



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

**“OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ POR
EVAPORACIÓN TÉRMICA DE CuS/SnS/ZnS PARA APLICACIONES
EN CELDAS SOLARES”**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
TENoch GONZÁLEZ SÁNCHEZ

TUTOR PRINCIPAL
DRA. NINI ROSE MATHEWS, IER-UNAM
COMITÉ TUTOR
DR. XAVIER MATHEW, IER-UNAM
DR. JOSÉ SANTOS CRUZ, UAQ
DR. JOEL PANTOJA ENRIQUEZ, UNICACH
DR. ARTURO FERNANDEZ MADRIGAL, IER-UNAM

MÉXICO, D. F. NOVIEMBRE, 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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


JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Xavier Mathew
Secretario: Dra. Nini Rose Mathews
Vocal: Dr. Arturo Fernández Madrigal
1^{er} Suplente: Dr. José Santos Cruz
2^{do} Suplente: Dr. Joel Pantoja Enríquez

Lugar donde se realizó la tesis: IER-UNAM

TUTOR DE TESIS:

Dra. Nini Rose Mathews



FIRMA

Dedicatoria

A mis padres Constantino González Cabrera y Carmen Sánchez Marín, a quienes les agradezco su apoyo incondicional hacia mi persona y sus constantes consejos que tanto me motivan para continuar con mis metas.

A mis hermanos Jesusita González Sánchez y Tlaloc González Sánchez por la motivación y apoyo que siempre me brindan.

“¿Qué crees que es la ciencia? No hay nada mágico acerca de la ciencia. Es simplemente una manera sistemática, cuidadosa y exhaustiva de observar la naturaleza y el uso de una lógica coherente para evaluar los resultados” - Steven Novella

Agradecimientos

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

Agradezco de manera especial a la Dra. Nini Rose Mathews por el tema de tesis y asesoramiento en la realización de la misma, así como la gran amistad que me brindó.

Al Dr. José Santos Cruz por el apoyo en la medición de espectroscopia Raman y revisión en la realización de la tesis.

Al Dr. Xavier Mathew por el apoyo en la revisión y asesoramiento durante la realización de la tesis.

Al Dr. Joel Pantoja Enríquez por el apoyo en la revisión de la tesis.

Al Dr. Arturo Fernández Madrigal por el apoyo en la revisión de la tesis.

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

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

Al Ing. Rogelio Morán Elvira por el apoyo técnico en el servicio de las mediciones de SEM.

Al Dr. Arturo M. Ayala por el apoyo técnico en el servicio de las mediciones de Perfilometría.

De manera especial agradezco la beca y apoyos otorgados en los proyectos de investigación CONACYT- 420332.

Resumen

Actualmente la comunidad científica no solo busca celdas solares con altas eficiencias, sino además, éstas deben contar con materiales abundantes en la tierra, económicos y no tóxicos. Esto debido a que las celdas solares están ofreciendo un 0.1% de la generación total de electricidad en el mundo [1]. Para mejorar este porcentaje de generación, una opción es desarrollar celdas solares de película delgada, ya que estas tienen un espesor de pocos micrómetros (comparado con su absorción), resultando ser más económicas, además de que su proceso de producción es mucho más fácil comparado con el proceso de corte de obleas de silicio a partir de lingotes y de acuerdo con cálculos de balance de fotones de Shockley-Queisser, se espera teóricamente una eficiencia por arriba del 30% [2]. En este trabajo de tesis se presenta la fabricación y caracterización de películas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), para aplicaciones como material absorbedor en celdas solares de película delgada. El CZTS es un semiconductor tipo-p con características para obtener la mejor eficiencia en una celda solar, como lo son: su brecha de energía directa de 1.45-1.5 eV y su coeficiente de absorción de 10^4cm^{-1} [3]. Además de que cuenta con materiales económicos, abundantes en la corteza terrestre (Cu: 50 ppm, Zn: 75 ppm, Sn: 2.2ppm y S: 260ppm [4]) y no tóxicos. Para la fabricación se aplicó un proceso de dos etapas. La primera consiste en la deposición por evaporación térmica en vacío de los precursores metal-azufre siguiendo este orden: CuS/SnS/ZnS, sobre un substrato de vidrio con una temperatura de 250°C. El espesor depositado es de aproximadamente $1\ \mu\text{m}$. La segunda etapa, consiste en la cristalización-sulfurización mediante el calentamiento a 550°C durante 10 minutos en atmosfera de Argón a una presión de 1 Torr. Reportando películas delgadas de CZTS con una relación de $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0.88$ y $\text{Zn}/\text{Sn}=0.8$. Todas las películas de CZTS fueron caracterizadas mediante las técnicas de Espectrometría de dispersión de energía (EDS), Difracción de Rayos-X (XRD), Espectrometría Raman, Espectrofotometría UV-Visible, Microscopia Electrónica de barrido por Emisión de Campo (FE-SEM), Perfilometría y Fotorrespuesta.

OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ POR EVAPORACIÓN TÉRMICA DE CUS/SNS/ZNS PARA APLICACIONES EN CELDAS SOLARES

Contenido

Dedicatoria	iii
Agradecimientos.....	iv
Resumen	v
Nomenclatura.....	a
Índice de Figuras y tablas	b
Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Objetivos.....	6
1.2 Metas y/o productos cuantificables.....	6
Capítulo 2. Principios teóricos.....	7
2.1 Energía renovable.....	7
2.1.1 Radiación solar.....	7
2.2 Celdas solares.....	9
2.2.1 Semiconductores tipo-p y tipo-n.....	9
2.2.2 Bandas y niveles de energía en un semiconductor	11
2.2.3 Unión p-n	14
2.3 Celdas solares de película delgada.....	16
2.3.1 Estructura del dispositivo	16
2.3.2 Técnicas de fabricación de películas delgadas	18
2.3.3 Caracterización estructural de las películas delgadas	20
2.4 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)	21
2.4.1 Propiedades del CZTS	21
2.4.2 Fases secundarias	22
2.4.3 Formación del semiconductor CZTS	24

Capítulo 3. Experimentación	26
3.1 Evaporación de los compuestos binarios (CuS/SnS/ZnS).....	26
3.2 Cristalización-Sulfurización.....	28
3.3 Técnicas de caracterización.....	29
3.3.1 Difracción de Rayos-X	29
3.3.2 Espectroscopia Raman.....	30
3.3.3 Microscopia FE-SEM	31
3.3.4 Espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (EDS/EDX)	32
3.3.5 Espectrofotometría de UV-Visible.....	32
3.3.6 Perfilometría.....	34
3.3.7 Fotorespuesta	34
Capítulo 4. Resultados y discusión	36
4.1 Análisis de composición estequiométrica con EDS.....	36
4.2 Análisis de estructural con Difracción de Rayos-X	42
4.3 Análisis de fases con espectroscopia Raman	48
4.4 Análisis de las propiedades ópticas con espectrofotometría de UV-Visible.....	50
4.5 Análisis morfológico con Microscopia FE-SEM.....	52
4.6 Análisis eléctrico-fotorespuesta.....	55
4.7 Resumen.....	57
Conclusiones y perspectivas	59
Bibliografía	61
ANEXO 1. Descripción de los componentes del evaporador térmico en vacío.	65
ANEXO 2. Fotografías de las muestras antes y después de cristalizar	67
ANEXO 3. Propiedades de los compuestos binarios	69

Nomenclatura

φ	Ángulo de fase.
ν	Frecuencia determinada de luz.
h	Constante de Planck.
K	Constante de Boltzmann.
E_F	Nivel de Fermi.
E_g	Nivel de energía prohibida.
E_g	Banda prohibida.
Ω	Ohm.
K	Grado Kelvin.
eV	Electrón-Volt.
σ	Conductividad.
ρ	Resistividad específica.
e	Carga del electrón.
ppm	Partes por millón.
eV	Electrón volts.
CuS	Sulfuro de Cobre.
SnS	Sulfuro de Estaño.
ZnS	Sulfuro de Zinc.
μm	Micrometros.
nm	Nanómetros.
$^{\circ}C$	Grados Centígrados.
PWh	Pico Watt-hora.
GWh	Giga Watt-hora.
$Torr$	Unidad de presión.

Índice de Figuras y tablas

FIGURA 1 GENERACIÓN DE ELECTRICIDAD NETA EN EL MUNDO POR TIPO DE FUENTE DE ENERGÍA DEL 2008-2035. 1

FIGURA 2 PARTICIPACIÓN POR TIPO DE FUENTE PRIMARIA EN LA PRODUCCIÓN DE ENERGÍA ELÉCTRICA EN EL 2026. 2

FIGURA 3 EMISIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO EN EL MUNDO RELACIONADO POR ENERGÍA [5]. 2

FIGURA 4 FUENTES: TRENDS IN PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS, SURVEY REPORT OF SELECTED IEA COUNTRIES BETWEEN 1992 AND 2010. IEA 4

FIGURA 5 DISTRIBUCIONES ESPECTRALES DE POTENCIA DE LA RADIACIÓN SOLAR CORRESPONDIENTE A RADIACIÓN MASA DE AIRE CERO (EXTERIOR DE LA ATMOSFERA), AM 0 Y MASA DE AIRE 1.0 (EN LA SUPERFICIE DE LA TIERRA A MEDIO DÍA, SIN NUBOSIDAD Y A PRESIÓN NORMAL), AM 1.0. TAMBIÉN SE REPRESENTA LA DISTRIBUCIÓN ESPECTRAL DE POTENCIA TEÓRICA QUE SE DA EN EL ESPACIO Y QUE CORRESPONDE CON LA DE UN CUERPO NEGRO A 5800 K. [22] 8

FIGURA 6 DENSIDAD DE ESTADOS, OCUPACIÓN DE ESTADOS, Y CONCENTRACIÓN DE HUECOS Y ELECTRONES PARA SEMICONDUCTORES CON IMPUREZAS DADORAS (ARRIBA), O ACEPTORAS (ABAJO) [23]. 14

FIGURA 7 REPRESENTACIÓN DE LA UNIÓN P-N EN EQUILIBRIO TÉRMICO. 15

FIGURA 8 ESTRUCTURA REPRESENTATIVA DE LA CELDA SOLAR DE CZTS. 17

FIGURA 9 ESQUEMA DEL PROCESO DE DEPOSICIÓN A PARTIR DEL VAPOR [26]. 19

FIGURA 10 ESTRUCTURA DE LA KESTERITA (TETRAGONAL-DISFENOIDAL) [29] 22

FIGURA 11 DIAGRAMA DE FASES TERNARIO DE CZTS. CONSIDERANDO UN 50% DE AZUFRE. EN LAS DIFERENTES REGIONES INDICADAS EN EL DIAGRAMA DE FASES, SE DAN LAS FASES SECUNDARIAS QUE APARECEN JUNTO A CZTS. EN EL MEDIO (MARCADOS CON UN ASTERISCO) SOLAMENTE CZTS. LAS FLECHAS AZULES INDICAN LAS LÍNEAS DE RELACIÓN ZN, SN O CU CONSTANTE, RESPECTIVAMENTE, EN ESTE CASO ESCOGIDO PARA LAS RELACIONES QUE SIGNIFICAN ESTEQUIOMETRÍA. [7] .. 23

FIGURA 12 FUENTE DE EVAPORACIÓN TÉRMICA (CRISOL)..... 27

FIGURA 13 DIAGRAMA DEL SISTEMA USADO PARA LA DEPOSICIÓN DE LOS COMPUESTOS BINARIOS (CUS, SNS Y ZNS) POR MEDIO DE LA EVAPORACIÓN TÉRMICA EN VACÍO. 28

FIGURA 14 ESPESOR DE LA PELÍCULA DEPOSITADA CON 200NM DE CADA PRECURSOR (T01-CZTS). 37

FIGURA 15 MAPEO DE LA DISTRIBUCIÓN DE LOS ELEMENTOS EN LA PELÍCULA T07-CZTS. 1) SUPERFICIE ANALIZADA CON MAGNIFICACIÓN 500. 2) DISTRIBUCIÓN DE AZUFRE. 3) DISTRIBUCIÓN DE COBRE. 4) DISTRIBUCIÓN DE ZINC. 5) DISTRIBUCIÓN DE ESTAÑO. 39

FIGURA 16 DIFRACTOGRAMA DE LA PELÍCULA DELGADA FABRICADA POR EVAPORACIÓN TÉRMICA EN VACÍO DE SULFUROS BINARIOS CON EL SIGUIENTE APILAMIENTO: CUS/SNS/ZNS. 43

FIGURA 17 DIFRACTOGRAMAS DE LA PELÍCULA DELGADA CRISTALIZADAS A 550°C, 450°C Y 350°C. 44

FIGURA 18 DIFRACTOGRAMA DE LA PELÍCULA DE T03-CZTS CRISTALIZADA-SULFURIZADA A 550 °C..... 45

FIGURA 19 DIFRACTOGRAMA DE LA PELÍCULA DE T07-CZTS CRISTALIZADA-SULFURIZADA A 550 °C..... 46

FIGURA 20 DIFRACTOGRAMA DE LA PELÍCULA DE T08-CZTS CRISTALIZADA-SULFURIZADA A 550 °C..... 47

FIGURA 21 ESPECTRO RAMAN DE LA PELÍCULA DELGADA T03-CZTS (T=550°C). 48

FIGURA 22 ESPECTRO RAMAN DE LA PELÍCULA DELGADA T07-CZTS (T=550°C). 49

FIGURA 23 ESPECTRO RAMAN DE LA PELÍCULA DELGADA T08-CZTS (T=550°C). 49

FIGURA 24 ESPECTROS DE TRANSMITANCIA (ARRIBA) Y REFLECTANCIA (ABAJO) DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE CZTS..... 50

FIGURA 25 GRAFICA DE $(Ah\nu)^2$ VS ENERGÍA DEL FOTÓN, DE LA PELÍCULA T07-CZTS. LA LÍNEA PUNTEADA ES LA EXTRAPOLACIÓN DE LA REGIÓN LINEAL DE LA GRAFICA PARA DETERMINAR LA BRECHA DE ENERGÍA..... 51

FIGURA 26 GRAFICA DE $(Ah\nu)^2$ VS ENERGÍA DEL FOTÓN, DE LA PELÍCULA T07-CZTS. LA LÍNEA PUNTEADA ES LA EXTRAPOLACIÓN DE LA REGIÓN LINEAL DE LA GRAFICA PARA DETERMINAR LA BRECHA DE ENERGÍA..... 51

FIGURA 27 GRAFICA DE $(Ah\nu)^2$ VS ENERGÍA DEL FOTÓN, DE LA PELÍCULA T08-CZTS. LA LÍNEA PUNTEADA ES LA EXTRAPOLACIÓN DE LA REGIÓN LINEAL DE LA GRAFICA PARA DETERMINAR LA BRECHA DE ENERGÍA..... 52

FIGURA 28 MICROGRAFÍAS SEM DE LA SECCIÓN TRANSVERSAL DE LAS CAPAS ABSORBEDORAS DE CZTS. 53

FIGURA 29 MICROGRAFÍAS SEM DE LA MORFOLOGÍA SUPERFICIAL DE LAS PELÍCULAS CZTS (T03, T07 Y T08).	55
FIGURA 30 FOTORESPUESTA DE LA PELÍCULA T08-CZTS.	56
FIGURA 31 COMPONENTES DEL SISTEMA DE EVAPORACIÓN TÉRMICA EN VACÍO.....	65
FIGURA 32 INTERIOR DE LA CAMPANA DE EVAPORACIÓN.	65
FIGURA 33 MUESTRA CRISTALIZADA-SULFURIZADA A 350°C EN AMBIENTE DE ARGÓN.....	67
FIGURA 34 MUESTRA CRISTALIZADA-SULFURIZADA A 450°C EN AMBIENTE DE ARGÓN.....	67
FIGURA 35 MUESTRA CRISTALIZADA-SULFURIZADA A 550°C EN AMBIENTE DE ARGÓN.....	67
FIGURA 36 MUESTRA DESPUÉS DE EVAPORAR LOS COMPUESTOS BINARIOS.	68
FIGURA 37 PREPARACIÓN DE CONTACTOS DE PLATA PARA MEDIR LA FOTORESPUESTA DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE CZTS.	68
TABLA 1 FASES SECUNDARIAS QUE PODRÍAN ESTAR PRESENTES EN Cu_2ZnSnS_4	30
TABLA 2 RAMAN SHIFTS DE Cu_2ZnSnS_4 Y ALGUNAS FASES POSIBLES ES ESTE.	31
TABLA 3 RESULTADO DE EDS PARA LA PELÍCULA DELGADA T01-CZTS CON CONDICIONES DE EVAPORACIÓN IGUALES DE CADA PRECURSOR.	36
TABLA 4 ANÁLISIS DE EDS DESPUÉS DE LA CORRECCIÓN DE ESPESORES EN LOS PRECURSORES.	38
TABLA 5 RESULTADOS DE EDS DE LA PELÍCULA T07-CZTS.	38
TABLA 6 ANÁLISIS PUNTUAL (1) T07-CZTS.....	40
TABLA 7 ANÁLISIS PUNTUAL (2) T07-CZTS.....	40
TABLA 8 ANÁLISIS PUNTUAL (3) T07-CZTS.....	40
TABLA 9 RESULTADOS DE EDS DE LA PELÍCULA T03-CZTS.	41
TABLA 10 ANÁLISIS EDS DE LA PELÍCULA T08-CZTS.	41
TABLA 11 ESPESORES DE LAS PELÍCULAS DE CZTS.	42
TABLA 12 PARÁMETROS DE RED Y TAMAÑO DE CRISTAL DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE CZTS.	47
TABLA 13 ANÁLISIS EDS DE LAS PELÍCULAS DELGADAS.	57
TABLA 14 ANÁLISIS DE DRX Y SEM.	57
TABLA 15 ANÁLISIS DE BRECHA DE ENERGÍA Y FOTORESPUESTA.	57

Capítulo 1. Introducción

En los últimos años un tema vital para todos nosotros es la energía, pues lo que se busca es un progreso simultáneo hacia los objetivos de seguridad energética, desarrollo económico y protección medioambiental, esto debido a que recientemente la generación de energía eléctrica por tipo de combustible ha venido y seguirá incrementando en el mundo, de 19 PWh en el 2008 a 35 PWh en el 2035 (Figura 1) [1]. Para que el caso de México, la energía incrementará de 229,318 GWh en el 2011 a 479,650 GWh para el 2026 (Figura 2 Participación por tipo de fuente primaria en la producción de energía eléctrica en el 2026) [5].

