, mientras que en grupo A la tendencia es al contrario, la transmitancia aumenta conforme se aumenta el contenido de Mg, pero en este grupo la muestra con mayor concentración de fases secundarias es la primera. Por lo que la tendencia general de ambos grupos es a disminuir la transmitancia conforme se presentan más fases diferentes a la del CZTS.

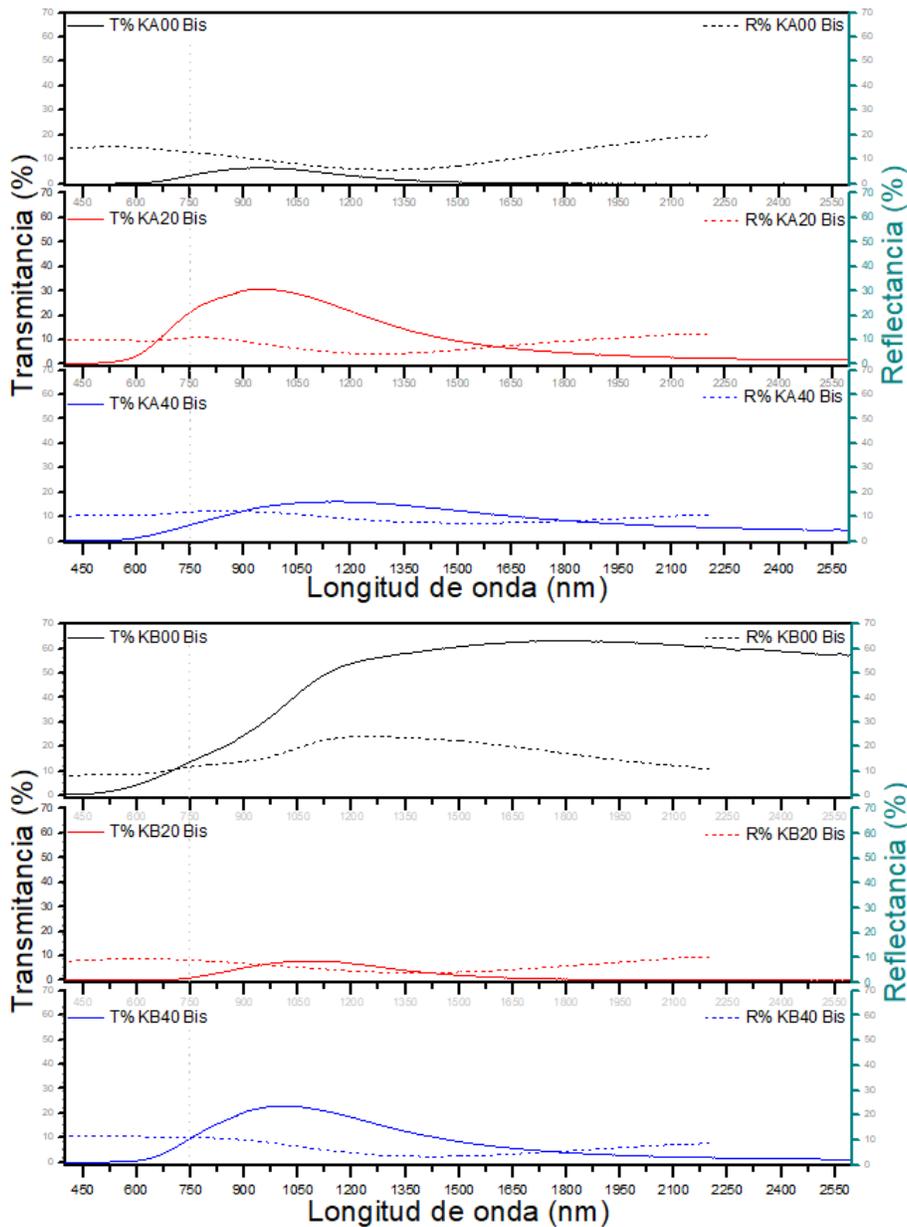


Fig. 41 Espectros de transmitancia de los grupos A Bis y B Bis.

Tabla 15 Valores de band gap para los grupos A Bis y B Bis.

	Exc. Mg	ID	Band gap (eV)
Grupo A	1	KA00 Bis	1.63
	1.57	KA20 Bis	1.76
	2.14	KA40 Bis	1.49
Grupo B	1	KB00 Bis	1.05
	1.57	KB20 Bis	1.44
	2.14	KB40 Bis	1.54

Los valores de band gap mostrados en la tabla 15 y graficados en la figura 42 se obtienen con el mismo método descrito con las muestras anteriores; sin embargo, en esta ocasión se puede medir la reflectancia de las muestras, por lo que la determinación del band gap, a partir de estas muestras, toma en cuenta los valores de transmitancia y reflectancia.

En términos generales, los valores de banda prohibida o band gap se encuentran dentro de los valores reportados en la literatura [6,13,18,19], tanto para CZTS como para CMTS; sin embargo, estos valores también son similares al de las fases CTS que se encuentran entre 0.8 y 1.7 eV [38] y debido a que los resultados con otras técnicas indican que es la fase con mayor presencia, el band gap que estamos viendo aquí puede ser el de la fase CTS.

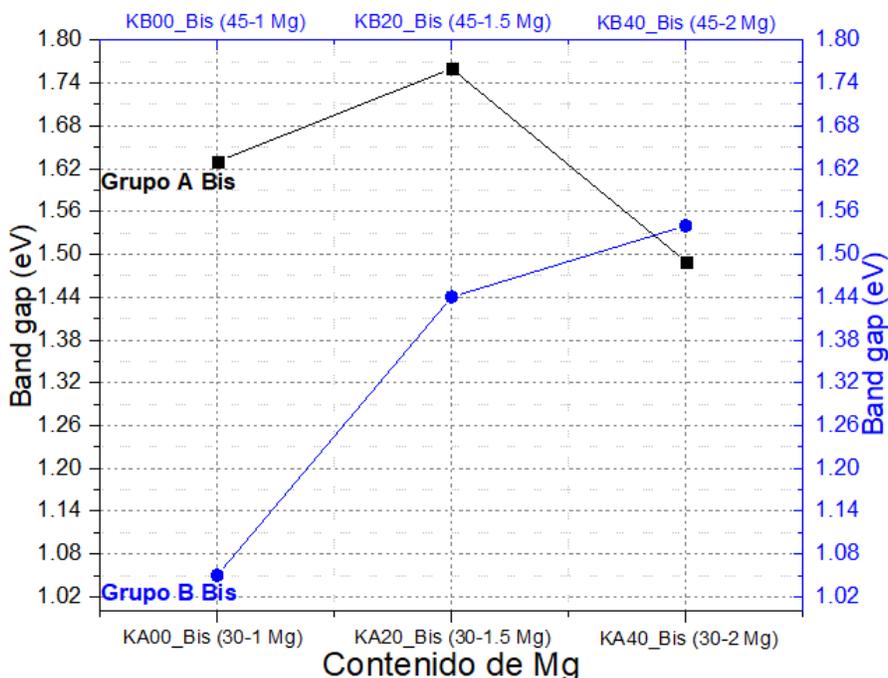


Fig. 42 Cambio del valor de banda prohibida de los grupos A Bis y B Bis.

Al realizar el análisis de la técnica EDS para ambos grupos de muestras, resultaron los siguientes valores mostrados en la tabla 16 y en las figuras 43 a 45, normalizados a Cu = 2.

Tabla 16 Valores obtenidos mediante EDS, normalizados al Cu=2 para los grupos A Bis y B Bis.

Grupo A		EDS (At%) Cu=2			Relaciones catiónicas	
Exc. Mg	ID	Zn	Mg	Sn	Cu/(Zn+Mg+Sn) ≈ 0.8	(Zn+Mg)/Sn ≈ 1.2
1	KA00 Bis	0.31	0.14	0.71	1.73	0.62
1.57	KA20 Bis	0.24	0.69	0.79	1.16	1.18
2.14	KA40 Bis	0.50	0.20	0.82	1.31	0.85
Grupo B						
Exc. Mg	ID	Zn	Mg	Sn	Cu/(Zn+Mg+Sn) ≈ 0.8	(Zn+Mg)/Sn ≈ 1.2
1	KB00 Bis	0.50	0.58	1.07	0.93	1.013
1.57	KB20 Bis	0.002	0.02	0.61	3.13	0.04
2.14	KB40 Bis	0.01	0.37	0.81	1.68	0.47

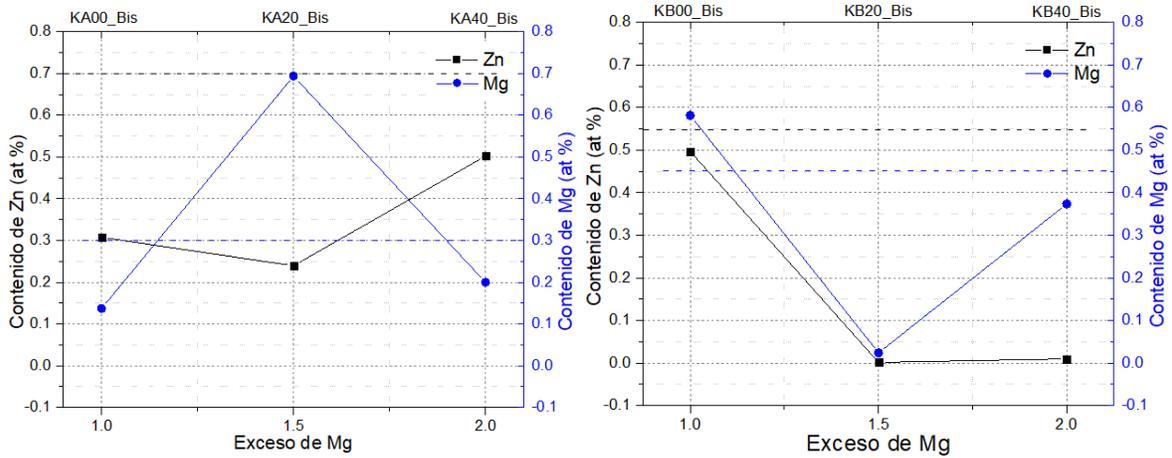


Fig. 43 (izq.) Contenido de Zn y Mg del grupo A Bis. **(der.)** Contenido de Zn y Mg del grupo B Bis.

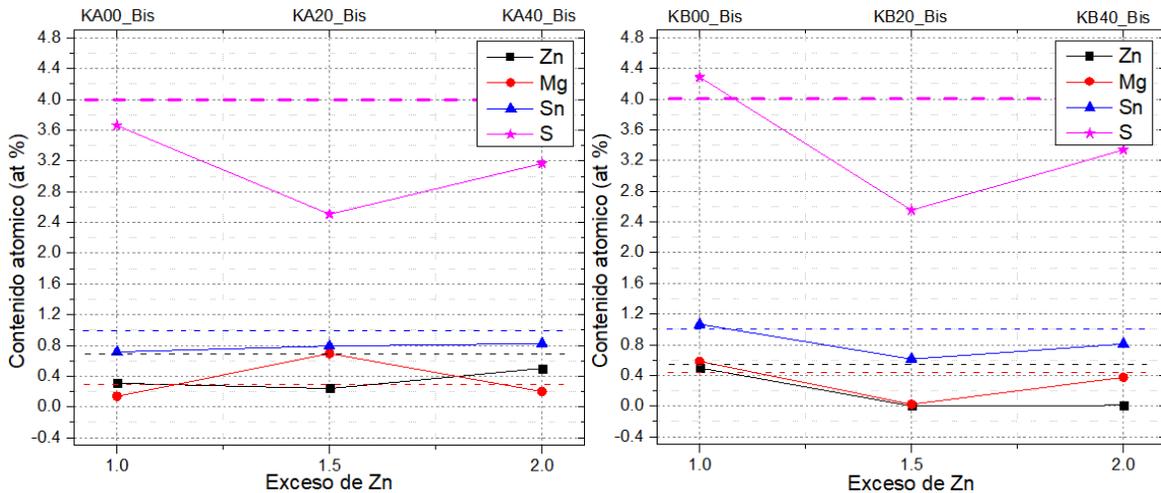


Fig. 44 (izq.) Contenido de cationes y aniones del grupo A Bis. **(der.)** Contenido de cationes y aniones del grupo B Bis.

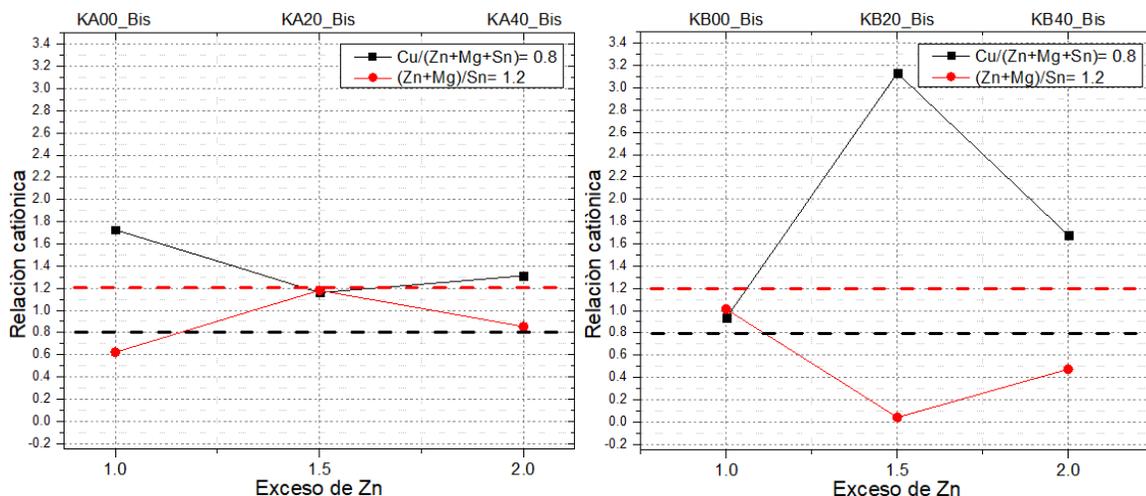


Fig. 45 (izq.) Relación catiónica del grupo A Bis. (der.) Relación catiónica del grupo B Bis.

Al igual que en los primeros grupos de muestras, los valores esperados para Zn y Mg son de 0.7 y 0.3 respectivamente en el grupo A Bis y 0.55 y 0.45 para el grupo B Bis, mientras que el Sn debe estar alrededor de 1. El Zn en cualquiera de los dos grupos se encuentra muy por debajo del esperado, lo cual nos indica una pérdida de este elemento. La tendencia del Mg es similar a la del Zn al igual que en los primeros grupos de muestras, esto puede ser debido a que los resultados están normalizados al Cu=2 y que el Cu prefiera hacer enlaces con el S antes que con el Mg y el Zn. Este problema de integración de los cationes en la estructura del CZTS se ve en las gráficas de relaciones catiónicas, en la que los dos parámetros que se muestran, tienen un comportamiento contrario al esperado.

En general podemos decir que se está perdiendo tanto el Zn como el Mg, lo cual explica la presencia de CTS y CuS que nos indican DRX y Raman y que los valores de las relaciones catiónicas tampoco se encuentren cercanas a los valores esperados. Al igual que las primeras muestras (envejecidas), también se nota que la composición se ve afectada si se sustituye el Zn por Mg en mayor cantidad y puede ser debido a que el grupo B con 45% de Mg, está muy cerca del límite de transformación de la kesterita en estanita como se estudió con anterioridad [25].

El posible problema que se plantea después de las técnicas DRX y Raman y después de observar los resultados del Zn y del Mg mediante EDS se piensa que este problema podría ser un envejecimiento directamente en los reactivos ZnCl₂ y MgCl₂, debido a que estos vienen con cierta hidratación de la que se pudo haber perdido control por el tiempo que llevan guardados, por lo que se decide realizar un estudio para un proceso de deshidratación previo a la síntesis de nanopartículas de CZMTS, además de evaluar la posible compra de reactivos nuevos.

4.4 ESTUDIO DEL PROCESO DE DESHIDRATACIÓN DE PRECURSORES

Debido al problema antes mencionado, se decide preparar 5 muestras diferentes para determinar cuál sería el proceso a llevar para deshidratar los precursores. Las muestras KA40_HID, KA401_HID y KA402_HID se preparan con la misma composición que el grupo A (70%-Zn y 30%-Mg) pero solamente con el doble de exceso de Mg, mientras que las muestras KB00_HID y KB40_HID contienen la composición del grupo B (55%-Zn y 45%-

Mg) también con el doble de exceso de Mg a excepción de la muestra KB00_HID que contiene el Mg estequiométrico (sin exceso de Mg).

A continuación, se muestran las características de cada una de las muestras preparadas:

Tabla 17 Características de las muestras para el estudio de deshidratación de precursores.

Estudio repetibilidad	ID	Muestra	Zn	Mg	Exc. de Mg	Exc. de Zn
Grupo A	KA40_HID	K41	0.7	0.3	2.14	1
	KA401_HID	K42	0.7	0.3	2.14	1
	KA402_HID	K43	0.7	0.3	2.14	1
Grupo B	KB00_HID	K45	0.55	0.45	1	1
	KB40_HID	K46	0.55	0.45	2.14	1

La primera muestra (KA40_HID) se sintetiza como todas las anteriores para manejarla de referencia y comparar el rendimiento en peso en la obtención de las nanopartículas. A la muestra KA401_HID se le realiza un proceso de deshidratación previo a comenzar la síntesis. Este proceso de deshidratación consiste en poner los precursores metálicos (disueltos en oleilamina) a 200 grados centígrados durante 30 minutos y cambiar la atmósfera entre vacío y nitrógeno con duración de 3 minutos entre cada cambio de atmósfera, luego se procede a realizar la síntesis con normalidad.

La muestra KA402_HID consiste del mismo procedimiento que la muestra KA401_HID pero no se realizan los cambios de atmósfera (vacío / nitrógeno) a 180 grados como la síntesis normal. La muestra KB40_HID es repetición de la KA401_HID y por último la muestra KB00_HID se prepara con el mismo procedimiento que KA401_HID y KB40_HID pero no maneja el doble de exceso de Mg como todas las anteriores.

Al realizar el análisis de la técnica EDS para todas las muestras, resultaron los siguientes valores mostrados en la tabla 18 y en las figuras 46 y 47, normalizados a Cu = 2.

Tabla 18 Valores obtenidos mediante EDS, normalizados al Cu=2 para ambos grupos.

Exc. de Mg	ID	EDS (At%) Cu=2			Relaciones catiónicas	
		Zn	Mg	Sn	Cu/(Zn+Mg+Sn) \approx 0.8	(Zn+Mg)/Sn \approx 1.2
2.14	KA40_HID	0.27	0.05	0.73	1.91	0.44
2.14	KA401_HID	0.82	0.42	0.70	1.03	1.77
2.14	KA402_HID	0.75	0.75	0.54	0.98	2.77
1	KB00_HID	0.85	0.16	0.43	1.38	2.36
2.14	KB40_HID	0.88	0.18	0.97	0.98	1.09

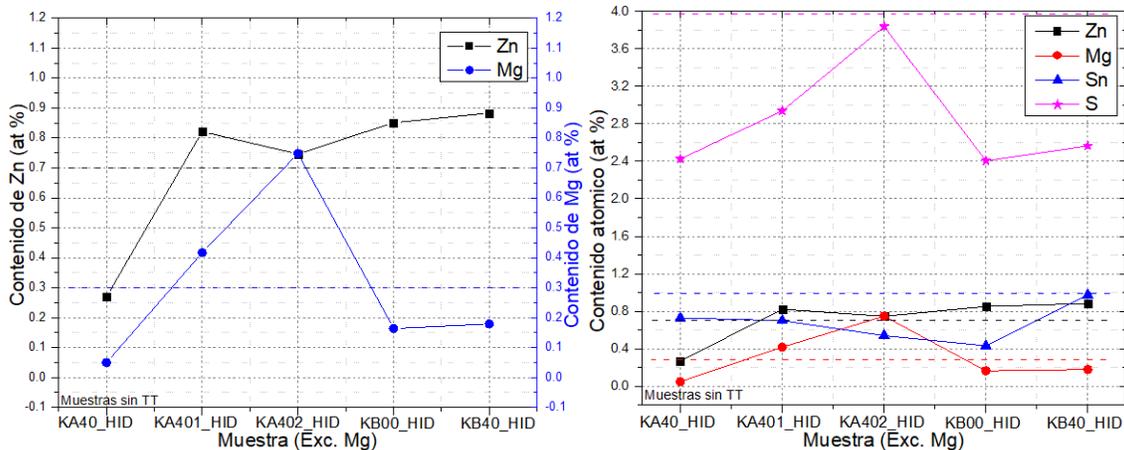


Fig. 46 (izq.) Contenido de Zn y Mg de las muestras con deshidratación. (der.) Contenido de cationes y aniones de las muestras con deshidratación.

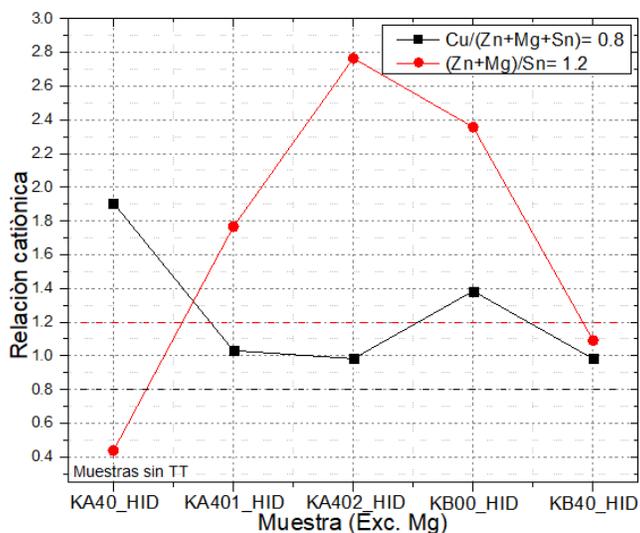


Fig. 47 Relación catiónica de las muestras con deshidratación.

La muestra KA40_HID de referencia, al igual que Los grupos A y B de repetición, no alcanza los valores esperados de ambos elementos, contrario a lo que sucede en las muestras subsecuentes a las que ya se les realiza un procedimiento de deshidratación. Además, se puede ver que es necesario realizar la deshidratación y la síntesis normal, sin saltarnos el paso de cambios de atmósfera a 180°C como en la muestra KA402_HID.

Por otro lado, la muestra que contiene el Mg estequiométrico (KB00_HID), a pesar de que el Zn y el Mg tienen mejor incorporación, se puede ver que se tiene una pérdida tanto de Sn como de S.

Lo anterior nos deja como conclusión que las muestras KA401_HID y KB40_HID con un paso de deshidratación extra antes de comenzar la síntesis normal, son las mejores de este bloque y que este sería el proceso a seguir si los reactivos nuevos de Zn y Mg no llegaran a tiempo.

4.5 OPTIMIZACIÓN DEL EXCESO DE Zn y Mg

Con el uso de reactivos nuevos, se prepararon 3 subgrupos de muestras dentro del grupo A, las cuales se presentan en la tabla 19 que se muestra abajo.

Tomando en cuenta las conclusiones parciales del estudio de reproducibilidad que se realizó con anterioridad, se decide que este grupo general de muestras se quedará dentro de la composición 70% Zn y 30% Mg para estar más lejos del cambio de estructura kesterita a estanita (50% Zn y 50% Mg). Además de dejar fijo el exceso de Mg (diferente en cada subgrupo) y hacer variación en el exceso de Zn para dar una mayor estabilidad a la estructura y composición, así como evaluar cuál exceso de Mg es la mejor combinación.