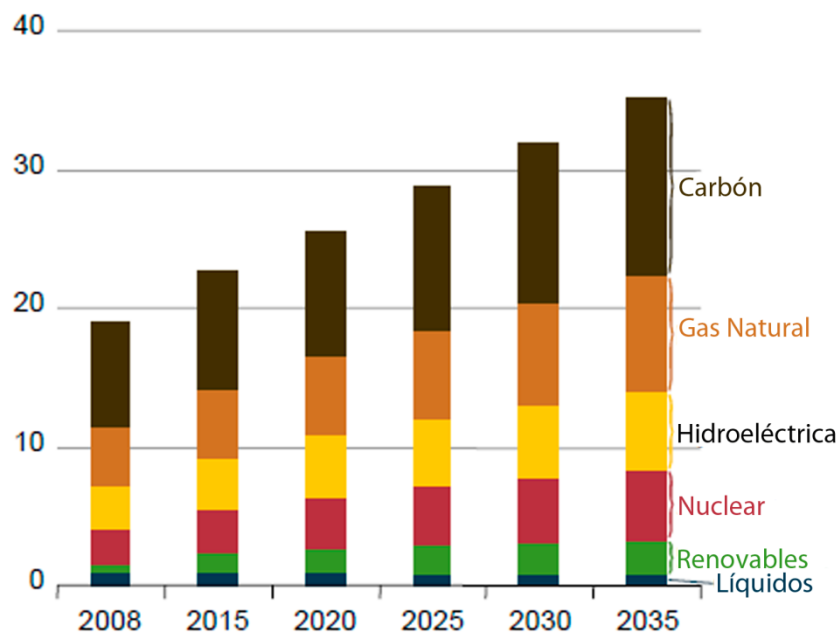


Figura 1 Generación de electricidad neta en el mundo por tipo de fuente de energía del 2008-2035.

Para responder a las crecientes necesidades energéticas mundiales, los mercados competitivos de energía eléctrica están creando conexiones más fuertes entre los mercados del gas y del carbón, como se puede observar en la Figura 1, sin embargo, la contaminación por CO₂ seguirá en crecimiento (Figura 3). Por lo que, se necesita también del crecimiento de las energías renovables, es decir, tecnologías basadas en energía que es inagotable o que se regenera de manera natural.

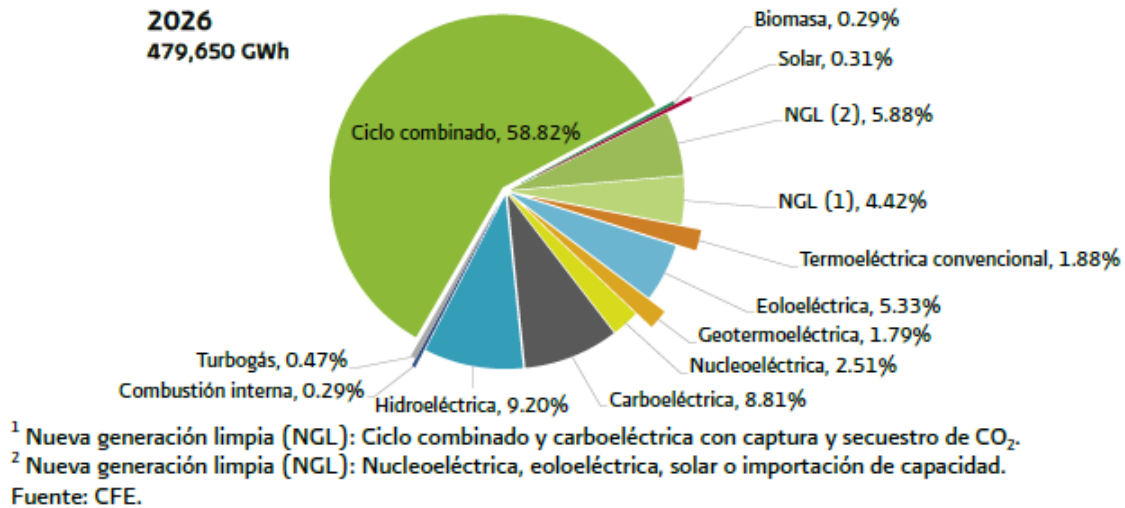


Figura 2 Participación por tipo de fuente primaria en la producción de energía eléctrica en el 2026.

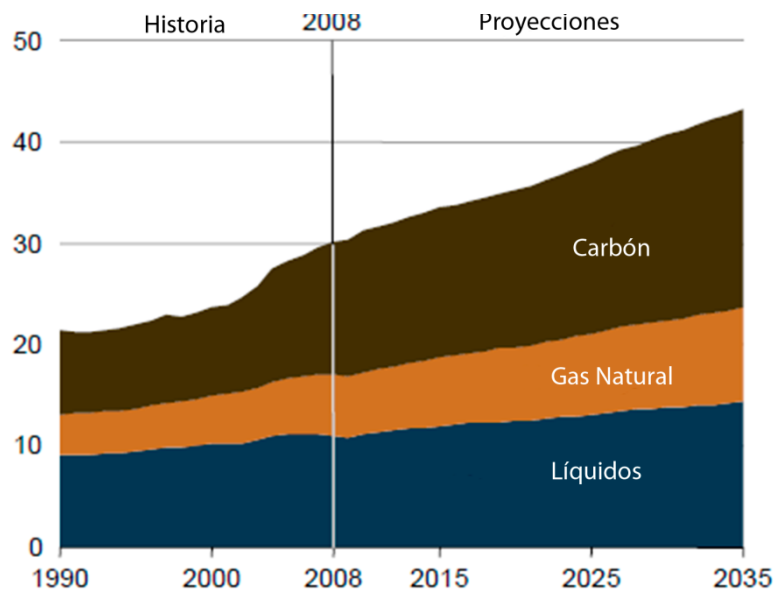


Figura 3 Emisión de dióxido de carbono en el mundo relacionado por energía [6].

Estas energías se encuentran disponibles en energía geotérmica, energía mareomotriz y energía solar. Estas 2 últimas se pueden subdividir en energía hidroeléctrica, energía eólica, biomasa/biocombustibles, centrales térmicas/sistemas de calentamiento solar y solar/fotovoltaicas. Actualmente se proyecta un crecimiento de energías renovables en el mundo de 3,662 PWh a 8,232 PWh del 2008 al 2035 [6], el total acumulado de emisiones de CO₂ evitadas será 65 millones de toneladas del 2020 al 2050 [7]. Para el caso de México, el 6 junio de 2012 se publicó en el DOF, la Ley General de Cambio que “La Secretaría de Energía en coordinación con la Comisión Federal de Electricidad y la

Comisión Reguladora de Energía, promoverán que la generación eléctrica proveniente de fuentes de energía limpias alcance por lo menos 35 por ciento para el año 2024” [5].

La energía renovable más prometedora es la energía solar, ya que con esta fuente, potencialmente se podría cubrir el consumo mundial de energía [8], por lo que, se le está invirtiendo una cuantiosa investigación. Ya por el momento, se tienen proyecciones de crecimiento de 13 PWh a 191 PWh (del 2008 al 2035), con un cambio de porcentaje anual promedio de 10.6% [6].

Actualmente la principal tecnología solar activa es la energía fotovoltaica (PV), que convierte directamente la luz solar en electricidad, ofreciendo un 0,1% de la generación total de electricidad en el mundo [1] . Este porcentaje es bajo comparado con otras fuentes de energía convencionales debido a 2 factores: “paridad de red”, que es igualación del coste de obtención de una energía al de otras fuentes más económicas en la actualidad, ya que aun sigue siendo más costosa que la energía de fuentes convencionales como el carbón o el gas. Y la “paridad de combustible”, que pasará cuando el coste de la electricidad fotovoltaica sea menor que el costo marginal de operación de las plantas de energía a base de combustibles fósiles [6]. Sin embargo la energía fotovoltaica se está expandiendo muy rápidamente debido a una minuciosa y extensa investigación para la mejora de la eficiencia de las celdas solares, eficacia de las políticas de apoyo y las recientes reducciones de costos dramáticos. La agencia internacional de energía (AIE) estima que la PV ofrecerá un 5% del consumo de electricidad mundial en el 2030, llegando a 11% en 2050 de la producción mundial de electricidad, evitándose 2,3 giga toneladas (Gt) de CO₂ al año [1]. Actualmente los países con mayor capacidad instalada a nivel mundial en el 2010 fueron Alemania, España, Japón, Italia, Estados Unidos y la República Checa (véase Figura 1Figura 4) [5].

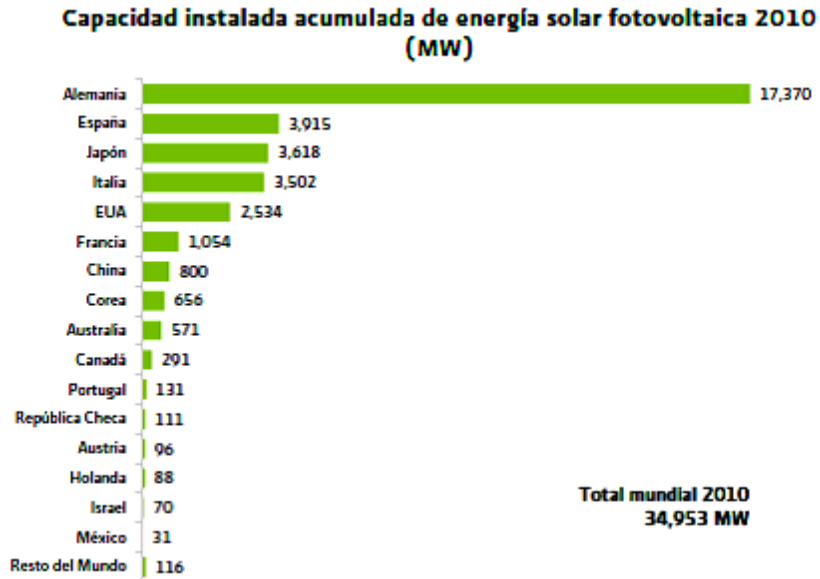


Figura 4 Fuentes: Trends in Photovoltaic Applications, Survey report of selected IEA countries between 1992 and 2010. IEA

Una opción de solución para la reducción de costos son las llamadas celdas solares de película delgada, las cuales tienen un espesor de pocos micrómetros (comparado con su absorción), por lo que se utiliza mucho menos material y consecuentemente se ahorra energía y dinero, además de que su proceso de producción es mucho más fácil comparado con el proceso de corte de obleas de silicio a partir de lingotes.

Actualmente existen 3 celdas solares de película delgada producidas industrialmente, las cuales son: Silicio amorfo (a-Si), Teluro de cadmio (CdTe) y Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS). A pesar de sus buenas eficiencias 13.4% [9], 17.3% [10] y 20.3% [11] respectivamente, tienen uno o más elementos limitantes, como la plata en el silicio cristalino, telurio para CdTe e indio y galio para el CIGS. Por ejemplo, esta última ha alcanzado altas eficiencias, sin embargo, contiene selenio, el cual es tóxico e indio que es un elemento poco abundante en la tierra (4.9×10^{-2} ppm) [4], trayendo como consecuencia que su precio crezca rápidamente. A causa de esto, la cuestión de la sostenibilidad de la producción fue planteada por algunas publicaciones, y en particular en la minería en todo el mundo, por lo que, la capacidad de refinación de unos pocos elementos críticos sería el principal problema de la industria fotovoltaica en los próximos años por venir. Esto le da un nuevo enfoque a la búsqueda de materiales para celdas solares, pues ahora, no solo deben contar con buena eficiencia, sino que además, estos deben contar con elementos lo suficientemente abundantes en la tierra y no tóxicos para el medio ambiente en las cantidades usadas. Siendo así, el material que cumple con estas características es el CZTS, es una abreviatura de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, el cual es un semiconductor con prometedores resultados.

El $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (mineral llamado: Kesterita) investigado desde 1980 como material absorbedor [12], es un semiconductor tipo-p con buenas características ópticas, como lo son: su brecha de energía directa (1.45-1.5 eV), coeficiente de absorción (10^4cm^{-1}) y de acuerdo con cálculos de balance de fotones de Shockley-Queisser, en la Kesterita se espera teóricamente que tenga una eficiencia por arriba del 30% [2]. Además cuenta con materiales económicos y abundantes en la corteza terrestre (Cu: 50ppm, Zn: 75ppm, Sn: 2.2ppm, S: 260ppm) [4]. Convirtiéndolo en un candidato potencial para ser usado como capa absorbidora de luz para celdas solares de película delgada, logrando así remplazar a las películas delgadas convencionales de CdTe y Cu (In, Ga) Se_2 (CIGS).

Existen varias formas de fabricar películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), por ejemplo: evaporación térmica de elementos y calcogenuros [13], sputtering [14], spray pirolisis [15], electro-deposición [16], co-evaporación [17], spin-coating [18], etc.

Actualmente Barkhouse y colaboración, reportaron una eficiencia record de 10.1% con $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$, es decir, una mezcla de azufre-selenio, el cual fue realizado por el procesamiento de una solución basado en hidracina [19]. Todorov y colaboración lograron una eficiencia de 11.1% mediante un enfoque de solución de partículas híbridas para $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$, donde las películas precursoras fueron realizadas por "spin-coating" a partir de una solución basada en hidracina con calcogenuros-metálicos Cu-Zn-Sn (S o S-Se) [20]. A pesar de las buenas eficiencias obtenidas por los grupos mencionados anteriormente, el selenio es tóxico y la hidracina es un compuesto también altamente tóxico y muy inestable, que requiere mucho cuidado durante la manipulación y el almacenamiento. Como resultado de ello, y como ya se ha mencionado anteriormente, es deseable desarrollar una celda solar con alta eficiencia pero con elementos abundantes en la tierra para que sea fácilmente escalable y que sea seguro el proceso de fabricación, es decir, no tóxico sino amigable con el medio ambiente. Por ejemplo Katagiri y colaboración, reportan celdas de CZTS libres de Selenio y basados solamente en Azufre, con una eficiencia de 6.75% mediante el depósito de capas de Cu, ZnS y SnS con "Sputtering" y una sulfurización durante 3 hrs a 580° C [21]. Wang y Shin, desarrollaron absorbedores de CZTS, los cuales fueron fabricados por el método de co-evaporación térmica y son libres de Selenio, con una eficiencia de 6.7% [13] y 8.4% [22], respectivamente. Como podemos darnos cuenta, también se pueden obtener buenas eficiencias para las celdas de CZTS sin necesidad de agregar otro elemento o sustancia tóxica. Aunado a esta búsqueda, proponemos la fabricación del material CZTS mediante la evaporación térmica secuencial de CuS, SnS y ZnS respetando ese orden. Seguido de un tratamiento térmico en ambiente de Ar+S. Con el objetivo de encontrar como fase única la Kesterita y con propiedades óptimas para ser usado como material absorbedor de una celda solar de película delgada.

1.1 Objetivos

Objetivo general

- ✓ Fabricar películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ mediante la evaporación térmica secuencial de los compuestos binarios con el siguiente orden: CuS/SnS/ZnS sobre un sustrato de vidrio, seguido de un tratamiento térmico del apilamiento Vidrio/CuS/SnS/ZnS en ambiente de Ar+S.

Objetivos particulares

- Analizar y optimizar la composición estequiométrica de las películas delgadas fabricadas de acuerdo a la fase de Kesterita después de la etapa de evaporación.
- Encontrar la temperatura de cristalización-sulfurización de las películas depositadas para obtener como fase única la Kesterita.
- Caracterizar y analizar la morfológica, composición, estructura y propiedades óptica y eléctrica de las películas delgadas de CZTS.

1.2 Metas y/o productos cuantificables

- Películas delgadas de CZTS fabricadas por el método de evaporación térmica en vacío a partir de compuestos binarios con fase única de Kesterita y con propiedades óptimas para utilizarse como material semiconductor en celdas solares de película delgada.
- Estudio y análisis de las propiedades de las películas de CZTS.

Capítulo 2. Principios teóricos

2.1 Energía renovable

Las energías renovables se definen como formas de energía con una fuente prácticamente inagotable con respecto al tiempo de vida de un ser humano en el planeta, y cuyo aprovechamiento es técnicamente viable. Dentro de estos tipos de energía se encuentran: solar, eólica, mini hidráulica, biomasa, geotermia y la oceánica, principalmente.

La energía solar, la cual se define como la energía obtenida a partir del aprovechamiento de la radiación electromagnética procedente del sol, es de las más prometedoras, debido a que técnicamente el potencial utilizable de las energías renovables es 6 veces mayor a lo que se necesita hoy en día. De las cuales el 65% es de energía solar [8]. Convirtiéndola en la mayor fuente de energía renovable.

La agencia internacional de energía expresó: "el desarrollo de tecnologías solares limpias, baratas e inagotables supondrá un enorme beneficio a largo plazo. Aumentará la seguridad energética de los países mediante el uso de una fuente de energía local, inagotable y, aun más importante, independiente de importaciones, aumentará la sostenibilidad, reducirá la contaminación, disminuirá los costes de la mitigación del cambio climático, y evitará la subida excesiva de los precios de los combustibles fósiles. Estas ventajas son globales [1]".

2.1.1 Radiación solar

La energía solar se produce por reacciones de fusión termonuclear: los núcleos de hidrógeno (protones) se fusionan con los núcleos de helio (dos protones + dos neutrones) [23]. Esta energía se lanza al espacio desde la superficie del sol en un conjunto de radiaciones electromagnéticas conocido como radiación solar, el cual, tiene un valor aproximadamente en el espacio de 1367 W/m^2 , sin embargo, no toda la radiación alcanza la superficie de la Tierra, ya que para conocer este flujo de fotones después de atravesar la atmósfera, hay que tener en cuenta el espectro solar, que se define como el número de fotones que llega por unidad de superficie y unidad de longitud de onda por segundo, este a su vez, se ve afectado por las condiciones climáticas y la posición del sol. Para ello se introdujo el concepto de "masa de aire" (ver Figura 5), que se relaciona con el modo en que la distribución espectral de potencia de la

radiación solar resulta afectada por la distancia que los rayos solares tienen que recorrer a través de la atmosfera, entonces, la radiación solar que incide sobre la superficie de la Tierra tiene una densidad de flujo máxima conocida como irradiancia de alrededor de 1 KW m^{-2} . Los fotones que componen este flujo, tienen longitudes de onda (λ) que varían desde $0.3 \mu\text{m}$ a $2.5 \mu\text{m}$, en conjunto, son consideradas como radiación de onda corta y se dividen en tres regiones: la primera región pertenece a la ultravioleta, que incluye todos los fotones en que $\lambda < 0.4 \mu\text{m}$ (alrededor del 9% de la irradiancia total). La segunda región, se encuentran los fotones componentes del espectro visible en el intervalo de $0.4 \mu\text{m}$ a $0.7 \mu\text{m}$, que forman el 45% de la irradiancia total. Finalmente, la región de infrarrojo, que comprende los fotones de longitud de onda $\lambda > 0.7 \mu\text{m}$, que forman el 46% de la irradiancia total. La radiación de onda larga está comprendida entre $5 \mu\text{m}$ a $25 \mu\text{m}$, que es remitida en forma de fotones de baja energía al espacio para alcanzar el equilibrio térmico en la Tierra, a un ritmo de 1 KW m^{-2} [24].

Las condiciones de prueba estándar utilizadas para la certificación de celdas solares y módulos fotovoltaicos, la masa de aire es de 1.5 (AM 1.5), lo que significa un ángulo de incidencia de 48° , una potencia de espectro de 1 KW/m^2 y una temperatura en la celda de 25°C [8].

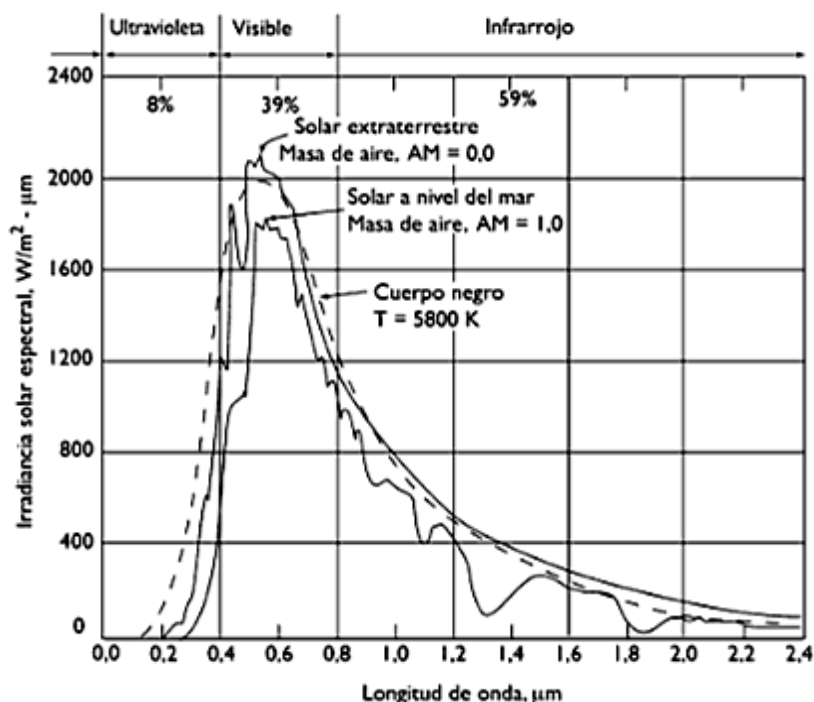


Figura 5 Distribuciones espectrales de potencia de la radiación solar correspondiente a radiación Masa de Aire Cero (exterior de la atmosfera), AM 0 y Masa de Aire 1.0 (en la superficie de la tierra a medio día, sin nubosidad y a presión normal), AM 1.0. También se representa la distribución espectral de potencia teórica que se da en el espacio y que corresponde con la de un cuerpo negro a 5800 K. [24]

2.2 Celdas solares

Las celdas solares son dispositivos que convierten directamente la radiación solar en electricidad vía el efecto fotovoltaico, mediante la producción de pares electrón-hueco. Son basadas en la unión de semi-conductores tipo-p y tipo-n. En la unión PN se forma un campo eléctrico interno que separa los portadores de carga, los cuales son conducidos a los contactos metálicos de la superficie del semiconductor donde son capaces de realizar un trabajo útil cuando la celda solar está conectada a una carga.

2.2.1 Semiconductores tipo-p y tipo-n

Un semiconductor es un elemento que se comporta como metal o aislante dependiendo de las condiciones en las que se encuentre. Por ejemplo, a $T=0$ K se comportará como aislante, pero si se le hace incidir una energía mayor a su brecha de energía, una proporción apreciable de electrones de la banda de valencia pasan a ocupar la banda de conducción, estos electrones excitados y los huecos que dejan en la banda de valencia pueden transportar corriente eléctrica [25].

Una propiedad de los semiconductores, que no se encuentra en los metales, es que, su conductividad eléctrica se puede alterar en muchos órdenes de magnitud añadiendo impurezas eléctricamente activas en el cristal, es decir, átomos de impurezas que ocupan sitios de la red que normalmente estarían ocupados por átomos del semiconductor covalente. El proceso de adición de impurezas en el material semiconductor se denomina “dopaje”. Estas determinan el carácter electrón o hueco de la conducción. Las impurezas que aportan electrones (huecos) son normalmente elementos del grupo V (III), llamadas dadoras (aceptoras) y entonces el semiconductor se dice de tipo-n (tipo-p), utilizados en dispositivos como diodos y transistores.

Supongamos un semiconductor, el cual fue dopado con impurezas dadoras del grupo V (contienen cinco electrones de valencia) repartidas aleatoriamente en el cristal. Cada impureza se puede considerar un centro de carga $+e$ al que está ligado un electrón, es decir, cuatro electrones están ya ocupados formando los cuatro enlaces covalentes con átomos circunvecinos del semiconductor y el quinto se enlaza al átomo de impureza sólo mediante fuerzas electrostáticas que son muy débiles y, por lo tanto, se pueden ionizar con facilidad mediante la agitación térmica de la red a temperaturas ordinarias para proporcionar una conducción electrónica adicional, por lo que el átomo de impureza que queda se convierte en un ion positivo inmóvil, en vista de que está

fuertemente unido a cuatro átomos vecinos por medio de los enlaces covalentes normales. En cristales que contienen este tipo de impureza donde existen más electrones que huecos (aunque los huecos siguen estando presentes debido a los pares huecos-electrones que se siguen creando térmicamente), se les denominan semiconductores tipo-n, denominados así porque la mayoría de los portadores de carga son electrones negativos.

La energía necesaria para ionizar la impureza, pasando entonces el electrón del estado ligado localizado al estado libre deslocalizado (es decir a la banda de conducción), es relativamente baja. Esto se debe a que el electrón en exceso ve un potencial periódico además de un centro de carga con atracción $+e$, lo que significa pasar de m a m^* . Pero además el electrón está en un medio dieléctrico (polarizable) que es el propio semiconductor, lo que implica pasar de e^2 a e^2/k siendo k la permitividad eléctrica relativa en el medio. Cuantitativamente se procede utilizando las formulas del átomo de hidrogeno. Así el radio de la primera orbita de Bohr $a_0 = \hbar^2/me^2 = 0.53 \text{ \AA}$, pasa a ser:

Ecuación 1

$$a_d = \frac{m}{m^*} k a_0$$

Y la energía de ionización $\epsilon_0 = me^4/2\hbar^2 = 13.6 \text{ eV}$ queda en

Ecuación 2

$$\epsilon_d = \frac{m^*}{m} \frac{1}{k^2} \epsilon_0$$

Para valores típicos de m^* y k , a_d puede ser 10^2 \AA o más, y ϵ_d puede quedar en 0.01-0.1 eV [25].

Ahora, si en lugar de los átomos del grupo V, se introducen átomos de impurezas del grupo III (Al, Ga, In, etc.), se pueden desarrollar argumentos similares para las impurezas aceptoras que se ionizan fácilmente (energía de ionización ϵ_a), ya que estos átomos tienen solo tres electrones de valencia que se usan para formar enlaces covalentes con tres átomos cercanos; el cuarto enlace siempre carece de un electrón por lo que captará un electrón de la banda de valencia. Este electrón que ahora está localizado deja un hueco "libre" (que se crea en la estructura del enlace covalente en el átomo de la impureza) en la banda de valencia que contribuye a la conducción. Este hueco puede emigrar fácilmente alejándose del sitio de la impureza debido a que un electrón adicional del enlace covalente cercano puede emigrar al sitio de la impureza y llenar el cuarto enlace de par de electrones. En cristales que contienen este tipo de impurezas donde se tienen más huecos que electrones, aunque siempre habrá más

electrones que se originan debido a la excitación térmica. Se les conocen con el nombre de semiconductores tipo-p, dado que los portadores de carga mayoritarios son positivos (huecos).

2.2.2 Bandas y niveles de energía en un semiconductor

En teoría, un cristal es una secuencia infinitamente continuo de celdas unitarias. La infinitud conduce a algunos fenómenos únicos, uno de ellos es la formación de bandas de energía [26]. Para entender la formación de bandas supongamos que hay una gran cantidad de N átomos idénticos, suficientemente alejados para que sus interacciones sean mínimas y se puedan considerar como “aislados” como cada átomo tiene el mismo diagrama de niveles de energía, se puede trazar un diagrama de niveles energía para todo el sistema. Todo el conjunto se ve como el de un solo átomo, pero el principio de exclusión aplicado a todo el sistema, permite que cada estado esté ocupado por N electrones, en lugar de uno solo.

Cuando se acercan uniformemente dos átomos entre sí, sus niveles electrónicos (representados por funciones de onda φ_1 y φ_2) empiezan a traslaparse, en especial los electrones externos o de valencia. Debido a las interacciones eléctricas y al principio de exclusión, las dos funciones de onda pueden combinarse de dos modos independientes ($\varphi_1 \pm \varphi_2$). Esto es, una combinación de funciones de onda se desplazan hacia arriba y la otra hacia abajo. Puesto que el traslape es mayor para los electrones exteriores, la separación de energía será mayor para ellos que para los electrones interiores. Si juntamos N átomos para formar una red, cada nivel del átomo aislado se convertirá en N niveles en el sólido. Entonces el nivel $1s$ del átomo se convierte en la banda $1s$ permitida del sólido y así sucesivamente.

Los electrones pueden ocupar un número discreto de niveles de energía y pueden tener solamente aquellas energías que caen dentro de las bandas permitidas. Debido a que existen cantidades innumerables de niveles de energía en un átomo, también existen un gran número de bandas de energía en un cristal, sin embargo, las que más nos interesan son las bandas alrededor del nivel de Fermi (E_F), que se define como el máximo nivel que pueden alcanzar los electrones a una $T=0K$. La banda más alta donde se mueven los electrones de valencia y que están presentes a temperatura de cero kelvin se denomina banda de valencia (E_V), la siguiente banda por encima, la cual está vacía a $T=0K$ se denomina banda de conducción (E_C).

En un modelo atómico, los niveles de energía para un electrón alrededor del núcleo están cuantizados, es decir, no se tiene un continuo de energías accesibles para dicho

electrón; por lo que, cuando las funciones de onda de los átomos individuales se combinan para formar bandas, existen también estados no accesibles (prohibidos) a los electrones, denominados bandas de energía prohibidas o brecha de energía (E_g).

Para conocer el nivel de Fermi en un semiconductor tipo-p o tipo-n es necesario conocer la concentración de electrones y huecos. En un semiconductor intrínseco (sin "dopar") el nivel de Fermi se define como:

Ecuación 3

$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{1}{2} kT \log \frac{N_v}{N_c}$$

Donde:

k: constante de boltzmann

N_c : Densidad de estados efectivos de electrones en la banda de conducción.