Tabla 19 Características de las muestras para la optimización del exceso de Zn y Mg.

Optimización del exceso de Zn y Mg	ID	Muestra	Zn	Mg	Exc. de Mg	Exc. de Zn
Grupo A	KA11_N	K60	0.7	0.3	1.25	1.25
	KA12_N	K61	0.7	0.3	1.25	1.5
	KA13_N	K62	0.7	0.3	1.25	1.75
	KA20_N	K53	0.7	0.3	1.57	1
	KA21_N	K55	0.7	0.3	1.57	1.25
	KA22_N	K56	0.7	0.3	1.57	1.5
	KA23_N	K57	0.7	0.3	1.57	1.75
	KA24_N	K54	0.7	0.3	1.57	2
	KA31_N	K63	0.7	0.3	1.75	1.25
	KA32_N	K64	0.7	0.3	1.75	1.5
	KA33_N	K65	0.7	0.3	1.75	1.75

4.5.1 VARIACIÓN DEL EXCESO DE Zn CON EXCESO DE Mg = 1.5

Se decide iniciar este estudio con el grupo de muestras que manejará un exceso de Mg de 1.5 para tener una evaluación intermedia del comportamiento de las muestras con la variación del exceso de Zn.

Tabla 20 Características de las muestras para el estudio de optimización de Zn y Mg con exceso de Mg = 1.5.

Optimización del exceso de Zn y Mg	ID	Muestra	Zn	Mg	Exc. de Mg	Exc. de Zn
Grupo A	KA20_N	K53	0.7	0.3	1.57	1
	KA21_N	K55	0.7	0.3	1.57	1.25
	KA22_N	K56	0.7	0.3	1.57	1.5
	KA23_N	K57	0.7	0.3	1.57	1.75
	KA24_N	K54	0.7	0.3	1.57	2

De acuerdo a los resultados obtenidos de difracción de rayos X, podemos ver en la figura 48 que todas las muestras presentan los planos característicos de la kesterita y al parecer no existen fases secundarias relacionadas con el estaño (SnS, SnO₂), lo cual nos indica que el proceso de recristalización se optimizó de manera correcta al igual que en muestras

anteriores. Sin embargo, en la última muestra de la serie (KA24_N con el doble de exceso de Zn), al parecer, tenemos la presencia de CuS, así como también sucede en las muestras anteriores, y calcita (CaCO₃). Además, no se pueden excluir las fases ZnS y Cu₃SnS₄ por que estas presentan isomorfismo con la fase principal (kesterita).

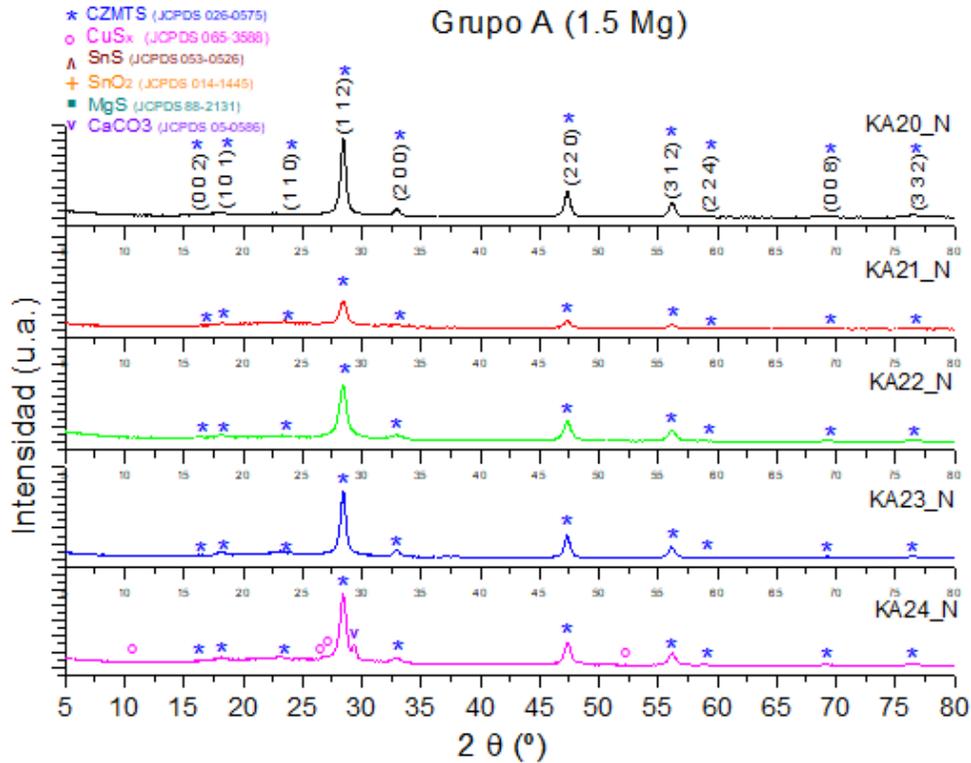


Fig. 48 Difractograma del subgrupo con 1.5 de exceso de Mg.

Tabla 21 % de fases, obtenidos mediante Topas 3 para el subgrupo con 1.5 de exceso de Mg.

Exc. Mg = 1.57		% de fase					
Exc. Zn	ID	Kesterita	ZnS	CuS	Cu ₃ SnS ₄	SnS	Calcita (CaCO ₃)
1	KA20_N	53.68	46.32	-	-	-	-
1.25	KA21_N	58.44	30.15	11.42	-	-	-
1.5	KA22_N	41.54	-	3.8	51.69	0.04	-
1.75	KA23_N	64.22	30.78	5.01	-	-	-
2	KA24_N	55.82	28.62	2.30	-	-	13.26

Al realizar el análisis estructural de las muestras mediante Topas 3 (mostrado en la tabla 21). La fase secundaria ZnS se encuentra presente en todas las muestras, con tendencia a mantener el porcentaje de fase sin importar la variación en el exceso de Mg, a excepción de la muestra KA22_N (1.5 de exceso de Zn), en la que no aparece esta fase. Adicional a esto, se puede observar la aparición de un pico del lado derecho del plano (1 1 2) de la kesterita aproximadamente en 28° en la muestra KA24_N (doble de Zn), la cual se atribuye a la calcita (CaCO₃) y puede ser debida a contaminación sobre la muestra cuando se realizó

la medición de DRX. La fase CuS se encuentra presente en todas las muestras, con excepción de la KA20_N (Zn estequiométrico), con tendencia a disminuir conforme aumenta el exceso de Zn dentro del grupo, contrario a lo que sucede cuando hay aumento del exceso de Mg. En cuanto al Cu_3SnS_4 (CTS), sólo se presenta en la muestra KA22_N (1.5 de exceso de Zn) y lo hace siendo la fase más abundante en la muestra. Además, también se presenta la fase SnS en muy pequeña cantidad en la misma muestra KA22_N. La presencia de estas dos últimas fases puede ser debida a un desperfecto en el proceso de recristalización, ya que, como se comentó anteriormente, sobre todo las fases relacionadas al estaño son las que aparecen si este proceso está mal.

Por otro lado, la fase secundaria MgS [9] no se presenta en ninguna muestra del grupo, que, de acuerdo a la literatura, esta no es estable como lo es la fase ZnS.

Tomando los resultados obtenidos de espectroscopía Raman, podemos ver en la figura 49 que se marcan los modos vibracionales característicos de la kesterita tanto para CZTS (con asterisco azul para CZTS y anaranjado para el CMTS), así como también se encuentran marcados los modos vibracionales del CTS, ZnS y CuS.

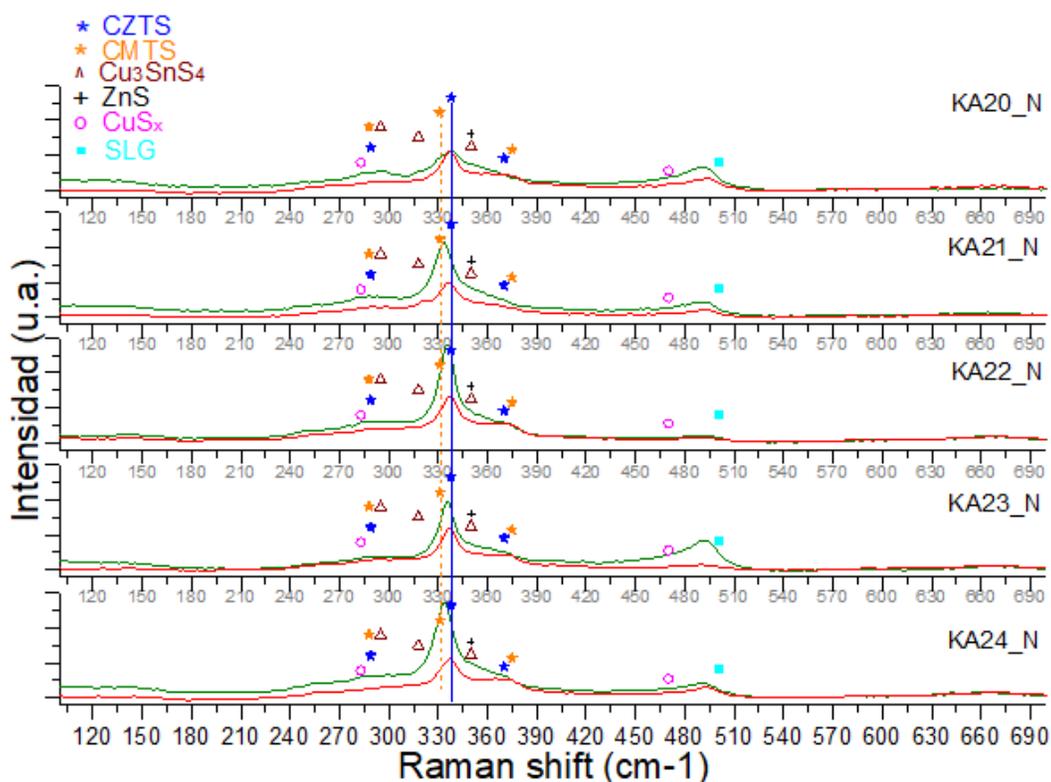


Fig. 49 Espectro Raman del subgrupo con exceso de 1.5 de Mg.

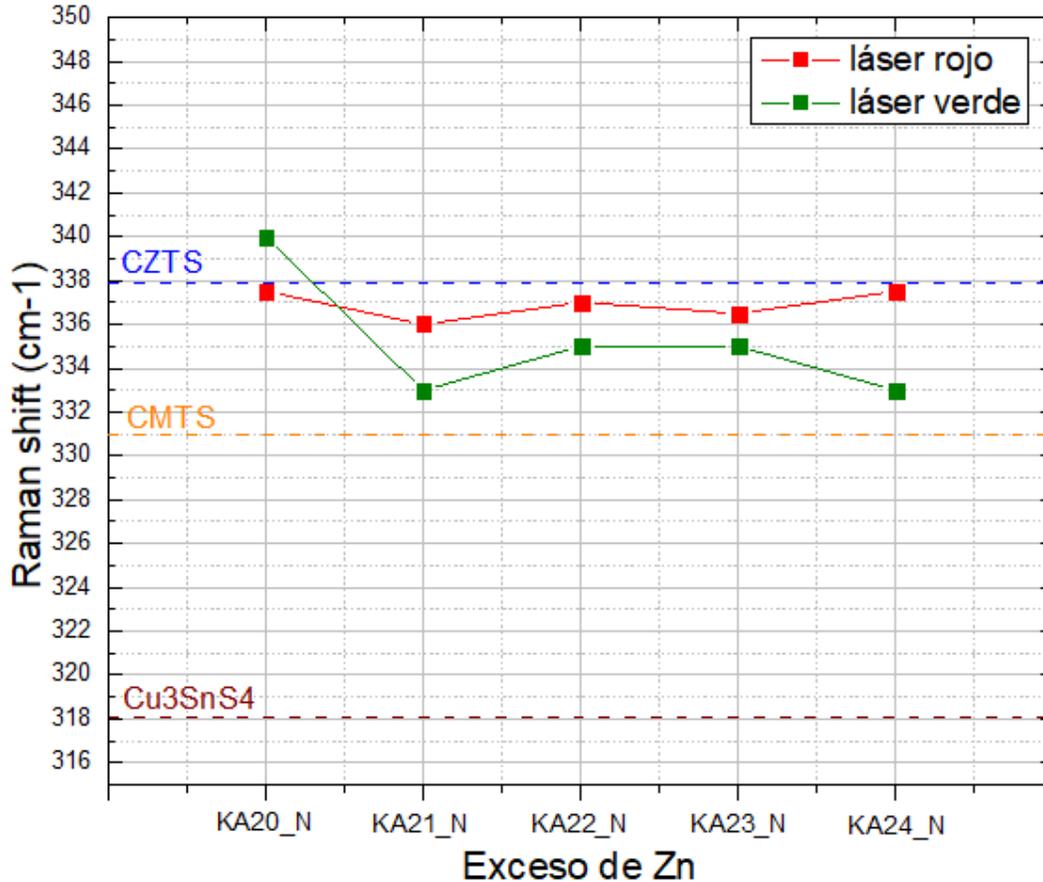


Fig. 50 Corrimiento del modo vibracional más intenso entre las estructuras del CZTS y CMTS.

En la figura 50, se puede ver que existe un corrimiento entre los modos vibracionales del CZTS y CMTS; este corrimiento no tiene una tendencia definida, pero en general, vemos que con láser verde existe una tendencia general a un corrimiento del modo vibracional característico del CZTS hacia el modo vibracional característico del CMTS conforme se aumenta el exceso de Zn. Sin embargo, al realizar el estudio mediante láser rojo, la tendencia se mantiene cercana al modo vibracional del CZTS en todas las muestras, por lo tanto, se comprueba con estas tendencias que la fase más abundante es la de la kesterita ya que de lo contrario veríamos con mayor presencia cualquiera de las fases secundarias. Con ambos láseres se puede confirmar la presencia de CuS en todas las muestras y la presencia de CTS. La fase ZnS no se descarta con esta técnica, ya que es una de las fases con una presencia importante en el estudio con Topas 3.

Mediante la técnica de UV Vis Nir se obtuvieron los siguientes resultados mostrados en la tabla 22 y en la figura 51.

Tabla 22 Valores de band gap para el grupo con 1.5 de exceso de Mg.

Exc. Mg	Exc. Zn	ID	Band gap (eV)
1.57	1	KA20_N	0.64
1.57	1.25	KA21_N	1.61
1.57	1.5	KA22_N	1.73
1.57	1.75	KA23_N	1.36
1.57	2	KA24_N	1.29

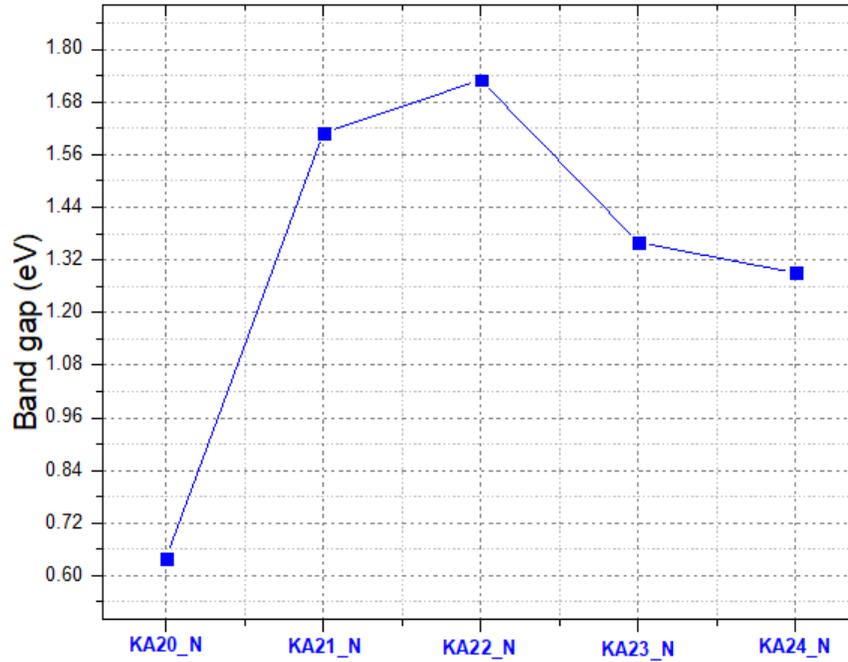


Fig. 51 Cambio del valor de banda prohibida de las muestras con 1.5 de exceso de Mg.

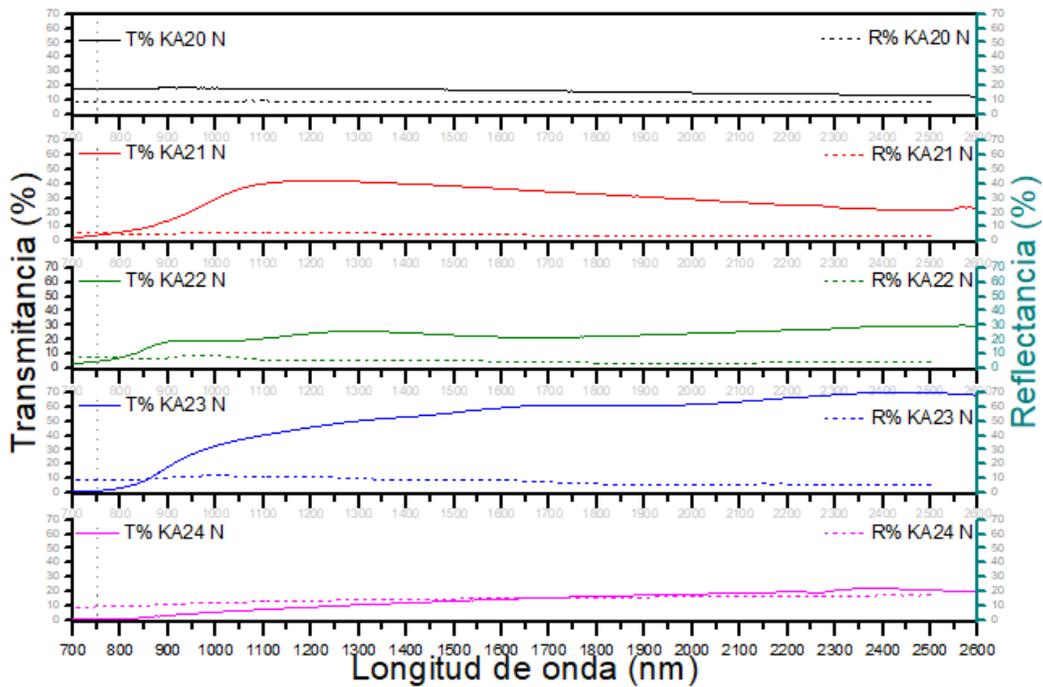


Fig. 52 Espectro de transmitancia de las muestras con 1.5 de exceso de Mg.

Además, en la figura 52 vemos los resultados de transmitancia y reflectancia, de los cuales se sacaron los valores mostrados en la figura 51 y la tabla 24. De nueva cuenta, no se ve una tendencia con la variación del exceso de Zn y esto se puede ver también en los valores de band gap. En términos generales, los valores de banda prohibida o band gap se encuentran dentro de los valores reportados en la literatura desde 1.2 eV hasta 1.63 eV, tanto para CZTS [6,13,18,19] como para CMTS [9,24] en todas las muestras excepto KA20_N que no maneja exceso de Zn.

La muestra KA22_N con 1.5 de exceso de Zn, que mediante el refinamiento que se hizo con Topas 3, contiene en mayor cantidad la fase Cu₂SnS₄ y el valor de band gap corresponde con el de esta fase que está reportado en 1.75 eV [27].

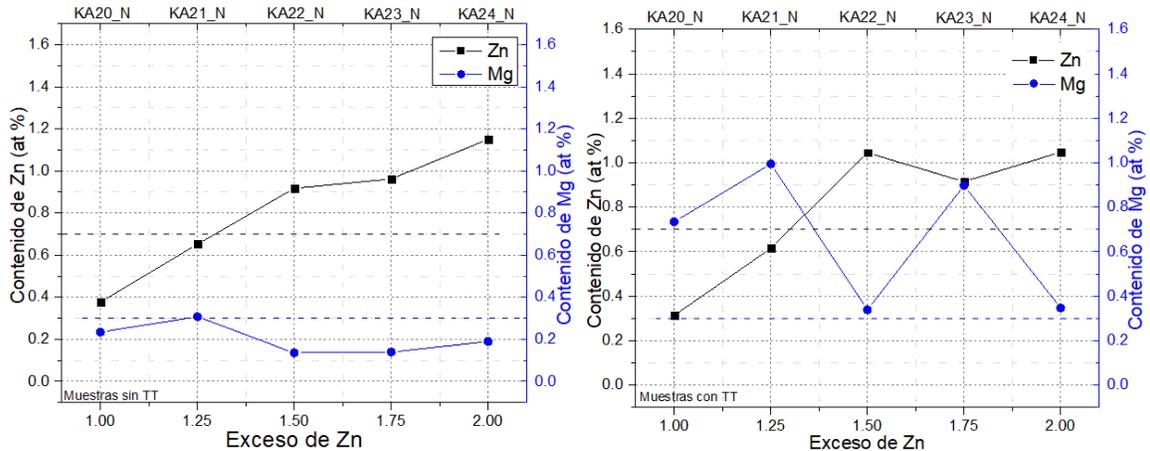
Al realizar el análisis de la técnica EDS antes y después del tratamiento térmico (TT), resultaron los siguientes valores mostrados en la tabla 23 y en las figuras 53 a 55, normalizados a Cu = 2.

Tabla 23 Valores obtenidos mediante EDS, normalizados al Cu=2 para muestras con 1.5 de exceso de Mg.