N_v : Densidad de estados efectivos de huecos en la banda de valencia.

El nivel de Fermi, entonces, está situado en el centro de la zona prohibida excepto por el termino logarítmico. Este último es suficientemente pequeño como para ser despreciable en muchas aplicaciones de la mayoría de los semiconductores, sin embargo, para semiconductores extrínsecos, las densidades de estados son distintas en las bandas de conducción y de valencia, lo cual se refleja en las masas efectivas de electrones y huecos (M_c y M_v respectivamente). La sustitución de N_v y N_c da la expresión alternativa:

Ecuación 4

$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{1}{2} kT \log \frac{M_v}{M_c} \left(\frac{m_p}{m_n} \right)^{3/2}$$

Siempre y cuando se cumplan 2 hipótesis:

- a) El nivel de Fermi permanece lo suficientemente alejado de E_c y de E_v para que la aproximación exponencial de la distribución de Fermi-Dirac se aplicable.
- b) Todas las impurezas están ionizadas.

La primera hipótesis indica que las integraciones necesarias pueden realizarse por el mismo método que se han aplicado en el caso de los semiconductores intrínsecos. La segunda hipótesis indica que el número de electrones libres en una muestra de tipo-n y de huecos en una muestra de tipo-p pueden igualarse a N_d y N_a , concentraciones de las impurezas donadoras y aceptoras respectivamente. Esto es posible si N_d y N_a son mucho mayores que las concentraciones de electrones y huecos intrínsecos, n_i y p_i respectivamente. El término que se utiliza comúnmente para describir el hecho de que se verifiquen las hipótesis a) y b), es el de saturación extrínseca [26].

Tomando en primer lugar el caso de una muestra de tipo-n encontramos ($N_d \gg n_i$)

Ecuación 5

$$n = N_d = N_c e^{-(E_c - E_F)/kT}$$

De aquí se deduce que la posición del nivel de Fermi con relación al mínimo de la banda de conducción es:

Ecuación 6

$$E_c - E_F = kT \log \frac{N_c}{N_d}$$

Para un semiconductor de tipo-p encontramos ($N_a \gg p_i$)

Ecuación 7

$$p = N_a = N_v e^{-(E_F - E_v)/kT}$$

Siendo la posición del nivel de Fermi con relación al máximo de la banda de valencia

Ecuación 8

$$E_F - E_v = kT \log \frac{N_v}{N_a}$$

Entonces, resumiendo, las impurezas dadoras generan un nuevo nivel energético (ϵ_D) situado una energía ϵ_d por debajo de la banda de conducción, y las aceptoras generan otro nivel (ϵ_A) situado una energía ϵ_a por encima de la banda de valencia (ver Figura 6).

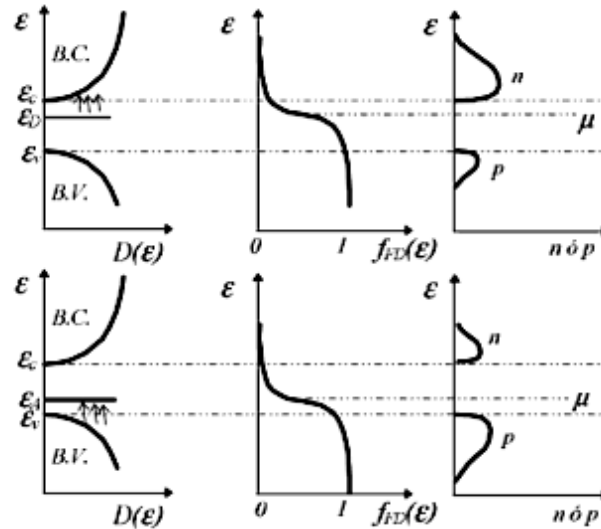


Figura 6 Densidad de estados, ocupación de estados, y concentración de huecos y electrones para semiconductores con impurezas dadoras (arriba), o aceptoras (abajo) [25].

2.2.3 Unión p-n

La unión p-n consiste en la interconexión de un semiconductor tipo-n y un tipo-p (ver Figura 7-a). Lo que ocurre a causa de esto, considerando una unión abrupta (cambio brusco en el dopaje yendo desde p hasta n) y en equilibrio térmico, es un desdoblamiento de bandas en la zona de transición debido a lo siguiente: cualitativamente los electrones (donadores) tienden a difundirse del lado N, donde son mayoritarios, al lado P, donde son minoritarios y viceversa para los huecos (aceptores). Esta difusión originará una acumulación de iones positivos en la zona n y de iones negativos en la zona p, y como consecuencia de esto, se creará un espacio de carga espacial entre la unión que a su vez producirá un campo eléctrico y un macropotencial $V(x)$, el cual se refleja con el desdoblamiento de bandas como se ve en la Figura 7-b. El espacio de carga espacial se formará debido a que los portadores son muy móviles, por lo que, la concentración de los mismos debe ser muy baja allí donde el campo eléctrico es apreciable. Por tanto, la ausencia de los portadores libres en la región de campo deja al descubierto algunos iones fijos en la red cristalina, iones aceptores negativos N_A^- en la región P e iones dadores positivos en la región N, N_D^+ , justificando el nombre de región de carga espacial (W_D) o también llamada zona de agotamiento. A medida que progresa el proceso de difusión, la zona de carga espacial va incrementando su anchura en ambos lados de la unión, produciendo un campo eléctrico (E) de dimensiones $dn+dp$ alrededor de la superficie de la unión, cuyas líneas de campo se dirigen desde la zona N hacia la

zona P, este a su vez actuará sobre los electrones libres de la zona n con una determinada fuerza de desplazamiento, que se opondrá a la corriente de difusión de electrones y terminará deteniéndolos, es decir, frenará la difusión, llegándose así al equilibrio.

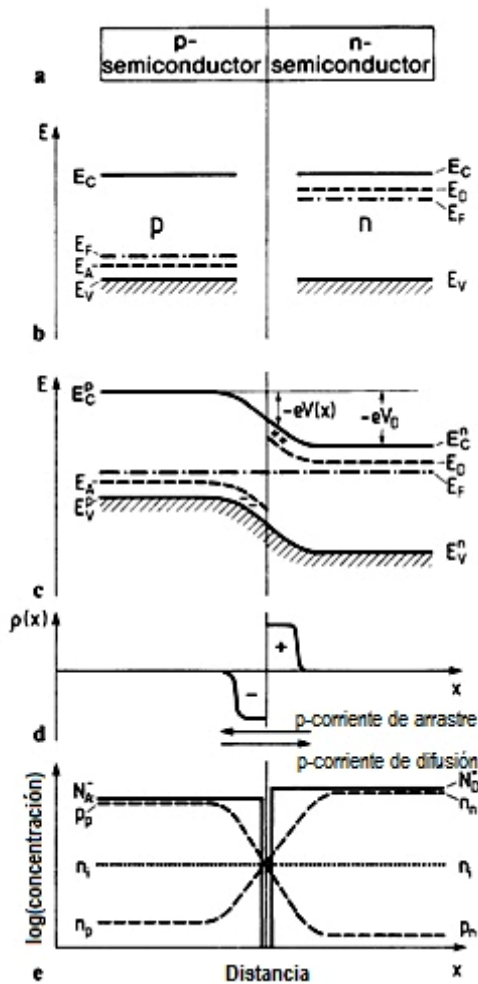


Figura 7 Representación de la unión p-n en equilibrio térmico.

a) semiconductor dopado con aceptores (N_A) tipo-p (lado izquierdo) y semiconductor dopado con donadores (N_D) tipo-n (lado derecho).

b) esquema de bandas del lado p y del lado n. E_A y E_D indica los estados de aceptores y donadores respectivamente; E_F el nivel de Fermi.

c) esquema de bandas de la unión p-n en equilibrio térmico. Posición de la banda de conducción y banda de valencia, en el lado p están denotados como: E_C^p y E_V^p respectivamente; en el lado n como E_C^n y E_V^n . V_D es el voltaje de difusión. Macro potencial $V(x)$ inducido en la región de la unión p-n.

d) espacio de carga fija $\rho(x)$ debido a la ionización de impurezas.

e) comportamiento cualitativo de las concentraciones de aceptores N_A y donadores N_D , huecos p y electrones libres n. La concentración de portadores intrínsecos se denota n_i , p_p y p_n para concentración de huecos y electrones en el lado p, n_n y n_p para concentraciones de electrones y huecos en el lado n. [27]

El campo eléctrico generado debido a la región espacial causa una diferencia de potencial que recibe el nombre de voltaje de difusión o potencial de contacto V_D y viene acompañado por un desnivel de las bandas de energía como se muestra en la Figura 7-c, este desnivel se explica como sigue: la caída de tensión entre dos puntos a y b se define como la energía empleada o adquirida para mover una carga positiva desde a hasta b. si la carga positiva (hueco) está en a (zona P) y b (zona N) esta a una mayor tensión V_D , se realiza un trabajo para mover la carga. Al llegar a b, la carga positiva ha ganado una energía potencial igual a la energía empleada que viene dada por $e \cdot V_D$ donde e es la carga del electrón.

Como se puede observar en la Figura 7-e, debido al campo eléctrico en la zona de la unión por la presencia de cargas fijas, existe por un lado, una corriente de difusión de huecos de la zona P a la N, debida al gradiente de concentración y una corriente de arrastre de huecos (debida al campo eléctrico) de la zona N a la P. Con respecto a los electrones, la corriente de difusión debida al gradiente de concentración va de la zona N a la P y la de arrastre debido al campo eléctrico va de la zona P a la N.

En condiciones de equilibrio térmico, sin ninguna excitación externa, la corriente total, suma de las dos corrientes de arrastre (electrones y huecos) y de las dos corrientes de difusión ha de ser cero.

2.3 Celdas solares de película delgada

Una celda solar de película delgada, es una celda solar que se fabrica mediante el depósito de una o más capas delgadas de material fotovoltaico en un sustrato. El rango de espesor de esta capa es muy amplio y varía desde unos pocos nanómetros a decenas de micrómetros, sin embargo, el espesor no es lo importante que define a la película, sino más bien, es la forma en que se crea con los efectos consecuentes en su micro estructura y propiedades. Para crearlas existen diferentes formas de depósito como son: depósito físico por evaporación térmica, deposición química de vapor, depósito electroquímico, etc. Estos métodos son descritos más adelante.

Las ventajas que se tienen en celdas de película delgada son: pequeños espesores requeridos debido a la absorción alta, longitud de difusión pequeña, alta velocidad de recombinación, posibilidad de utilizar materiales económicos y abundantes en la tierra, además de su variedad, simplicidad y sofisticados métodos de depósito, variedad de estructuras disponibles, topografía que van desde muy áspera a uniforme atómicamente, diferentes tipos de unión (homo, hetero, schottky, PEC), posibilidad de celdas tándem, compatibilidad con dispositivos solar térmico, control de varias propiedades opto-electrónicas (brecha de energía, afinidad electrónica, función de trabajo, etc.)

2.3.1 Estructura del dispositivo

A pesar de que existen diferentes tipos de materiales semiconductores, la gran mayoría de las celdas solares de película delgada tienen una estructura similar.

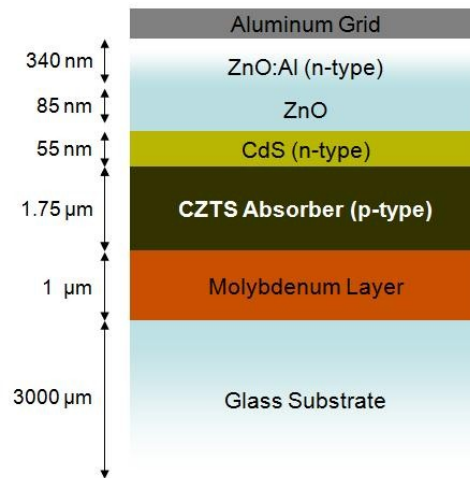


Figura 8 Estructura representativa de la celda solar de CZTS.

Como se puede observar en la Figura 8, la celda solar está conformada por diferentes componentes, los cuales se describen a continuación:

Sustrato.- Debido a que las celdas solares de película delgada son tan finas, estas se deben proteger de la parte posterior depositándose sobre un sustrato. Una de las ventajas de las películas delgadas es que pueden ser depositados sobre materiales flexibles, como láminas de metal o polímeros (plástico), lo que permite aplicaciones totalmente nuevas, sin embargo, el sustrato más común es de vidrio conductor o Corning.

Contacto posterior.- Sobre el sustrato, se necesita algún tipo de contacto posterior. Las ventajas del uso de un contacto posterior son: buena conductividad, una buena función de trabajo y la estabilidad frente a la corrosión, la oxidación, etc. Para el CdTe, CIGS y CZTS se ha utilizado molibdeno para contacto posterior, el espesor de este es de aproximadamente 500 nm y se deposita por medio de sputtering sobre vidrio.

Capa absorbidora.- En la parte superior del contacto sigue la parte más importante de una celda solar, el absorbedor, donde se lleva a cabo la parte principal que es la producción de pares electrón-hueco. Tiene un espesor de aproximadamente 2 μm a 4 μm.

Capa buffer.- Después del absorbedor sigue algún tipo de capa buffer, es decir, un semiconductor tipo-n, utilizado para formar la unión pn. Las utilizadas comúnmente son de CdS y de i-ZnO, sus espesores son de aproximadamente 50 nm y 100 nm respectivamente.

Capa ventana.- El TCO (óxido conductor transparente), generalmente llamada capa ventana, debido a que tiene la capacidad transmitir luz visible, en algunos casos se hace de ZnO dopado con Aluminio (ZnO: Al), donde el Aluminio le proporciona una buena conductividad. Tiene un espesor aproximado de 300 nm a 500 nm y depositado por sputtering.

Contacto superior.- En la parte superior, por donde los rayos solares inciden directamente, se debe poner una “rejilla” de tiras o “dedos” de metal (comúnmente Aluminio), con el fin de aumentar la corriente. El poner esta rejilla sobre la celda, se deben reducir al máximo los efectos que ensombrecen la superficie, ya que de no ser así, estas provocarían sombra afectando considerablemente la eficiencia de la celda.

Anti reflectante.- Para una mejora adicional, es posible poner un revestimiento anti-reflexión, para aumentar la cantidad de luz entrante. Este material anti reflectante puede ser de una delgada capa de monóxido de silicio, ya que una sola de estas capas reduce cerca del 10% de la reflexión y una segunda puede bajarla hasta menos del 4%.

2.3.2 Técnicas de fabricación de películas delgadas

Actualmente existe un desarrollo en progresión de las celdas solares de película delgada, ya que han estado asociadas a un crecimiento paralelo de las técnicas de deposición y de las de caracterización, que han permitido la preparación de capas con propiedades controladas.

Existen numerosas técnicas de preparación del material absorbedor para celdas solares de películas delgadas, basadas en técnicas físico-químicas. Como por ejemplo: evaporación térmica de elementos y calcogenuros [13], sputtering [14], spray pirolisis [15], electro-deposición [16], co-evaporación [17], spin-coating [18], etc.

Además existen métodos que después del depósito de los precursores, requieren un segundo paso llamado sulfuración/selenización, para formar el material final.

2.3.2.1 Depósito de precursores por evaporación térmica en vacío

De todas las técnicas existentes para el depósito de precursores, quizás las que han tenido mayor auge en los últimos años han sido las basadas en fase vapor, las cuales, están basadas en la formación de un vapor del material a depositar, con el objeto de

que el vapor se condense sobre la superficie fría del sustrato formando un depósito sólido en forma de película delgada. Generalmente este proceso ha de realizarse en vacío o en atmósfera controlada para evitar la interacción del vapor con el aire, así como la absorción sobre la superficie del sustrato de los componentes gaseosos presentes en el aire. Normalmente la evaporación se hace a presiones reducidas, del orden de 10^{-6} o 10^{-5} Torr [28]. A estas presiones bajas, el recorrido libre medio de los átomos de vapor es del orden de las dimensiones de la cámara de vacío por lo que estas partículas viajan en línea recta desde la fuente de evaporación (crisol) hasta el sustrato (Figura 9).