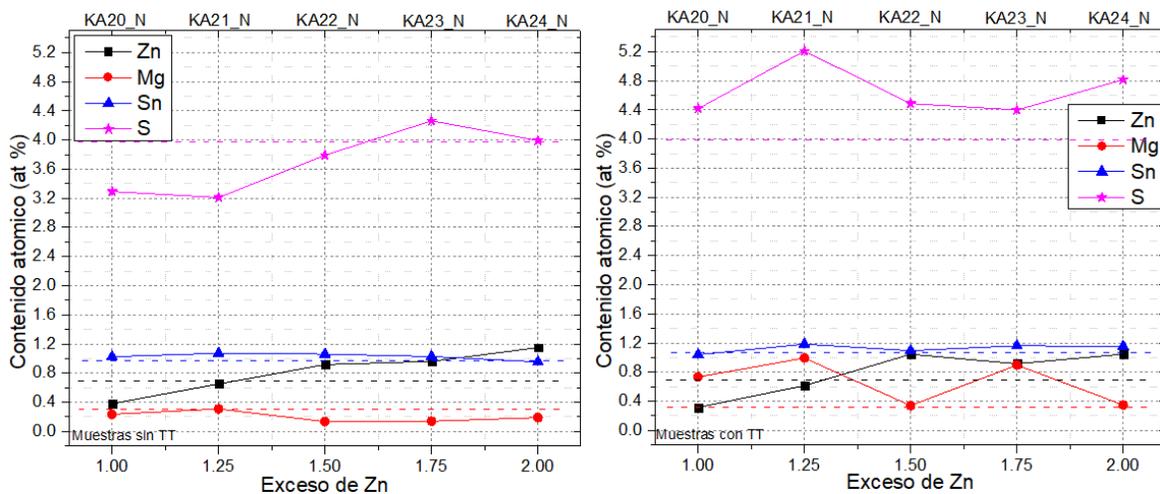
Muestras sin TT.			EDS (At%) Cu=2			Relaciones catiónicas	
Exc. Mg	Exc. Zn	ID	Zn	Mg	Sn	Cu/(Zn+Mg+S n) ≈ 0.8	(Zn+Mg)/S n ≈ 1.2
1.5	1	KA20_N	0.38	0.23	1.02	1.22	0.60
1.5	1.25	KA21_N	0.65	0.31	1.07	0.98	0.90
1.5	1.5	KA22_N	0.92	0.14	1.06	0.95	0.99
1.5	1.75	KA23_N	0.96	0.14	1.03	0.94	1.07
1.5	2	KA24_N	1.15	0.19	0.95	0.87	1.40
Muestras con TT.							
Exc. Mg	Exc. Zn	ID	Zn	Mg	Sn	Cu/(Zn+Mg+S n) ≈ 0.8	(Zn+Mg)/S n ≈ 1.2
1.5	1	KA20_N	0.31	0.73	1.04	0.96	1.01
1.5	1.25	KA21_N	0.62	0.99	1.18	0.72	1.36
1.5	1.5	KA22_N	1.05	0.34	1.09	0.81	1.27
1.5	1.75	KA23_N	0.92	0.90	1.16	0.67	1.56
1.5	2	KA24_N	1.05	0.35	1.15	0.79	1.21

Tanto con tratamiento térmico como sin tratamiento térmico, la muestra KA20_N (sin exceso de Zn) no alcanza el valor esperado de Zn, la muestra KA21_N (1.25 de exceso de Zn) se encuentra muy cerca, pero las muestras KA22_N, KA23_N y KA24_N (que corresponde a 1.5, 1.75 y 2 de exceso de Zn respectivamente) sobrepasan el valor esperado de Zn. Por el contrario, el Mg en las muestras sin tratamiento térmico se encuentra estable, sin embargo, cuando se les hace tratamiento térmico, se pierde un poco el control en la integración de este elemento por lo que en la mayoría de las muestras el Mg supera el valor

esperado, sólo las muestras KA22_N y KA24_N (1.5 y 2 de exceso de Zn respectivamente) se encuentran en el valor esperado. Aunque el control se pierde hasta cierto punto, el Mg nunca se encuentra por debajo del valor esperado y el Zn sólo en una muestra se encuentra por debajo del esperado, lo cual nos indica que se recupera la integración de ambos elementos a la estructura sin necesidad de realizar procesos de deshidratación previa al proceso de síntesis con el uso de reactivos nuevos, confirmando así que se tenía un problema de hidratación en los reactivos que se estaban utilizando.



Con respecto al S y al Sn, ambos elementos se encuentran cercanos a los valores esperados para cada uno de estos elementos, tanto con tratamiento térmico como sin este. Además, cabe mencionar que las relaciones catiónicas mejoran en todas las muestras después del tratamiento térmico y que se muestra en la figura 65.



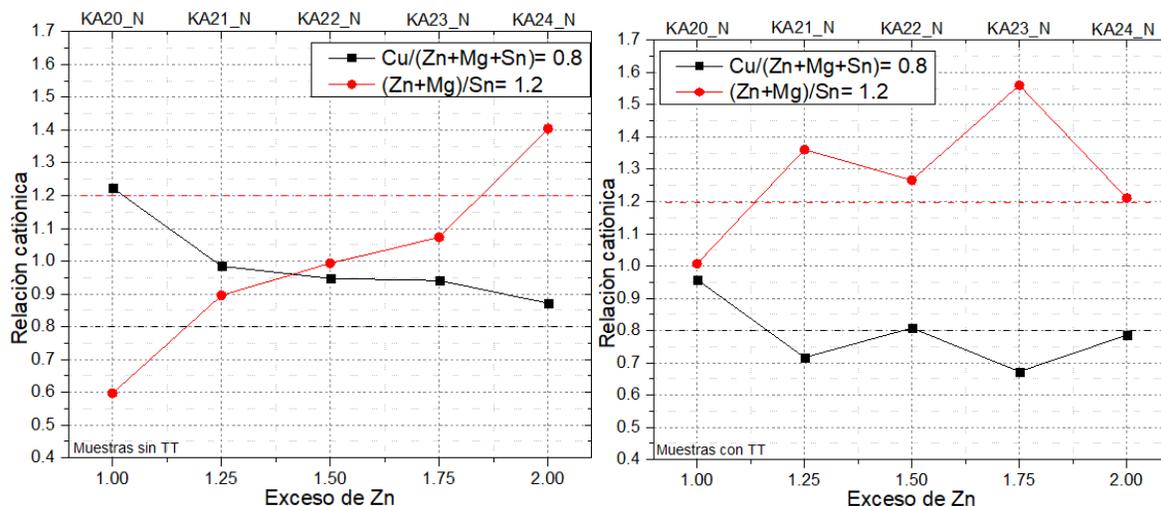


Fig. 55 (izq.) Relaciones catiónicas del grupo con 1.5 de exceso de Mg sin tratamiento térmico. **(der.)** Relaciones catiónicas del grupo con 1.5 de exceso de Mg después del tratamiento térmico.

Lo anterior nos deja como conclusión que la muestra KA20_N que no contiene exceso de Zn y que no alcanza el contenido mínimo de este mismo elemento según la técnica EDS, concuerda con el resultado que se obtiene mediante la técnica UV-Vis-Nir, la cual nos indica un valor de banda prohibida muy bajo para el CZTS y que podría atribuirse a la fase secundaria Cu_3SnS_4 (CTS), ya que mediante la técnica de espectroscopía Raman se indica que se encuentra presente.

Debido a la pérdida de control en el contenido sobre todo de Zn de las muestras KA20_N (sin exceso de Zn) y KA24_N (doble de exceso de Zn), se decide eliminar las muestras equivalentes a estas dos en las siguientes series.

4.5.2 VARIACIÓN DEL EXCESO DE Zn CON EXCESO DE Mg = 1.25

El siguiente subgrupo de muestras que se presenta serán las que manejan un exceso de Mg = 1.25 fijo omitiendo las muestras sin exceso de Zn y la que tiene el doble de exceso de Zn. Esta decisión se toma del subgrupo con exceso de Mg igual a 1.5, debido a que se pierde el control de la integración de Zn y Mg.

A continuación, se muestran las características de cada una de las muestras preparadas:

Tabla 24 Características de las muestras para el estudio de optimización de Zn y Mg con exceso de Mg = 1.25.

Optimización del exceso de Zn y Mg	ID	Muestra	Zn	Mg	Exc. de Mg	Exc. de Zn
Grupo A	KA11_N	K60	0.7	0.3	1.25	1.25
	KA12_N	K61	0.7	0.3	1.25	1.5
	KA13_N	K62	0.7	0.3	1.25	1.75

En la figura 56 se presentan los planos característicos de la kesterita en todas las muestras. De nueva cuenta, no existen indicios de fases secundarias relacionadas con el estaño (SnS , SnO_2). Sin embargo, parece que en todas las muestras tenemos la presencia de CuS por la aparición de uno de los planos característicos de este compuesto, el cual se encuentra inmediatamente al lado izquierdo del plano (1 1 2) de la kesterita.

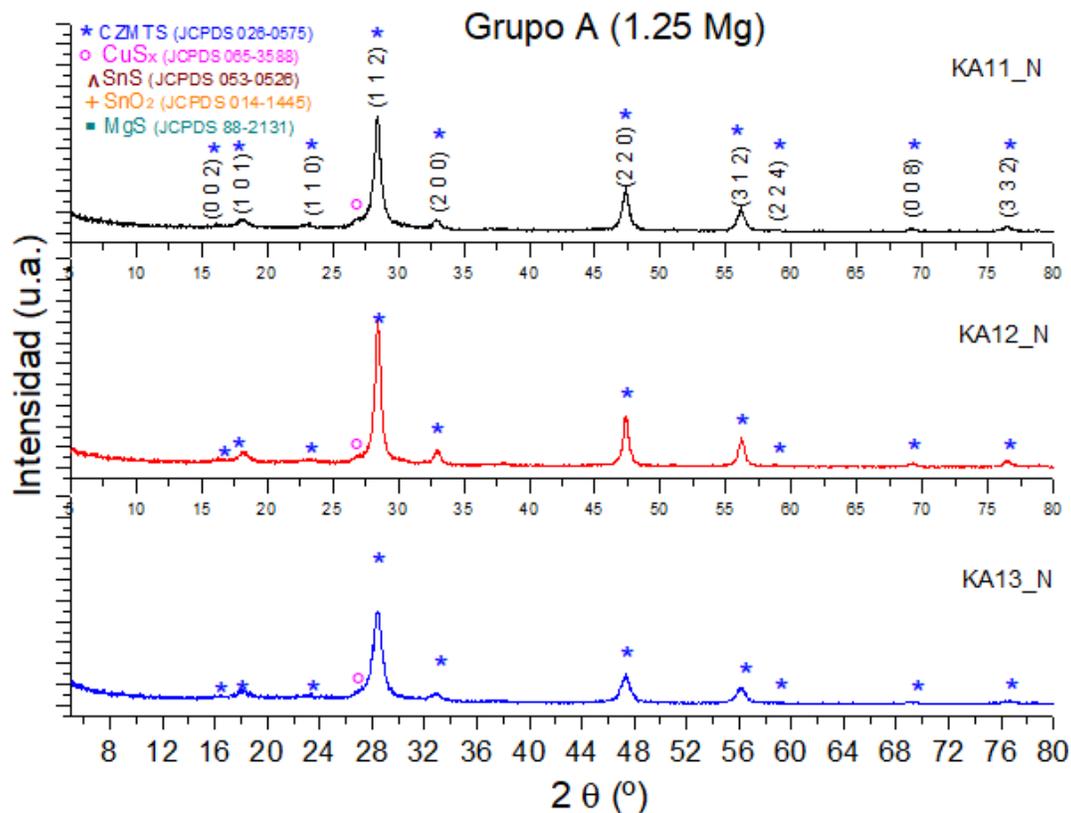


Fig. 56 Difractograma del grupo con exceso de 1.25 de Mg.

Tabla 25 % de fases, obtenidos mediante Topas 3 para el subgrupo con 1.25 de exceso de Mg.

Exc. Mg = 1.25		% de fase				
Exc. Zn	ID	Kesterita	ZnS	CuS	CTS (Cu ₃ SnS ₄)	Wurtzita (ZnS)
1.25	KA11_N	70.41	21.79	-	-	7.8
1.5	KA12_N	68.85	24.55	-	-	5.6
1.75	KA13_N	95.8	-	-	-	4.2

Después del análisis estructural realizado (tabla 25). Se puede decir que la fase principal de CZTMS (kesterita) tiene la mayor parte de la presencia en las muestras; sin embargo, la fase secundaria ZnS también aparece, tanto la fase tetragonal como la hexagonal, con excepción de la muestra KA13_N a pesar de que es la que maneja mayor exceso de Zn dentro de este subgrupo, mientras que en las otras dos muestras se presenta con un porcentaje parecido. A pesar de que la fase secundaria CuS, en el difractograma, pareciera estar presente en las 3 muestras, al realizar el análisis mediante Topas, esta fase no se

encuentra y en su lugar aparece la wurtzita (ZnS), al que se le atribuye el pico de difracción que se creía era CuS y también va disminuyendo la presencia de esta fase hexagonal conforme se aumenta el exceso de Zn. Por otro lado, la fase CTS tampoco se presenta en estas muestras como la tendencia general de las muestras con exceso de Mg = 1.5. De la misma forma que en todas las muestras anteriores, la fase secundaria MgS [9] no se presenta en este grupo, que de acuerdo a la literatura esta no es estable como lo es la fase ZnS.

De acuerdo a los resultados obtenidos de espectroscopía Raman, podemos ver en la figura 57 y 58 que se marcan los modos vibracionales característicos de la kesterita tanto para CZTS como para CMTS (con asterisco azul para CZTS y verde para el CMTS), así como también se encuentran marcados los modos vibracionales del CTS, ZnS y CuS.

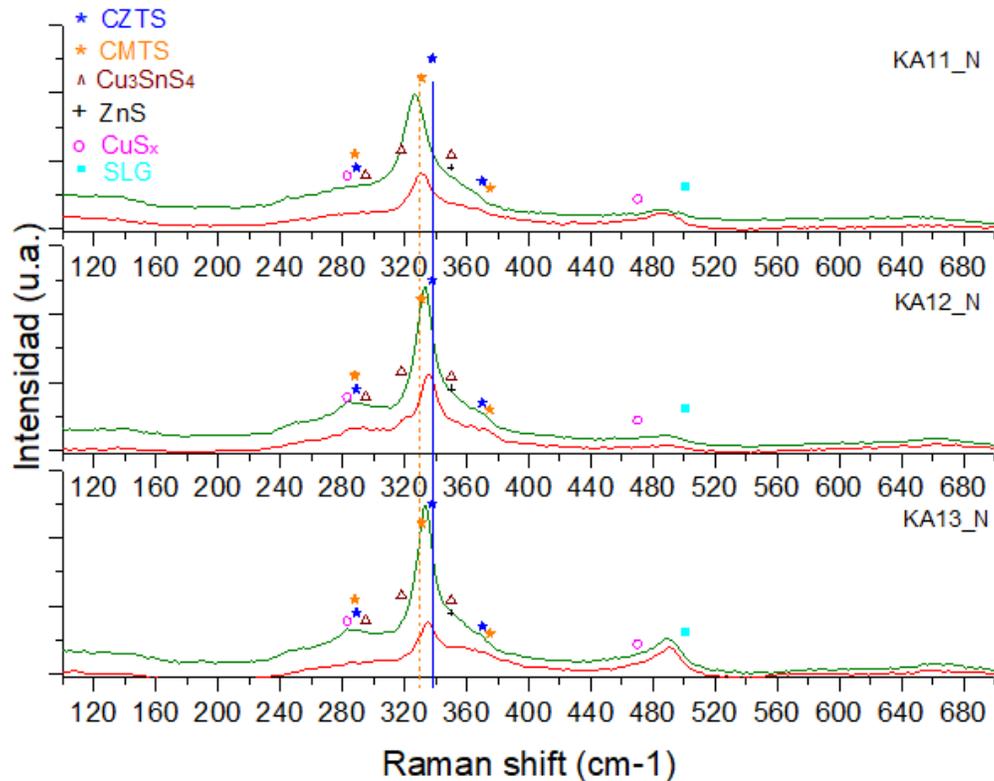


Fig. 57 Espectro Raman del subgrupo con 1.25 de exceso de Mg.

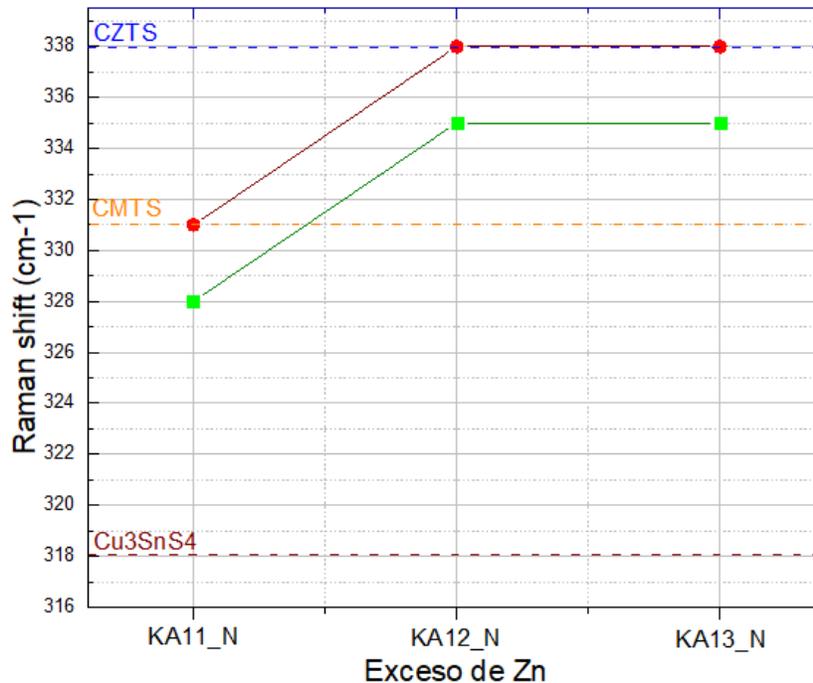


Fig. 58 Corrimiento del modo vibracional del subgrupo con 1.25 de exceso de Mg con láser rojo y verde.

Se puede ver que existe un corrimiento entre los modos vibracionales del CZTS y CMTS; este corrimiento va del CMTS al CZTS conforme va aumentando el exceso de Zn, contrario a lo que sucede en el subgrupo con 1.5 de exceso de Mg. Con ambos láseres se puede confirmar la presencia de CuS en todas las muestras. Además, también podemos apreciar que en la muestra sin exceso de Zn (KA11_N) el corrimiento mas bien se aprecia entre la fase CTS y la de CMTS, por lo que puede atribuirse este corrimiento a una ligera presencia de CTS; sin embargo, como se dijo antes, el corrimiento tiende hacia el CZTS.

En cuanto a la fase ZnS, con esta técnica tampoco se puede descartar su presencia, ya que su modo vibracional característico se traslapa con uno de los del CTS, sin embargo, se puede atribuir a una contribución de ambas fases, debido al corrimiento en la muestra KA11_N en el modo vibracional mas intenso y al refinamiento hecho con Topas 3.

Mediante la técnica de UV Vis Nir se obtuvieron los siguientes resultados de transmitancia y reflectancia mostrados en la figura 59, de los cuales vemos un aumento en la intensidad de la transmitancia conforme se aumenta el exceso de Zn, mientras que la reflectancia tiene una tendencia similar que en los grupos de muestras anteriores.

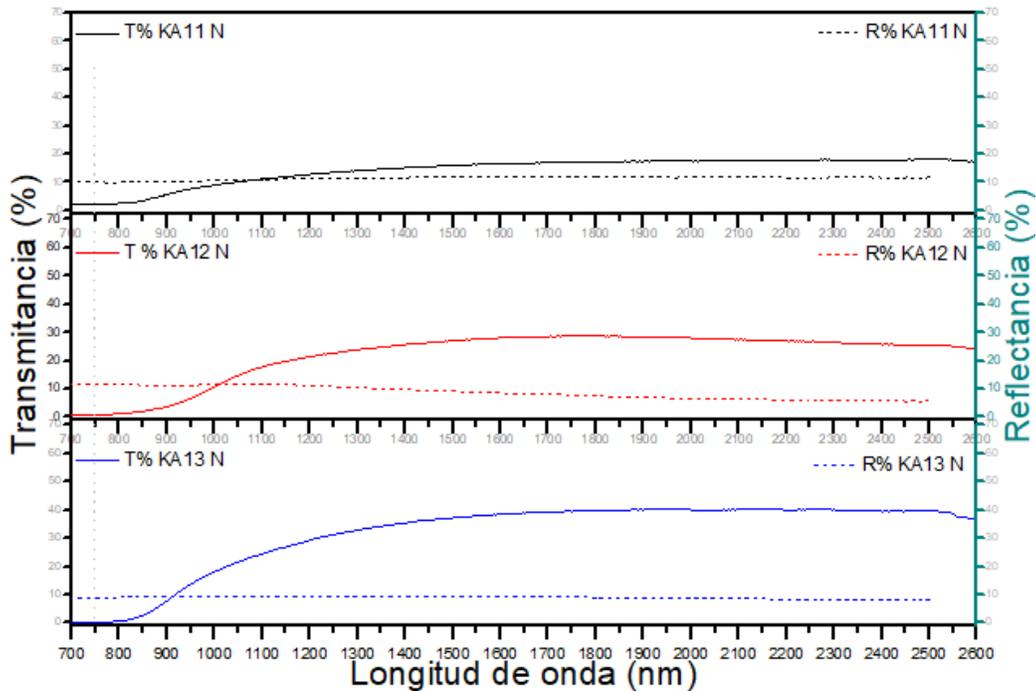


Fig. 59 Espectro de transmitancia y reflectancia de las muestras con 1.25 de exceso de Mg.

Tabla 26 Valores de band gap para el grupo con 1.25 de exceso de Mg.

Exc. Mg	Exc. Zn	ID	Band gap (eV)
1.25	1.25	KA11_N	1.26
1.25	1.5	KA12_N	1.24
1.25	1.75	KA13_N	1.49

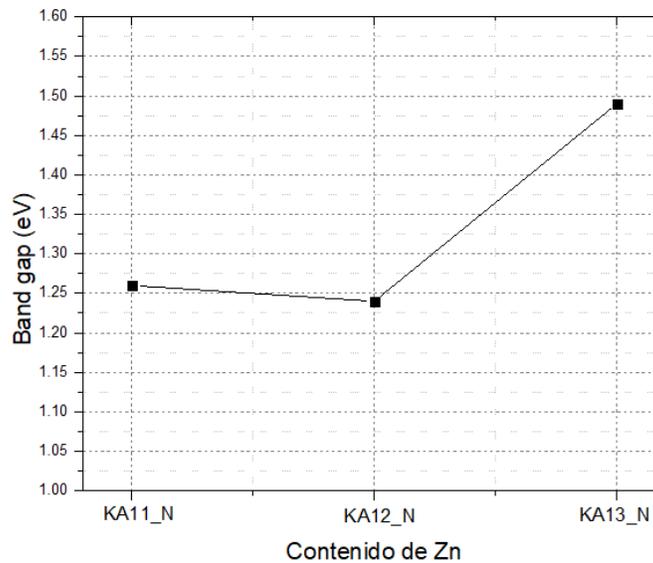


Fig. 60 Cambio del valor de banda prohibida en las muestras con 1.25 de exceso de Mg.

Después de realizar las operaciones para poder realizar el gráfico Tauc, se obtienen los valores band gap, presentados en la tabla 26 y en la figura 60, los cuales se encuentran dentro de los valores reportados en la literatura, tanto para CZTS (1.2~1.54 eV)

[16,17,18,19] como para CMTS (1.5~1.7 eV) [9, 24]. Se puede ver una tendencia aproximada de aumentar conforme se aumenta el exceso de Zn.

Mediante el análisis de la técnica EDS, resultaron los siguientes valores de la tabla 27, los cuales vemos gráficamente en las figuras 61 a la 63. De igual manera que en el subgrupo anterior, se presentan los valores antes y después del tratamiento térmico

Tabla 27 Valores obtenidos mediante EDS, normalizados al Cu=2 para el subgrupo con 1.25 de exceso de Mg.

Muestras sin TT.			EDS (At%) Cu=2			Relaciones catiónicas	
Exc. Mg	Exc. Zn	ID	Zn	Mg	Sn	Cu/(Zn+Mg+Sn) ≈ 0.8	(Zn+Mg)/Sn ≈ 1.2
1.25	1.25	KA11_N	0.78	0.08	1.10	1.02	0.78
1.25	1.5	KA12_N	0.83	0.21	0.91	1.02	1.14
1.25	1.75	KA13_N	0.67	0.02	1.08	1.14	0.64
Muestras con TT.			EDS (At%) Cu=2			Relaciones catiónicas	
Exc. Mg	Exc. Zn	ID	Zn	Mg	Sn	Cu/(Zn+Mg+Sn) ≈ 0.8	(Zn+Mg)/Sn ≈ 1.2
1.25	1.25	KA11_N	0.83	0.11	1.29	0.90	0.72
1.25	1.5	KA12_N	0.67	0.22	1.09	1.01	0.82
1.25	1.75	KA13_N	0.67	0.12	0.55	1.49	1.43

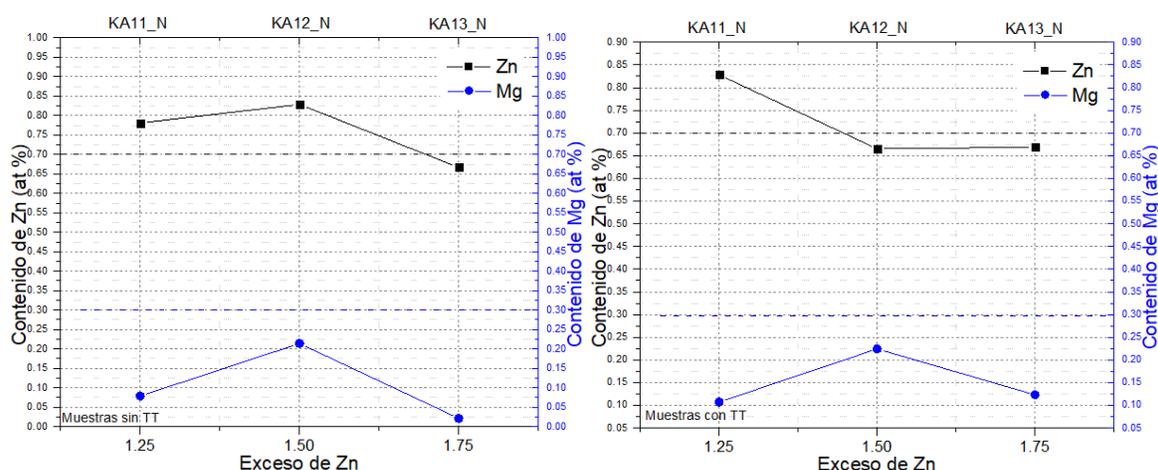


Fig. 61 (izq.) Contenido de Zn y Mg del subgrupo con 1.25 de exceso de Mg sin tratamiento térmico. **(der.)** Contenido de Zn y Mg del subgrupo con 1.25 de exceso de Mg después del tratamiento térmico.

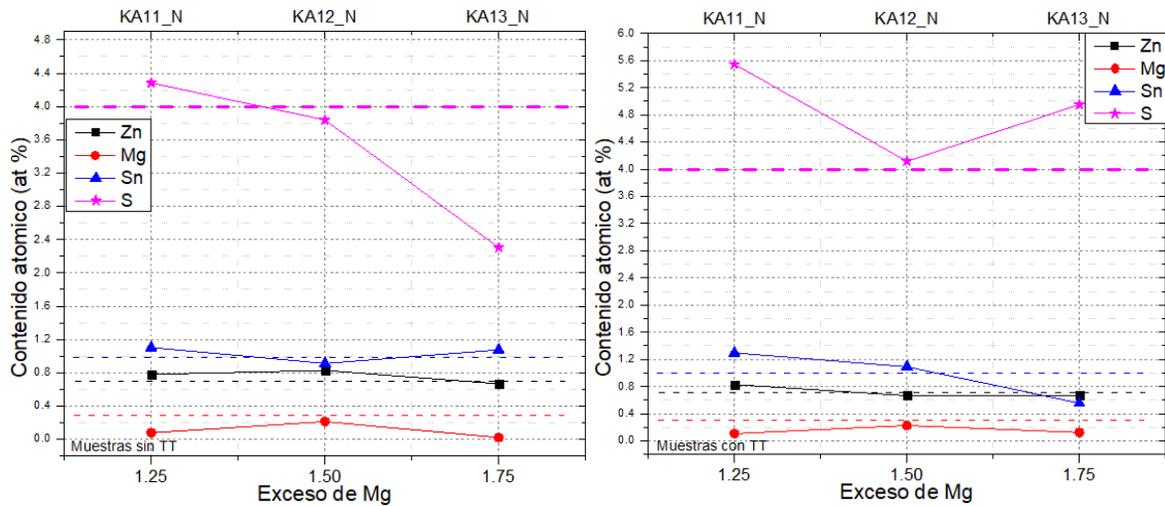


Fig. 62 (izq.) Contenido de cationes y aniones del subgrupo con 1.25 de exceso de Mg sin tratamiento térmico. **(der.)** Contenido de cationes y aniones del subgrupo con 1.25 de exceso de Mg después del tratamiento térmico.

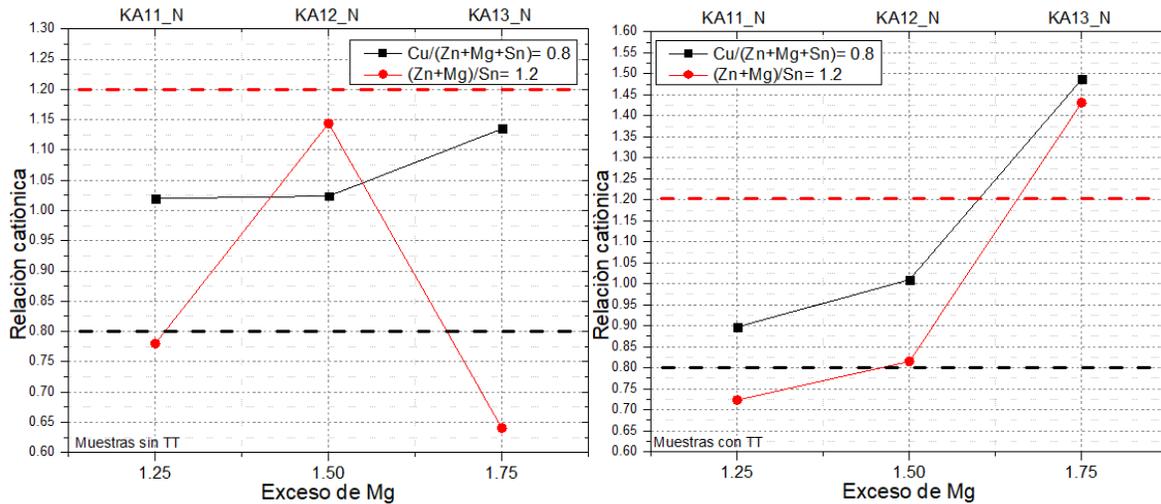


Fig. 63 (izq.) Relaciones catiónicas del subgrupo con 1.25 de exceso de Mg sin tratamiento térmico. **(der.)** Relaciones catiónicas del subgrupo con 1.25 de exceso de Mg después del tratamiento térmico.

Vemos que después del tratamiento térmico, en la muestra KA13_N (1.75 de exceso de Zn) se pierde el control de la integración de Sn; sin embargo, Mg y S mejoran su integración como es esperado después del tratamiento térmico. El Zn se mantiene estable y cerca del valor esperado con y sin TT. A diferencia de la serie anterior (1.5 Mg) que los valores de Zn y Mg están por encima del esperado, en el subgrupo de 1.25 de exceso de Mg, el Mg, aunque cercano al esperado, está por debajo de este límite en todas las muestras.

Al igual que la serie anterior, se recupera la integración de ambos elementos a la estructura sin necesidad de realizar procesos de deshidratación previa al proceso de síntesis con el uso de reactivos nuevos, confirmando así que se tenía un problema de hidratación extra en los reactivos que se estaban utilizando.

4.5.3 VARIACIÓN DEL EXCESO DE Zn CON EXCESO DE Mg = 1.75

Por último, se presenta las muestras que manejan un exceso de Mg = 1.75 fijo, que al igual que el subgrupo con 1.25 de exceso de Mg, se omiten las muestras sin exceso de Zn y la que tiene el doble de exceso de Zn por la misma razón, debido a que se pierde el control de la integración de Zn y Mg.

A continuación, se muestran las características de cada una de las muestras preparadas:

Tabla 28 Características de las muestras para el estudio de optimización de Zn y Mg con exceso de Mg = 1.75.

Optimización del exceso de Zn y Mg	ID	Muestra	Zn	Mg	Exc. de Mg	Exc. de Zn
Grupo A	KA31_N	K63	0.7	0.3	1.75	1.25
	KA32_N	K64	0.7	0.3	1.75	1.5
	KA33_N	K65	0.7	0.3	1.75	1.75

De acuerdo a los resultados obtenidos de difracción de rayos X, podemos ver en la figura 64 que sólo las muestras con 1.25 y 1.75 de exceso de Zn presentan los planos característicos de la kesterita, mientras que la muestra KA32_N con 1.5 de exceso de Zn presenta en su mayoría los planos característicos del CuS, esto después de realizar el refinamiento mediante Topas 3. Por otro lado, no existen fases secundarias relacionadas con el estaño (SnS, SnO₂); Sin embargo, parece que las muestras extremo tienen la presencia de CuS, al igual que el subgrupo con 1.25 de exceso de Mg, por la aparición de uno de los planos característicos de este compuesto, el cual se encuentra inmediatamente al lado izquierdo del plano (1 1 2) de la kesterita.

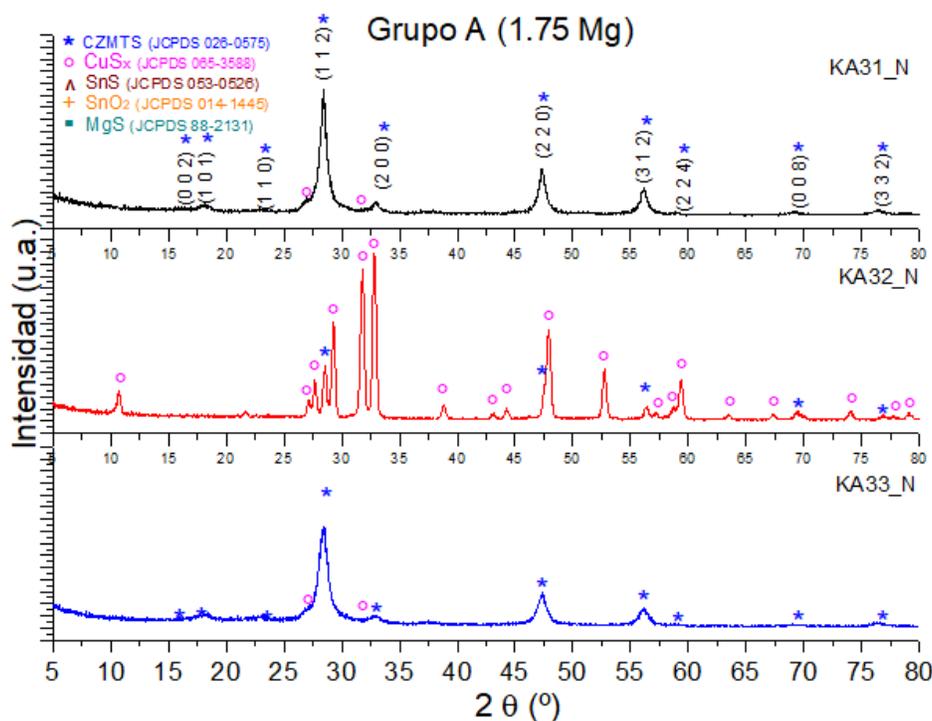


Fig. 64 Difractograma del subgrupo con 1.75 de exceso de Mg.

Tabla 29 % de fases, obtenidos mediante Topas 3 para el subgrupo con 1.75 de exceso de Mg.

Exc. Mg = 1.75		% de fase				
Exc. Zn	ID	Kesterita	ZnS	CuS	CTS (Cu ₃ SnS ₄)	Wurtzita (ZnS)
1.25	KA31_N	69.22	25.11	-	-	5.68
1.5	KA32_N	6.88	-	93.12	-	-
1.75	KA33_N	63.35	32.01	-	-	4.64

De acuerdo al análisis estructural realizado a las muestras (tabla 29). Se puede decir que la fase principal de CZTMS (kesterita) tiene la mayor parte de la presencia en las muestras KA31_N y KA33_N, sin embargo, la fase secundaria ZnS también aparece como en la mayoría de las muestras de este trabajo y en ambas muestras se encuentra aproximadamente en la misma proporción. A pesar de que la fase secundaria CuS, en el difractograma, pareciera estar presente, al realizar el análisis mediante Topas, esta fase no se encuentra y en su lugar aparece la wurtzita (ZnS) de la misma forma que lo hace en el subgrupo con 1.25 de exceso de Mg. A esta fase se le atribuye el pico de difracción que se creía era CuS y al igual que el ZnS se mantiene en la misma proporción. La fase CTS tampoco se presenta en estas muestras como la tendencia general de las muestras con exceso de Mg = 1.5. De la misma forma que en todas las muestras anteriores, la fase secundaria MgS [9].

Para la muestra KA32_N, el refinamiento realizado, arroja que la fase mayoritaria es el CuS y tiene como “fase secundaria” a la kesterita con una pequeña proporción. Debido a que las muestras circundantes a esta muestra tienen la mayoría de la fase kesterita, puede decirse que tal vez hubo algún error al momento de realizar la síntesis.

Tomando los resultados obtenidos de espectroscopía Raman, podemos ver en la figura 65 y 66 que se marcan los modos vibracionales característicos de la kesterita tanto para CZTS como para CMTS (con asterisco azul para CZTS y verde para el CMTS), así como también se encuentran marcados los modos vibracionales del CTS, ZnS y CuS.

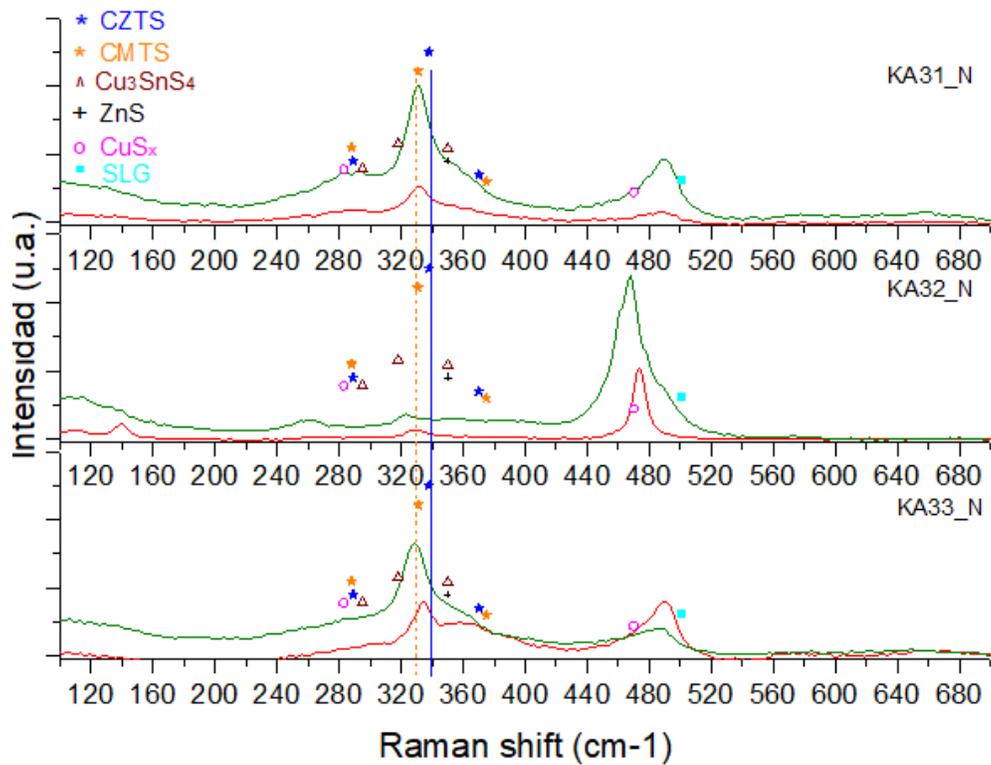


Fig. 65 Espectro Raman del grupo con 1.75 de exceso de Mg.

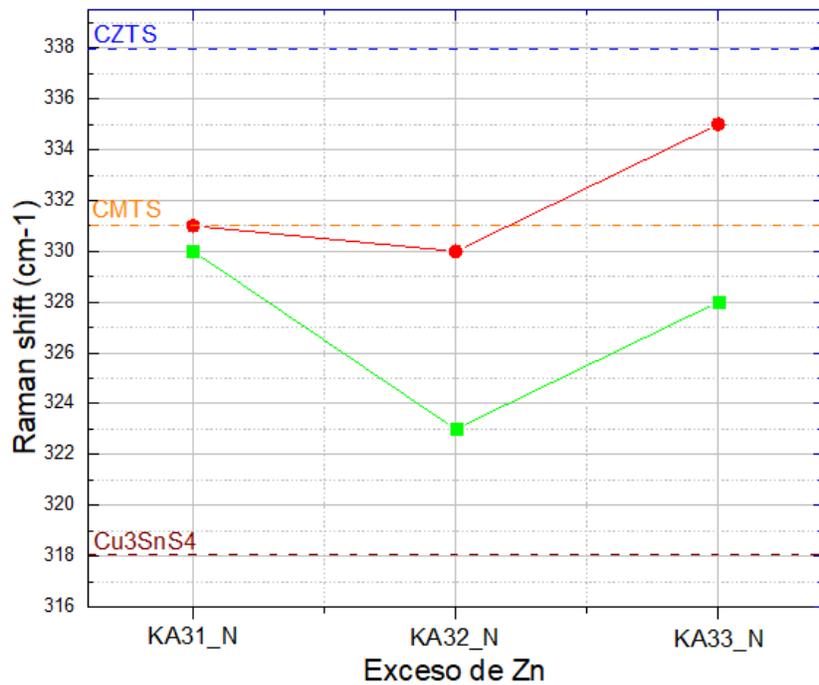


Fig. 66 Corrimiento del modo vibracional más intenso del subgrupo con 1.75 de exceso de Mg con láser rojo y verde.

En la figura 66, se puede ver que para las muestras KA31_N y KA33_N, el modo vibracional más intenso se encuentra más cercano al modo vibracional característico del CMTS que el de CZTS, pero también existe más tendencia hacia el modo vibracional del CTS. Para la

muestra KA32_N, se confirma la mayor presencia de CuS que de kesterita en la muestra y va de acuerdo con lo obtenido mediante DRX.

En cuanto a la fase ZnS, no se descarta la presencia, ya que su modo vibracional característico se traslapa con uno de los del CTS, sin embargo, este se le puede atribuir al ZnS, debido a que en el refinamiento no aparece la fase CTS.

Mediante la técnica de UV Vis Nir se obtuvieron los siguientes resultados mostrados en la en la figura 67.

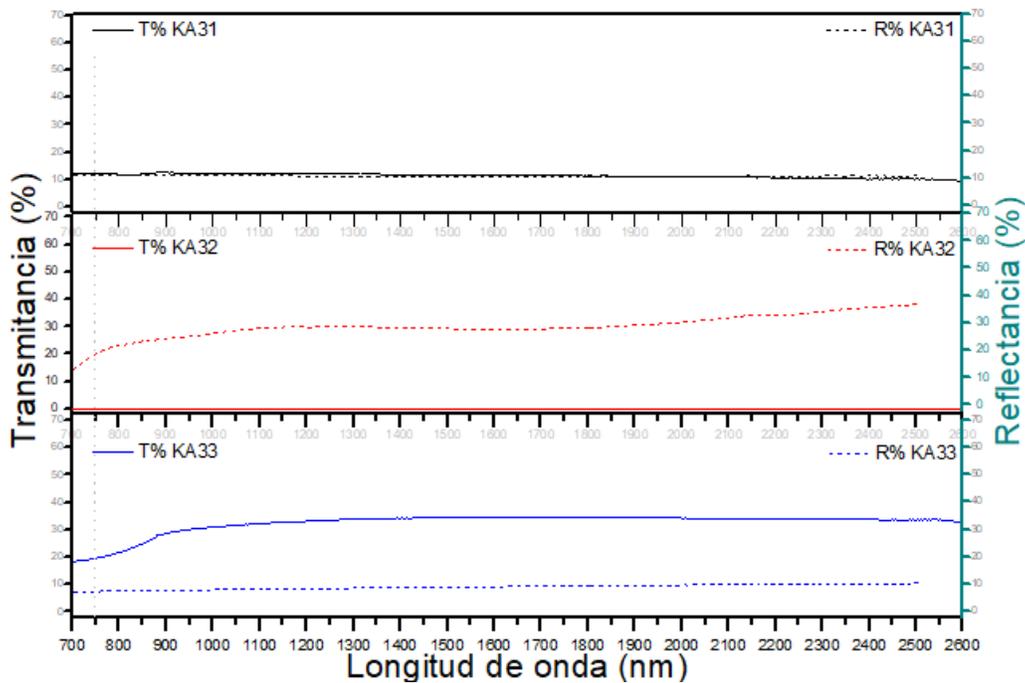


Fig. 67 Espectro de transmitancia y reflectancia del subgrupo con exceso de 1.75 de Zn.

La muestra KA32 no presenta transmitancia y la reflectancia va en aumento, esto debido a lo que se explicó en la sección de repetibilidad, ya que la fase CuS es mayormente conductora, presenta características metálicas, de las cuales una es la reflexión de la radiación electromagnética que incide sobre el material. Mientras que, en las muestras extremo, la reflectancia se mantiene de manera similar a grupos anteriores donde la fase con mayor presencia es la kesterita, pero la transmitancia si tiene aumento con el aumento del exceso de Zn, al igual que en el subgrupo anterior.

Tabla 30 Valores de band gap para el grupo con 1.75 de exceso de Mg.

Exc. Mg	Exc. Zn	ID	Band gap (eV)
1.75	1.25	KA31_N	1.08
1.75	1.5	KA32_N	3.56
1.75	1.75	KA33_N	1.09

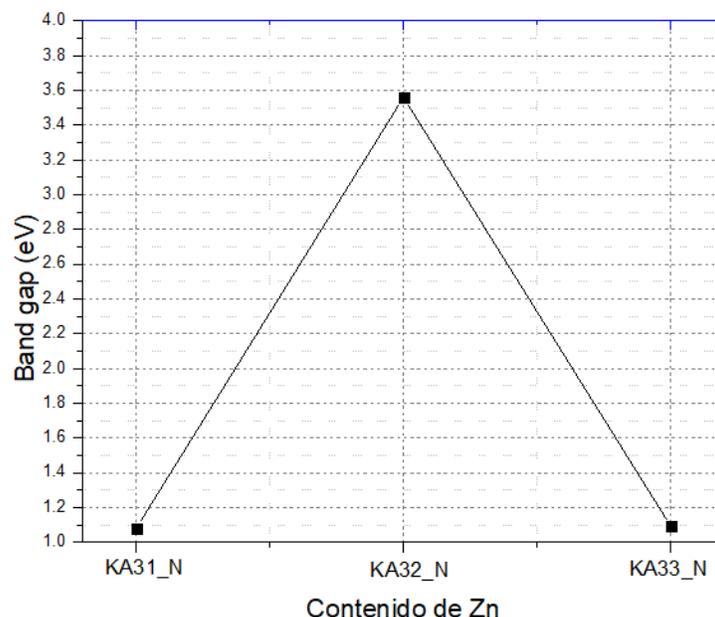


Fig. 68 Cambio del valor de banda prohibida en las muestras del grupo con 1.75 de exceso de Mg.

En la tabla 30 y en la figura 68 vemos los valores de band gap, los cuales, en términos generales, se encuentran fuera de los valores reportados en la literatura [9,16,17,18, 19, 24], tanto para CZTS como para CMTS. El valor de banda prohibida en los extremos se mantiene estable, pero con valores bajos y la muestra KA32_N (1.5 exceso de Zn) aumenta demasiado su valor de banda prohibida y este se le atribuye al valor de band gap del CuS.

Al realizar el análisis de la técnica EDS para ambos grupos de muestras, resultaron los siguientes valores mostrados en la tabla 31 y en las figuras 69 a la 71.

Tabla 31 Valores obtenidos mediante EDS, normalizados al Cu=2 para el grupo con 1.75 de exceso de Mg.