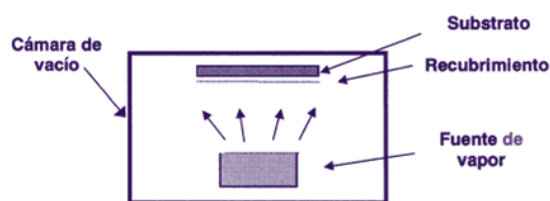


Figura 9 Esquema del proceso de deposición a partir del vapor [28].

Existen diferentes técnicas de evaporación térmica, las cuales se diferencian por la naturaleza de la fuente de vapor (sólido, líquido o gas) o en el método usado para producirlo (reacción química, calentamiento por bombardeo con partículas cargadas, fotones, plasma, etc.). Este hecho permite hacer una clasificación de los distintos métodos en dos grandes grupos:

-Técnicas físicas (deposición física de vapor)-. Se parte de un material sólido que se pretende depositar para convertirlo en vapor mediante calentamiento (evaporación) o bombardeo con partículas energéticas (iones, electrones, fotones).

-Técnicas químicas (deposición química de vapor)-. Se parte directamente de los gases (a veces en forma de líquido que pasa a estado de vapor), que mediante reacción dan un nuevo producto que se condensa en forma de película delgada sobre el sustrato.

La importancia del sistema de vacío es muy grande, por ejemplo, al dejar un metal al medio ambiente por un tiempo corto, posteriormente permite ver en algunos casos opacamientos o hasta cambios de color en la superficie, donde quizá se alcance a ver a nivel microscópico una monocapa compuesta por todos aquellos átomos que lograron adherirse a la superficie. Esta monocapa puede llegar a tener un espesor igual a varios planos cristalinos que forman el metal y dependerá de tres características principales de

la atmosfera: temperatura, naturaleza del material y densidad molecular. El nivel de vacío es medido a través de la presión en el equipo de vacío y está dado en unidades de torr o milímetro de mercurio. La presión de una atmósfera equivale a 760 Torr. Así que un torr es un poco más grande que la milésima de la presión atmosférica. A la presión de un torr una monocapa se deposita en unas cuantas millonésimas de segundo. Si la presión se reduce hasta una millonésima de torr la monocapa se deposita en un tiempo ligeramente mayor a un segundo. Para que la monocapa se forme en una hora se requiere una presión de una mil millonésima de torr (10^{-9} Torr).

2.3.3 Caracterización estructural de las películas delgadas

Uno de los aspectos fundamentales en la preparación de películas delgadas es su caracterización (morfológica, química y estructural). Esta información analítica generalmente se obtiene de diferentes técnicas que se clasifican tanto en función de la naturaleza de la sonda incidente como de la señal emitida por el material, bien sea radiación electromagnética (fotones) o partículas cargadas (electrones e iones). Estas técnicas permiten modular las condiciones de crecimiento de las películas delgadas, para que cumpla los requisitos críticos para una aplicación específica.

Como es bien sabido, tanto la estructura, como la composición de las superficies e interfaces, intervienen de forma importante en el comportamiento de sus propiedades (conductividad eléctrica, transmitancia, reflectancia, resistividad, etc.). Por lo que, la determinación de la topografía y la homogeneidad de la superficie puede considerarse como una rutina inicial obligatoria en la etapa de caracterización. La información relativa a la morfología de la superficie se realiza mediante diferentes microscopías (óptica, electrónica SEM, AFM, etc.). Por otro lado, las técnicas de análisis químico y estructural son las que aportan la información fundamental en la caracterización de las películas depositadas, como por ejemplo, la composición de la película, la presencia de impurezas, la homogeneidad de la composición, etc. Son factores determinantes en el comportamiento de la misma.

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

2.4 Cu₂ZnSnS₄ (CZTS)

2.4.1 Propiedades del CZTS

El Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) es un semiconductor tipo-p, compuesto por un cuaternario de los grupos I₂-II-IV-VI₄. Surgió por la sustitución del selenio por el azufre e indio y galio por el zinc y estaño en el compuesto CIGS, esto debido a la abundancia de los componentes de CZTS en la tierra; Cu: 50 ppm, Zn: 75 ppm, Sn: 2.2 ppm y S: 260 ppm [4] y su baja toxicidad que poseen, caso contrario al compuesto CIGS, que el contenido de indio y selenio en la corteza terrestre es de 0.05 ppm [4] o menos.

El CZTS es un mineral llamado Kesterita, el cual, se ha convertido en un buen candidato para ser utilizado como capa absorbadora en celdas solares de película delgada, debido a sus buenas propiedades que presenta como lo es, su brecha de energía de aproximadamente 1.5 eV y su alto coeficiente de absorción ($>10^4 \text{ cm}^{-1}$) [29]. Su estructura cristalina es tetragonal-Disfenoidal con parámetros de red a, b y c. donde a=b. Para calcularlos son necesarias dos ecuaciones. Considerando los valores de d₁, h₁, k₁, l₁ donde d₁ es el espacio interatómico de los átomos en los planos con índices de Miller (h₁k₁l₁), y d₂, h₂, k₂, l₂ donde d₂ es el espacio interatómico de los átomos en los planos con índices de Miller (h₂k₂l₂). Estos valores están relacionados con los parámetros de red mediante la siguiente ecuación matricial [30].

Ecuación 9

$$\begin{bmatrix} (h_1^2 + k_1^2) & l_1^2 \\ (h_2^2 + k_2^2) & l_2^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1/a^2 \\ 1/c^2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/d_1^2 \\ 1/d_2^2 \end{bmatrix}$$

Con la solución de la Ecuación 9 por la regla de Cramer, se obtienen los parámetros de red de la siguiente manera:

Ecuación 10

$$a = \sqrt{\frac{(h_1^2 + k_1^2)l_2^2 - (h_2^2 + k_2^2)l_1^2}{(l_2^2/d_1^2 - l_1^2/d_2^2)}}$$

Ecuación 11

$$c = \sqrt{\frac{(h_1^2 + k_1^2)l_2^2 - (h_2^2 + k_2^2)l_1^2}{(h_1^2 + k_1^2)/d_2^2 - (h_2^2 + k_2^2)/d_1^2}}$$

Las constantes de red para CZTS son: $a = 0.544 \text{ nm}$ y $c = 1.088 \text{ nm}$; su densidad es 4.88 g/cm^3 [31].

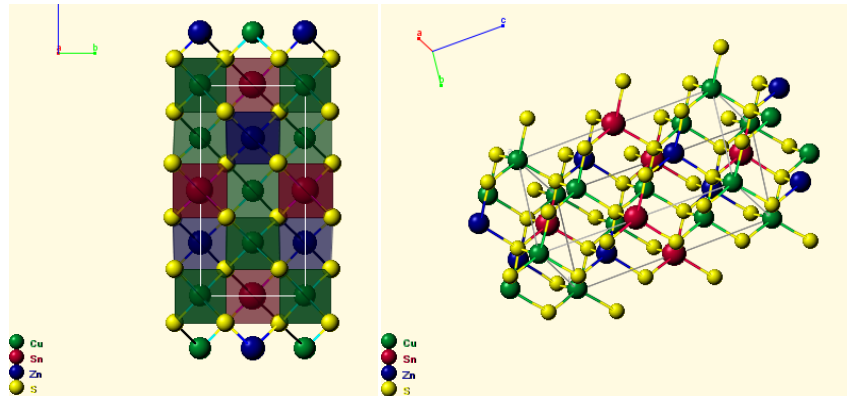


Figura 10 Estructura de la Kesterita (Tetragonal-Disfenoidal) [31]

El dopaje del CZTS se produce por defectos internos, es decir, átomos de Cu se colocan en los lugares de átomos de Zn (Cu en anti-sitios de Zn) causando una conductividad tipo-p [32]. Por lo que las pequeñas desviaciones de la estequiometría conducen también a la formación de fases secundarias. Estas fases secundarias se pueden observar a partir de un diagrama de fases, donde se muestran las fases que pueden estar presentes en equilibrio para ciertas temperaturas y contenidos de materiales.

2.4.2 Fases secundarias

Las fases secundarias tienen un gran impacto en el comportamiento de la película de CZTS y como consecuencia de la celda solar.

Como se puede observar en la Figura 11, el porcentaje correcto de cada elemento es de suma importancia para obtener como fase única la Kesterita o de lo contrario, se obtendrán fases secundarias en base al diagrama de fases ternarias, el cual es válida en equilibrio a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ y suponiendo una cantidad correcta de azufre.

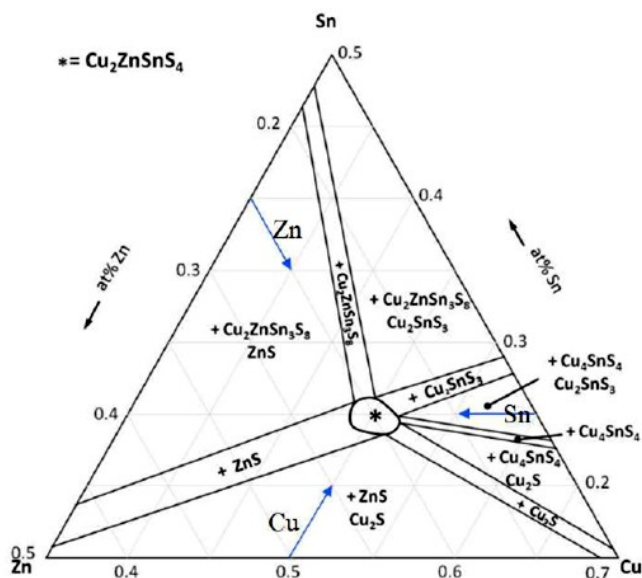


Figura 11 Diagrama de fases ternario de CZTS. Considerando un 50% de azufre. En las diferentes regiones indicadas en el diagrama de fases, se dan las fases secundarias que aparecen junto a CZTS. En el medio (marcados con un asterisco) solamente CZTS. Las flechas azules indican las líneas de relación Zn, Sn o Cu constante, respectivamente, en este caso escogido para las relaciones que significan estequiometría. [8]

A continuación se describen las fases secundarias más comunes que se forman cuando hay un desequilibrio en la estequiometría de la fase de Kesterita. Las cuales se pueden predecir con el diagrama de fases ternario (Figura 11), donde existen diez campos dibujados, cada campo significa la presencia de CZTS además de uno o dos fases secundarias que se señalan. La región que está marcado con un asterisco significa que solo debe de existir CZTS.

- Cu_2S .- Los sulfuros de cobre aparecen en las regiones ricas en Cu y pobres en Sn y Zn. Se caracterizan por una alta conductividad, ya que están fuertemente dopados por defectos intrínsecos para que actúen como metales o semiconductores, traduciéndose en serios problemas de recombinación. Lo más grave que puede pasar, es que los contactos de la parte delantera y trasera de la celda solar, se lleguen a interconectar, por lo que la corriente no podría ser usada para una carga externa. Y como se podrá observar en el capítulo de resultados, aun existiendo en pequeñas cantidades el efecto en las propiedades eléctricas es significativa. Estas fases pueden ser eliminadas mediante un ataque químico o evitado mediante la integración de azufre, como se describirá más adelante.
- SnS_2 .- Aparecen especialmente para muestras ricas en Sn, pobres en Cu y parcialmente para pobre en Zn. El sulfuro de estaño es un semiconductor tipo-n, con una banda prohibida de 2.2eV [33]. Esta fase secundaria podría funcionar como un aislante, pero si existe en

cantidades más grandes, es posible formarse un segundo diodo con polaridad opuesta a CZTS, que actuaría como una barrera a la recolección de portadores y reduciría el factor de llenado [8]. Sin embargo, Weber y colaboradores encontraron, que los sulfuros de estaño se evaporan durante la sulfuración, esto debido a su alta presión de vapor, claro, si no se impide por estar cubierto por otras fases [34].

- ZnS.- El sulfuro de zinc es una fase secundaria que surge cuando existe pobre en Sn y Cu, pero rico en Zn. Debido a la brecha de energía alta (3,54 eV) es llamado aislante, lo que significa que puede reducir el área activa, es decir, la zona donde se producen los pares electrón-hueco e inhibir la conducción de la corriente en el absorbedor. Su estructura cristalina es muy similar a la CZTS, lo que dificulta las mediciones de XRD. En realidad, ZnS, CTS y CZTS son difíciles de diferenciar por DRX, por lo que nunca se pueden excluir a estar presentes, sólo a partir de mediciones de XRD. Sólo una mirada en el diagrama de fases ternarios, podría dar una pista de que fase es más probable [8].
- CTS.- Cu_2SnS_3 (CTS), es una fase secundaria que debería de aparecer cuando se tiene pobre en Zn. El CTS muestra propiedades metálicas, por lo que se tendrían consecuencias muy parecidas al CuS. Esta fase se puede evitar mediante la producción de películas que están más lejos de ser pobre en Zn.

2.4.3 Formación del semiconductor CZTS

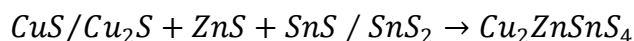
El camino de reacción para la formación de CZTS se puede iniciar con elementos (S, Cu, Sn y Zn) o compuestos (ZnS, CuS y SnS), vía la formación de compuestos binarios (Cu_6Sn_5 , SnS_2 , Cu_2S , Cu_5Zn_8 , etc.) en compuestos más complejos como CTS y CZTS [34]. Durante el camino de reacción existe la interdifusión de todos los elementos, principalmente del Cu, ya que este posee una alta tasa de difusión en comparación con el azufre [35], lo que lo hace más difusa a la superficie para formar sulfuros de cobre [36], sin embargo, estos se pueden eliminar mediante un ataque químico [35], el único problema de usar un ataque químico es que deja huecos por los átomos de Cu, incluso si los sulfuros de cobre ya habían reaccionado con otras fases. Para evitar la difusión de cobre en la superficie, se integra con el azufre para que el Cu pueda reaccionar al menos parcialmente con azufre en la mayor parte directamente desde el principio, es decir mediante binarios, debido a que el motivo para la difusión de Cu en la superficie, es la afinidad de Cu para reaccionar con el azufre. El resultado es menos difusión de los

elementos, además, de menos expansión de la película y un crecimiento homogéneo de CZTS con granos más grandes y menos huecos [8].

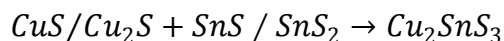
Hergert y Hock utilizaron un modelo cristalográfico para predecir dos vías paralelas para la formación de CZTS a partir de sulfuros binarios [37]. La primera vía es una reacción directa de las tres fases, y el segundo sale a través de la fase intermedia Cu_2SnS_3 .

Las reacciones se resumen a continuación:

Ecuación 12



Ecuación 13



Una vez que los sulfuros binarios estén depositados sobre un sustrato, la cristalización de la fase de CZTS se realiza sobre la base de experimentos de difracción de rayos-X como función de la temperatura [38].

Tooru y colaboración [39], fabricaron películas delgadas de CZTS utilizando un sistema de sputtering híbrido con dos fuentes y dos celdas de efusión. Mediante la deposición secuencial de elementos metálicos y horneando con un flujo de azufre variando la temperatura del sustrato. Ellos mostraron algunos difractogramas de muestras sulfuradas a diferentes temperaturas. La aparición de fases de sulfuro pareció comenzar entre 300°C y 350°C, en esta última, ya aparece la fase de CZTS pero con muy poca intensidad y a partir de los 400°C encontraron una sola fase de CZTS.

Weber y colaboración [34], calcularon una constante de velocidad de segundo orden de entre 2×10^{-9} y $3 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para asumir un proceso de difusión limitada de la formación CZTS a partir de la sulfurización de elementos Cu, Zn y Sn. Ellos llegaron a la conclusión de que en 500 °C, la formación de CZTS debe ser completa dentro del 10–70%.

Capítulo 3. Experimentación

La fabricación de las películas delgadas de CZTS se realizó en 2 etapas, que son: la evaporación térmica en vacío de los compuestos binarios metal-azufre sobre sustrato de vidrio y el proceso de sulfurización-cristalización para la obtención de la fase de Kesterita.