Muestras sin TT.			EDS (At%) Cu=2			Relaciones catiónicas	
Exc. Mg	Exc. Zn	ID	Zn	Mg	Sn	Cu/(Zn+Mg+Sn) ≈ 0.8	(Zn+Mg)/Sn ≈ 1.2
1.75	1.25	KA31_N	0.55	0.22	1.19	1.02	0.65
1.75	1.5	KA32_N	0.0	0.09	0.10	9.37	1.14
1.75	1.75	KA33_N	0.88	0.96	1.56	0.59	1.18
Muestras con TT.							
Exc. Mg	Exc. Zn	ID	Zn	Mg	Sn	Cu/(Zn+Mg+Sn) ≈ 0.8	(Zn+Mg)/Sn ≈ 1.2
1.75	1.25	KA31_N	0.58	0.23	0.97	1.12	0.84
1.75	1.5	KA32_N	0.004	0.01	0.002	128.44	5.38
1.75	1.75	KA33_N	1.01	0.21	0.96	0.92	1.27

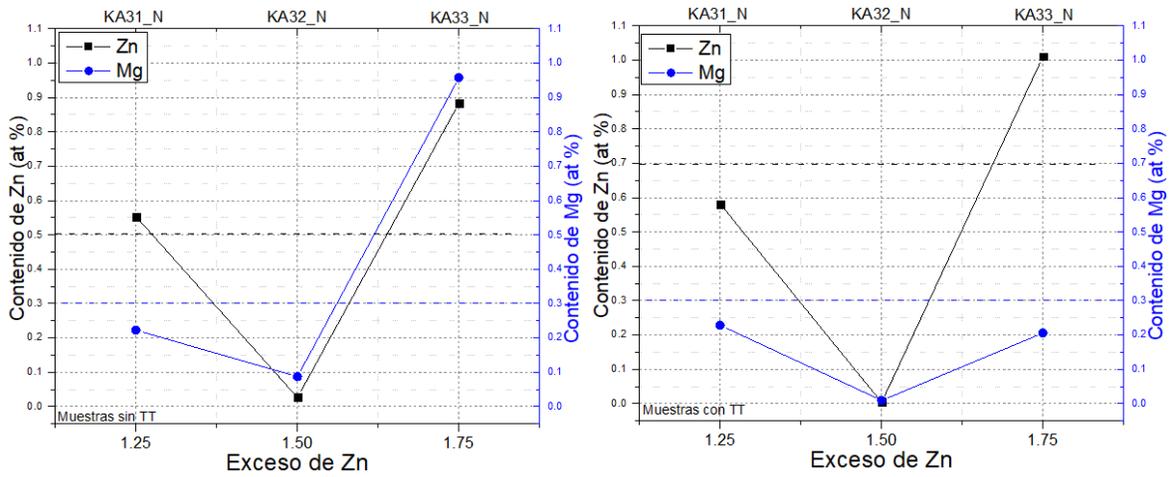


Fig. 69 (izq.) Contenido de Zn y Mg del grupo con 1.75 de exceso de Mg sin tratamiento térmico. **(der.)** Contenido de Zn y Mg del grupo con 1.75 de exceso de Mg después del tratamiento térmico.

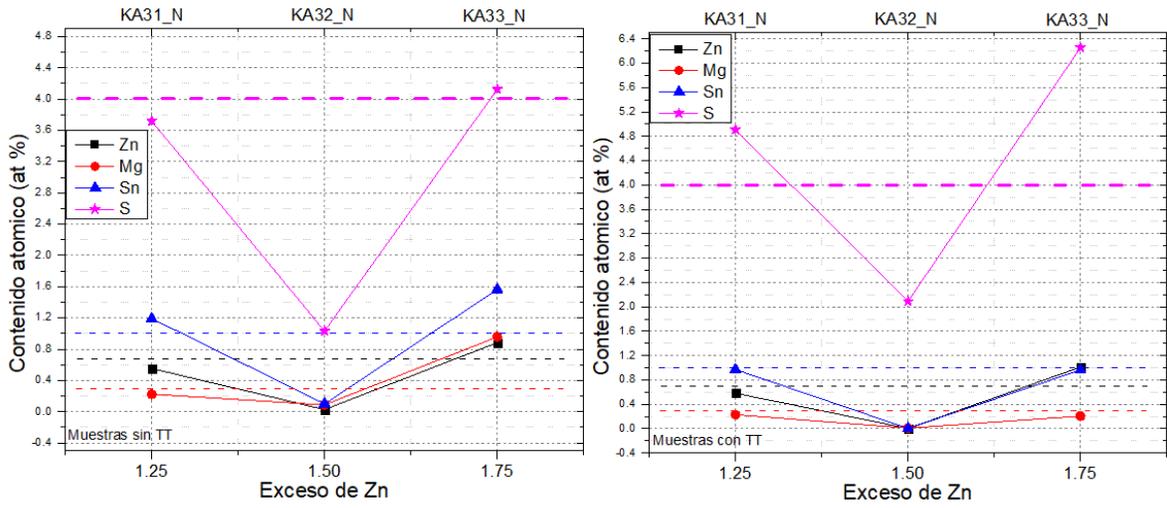


Fig. 70 (izq.) Contenido de cationes y aniones del grupo con 1.75 de exceso de Mg sin tratamiento térmico. **(der.)** Contenido de cationes y aniones del grupo con 1.75 de exceso de Mg después del tratamiento térmico.

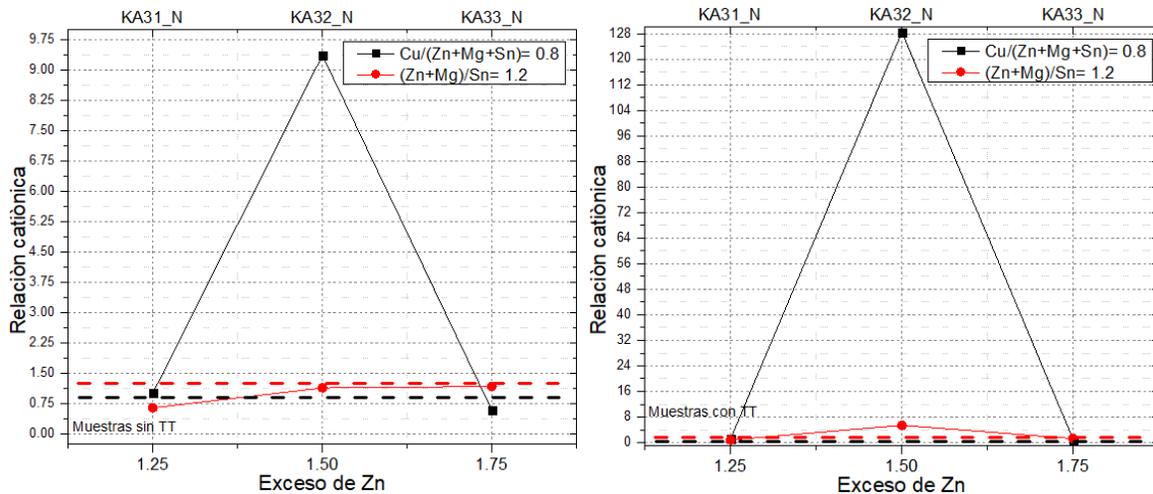


Fig. 71 (izq.) Relaciones catiónicas del grupo con 1.75 de exceso de Mg sin tratamiento térmico. (**der.**) Relaciones catiónicas del grupo con 1.75 de exceso de Mg después del tratamiento térmico.

Todos los elementos se encuentran cercanos a los valores esperados para las muestras KA31_N y KA33_N, sin embargo, vemos que, tanto con tratamiento térmico como sin tratamiento térmico, en la muestra KA32_N (1.5 de exceso de Zn) se pierde el control de la integración de todos los elementos y esto está en concordancia con los resultados de DRX y Raman, en los que se muestra que la fase buscada kesterita está en muy poca proporción.

CONCLUSIONES

Realizando el estudio de envejecimiento de las muestras pudimos observar que, esperando algunos meses para realizar la caracterización de las muestras, se tiene mayor tendencia a formar las fases ZnS y CuS, sobre todo conforme se aumenta el exceso de Mg, además también se tiene la teoría que hay una matriz general de CZTS con trazas de estas fases secundarias, lo cual le da características a la película más como de un conductor. Por lo tanto, se puede decir que se está perdiendo el Zn conforme se aumenta tanto el contenido de Mg (entre ambos grupos), como el exceso de Mg, lo cual explica el aumento de la fase CuS y va de acuerdo a los resultados de DRX y efecto Hall. Además, este aumento de fases secundarias también puede estar relacionado con el envejecimiento de las muestras. Por otro lado, también se nota que sobre todo la composición se ve afectada si se sustituye el Zn por Mg en mayor cantidad y puede ser debido a que el grupo B con 45% de Mg, está muy cerca del límite de transformación de la kesterita en estanita como se estudió con anterioridad [25].

Al momento de evaluar la reproducibilidad de las muestras, además de aparecer las fases ZnS y CuS, aparece la fase CTS en mayor proporción incluso que la fase kesterita, por lo que los valores de band gap que se obtienen, aunque son similares a los de CZTS y CMTS, se atribuyen a la fase CTS, el cual tiene un rango de band gap similar (0.8 a 1.7 eV [38]), esto por ser la fase mayoritaria. Debido a esto, se puede decir que se está perdiendo tanto el Zn como el Mg, lo cual explica la presencia de CTS y CuS que nos indican DRX y Raman y que los valores de las relaciones catiónicas tampoco se encuentren cercanas a los valores esperados. Al igual que las primeras muestras (envejecidas), también se nota que la composición se ve afectada si se sustituye el Zn por Mg en mayor cantidad y puede ser

debido a que el grupo B con 45% de Mg, está muy cerca del límite de transformación de la kesterita en estanita [25] de la misma forma que las primeras muestras.

Como las muestras presentan más fases secundarias, se piensa que podría ser un envejecimiento directamente en los reactivos $ZnCl_2$ y $MgCl_2$, debido a que estos vienen con mayor hidratación que la indicada en los frascos de los precursores, esto puede ser la razón por la que se pudo haber perdido control en la integración de los cationes. Después de realizar el estudio de deshidratación, se comprobó que había un problema con los reactivos y al mismo tiempo que se realizó el estudio se hizo la compra de reactivos nuevos, con los que se realizó el estudio de la variación del exceso de Zn y Mg.

Haciendo la comparación entre los últimos grupos de muestras con 1.25, 1.5 y 1.75 de exceso de Mg, se llega a las siguientes conclusiones.

El grupo con 1.25 de exceso de Mg es el que tiene mayor rendimiento, debido a que presenta los mejores resultados en todas las técnicas de caracterización y dentro de este grupo, la muestra que se comporta mejor es la KA12_N que maneja un exceso de Zn de 1.5. Por lo tanto, se concluye que es necesario manejar un exceso de Mg pequeño para reducir el exceso de Zn necesario que forma CZTS, ya que este elemento se pierde fácil en fases secundarias, recordando que se debe utilizar un exceso de Zn del doble o del triple para formar el CZTS que compone las celdas solares con mejor eficiencia de conversión de energía.

Con esto se puede decir que hay condiciones para pensar que se seguirá formando ZnS , CuS y/o CTS por la afinidad electrónica entre los elementos de los grupos 6A (S) y 2B (Cu, Zn, Sn) que se tienen normalmente en la reacción al momento de sintetizar las nanopartículas. Sin embargo, la mejor composición con la sustitución parcial del Zn por Mg es la de $Cu_2Zn_{0.7}Mg_{0.3}S_4$, manejando exceso de Mg = 1.25 y exceso de Zn = 1.5 para lograr la mejor integración de cationes.

Se determinaron las condiciones de depósito para la obtención de películas delgadas de CZTS, así como las condiciones de recristalización utilizando atmósfera de azufre y nitrógeno. También se optimizó la cantidad en Mg que debe sustituir al Zn, permitiendo que el material se quede en la estructura kesterita, sin embargo, la formación de fases secundarias no se puede evitar.

CAPÍTULO 5

ANEXOS

5.1 ANEXO 1

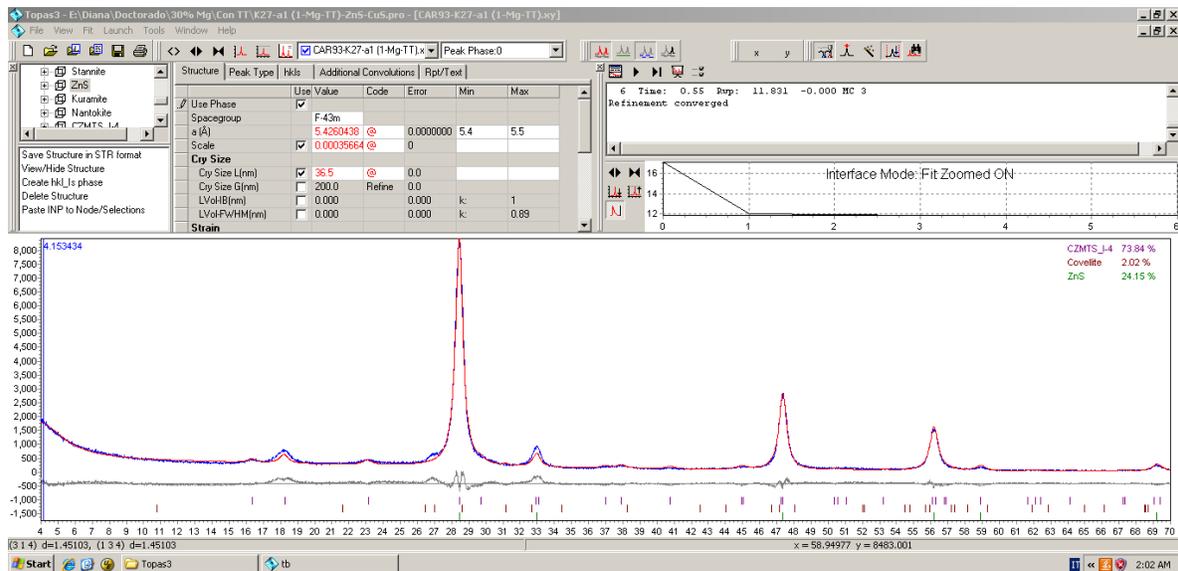


Fig. 72 Análisis de fases mediante el software Topas 3 de la muestra KA00, sin exceso de Mg.

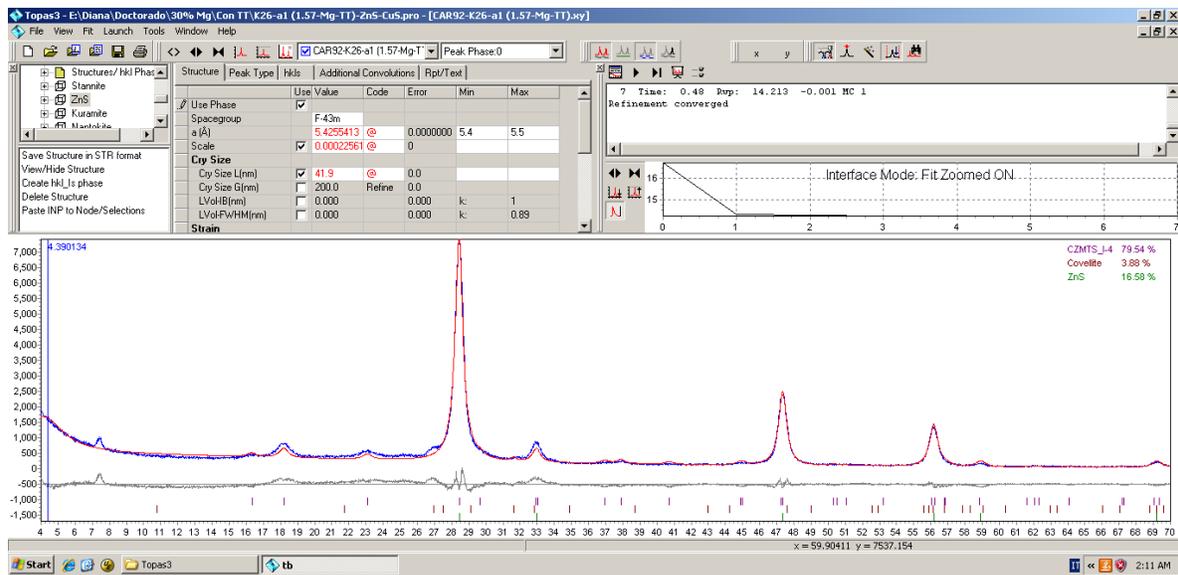


Fig. 73 Análisis de fases mediante el software Topas 3 de la muestra KA20.

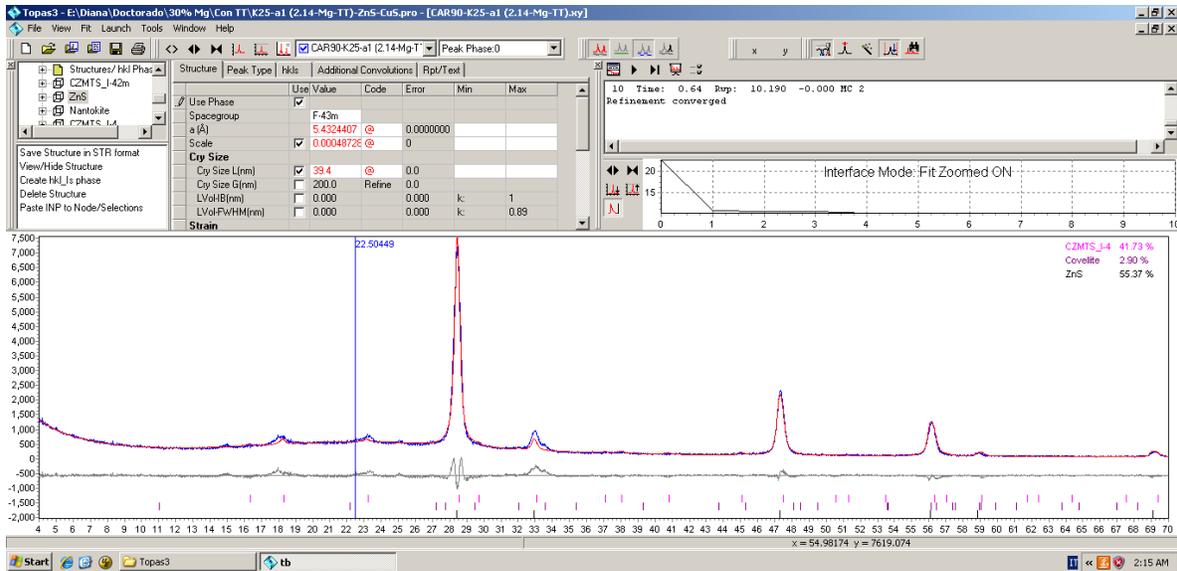


Fig. 74 Análisis de fases mediante el software Topas 3 de la muestra KA40.

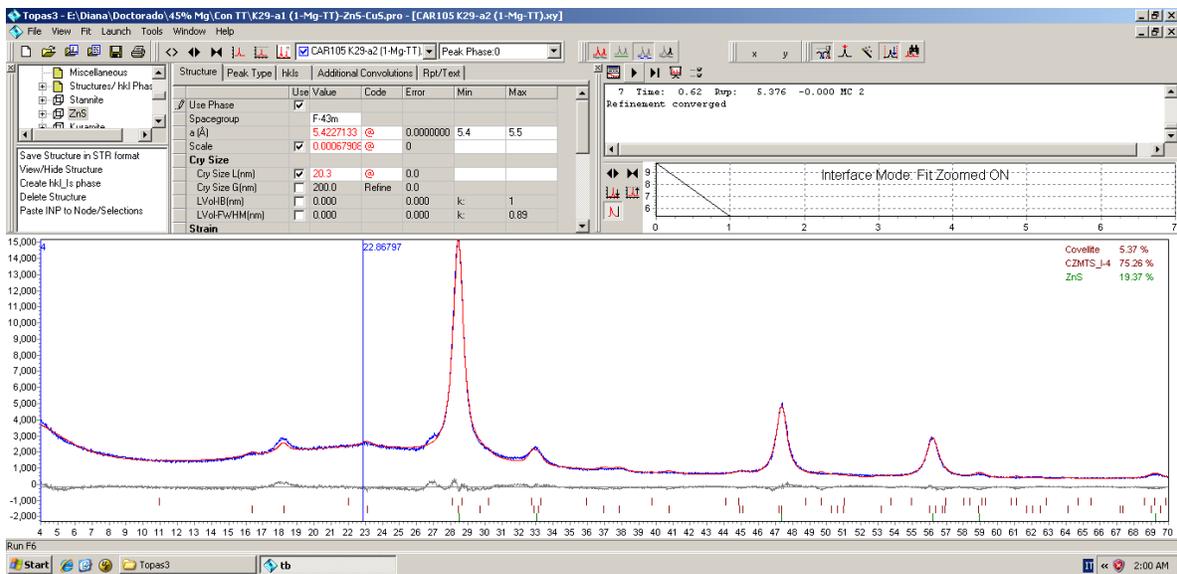


Fig. 75 Análisis de fases mediante el software Topas 3 de la muestra KB00.

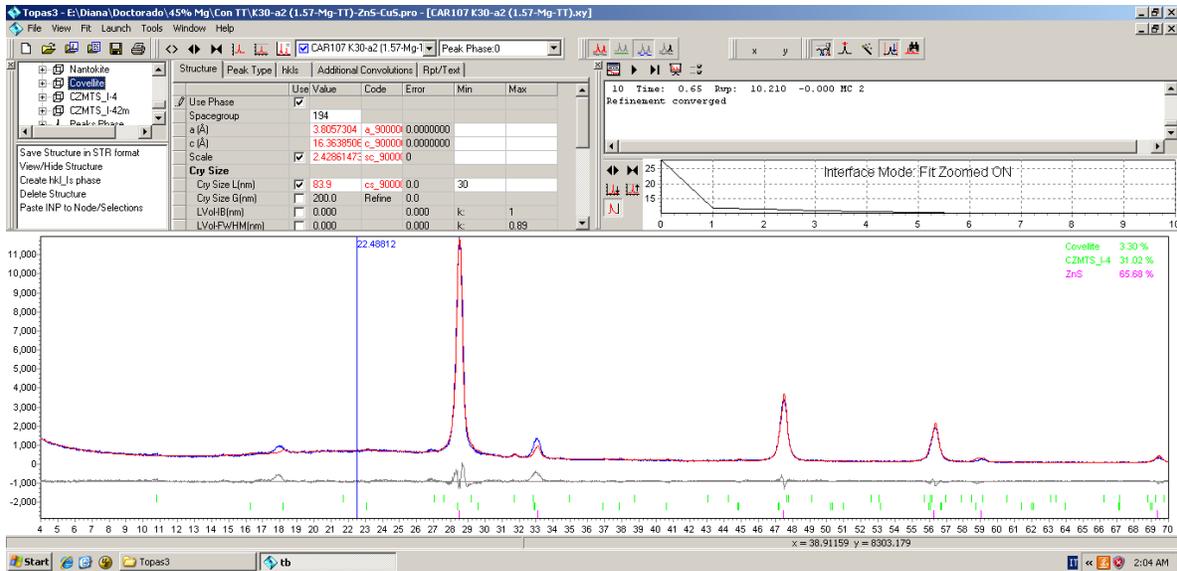


Fig. 76 Análisis de fases mediante el software Topas 3 de la muestra KB20

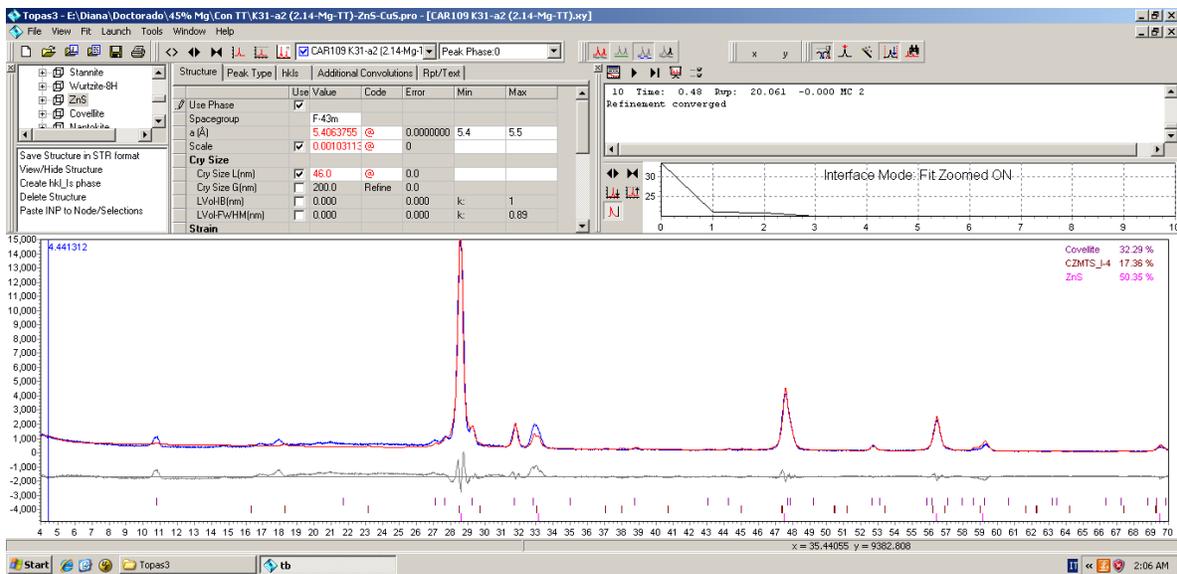


Fig. 77 Análisis de fases mediante el software Topas 3 de la muestra KB40.