Las caracterizaciones de las películas delgadas de CZTS fueron las siguientes: análisis composicional de las películas delgadas realizado con EDS, análisis de propiedades ópticas como por ejemplo: brecha de energía, transmitancia, reflectancia, coeficiente de absorción realizado con espectroscopia de UV-Visible, medición de la resistividad mediante fotorespuesta, análisis de la morfología superficial mediante FE-SEM y análisis estructural y de fases secundarias con DRX y espectroscopia Raman.

3.1 Evaporación de los compuestos binarios (CuS/SnS/ZnS)

Para la fabricación de las películas delgadas de CZTS se depositaron los siguientes compuestos binarios: CuS, SnS y ZnS (descripción de los precursores en Anexo 3) por el método de evaporación térmica en vacío sobre sustratos de vidrio.

La razón de depositar compuestos binarios fue la siguiente:

- Como se menciona en el capítulo 2, la integración del azufre a los elementos se hace para que los precursores elementales: Zn, Sn pero principalmente el Cu, pueda reaccionar al menos parcialmente con azufre en la mayor parte directamente desde el principio, es decir mediante binarios (CuS, SnS y ZnS), el resultado es menos difusión de los elementos, además, de menos expansión de la película y un crecimiento homogéneo de CZTS con granos más grandes y menos huecos [8].

El orden de apilamiento fue el siguiente: Vidrio/CuS/SnS/ZnS. La razón se describe a continuación:

- Debido a que el Cu tiene una mayor tasa de difusión en la superficie, entonces se deposita primero de tal manera que quede debajo de los demás metales y así evitar sulfuros de cobre en la superficie, es decir, fases secundarias. El SnS por

encima del CuS para evaporar las posibles fases de este que se pudieran formar durante el camino de reacción, como se menciona en el capítulo 2.

Condiciones de depósito

La evaporación térmica de los compuestos binarios se realiza con el procedimiento y condiciones siguientes:

1. Los precursores (CuS, SnS y ZnS) que se encuentran en forma de polvo, son depositados en un crisol, el cual, es calentado mediante una bobina de inducción enrollada en el crisol (Figura 12) para la evaporación del precursor.

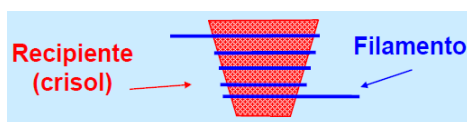


Figura 12 Fuente de evaporación térmica (crisol)

2. El orden de evaporación es el siguiente: CuS/SnS/ZnS, los cuales se depositan uno por uno sobre un sustrato de vidrio (Corning), con una presión de vacío de 1×10^{-5} Torr, razón de depósito: 1.5 \AA/s , temperatura del sustrato durante el depósito: 250°C . Logrando un espesor de película aproximada de $1 \mu\text{m}$. Las fotografías de las películas delgadas presentadas en este trabajo se encuentran en Anexo 2.

La Figura 13 muestra un esquema del sistema utilizado para la deposición de los compuestos binarios, el cual está compuesto por las siguientes unidades:

- Cámara de evaporación térmica, la cual se encuentra conectada a un sistema de vacío que permite alcanzar presiones del orden de 1×10^{-5} Torr. (Anexo 1).
- Tres crisoles de cerámica para contener los precursores en polvo de CuS, SnS y ZnS.
- Tres resistencias de Tungsteno para calentar los crisoles y evaporar los precursores.
- Sistema de calentamiento y control de temperatura del sustrato mediante radiación proveniente de una resistencia.
- Monitor de espesor que permite medir la velocidad de deposición y el espesor de los precursores evaporados usando un crisol de cuarzo.

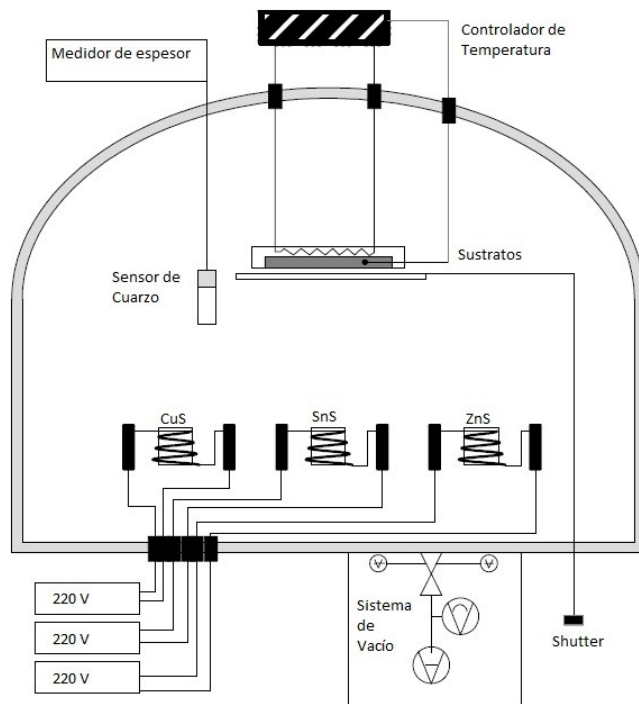


Figura 13 Diagrama del sistema usado para la deposición de los compuestos binarios (CuS, SnS y ZnS) por medio de la evaporación térmica en vacío.

3.2 Cristalización-Sulfurización

Debido a que, en la literatura no se encuentra una temperatura específica para la cristalización-sulfurización de las películas delgadas con las condiciones en las que se fabrican en este trabajo propuesto, es decir, con compuestos binarios, entonces, a partir de los antecedentes de grupos mencionados en el capítulo 2, se realizaron diferentes tratamientos térmicos (350°C, 450°C y 550°C) mediante un horno modelo VBF-1200X. Todos en ambiente de Ar+S con 5mg de Azufre a una presión de 1 Torr. Con el objetivo de encontrar como fase única la Kesterita.

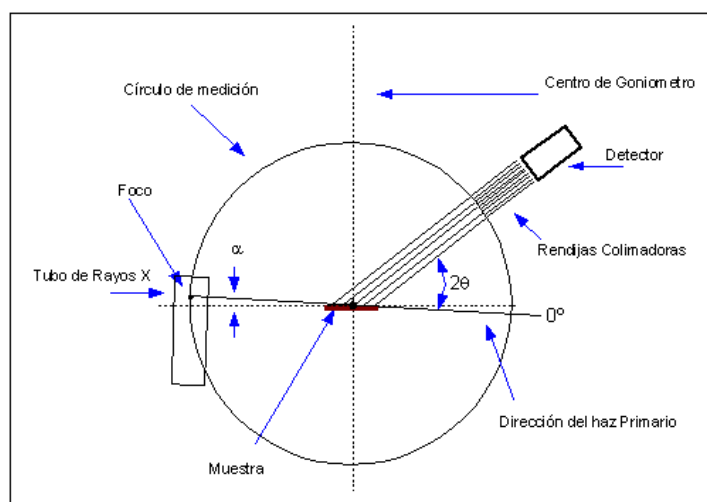
El tratamiento térmico se hace en rampa de 3 escalones, como se describe a continuación:

- 1.- Se parte de temperatura ambiente hasta 100°C en 5min (manteniéndose 1min en 100°C).
- 2.- de 100°C a 350°C /450°C /550°C en 12 min (se mantiene 10min).
- 3.- finalmente de 350°C /450°C /550°C a Temperatura ambiente, en 2:30 hrs.

3.3 Técnicas de caracterización

3.3.1 Difracción de Rayos-X

La técnica de difracción de rayos X fue utilizada para la caracterización estructural de las películas delgadas de CZTS presentadas en este trabajo, analizadas con el equipo de difracción de Rayos-X Rigaku modelo DMAX 2000 con un haz rasante de 1° .



Esta técnica consiste en dirigir un haz de rayos X monocromático con longitud de onda k a la superficie de la muestra. Esta muestra es colocada en un plano definido, incidiendo en un ángulo α alrededor de las órbitas de la muestra, produciendo una interferencia constructiva entre los rayos X, el cual se refleja en planos de la red dando una alta reflexión de intensidad cuando la ley de Bragg se cumple:

Ecuación 14

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta$$

Donde d es el espaciamiento de los planos de la red y n es un número entero.

La Intensidad de reflexión se muestra como una función del ángulo entre la fuente y el detector, igual a 2θ . Para una muestra que tiene cristales orientados al azar, el patrón de reflexión y su intensidad depende sólo de la simetría de la estructura cristalina y sus parámetros de red. [38]

Cuando coexisten fases con simetría y parámetros de red similares, los picos obtenidos por difracción de rayos X se superponen, haciendo difícil identificar cada fase, como por

ejemplo en el caso de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), Cu_2SnS_3 (CTS) y ZnS. De hecho, los dos primeros compuestos tienen algunos pequeños picos adicionales que el ZnS no muestra, además de que el ZnS no tiene un pico único. Lo que significa que el ZnS nunca podrá ser aprobado o excluido, siempre y cuando existan cristales de CZTS y/o CTS. Por otra parte, la ausencia de una señal de difracción de rayos X no tiene que significar ausencia de la fase secundaria, ya que podría estar presente en la fase amorfa. Por lo que siempre es recomendable recurrir a otra técnica de caracterización, como por ejemplo, espectroscopia Raman.

A continuación se muestra una lista de las fases secundarias de acuerdo con el diagrama de fases para el $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ así como sus parámetros de red y su estructura cristalina que útiles para el análisis de las películas delgadas de CZTS.

Tabla 1 Fases secundarias que podrían estar presentes en $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Fase	Estructura	Constantes de red (Å)	Bibliografía
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	Tetragonal	a=5.44, c=10.88 a=5.43 c=10.85	[31], [38]
Cu_2S	Tetragonal	a=3.996, c=11.287	[38]
ZnS	Cubico	a=5.409	[38]
Cu_2SnS_3	Tetragonal	a=5.413, c=10.824	[38]
SnS_2	Hexagonal	a = 3.639, c = 5.868	[31]

Tamaño de cristal

Mediante la ecuación de Debye-Scherrer se calculó el tamaño de cristal:

$$\tau = \frac{K\lambda}{B\cos(\theta_B)}$$

Donde el factor de forma es considerado como $K=0.9$, longitud de onda del Cu con $\lambda=1.5406$ Å, B es el ancho medio del pico considerando para el cálculo y θ_B es el ángulo correspondiente con el máximo del pico.

3.3.2 Espectroscopia Raman

Un medio alternativo utilizado en este trabajo para distinguir posibles fases secundarias en las películas de CZTS, es la espectroscopia Raman, que mide el espectro de los cambios de longitud de onda de un haz de luz monocromática, por lo general un láser, después de que se dispersa a partir de una muestra. La Interacción de la luz láser con

fonones en la muestra, hace que la energía del fotón aumente o disminuye. De acuerdo con estos cambios, en principio, es posible distinguir CZTS de las fases secundarias, si la resolución de la prueba se encuentra a pocos cm^{-1} . Sin embargo existen fases en las que pueden coincidir en picos como por ejemplo la fase de Cu_2SnS_3 que tiene dos formas, la forma cúbica la cual es posible distinguirla a temperatura más alta y la forma tetragonal que a temperatura inferior se encuentran más cerca de CZTS, a pesar de esto, el CZTS tiene un pico único a 287 cm^{-1} , lo que significa que es posible utilizar espectroscopia Raman para demostrar la presencia de CZTS, incluso si la presencia concurrente de Cu_2SnS_3 no puede ser definitivamente descartada [38].

El equipo utilizado para la medición fue el Micro Espectrómetro Raman Dilor modelo Labram II usando una longitud de onda 632.8 nm . En la Tabla 2 se muestra los picos más importantes que se encuentran en la literatura utilizados para analizar por espectroscopia Raman con una longitud de onda de 780 cm^{-1} las películas delgadas de CZTS fabricadas en este trabajo.

Tabla 2 Raman shifts de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ y algunas fases posibles es este.

Fase	Raman shifts (cm^{-1})	Bibliografía
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	137,254-266,282-288,307,332-338,362-368 y 662	[40]- [41]
SnS_2	315,354	[41], [42]
Cu_2S	264,473-475	[41]
ZnS	260-278,306,333,351	[41], [43]
Cu_2SnS_3	295-303,355	[41], [44]

3.3.3 Microscopia FE-SEM

Para un análisis de la topografía superficial en la películas delgadas de CZTS, se utilizó el microscopio Hitachi FE-SEM modelo S-5500 que ofrece imágenes con niveles excepcionales de resolución (0.4 nm en 30 KV y 1.6 nm en 1 KV).

En un SEM, se emiten electrones desde un filamento y se aceleran en un ánodo, este haz de electrones viaja a través de una columna óptica, enfocada con lentes magnéticos. La muestra es barrida con este haz de electrones, produciendo electrones secundarios y/o retrodispersados, los cuales son recogidos por un detector para crear una imagen. Los electrones tienen una gran profundidad de campo lo que significa que las muestras pueden ser examinadas a una alta magnificación, permitiendo la observación y caracterización superficial de los materiales. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues sólo requieren que estas sean conductoras de lo contrario necesitaran ser recubiertas con una capa de carbón o una capa delgada de un metal con

el propósito de darle propiedades conductoras a la muestra. Para el caso de las muestras analizadas solo fue necesario recubrirlas con una capa de carbón.

3.3.4 Espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (EDS/EDX)

Para el análisis composicional de las películas de CZTS se utilizó el equipo Hitachi SUI510, mediante la técnica de Espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (EDS). El cual consiste en bombardear con electrones la película delgada de CZTS, con el objetivo de sacar los electrones que se encuentran ligados en las capas atómicas mediante la excitación de estos. Este proceso crea vacancias en la capa atómica, que luego se llenan por los electrones de orbitales más altos. Produciendo fotones de rayos X con energías de elementos-específicos característicos que pueden ser detectados para determinar el contenido.

Los fotones característicos están marcados con una letra latín y una griega. La letra latín corresponde a la capa donde el electrón ha sido sacado (desde la capa K-, L-, M-, etc.), la letra griega indica en que capa se ha sustituido (α para transiciones desde los niveles $n=2$ a $n=1$, β para transiciones $n=3$ a $n=1$). Por ejemplo, si un electrón de la capa K está sustituido por un electrón de la capa L, radiación $K\alpha$ de rayos X son emitidos.

3.3.5 Espectrofotometría de UV-Visible

La caracterización óptica de las películas fabricadas en este trabajo de CZTS fue evaluada por la medición de los espectros de transmitancia y reflectancia de las mismas, utilizando un Espectrofotómetro Shimadzu 3101 PC UV-VIS-NIR. La referencia para las mediciones de transmitancia fue el aire y para reflectancia un espejo de primera superficie. Las mediciones se hicieron desde 250nm hasta 2500nm.

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

Su expresión matemática es:

Ecuación 15

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Donde I_0 es la intensidad del rayo incidente e I es la intensidad de la luz que viene de la muestra. La transmitancia de una muestra está normalmente dada porcentualmente y definida como:

Ecuación 16

$$T\% = \frac{I}{I_0} \cdot 100\%$$

De modo análogo a la transmitancia, la reflectancia de una muestra es el cociente entre la intensidad de la radiación que refleja y la intensidad de la radiación incidente. En nuestro caso las radiaciones incidente y reflejada no puede ser medida simultáneamente, por lo que, para poder determinar la reflectancia se recurre a alternar varias medidas de la intensidad reflejada/transmitida y de la intensidad incidente.

El coeficiente de absorción se calculó a partir de la siguiente expresión [45]:

Ecuación 17

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha t}}{(1 - R)^2 e^{-2\alpha t}}$$

Donde T es la transmitancia, R es la reflectancia, α es el coeficiente de absorción y t el espesor de la película. Para grandes αt el segundo término en el denominador puede omitirse y la ecuación se simplifica a:

Ecuación 18

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha t}$$

En la zona de alta absorción (donde la absorción está asociada con las transiciones interbanda), la forma del coeficiente de absorción α ($h\nu$) está dado en forma cuadrática por Tauc [46] y discutido en términos más generales por Mott y Davis [47], que utiliza la ecuación de la forma:

Ecuación 19

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^n$$

Donde A es una constante, α el coeficiente de absorción, $h\nu$ es la energía del fotón y n es una constante igual a $\frac{1}{2}$ para semiconductores de brecha de energía directa, el valor de energía para $\alpha=0$ se conoce como brecha de energía (E_g). Esta propiedad se calculó en nuestra experimentación extrapolando la grafica $(\alpha \cdot h\nu)^2$ vs Energía del fotón, en el eje x.

3.3.6 Perfilometría

Para la medición del espesor de las películas de CZTS se utilizó el perfilometro modelo Ambios XP-200, el cual, es un perfilador computarizado de alta sensibilidad, ya que cuenta con la capacidad de medir alturas de escalón con precisión por debajo de los 10 angstroms a tan grande como 1,2 milímetros.

Especificaciones técnicas del perfilometro:

- Alcance vertical: 10Å a 1,2 mm.
- Resolución vertical: 1Å en el rango de 2,5µm y 100 nm en el rango de 1,2 mm.
- Longitud de exploración: 55 mm máximo.
- Dimensiones de la muestra máxima: 200 mm de diámetro y alturas de hasta 55 mm.
- Posicionamiento: motorizado y programable.
- Visualización de muestra: color de la cámara.
- Aguja (estándar): Diamante, radio de 2,5 µm.

3.3.7 Fotorespuesta

La fotorespuesta de las películas de CZTS fue demostrada siguiendo los principios para las medidas eléctricas de cualquier material, en este caso la conductividad, por lo cual se requirió realizar un contacto óhmico, es decir, contacto metal-semiconductor tipo-p, con función de trabajo del metal mayor al del semiconductor. Esto se realizó pintando sobre la superficie de las películas de CZTS ($\phi_{\text{CZTS}}=4.6$ eV [48]) dos electrodos de carbón ($\phi_{\text{carbón}}=4.81$ eV) de aproximadamente 0.036 cm^2 , se iluminaron utilizando una lámpara incandescente de 100W-120 V y se aplicó un voltaje de 0.1V con una fuente de voltaje programable Keithley modelo 619. Para medir la fotocorriente se utilizó Electrómetro/Multimetro Marca Keithley modelo 230. El tiempo de medición de corriente fue de 60 segundos. 20 en oscuridad, 20 en iluminación y 20 oscuridad.

La conductividad eléctrica de las películas delgadas T03-CZTS, T07-CZTS y T08-CZTS fue evaluada utilizando la siguiente ecuación:

Ecuación 20

$$\sigma = \frac{I l}{V b d}$$

Donde V (V) es el voltaje aplicado, I (A) es la corriente que circula a través de la película, b (cm) es la longitud de los contactos eléctricos (Carbón), l (cm) es la distancia de separación de los electrodos y d (cm) es el espesor de la película delgada.

Los procesos de fotoconductividad se dividen en dos regímenes: Estacionario y transitorio. El régimen estacionario ocurre cuando los procesos de generación y recombinación se han igualado, en general las estructuras que aparecen en este régimen se definen para la menor energía donde comienza el cambio de conductividad. El régimen transitorio tiene dos partes, cuando el semiconductor es iluminado y se mueve al punto de la fotoconductividad estacionaria y cuando es dejado en la oscuridad y va al equilibrio termodinámico. [49]

Para los casos más simples donde la recombinación es proporcional al exceso de portadores, se tiene:

Ecuación 21

$$\Delta n = n_0 (1 - e(-t/\tau_i)) \text{ Curvas de subida}$$

$$\Delta n = n_0 e(-t/\tau_i) \text{ Curvas de decaimiento}$$

Donde se ha supuesto que los portadores de carga sean electrones, similares ecuaciones pueden ser escritas para los huecos, el término τ_i representa cada uno de los procesos involucrados en el sistema. [49]

La resistividad se calculó con la inversa de la conductividad:

$$\rho = \frac{1}{\sigma}$$

Se ha reportado que la resistividad de la Kesterita depende de la relación de Cu/(Zn+Sn) y que esta varía desde 10^{-2} a $10^4 \Omega\text{-cm}$, sin embargo, también se ha reportado que si esta relación es menos de 1.0, se obtienen mejores eficiencias y resistividades del orden de $10^2\text{-}10^4 \Omega\text{-cm}$ [50], [51].

Capítulo 4. Resultados y discusión

Debido a la precisión de la técnica de evaporación, solo fueron suficientes fabricar 16 películas delgadas de CZTS en nuestros experimentos para encontrar como fase única la Kesterita. A excepción de las pruebas de calibración del equipo de evaporación térmica en vacío.

4.1 Análisis de composición estequiométrica con EDS

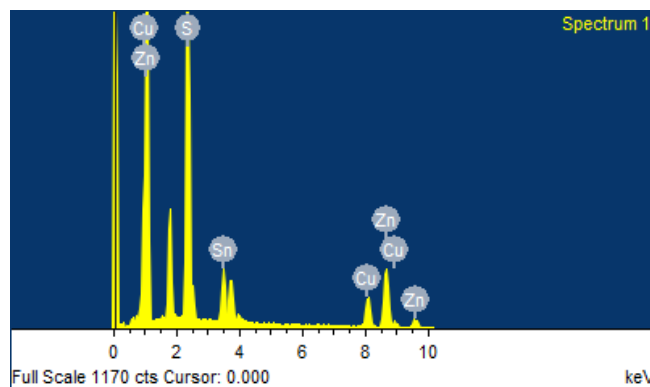
El primer objetivo fue depositar los precursores secuencialmente con las mismas condiciones, es decir, todos con la misma tasa de depósito (1.5 \AA/s), temperatura del sustrato (250°C) y espesor (200nm). La idea de partir con estas condiciones, fue observar y optimizar la composición de cada película depositada, mediante la calibración de las condiciones de depósito para cada precursor en específico y así obtener la estequiometría del compuesto de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

EDS fue el método de análisis más utilizado en este trabajo de tesis para encontrar la estequiometría de la Kesterita. En el software utilizado, se identifican automáticamente los elementos, el porcentaje atómico y masa contenidos en las películas. Los elementos que no forman parte de la muestra o que son irrelevantes para las consideraciones (como en nuestro caso, el silicio del sustrato) se quitaron manualmente, y seguido de esto, se calculó la composición para los elementos restantes.

El resultado de EDS de la película con las mismas condiciones de depósito de cada precursor, la cual llamaremos T01-CZTS son:

Tabla 3 Resultado de EDS para la película delgada T01-CZTS con condiciones de evaporación iguales de cada precursor.

Elemento	Peso%	Atómico%
S K	34.22	54.39
Cu K	13.49	10.82
Zn K	35.23	27.46
Sn L	17.05	7.32
Total	100.00	



La Figura 14 muestra el espesor total de la película delgada T01-CZTS.

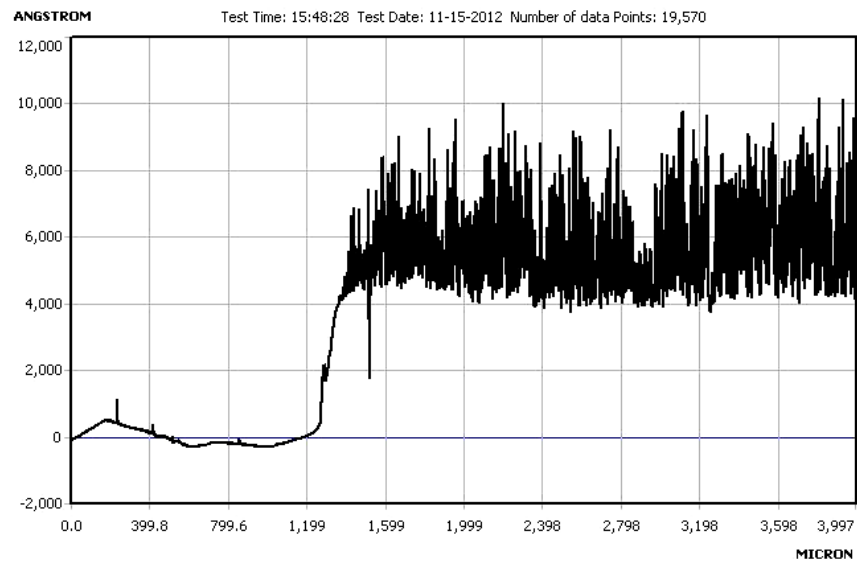


Figura 14 Perfilometría de la película T01-CZTS con un espesor promedio de 600 nm.

Debido a que el espesor de cada precursor es la variable más importante para la modificación considerable de la estequiometría de la película depositada, se decidió mantener las demás condiciones y solo variar esta. Por lo que en base a EDS se obtuvieron los espesores correctos para cada precursor en el depósito de las películas delgadas.

La calibración de los espesores se realizó de la siguiente manera:

$$CuS(nm) = \frac{(25\%)(200 \text{ nm})}{10.82\%} = 462 \text{ nm}$$

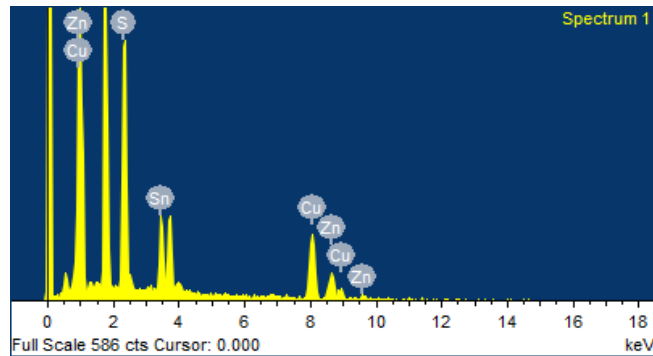
$$SnS(nm) = \frac{(12.5\%)(200 \text{ nm})}{7.32\%} = 341 \text{ nm}$$

$$ZnS(nm) = \frac{(12.5\%)(200 \text{ nm})}{27.46\%} = 91 \text{ nm}$$

Con los nuevos espesores calculados y ya depositados se analizó su composición nuevamente, obteniendo lo siguiente:

Tabla 4 Análisis de EDS después de la corrección de espesores en los precursores.

Elemento	Peso%	Atómico%
S K	24.01	42.93
Cu K	34.65	31.26
Zn K	14.82	12.99
Sn L	26.52	12.81
Total	100.00	

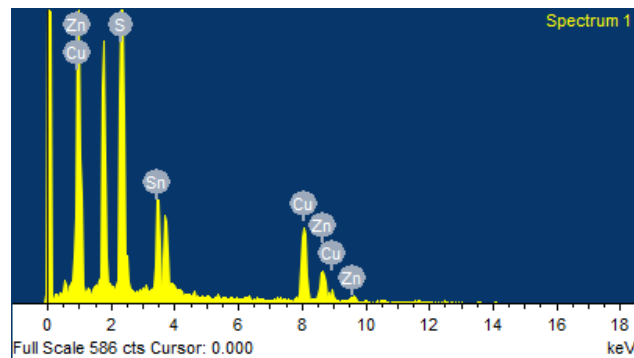


Como se puede observar en la Tabla 4, los resultados obtenidos después de la calibración se encontraban cercanos a la estequiometria de la Kesterita, por lo que se realizó la etapa de cristalización-sulfurización (etapa descrita más adelante) a 550°C durante 10min en ambiente de Ar+S, para calibrar nuevamente y obtener la estequiometria de la Kesterita después de la etapa de cristalización-sulfurización.

La película que mostró la composición más cercana a la estequiometria de la Kesterita después de la etapa de cristalización-sulfurización fue la película T07-CZTS, la cual, se muestra su composición en la Tabla 5 :

Tabla 5 Resultados de EDS de la película T07-CZTS.

Elemento	Peso%	Atómico%
S K	29.25	50.05
Cu K	28.87	24.93
Zn K	15.04	12.62
Sn L	26.84	12.40
Total	100.00	



En la Figura 15 se muestra un mapeo por elemento de la película T07-CZTS, mostrando homogeneidad en la distribución de los elementos en la película.

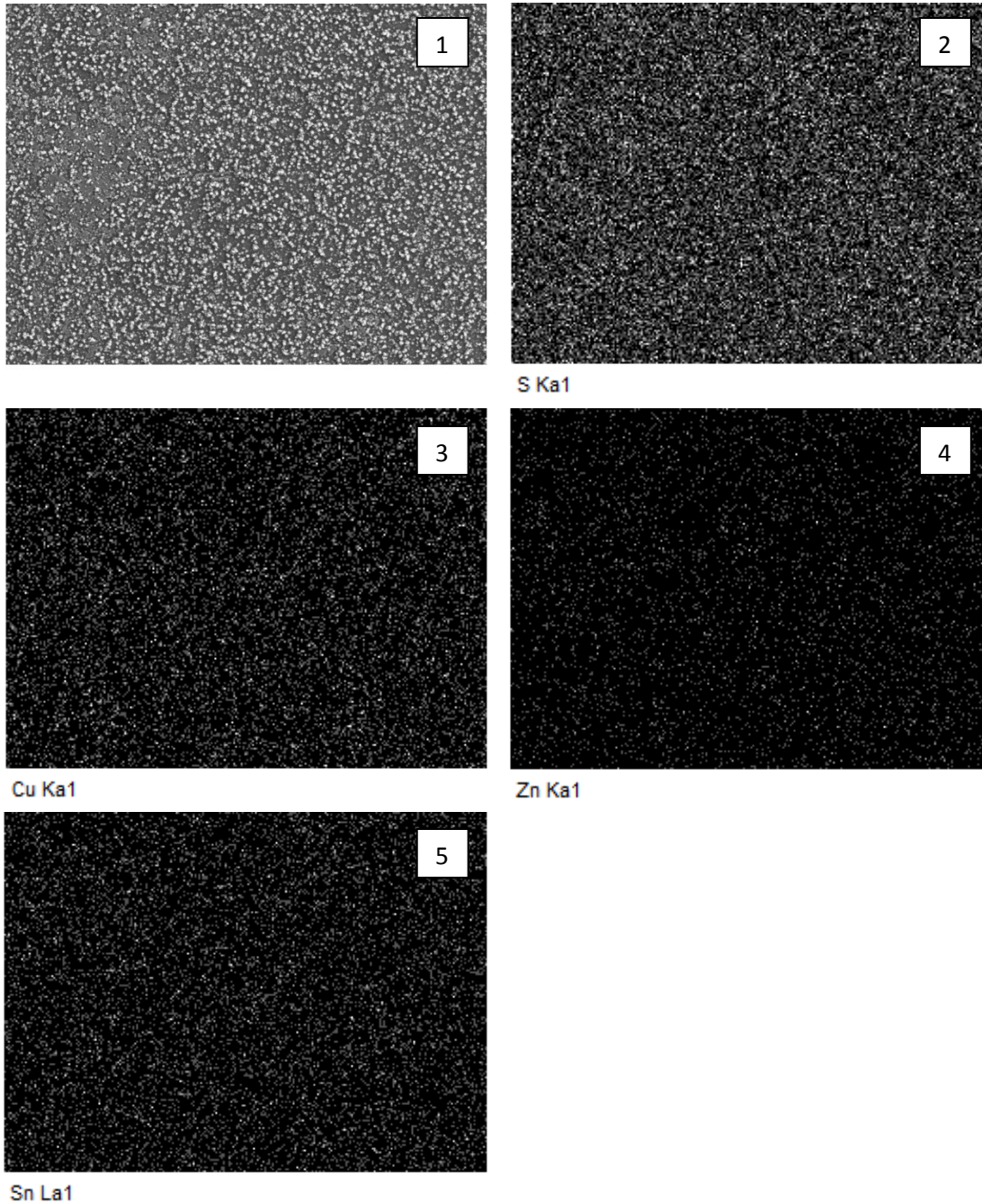


Figura 15 Mapeo de la distribución de los elementos en la película T07-CZTS. 1) superficie analizada con magnificación 500. 2) Distribución de Azufre. 3) Distribución de Cobre. 4) Distribución de Zinc. 5) Distribución de Estaño.

En la Tabla 6 Tabla 7 y Tabla 8 se muestra un análisis puntual de la composición en tres regiones diferentes, donde se observa un ligero cambio de composición. La primera (granos brillosos) región muestra ligeramente más cobre que en las demás regiones. En la segunda (granos tenues) más estaño y la tercera (granos opacos) más zinc.