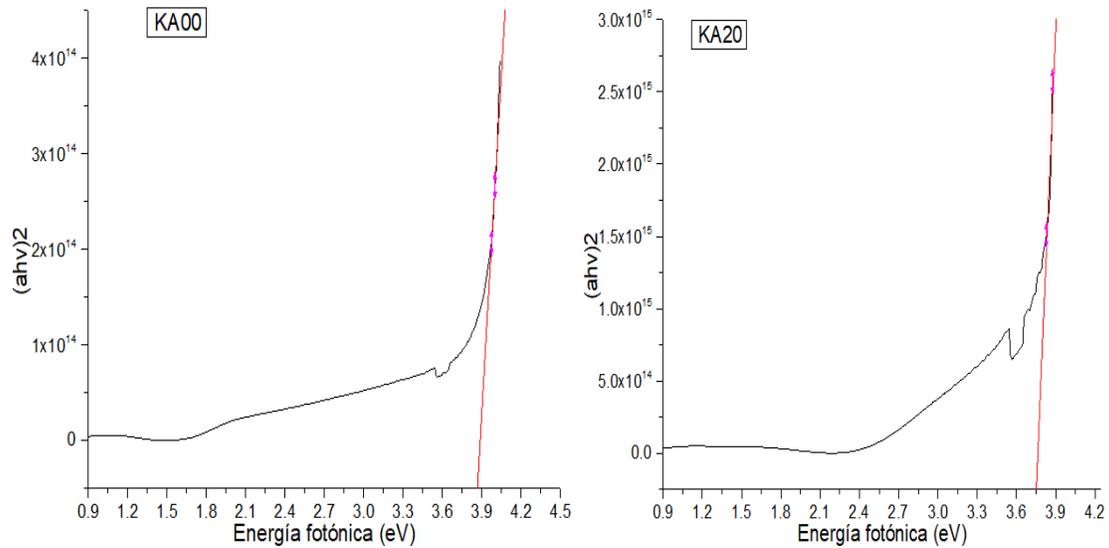


Fig. 78 (izq.) Gráfico Tauc para determinar el valor de banda prohibida de la muestra KA00. **(der.)** Gráfico Tauc para determinar el valor de banda prohibida de la muestra KA20.

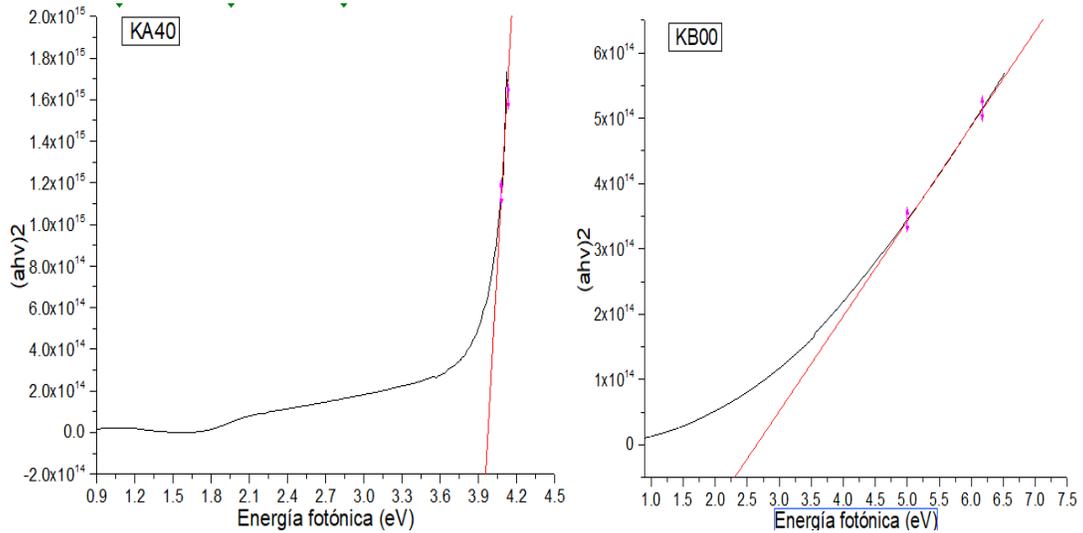


Fig. 79 (izq.) Gráfico Tauc para determinar el valor de banda prohibida de la muestra KA40. **(der.)** Gráfico Tauc para determinar el valor de banda prohibida de la muestra KB00.

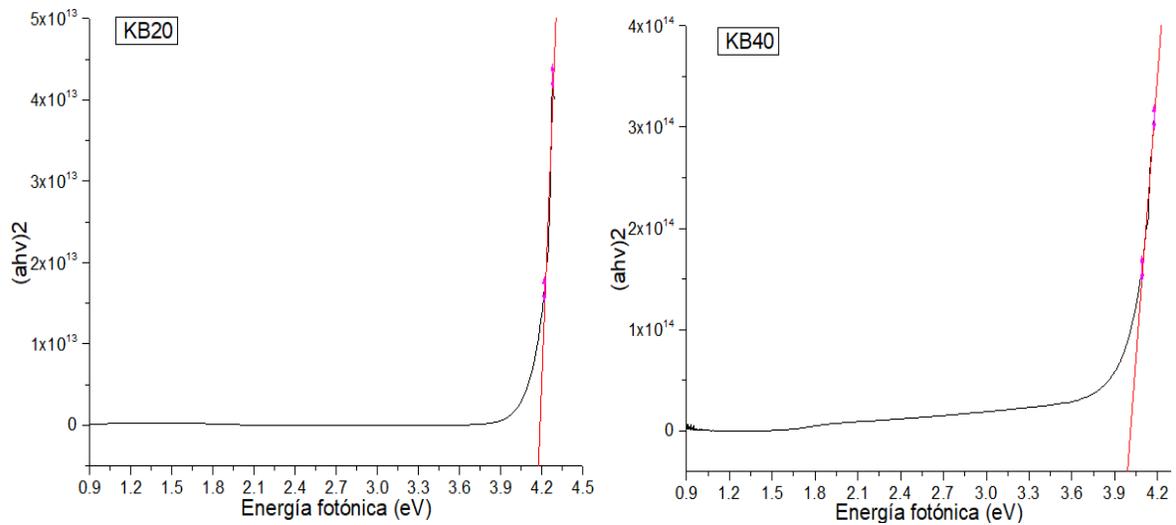


Fig. 80 (izq.) Gráfico Tauc para determinar el valor de banda prohibida de la muestra KB20. **(der.)** Gráfico Tauc para determinar el valor de banda prohibida de la muestra KB40.

5.2 ANEXO 2

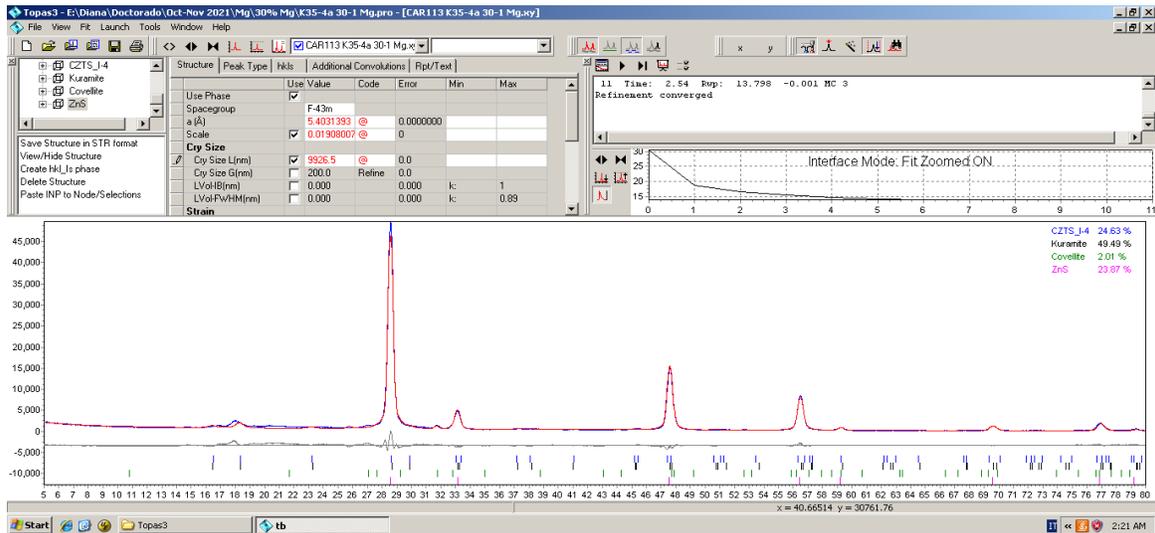


Fig. 81 Análisis de fases mediante el software Topas 3 de la muestra KA00 Bis.

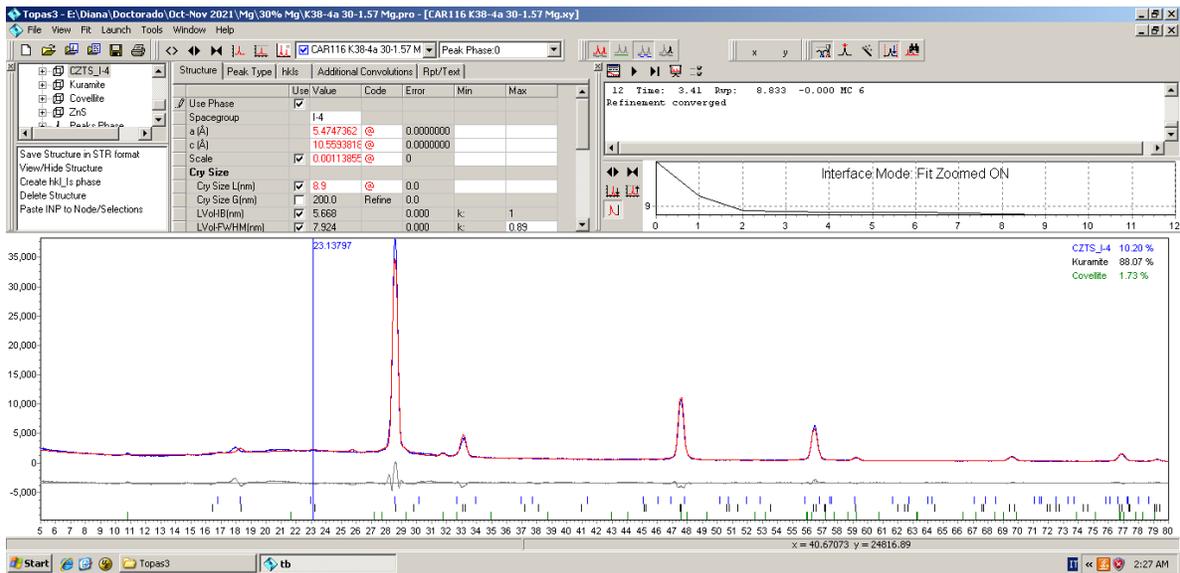


Fig. 82 Análisis de fases mediante el software Topas 3 de la muestra KA20_Bis.

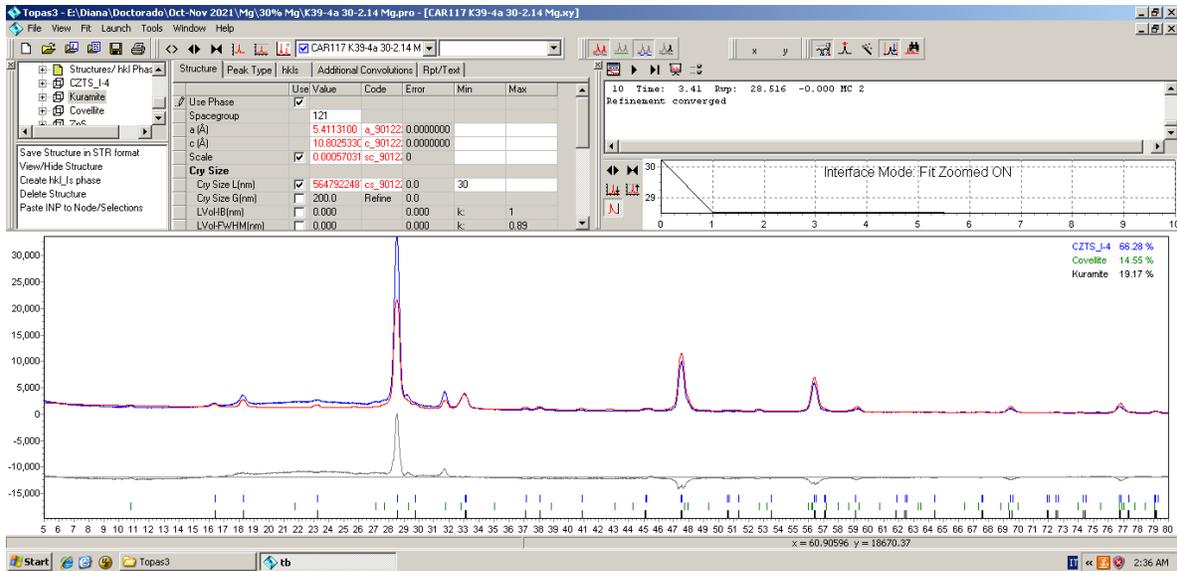


Fig. 83 Análisis de fases mediante el software Topas 3 de la muestra KA40_Bis.

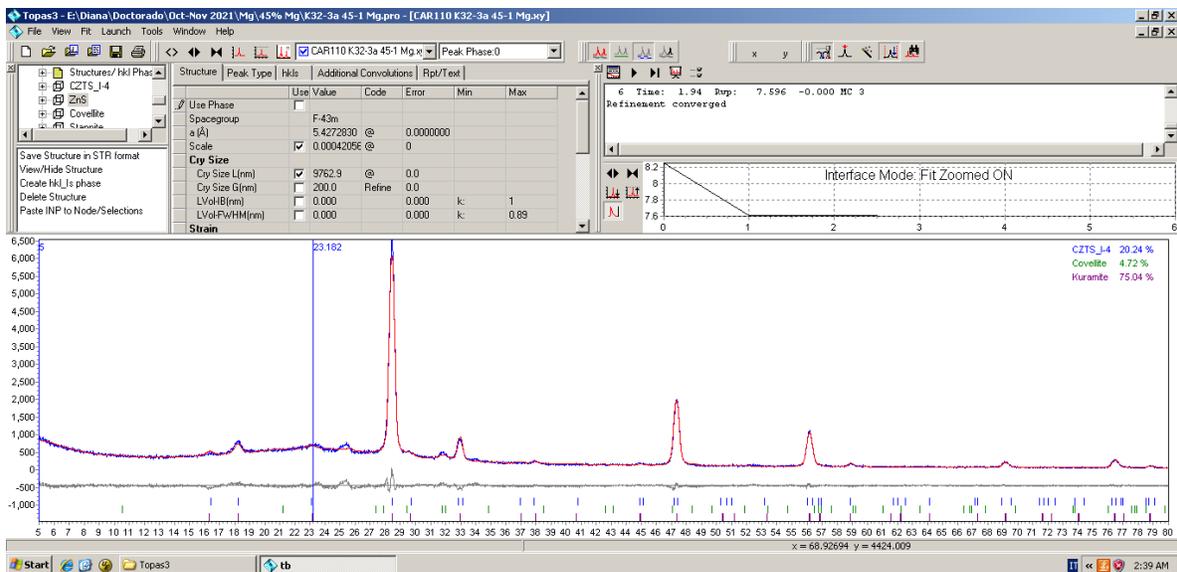


Fig. 84 Análisis de fases mediante el software Topas 3 de la muestra KB00_Bis.

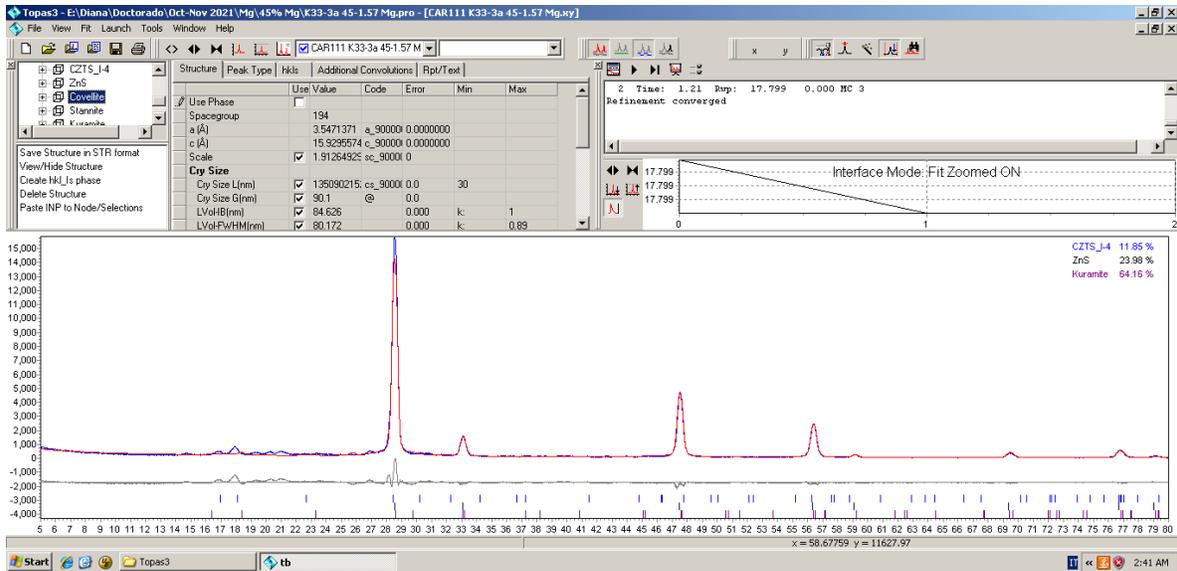


Fig. 85 Análisis de fases mediante el software Topas 3 de la muestra KB20_Bis.

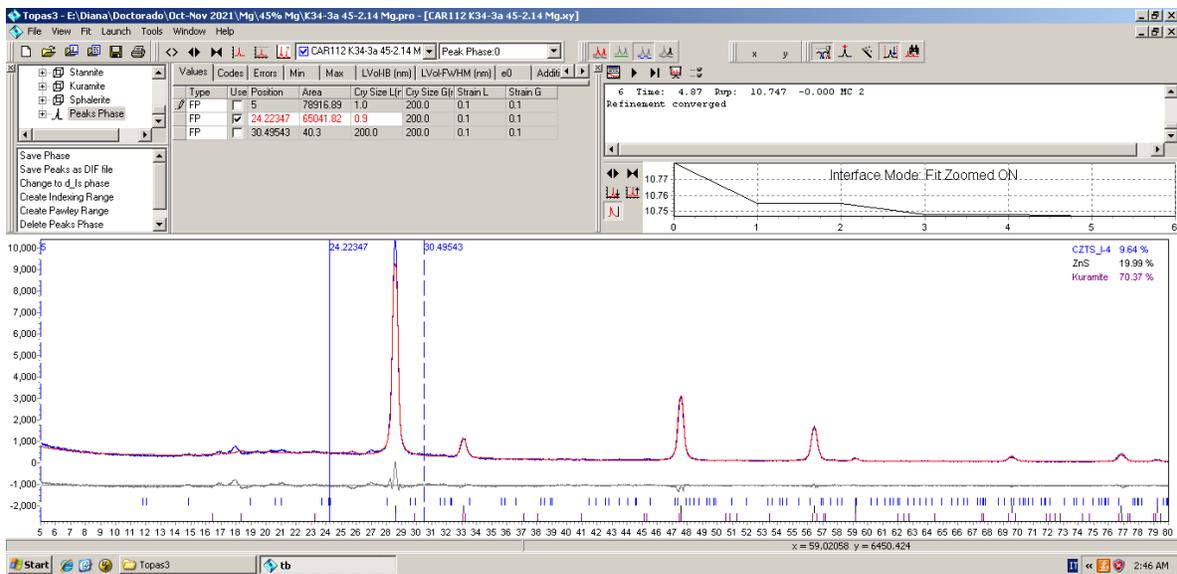


Fig. 86 Análisis de fases mediante el software Topas 3 de la muestra KB40_Bis.

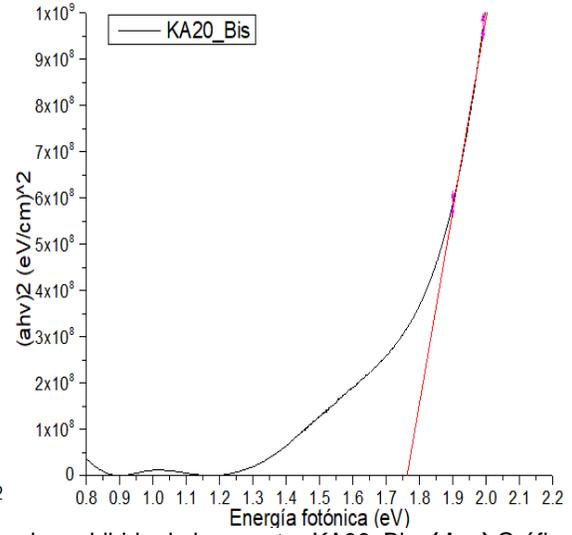
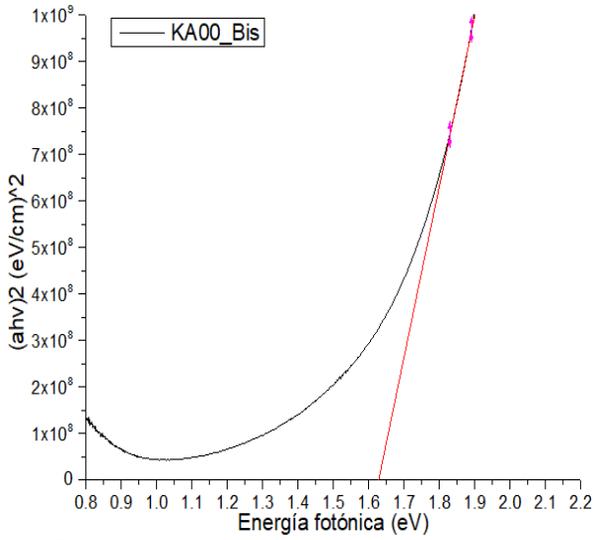


Fig. 87 (izq.) Gráfico Tauc para determinar el valor de banda prohibida de la muestra KA00_Bis. **(der.)** Gráfico Tauc para determinar el valor de banda prohibida de la muestra KA20_Bis.

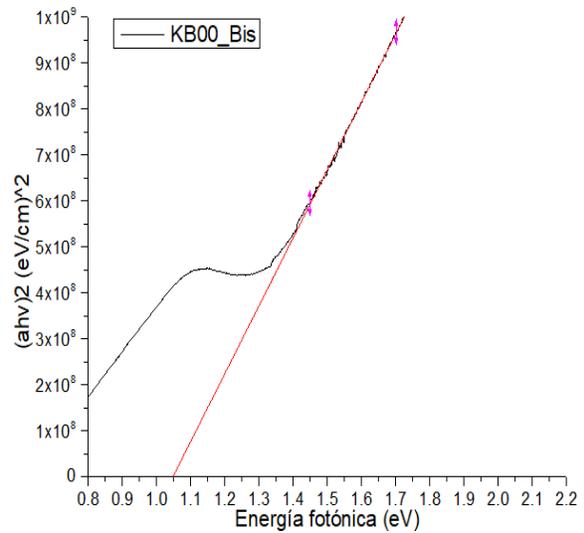
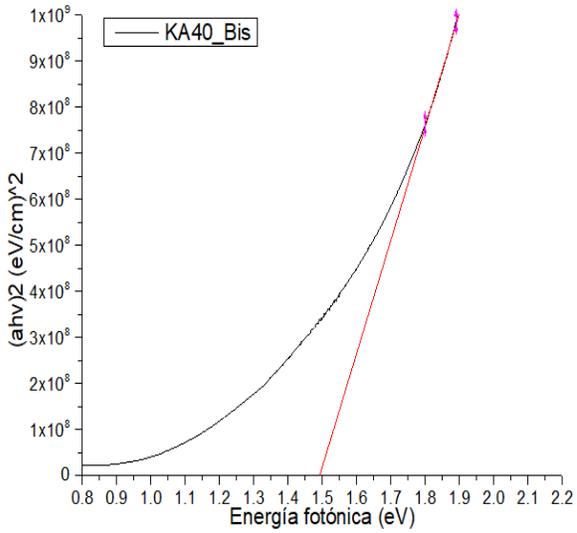


Fig. 88 (izq.) Gráfico Tauc para determinar el valor de banda prohibida de la muestra KA40_Bis. **(der.)** Gráfico Tauc para determinar el valor de banda prohibida de la muestra KB00_Bis.

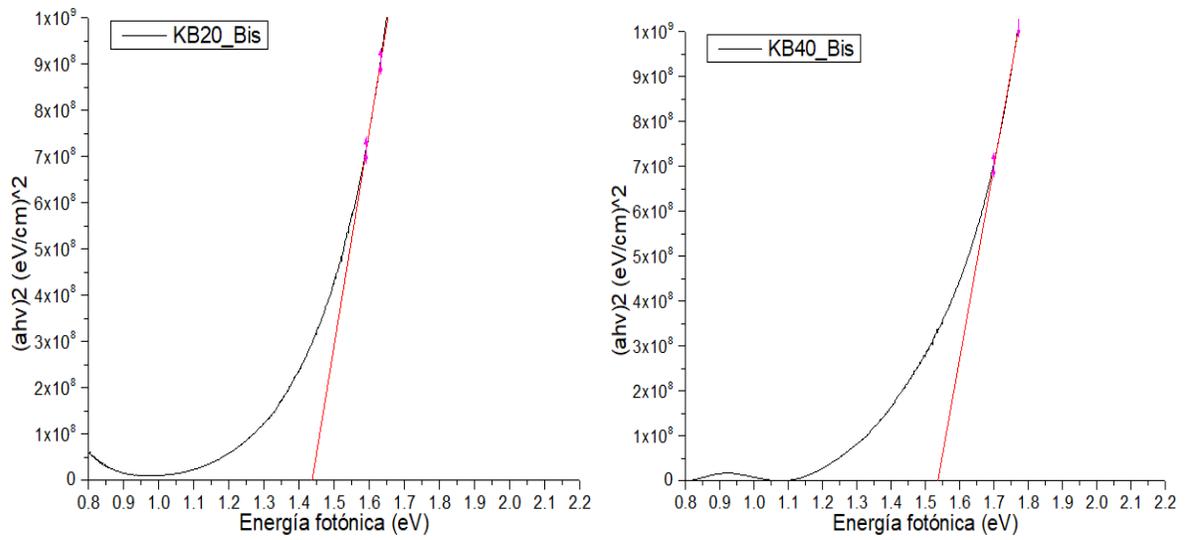


Fig. 89 (izq.) Gráfico Tauc para determinar el valor de banda prohibida de la muestra KB20_Bis. **(der.)** Gráfico Tauc para determinar el valor de banda prohibida de la muestra KB40_Bis.

5.3 ANEXO 3

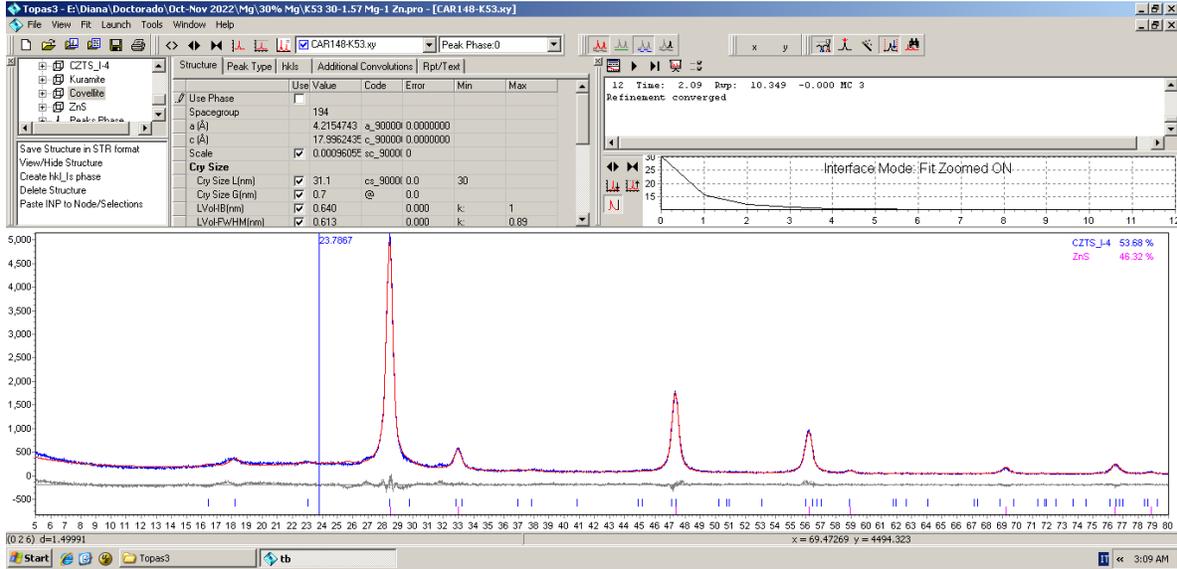


Fig. 90 Análisis de fases mediante el software Topas 3 de la muestra KA20_N.

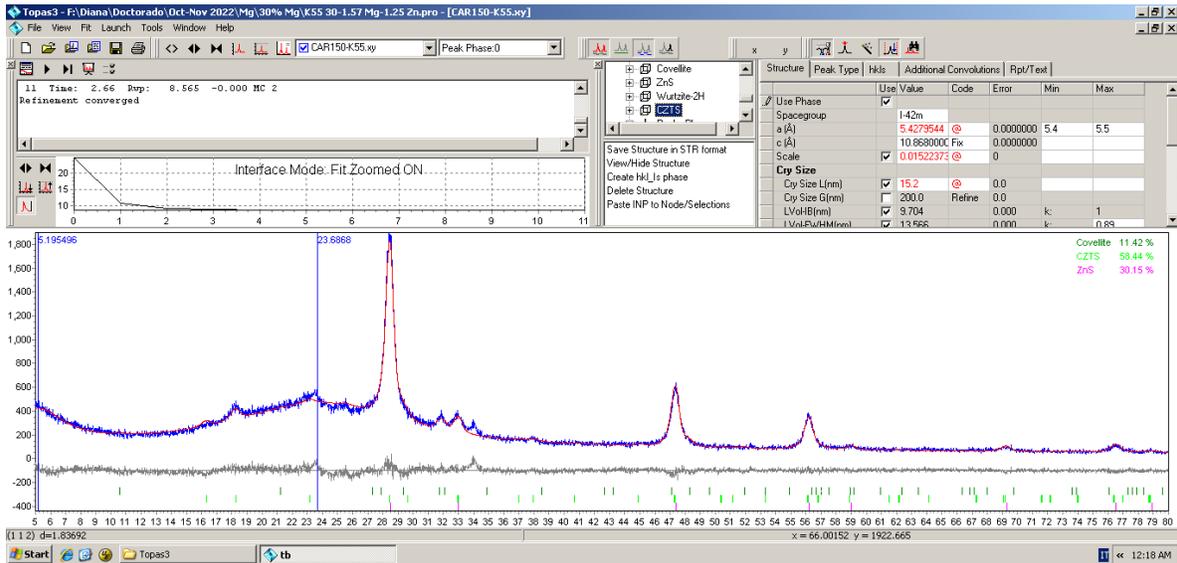


Fig. 91 Análisis de fases mediante el software Topas 3 de la muestra KA21_N.

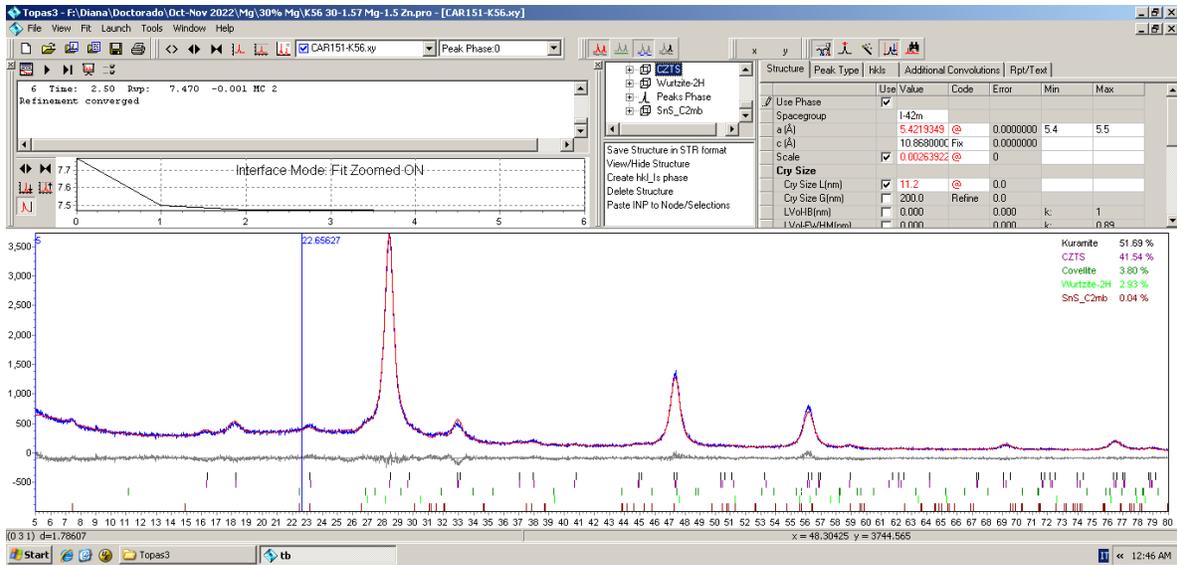


Fig. 92 Análisis de fases mediante el software Topas 3 de la muestra KA22_N.

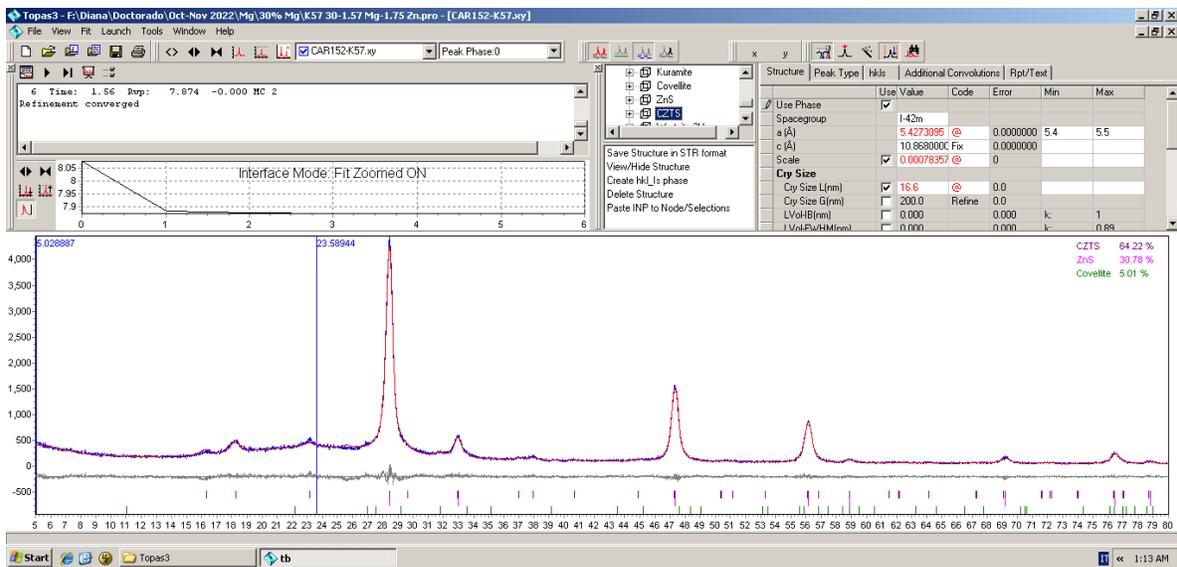


Fig. 93 Análisis de fases mediante el software Topas 3 de la muestra KA23_N.

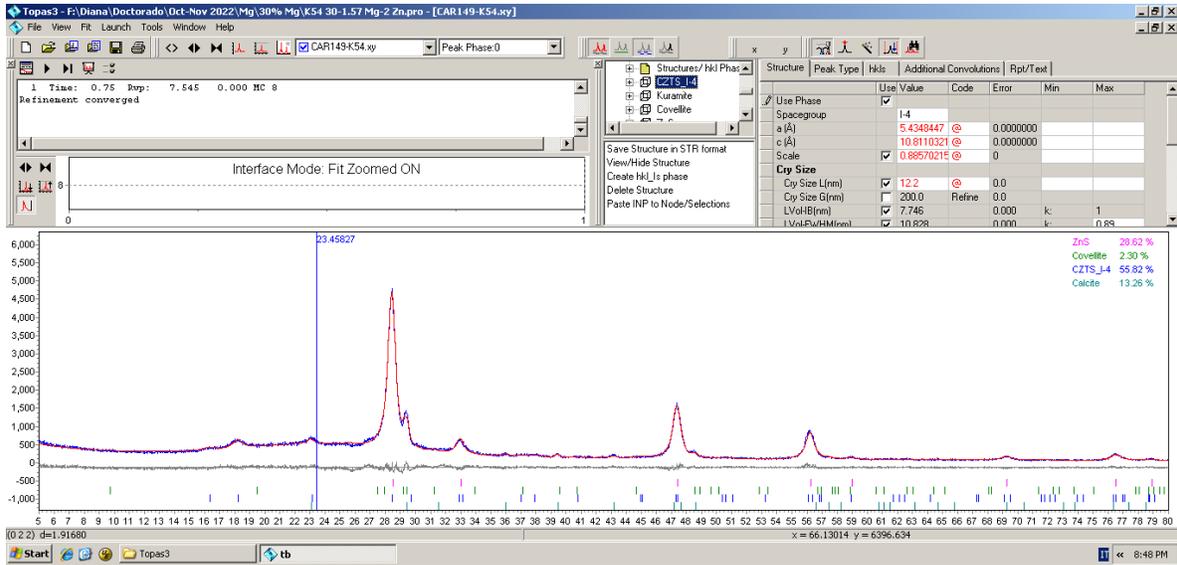


Fig. 94 Análisis de fases mediante el software Topas 3 de la muestra KA24_N.

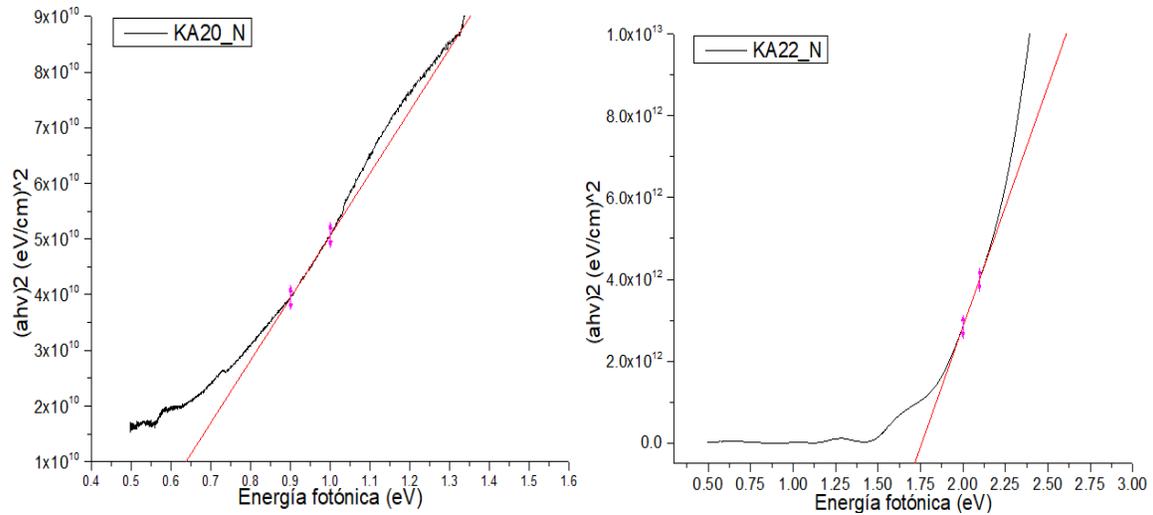


Fig. 95 (izq.) Gráfico Tauc para determinar el valor de banda prohibida de la muestra KA20_N. (der.) Gráfico Tauc para determinar el valor de banda prohibida de la muestra KA22_N.

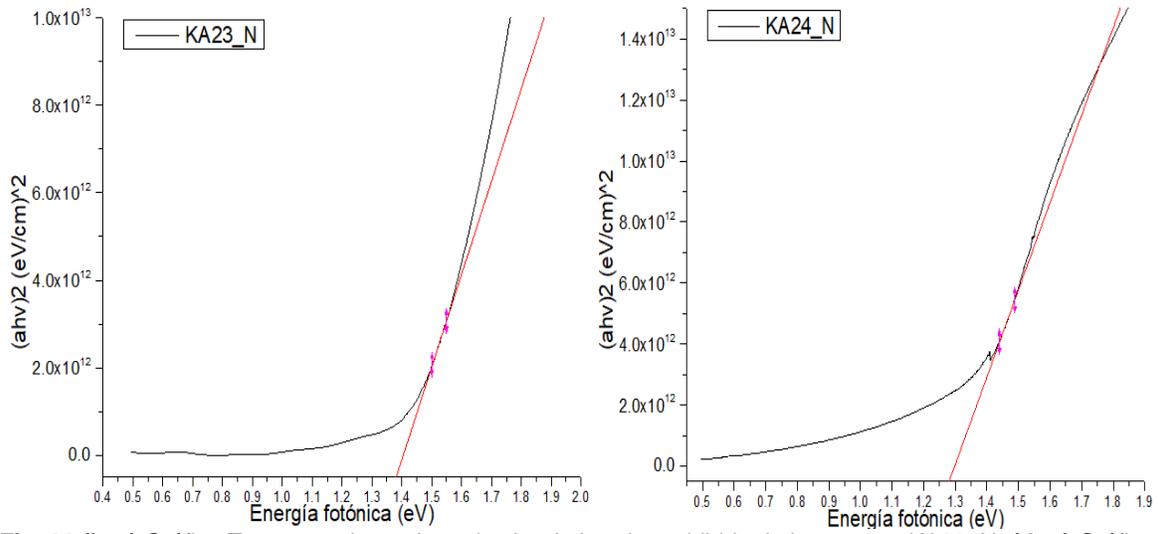


Fig. 96 (izq.) Gráfico Tauc para determinar el valor de banda prohibida de la muestra KA23_N. **(der.)** Gráfico Tauc para determinar el valor de banda prohibida de la muestra KA24_N.

5.4 ANEXO 4

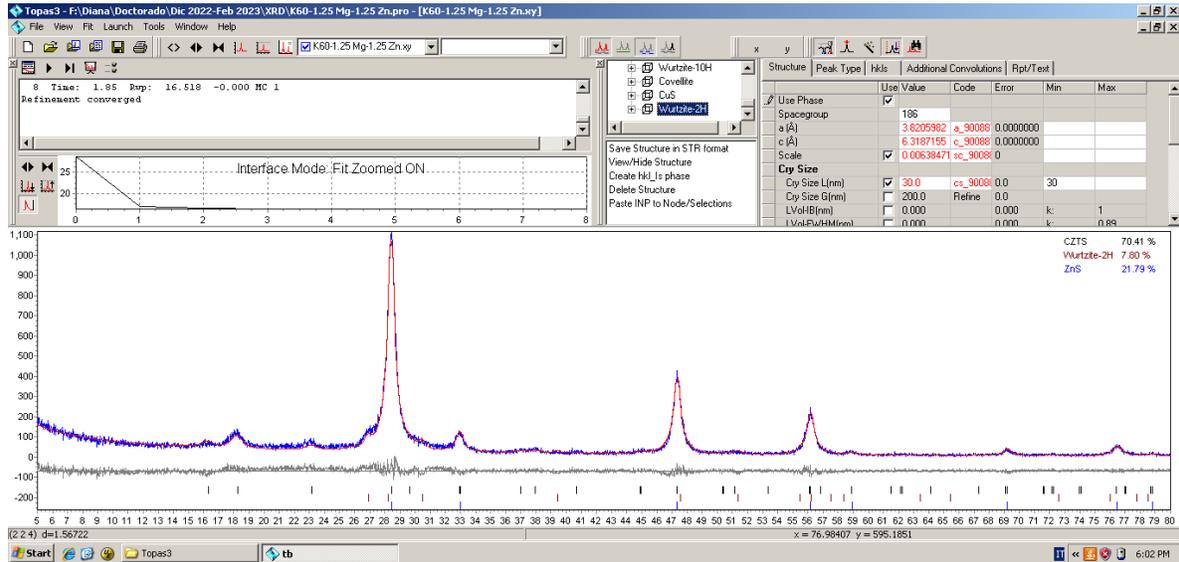


Fig. 97 Análisis de fases mediante el software Topas 3 de la muestra KA11_N.

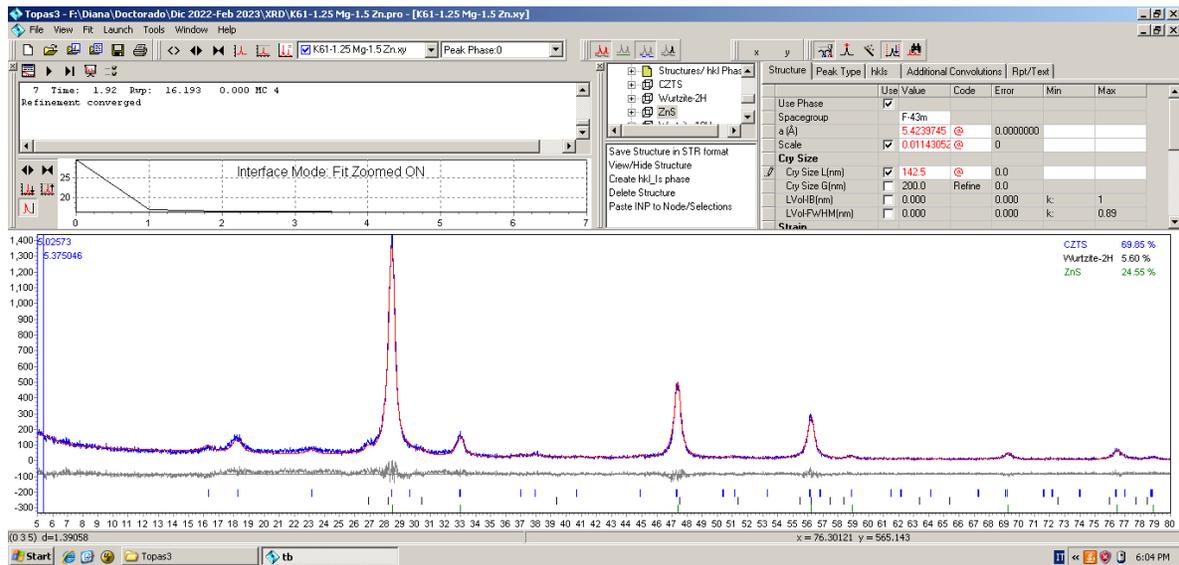


Fig. 98 Análisis de fases mediante el software Topas 3 de la muestra KA12_N.

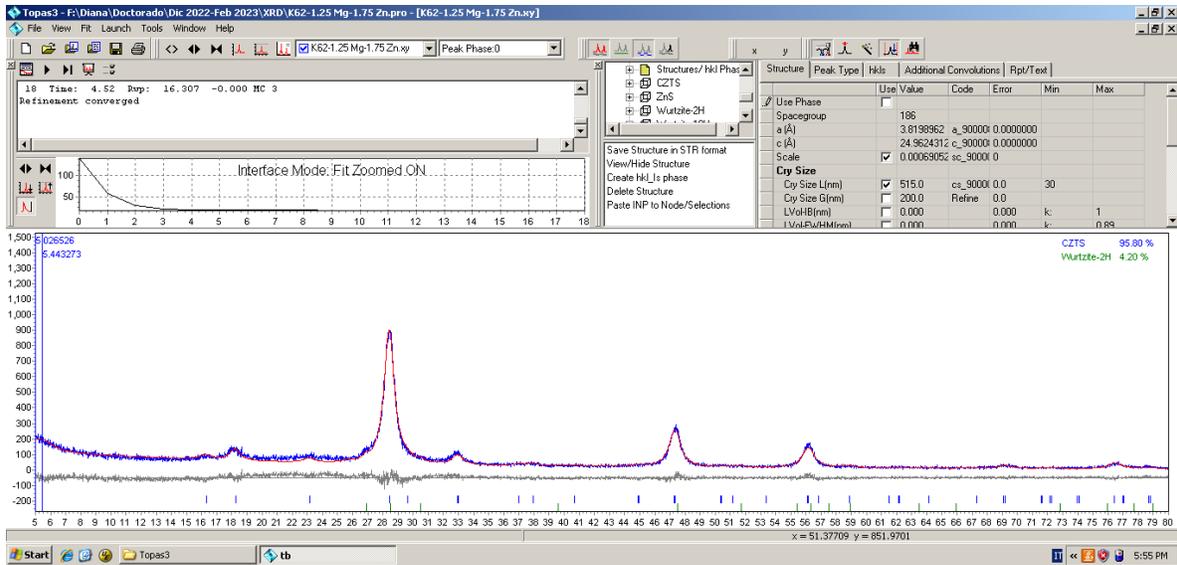


Fig. 99 Análisis de fases mediante el software Topas 3 de la muestra KA13_N.

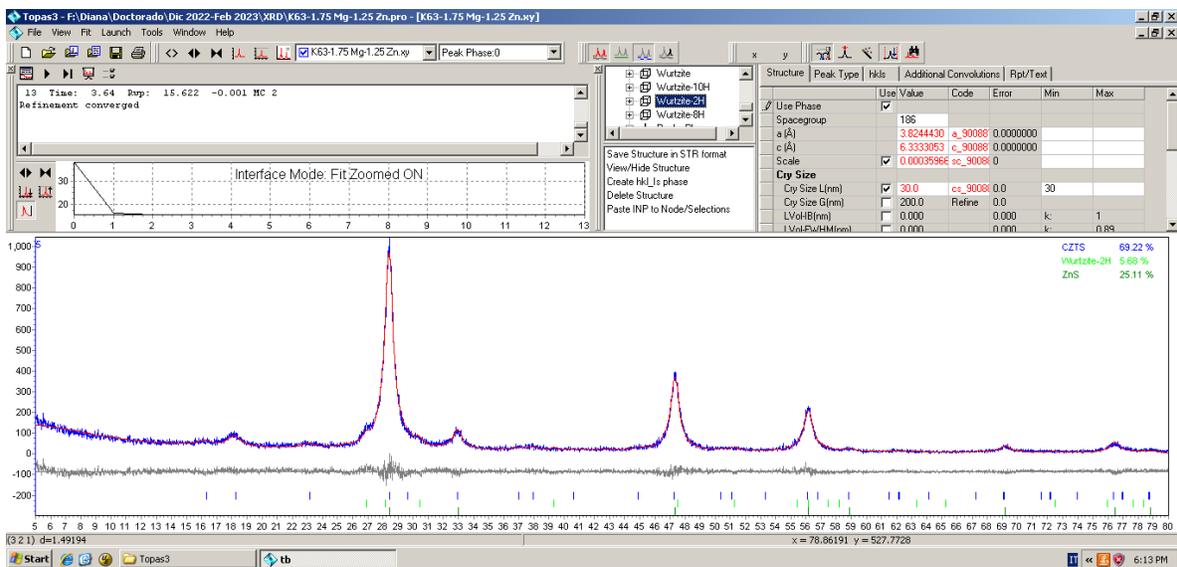


Fig. 100 Análisis de fases mediante el software Topas 3 de la muestra KA31_N.

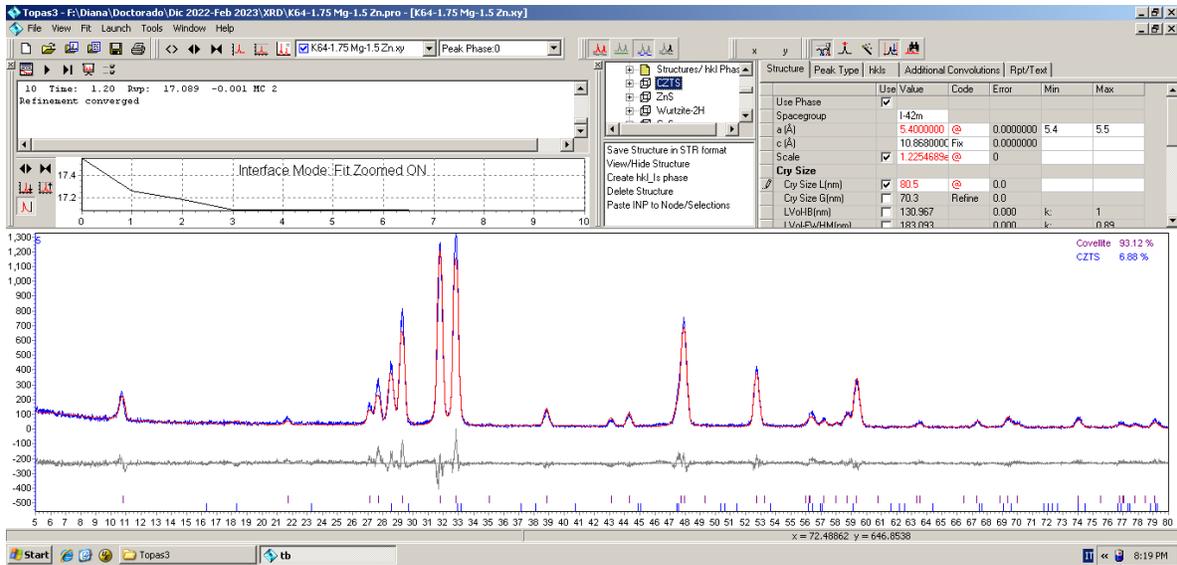


Fig. 101 Análisis de fases mediante el software Topas 3 de la muestra KA32_N.

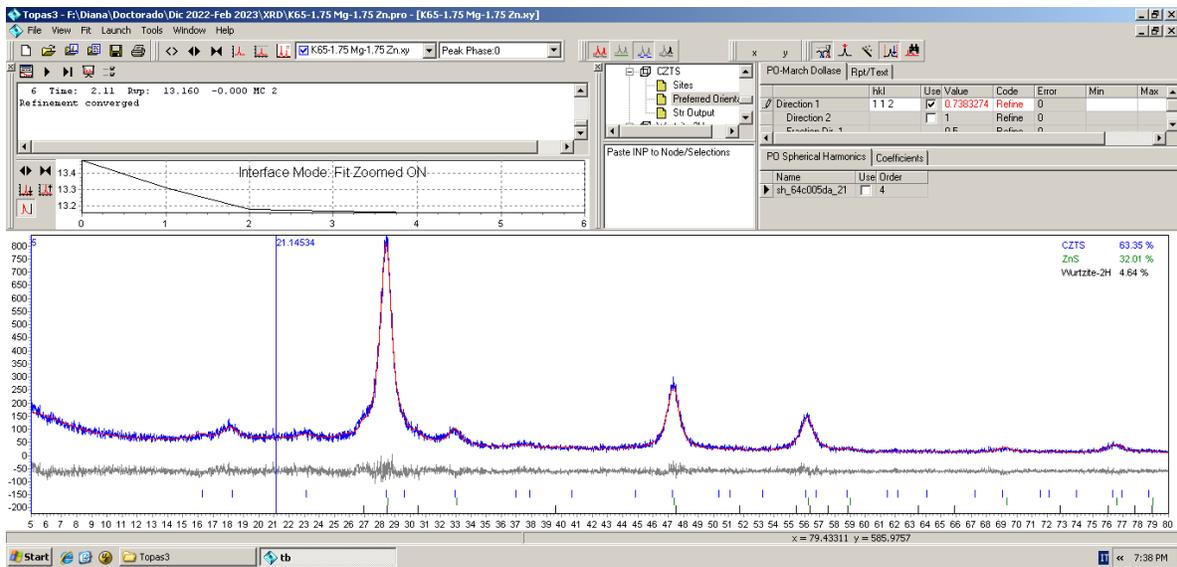


Fig. 102 Análisis de fases mediante el software Topas 3 de la muestra KA33_N.

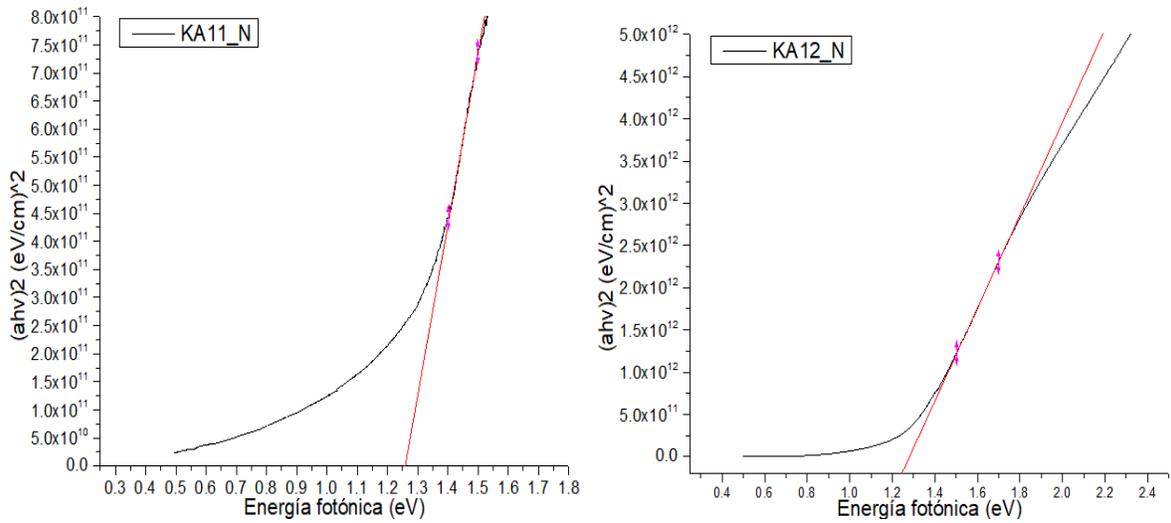


Fig. 103 (izq.) Gráfico Tauc para determinar el valor de banda prohibida de la muestra KA11_N. **(der.)** Gráfico Tauc para determinar el valor de banda prohibida de la muestra KA12_N.

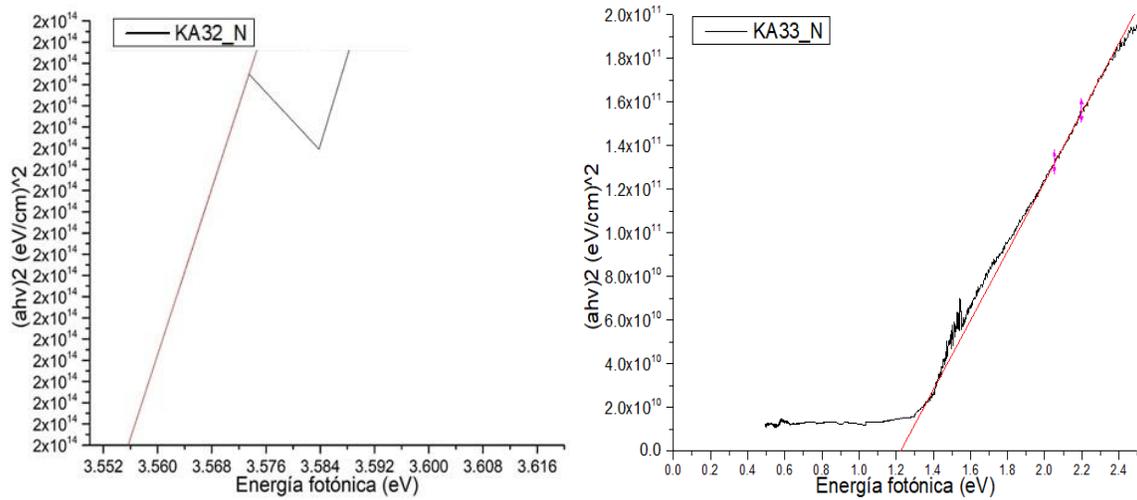


Fig. 104 (izq.) Gráfico Tauc para determinar el valor de banda prohibida de la muestra KA32_N. **(der.)** Gráfico Tauc para determinar el valor de banda prohibida de la muestra KA33_N.

REFERENCIAS

- [1] Dharmadasa, I.M. (2012). *Advances in thin-film solar cells*. Boca Ratón, Florida, USA. Ed. Pan Stanford Publishing. ISBN: 978-9-81436-412-6.
- [2] Ojo, A.A., Cranton, W.M., Dharmadasa, I.M. (2019). *Next Generation Multilayer Graded Bandgap Solar Cells*. UK. Ed. Springer. ISBN: 978-3-319-96667-0 ebook.
- [3] Li, S.S. (2006). *Semiconductor Physical Electronics*. USA. Ed. Springer. ISBN 10: 0-387-28893-7. ISBN 13: 978-0387-28893-2
- [4] Azanza, C.L.; Su'ait, M.S.; Müller, M.; Scardi, P. (2012). Production of $\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{SnS}_4$ powders for thin film solar cell by high energy ball milling. *Journal of Power Sources*, 230, 70–75.
- [5] Khadka, D.B.; Kim, J. (2014). Structural Transition and Band Gap Tuning of $\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{SnS}_4$ Chalcogenide for Photovoltaic Application. *Journal of Physical Chemistry C*. doi.org/10.1021/jp503678h.
- [6] Ito, Kentaro. (2015). *Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells*. United Kingdom. Ed. John Wiley and sons. Primera edición. ISBN 978-1-118-43787-2.
- [7] Oueslati, H.; Ben Rabeh, M.; Martin, J.; Kanzari, M. (2019). Structural, morphological and optical properties of $\text{Cu}_2\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SnS}_4$ thin films grown by thermal evaporation. *Thin Solid Films*, 669, 633–640.
- [8] Agawane, G.L.; Vanalakar, S.A.; Kamble, A.S.; et.al. (2018). Fabrication of $\text{Cu}_2(\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x})\text{SnS}_4$ thin films by pulsed laser deposition technique for solar cell applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 76, 50-54.
- [9] Wei, M.; Du, Q.; Wang, R.; Jiang, G.; et.al. (2014). Synthesis of New Earth-abundant Kesterite $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$ Nanoparticles by Hot-injection Method. *Chemical Letters*, 43, 1149–1151.
- [10] ESCOTEL. *Sistemas de energía solar: Tres generaciones de celdas solares*. Tomado el 16 de Junio de 2020.
URL: http://www.escotel.com/3_generaciones_de_celdas_fotovoltaicas.html
- [11] Green, M.A. (2001) *Third Generation Photovoltaics: Ultra-high Conversion Efficiency at Low Cost*. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 9, 123–135.
- [12] Sayed, M.H., Brandl, M., et.al. (2016) In-situ XRD investigation of re-crystallization and selenization of CZTS nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 686, 24-29.
- [13] Huang, C., Chan, Y., et.al. (2013) Synthesis and characterization of multicomponent $\text{Cu}_2(\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x})\text{SnS}_4$ nanocrystals with tunable band gap and structure. *Journal of materials chemistry A*, 1, 5402–5407.
- [14] Wang, X., Wang, Z.M. (2014). *High-Efficiency Solar Cells: Physics, Materials and Devices*. Switzerland. Ed. Springer series in materials science. ISBN: 978-3-319-01988-8.

- [15] Global Change Magazines for Schools. El sol como fuente de energía: La radiación del sol. Tomado el 28 de Octubre de 2020. URL: http://klimat.czn.uj.edu.pl/enid/Cambio_clim_tico_clases_ss/ss_Energ_a_del_sol_6fg.html
- [16] Choubrac, L., Lafond, A., Guillot-Deudon, C., Moelo, Y. & Jobic, S. (2011) Structure flexibility of the Cu₂ZnSnS₄ absorber in low-cost photovoltaic cells: from the stoichiometric to the copper poor compounds. *Inorganic Chemistry*, 51, 3343–3922.
- [17] Chen, S., Wang, L.-W., Walsh, A., Gong, X. G. & Wei, S.-H. (2012) Abundance of CuZn + SnZn and 2CuZn + SnZn defect clusters in kesterite. *Applied Physics Letters*, 101, 223901.
- [18] Chen, S., Gong, X. G., Walsh, A. & Wei, S.-H. (2010) Defect physics of the kesterite thin-film solar cell absorber Cu₂ZnSnS₄. *Applied Physics Letters*, 96, 021902.
- [19] Lafond, A., Choubrac, L., Guillot-Deudon, C., Deniard, P. & Jobic, S. (2012) Crystal structures of photovoltaic chalcogenides, an intricate puzzle to solve: the cases of CIGSe and CZTS materials. *Zeitschrift für Anorganische and Allgemeine Chemie*, 638, 2571–2577.
- [20] Schorr, S.; Hoebler, H.J.; Tovar, M. (2007). A neutron diffraction study of the stannite-kesterite solid solution series. *Eur. J. Mineral*, 19, 65-73.
- [21] Nefzi, C.; Souli, M.; Cuminal, Y.; et.al. (2018). Effect of sulfur concentration on structural, optical and electrical properties of Cu₂FeSnS₄ thin films for solar cells and photocatalysis applications. *Superlattices and microstructures*.
- [23] Shibuya, T.; Goto, Y.; Kamihara, Y.; Matoba, M.; et.al. (2014). From kesterite to stannite photovoltaics: Stability and band gaps of the Cu₂(Zn,Fe)SnS₄ alloy. *Applied Physics Letters*, 104, 021912.
- [24] Bekki, B.; Amara, K.; Keurti, M. (2017). First-principles study of the new potential photovoltaic absorber: Cu₂MgSnS₄ compound. *Chinese Phys. B*, 26, 076201.
- [25] Mena, D.M. Síntesis y caracterización de nanopartículas con aplicaciones fotovoltaicas. Tesis para el grado de maestría, Posgrado en ciencia e ingeniería de materiales, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2018.
- [26] A. M. Ghaleb, A. Q. Ahmed. Structural, electronic, and optical properties of sphalerite ZnS compounds calculated using density functional theory (DFT). *Chalcogenide Letters*, 2022, 19, 5, 309-318.
- [27] U. Chalapati, Y.B. Kishore Kumar, S. Uthanna, V. Sundara Raja. Investigations on Cu₃SnS₄ thin films prepared by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 2014, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2014.01.005>
- [28] Kirk, A.P. (2015). *Solar photovoltaic cells: Photons to electricity*. San Diego, USA. Ed. Elsevier. ISBN: 978-0-12-802329-7.
- [29] Mönch, W. (2004). *Electronic Properties of Semiconductor Interfaces*. USA. Ed. Springer. ISBN: 978-3-662-06945-5 ebook. DOI: 10.1007/978-3-662-06945-5.

- [30] Shibuya, T.; Goto, Y.; Kamihara, Y.; Matoba, M.; et.al. (2014). From kesterite to stannite photovoltaics: Stability and band gaps of the $\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{SnS}_4$ alloy. *Applied Physics Letters*, 104, 021912.
- [31] P. K. Nair, et. al. Cubic and orthorhombic SnS thin-film absorbers for tin sulfide solar cells. *Phys. Status Solidi A* 213, No. 1, 170–177 (2016). DOI 10.1002/pssa.201532426.
- [32] L.K. Bagal, et. al. Studies on the resistive response of nickel and cerium doped SnO₂ thick films to acetone vapor. *Ceramic international*, 38, 6171–6179 (2012).
- [33] Haolan Xu, et. al. Sonochemical synthesis of crystalline CuS nanoplates via an in situ template route. *Materials Letters* 60 (2006) 2203–2206.
- [34] Junqing Hu, et. al. Single-crystal MgS nanotubes: synthesis and properties. *CrystrEngComm*, 2010, 12, 1286-1289.
- [35] Hurtado, Mikel. Estado actual de las celdas solares basadas en capas absorbentes de bajo costo $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, perspectivas y nuevos aportes realizados. *Revista Elementos*, 2, No 1 (2012). DOI: 10.15765/e.v2i2.179.
- [36] Gulistan Y. Shaikh, et. al. Structural, Optical, Photoelectrochemical, and Electronic Properties of the Photocathode CuS and the Efficient CuS/CdS Heterojunction. *ACS Omega*, 7, 34, 30233–30240 (2022). <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c03352>.
- [37] Malerba, Caludia, et. al. CZTS stoichiometry effects on the band gap energy. *Journal of Alloys and Compounds*, 582, 528–534 (2014). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.199>.
- [38] Vasudeva Reddy Minnam Reddy, et. al. Review on Cu_2SnS_3 , Cu_3SnS_4 , and Cu_4SnS_4 thin films and their photovoltaic performance. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 76, 39-74 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.03.035>.