Tabla 6 Análisis puntual (1) T07-CZTS

Elemento	Peso%	Atómico%
S K	31.19	52.01
Cu K	30.10	25.33
Zn K	14.22	11.63
Sn L	24.49	11.03
Total	100.00	

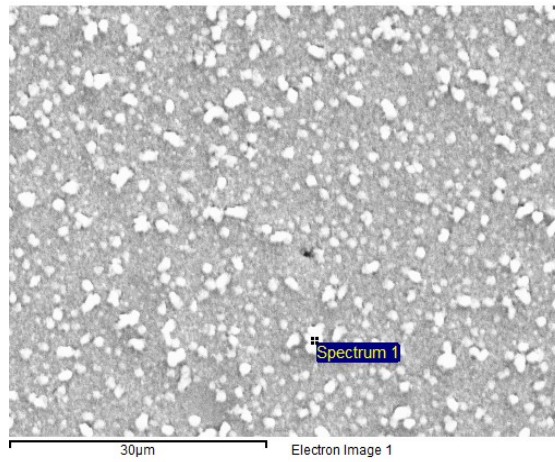


Tabla 7 Análisis puntual (2) T07-CZTS

Elemento	Peso%	Atómico%
S K	29.99	51.30
Cu K	27.20	23.48
Zn K	14.41	12.09
Sn L	28.40	13.13
Total	100.00	

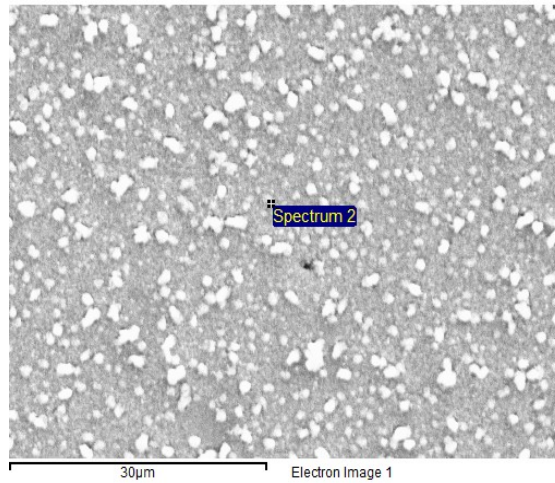
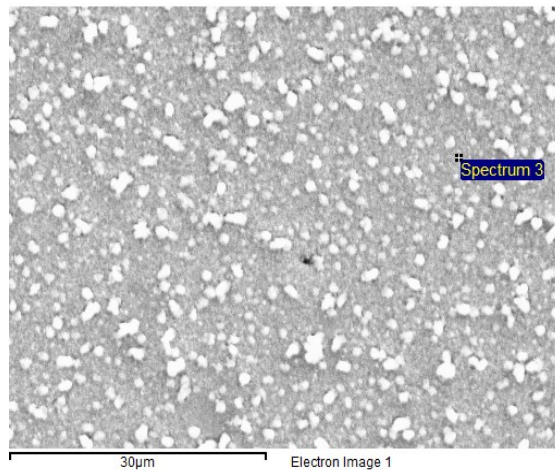


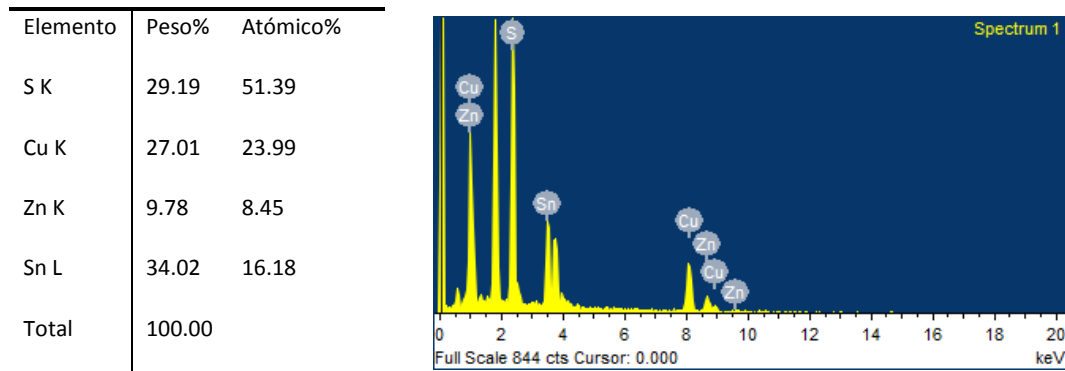
Tabla 8 Análisis puntual (3) T07-CZTS

Elemento	Peso%	Atómico%
S K	30.09	51.25
Cu K	27.07	23.27
Zn K	15.36	12.83
Sn L	27.48	12.64
Total	100.00	



Además, se decidió realizar otra película pero con una relación de 0.5 de los espesores depositados en la T07-CZTS. Con el objetivo de mantener la estequiometria, pero con menos cantidad de material utilizado. A esta película se le llamó T03-CZTS y se obtuvieron los siguientes resultados del análisis de EDS:

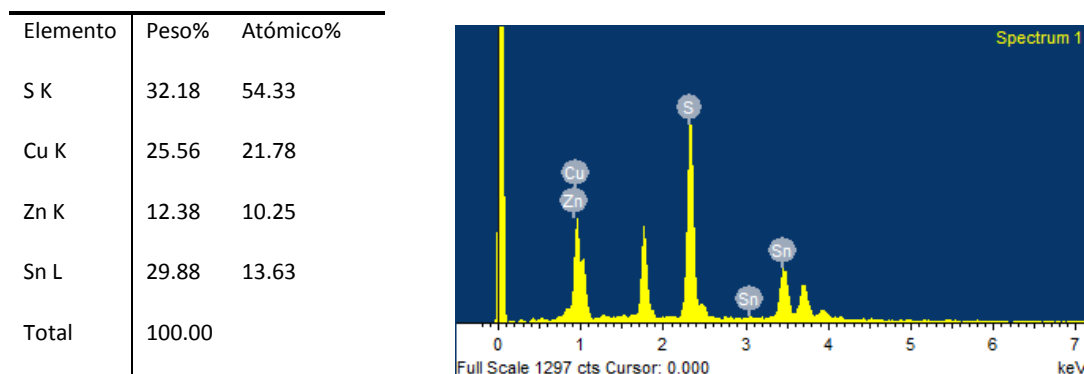
Tabla 9 Resultados de EDS de la película T03-CZTS.



Como se observa en la Tabla 9 y de acuerdo a la estequiometria de CZTS, el cobre se encontraba muy cerca del 25%, el Zn faltaba 4% para los 12.5% y el Sn se había pasado por 3.7% de 12.5%. Estos resultados no tan precisos se obtuvieron probablemente a que se depositó solo la mitad del espesor calculado por cada precursor, sin embargo, esta película mostró buenas propiedades tanto como estructurales como ópticas descritas más adelante.

Finalmente la película que mejor mostró fotorespuesta fue con la que llamamos T08-CZTS. A continuación se muestra su composición analizado con EDS.

Tabla 10 Análisis EDS de la película T08-CZTS.



Como se puede observar en la Tabla 10, la composición de la película T08-CZTS no es la exacta de acuerdo con la estequiometría de CZTS, si no que, podemos notar que la película es pobre en Cu y Zn, pero ligeramente rico en Sn.

La Tabla 11 muestra los espesores obtenidos en la búsqueda de la estequiometría de la Kesterita.

Tabla 11 Espesores de las películas de CZTS.

Elemento	Mismo espesor (nm)	Calibración del espesor (nm)	Calibración del espesor (nm)	Espesor de la película con fotorespuesta (nm)
	T01-CZTS	T03-CZTS	T07-CZTS	T08-CZTS
CuS	200	235	445	470
ZnS	200	50	95	100
SnS	200	175	325	390
Total	600	460	865	960

4.2 Análisis estructural con Difracción de Rayos-X

Seguido del análisis de composición se realizó el análisis de difracción de rayos-X para obtener información de la película delgada después del depósito de los compuestos binarios sin pasar por la cristalización-sulfurización, esto con el objetivo de recabar ideas sobre los precursores, es decir, para revelar información sobre la estructura y las fases existentes. En la Figura 16 se observa el difractograma donde el patrón negro pertenece a una película delgada después de la evaporación de los precursores con una relación estequiométrica muy cercana a la fase de Kesterita, igual a: $Cu/(Sn+Zn)=0.996$, $Zn/Sn=1.017$. En el diagrama, las líneas verticales color negro, rojo y azul indican los picos de difracción de rayos-X para ZnS, CuS y SnS respectivamente, en el que la longitud está relacionada con la intensidad del pico a partir de muestras de polvo sin estrés. Los datos de referencia se toman de las bases de datos de JCPDS (Comité Conjunto de Estándares de Difracción de Polvos). Este resultado indica, como es de esperarse, que la fase de Kesterita aun no exista en esta etapa de pos depósito de compuestos binarios, sin embargo, es útil para confirmar la existencia de los compuestos binarios depositados sobre el sustrato.

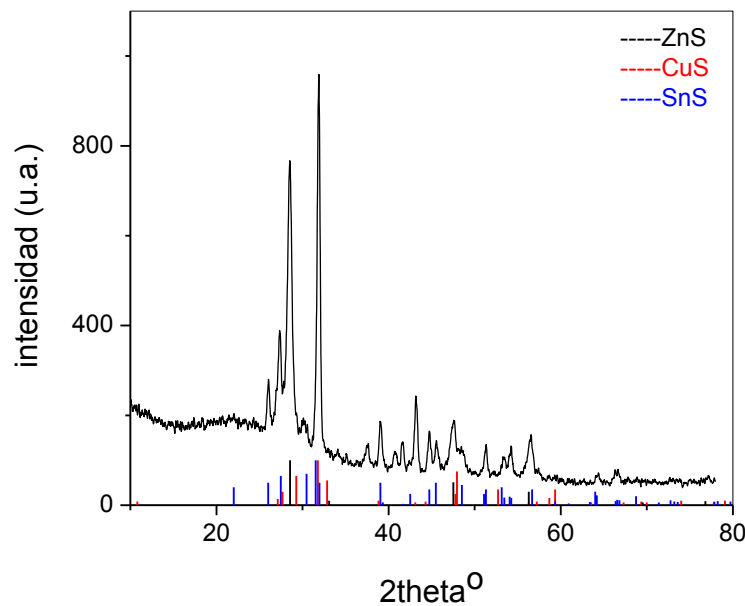


Figura 16 Difractograma de la película delgada fabricada por evaporación térmica en vacío de sulfuros binarios con el siguiente apilamiento: CuS/SnS/ZnS.

El segundo objetivo era encontrar la temperatura de cristalización-sulfurización con fase única de CZTS, de igual manera mediante el análisis de difracción de rayos-X. Se analizaron las siguientes temperaturas de cristalización-sulfurización a: 550°C, 450°C y 350°C, todas en ambiente de Ar+S (5mg).

De acuerdo al análisis de difracción de rayos-X (Figura 17) que se realizaron a películas delgadas cristalizadas-sulfurizadas a diferentes temperaturas (550°C, 450°C y 350°C) en ambiente de Ar+S, la película que mostró la fase única de Kesterita con estructura cristalina tetragonal (tarjeta JCPDS: 26-0575), fue la película cristalizada a 550°C. Las películas cristalizadas a 350°C y 450°C mostraron fases secundarias (CuS₂, ZnS, SnS, CTS, etc.) en los picos principales, poca cristalización y muy poco porcentaje de fase de Kesterita. Por lo que se concluyó que la mejor temperatura para la cristalización-sulfurización para las películas delgadas fabricadas a partir de compuestos binarios es a 550°C para obtener como fase única la Kesterita.

A continuación se muestran los difractogramas para cada temperatura:

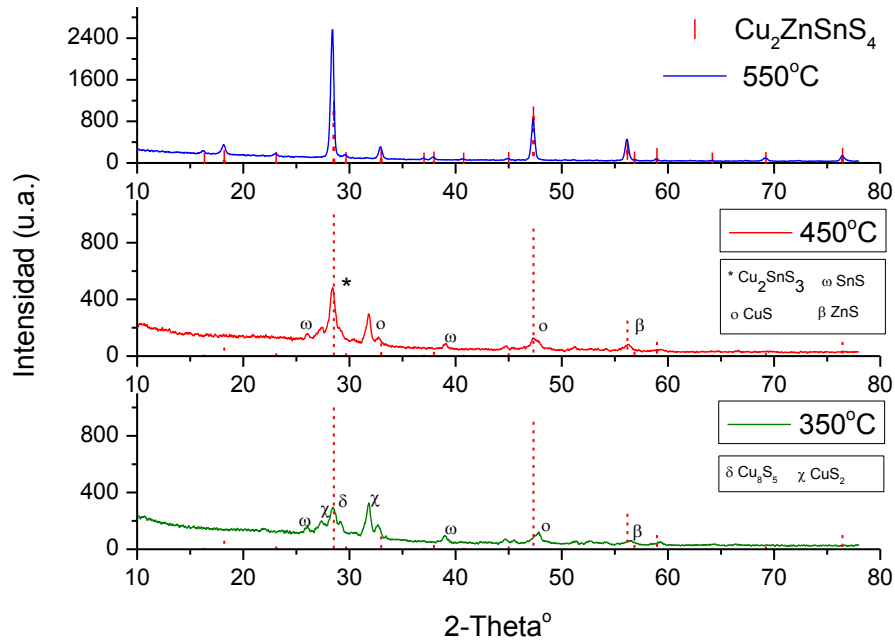


Figura 17 Difractogramas de las películas delgadas cristalizadas a 550°C , 450°C y 350°C .

En la Figura 18 se observa el difractograma de la película T03-CZTS (sulfurizada a 550°C en ambiente de Ar+S), la cual mostró como fase única la Kesterita con estructura cristalina tetragonal (tarjeta JCPDS: 26-0575), con los siguientes planos correspondientes: (112), (220), (312), (101), (200), (008), (332), (002), (110), (103), (202), (211), (114), (105), (303), (224) y (314).

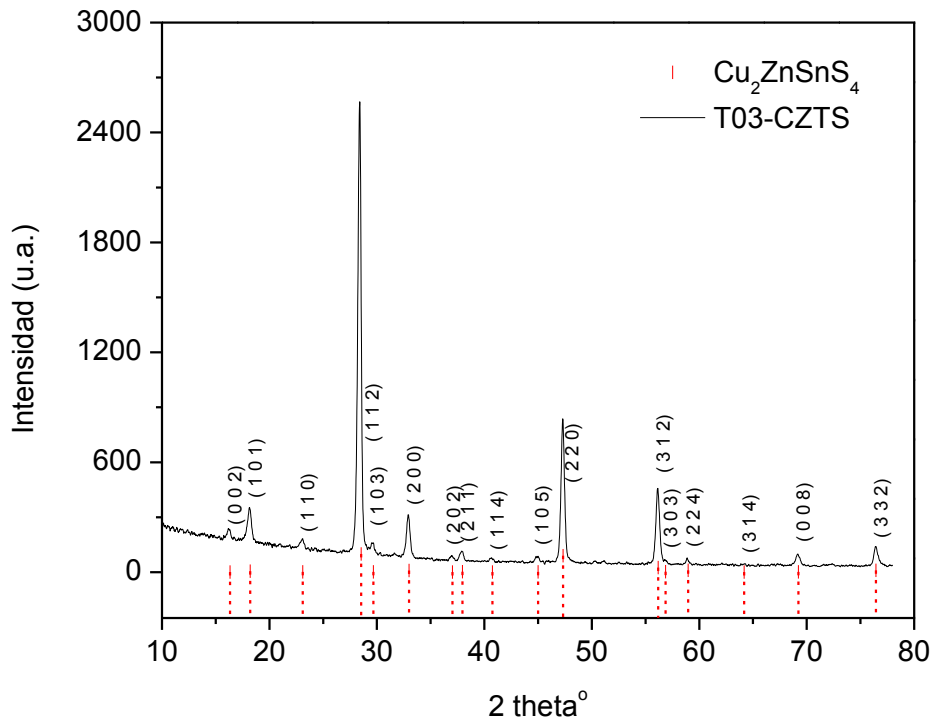


Figura 18 Difractograma de la película de T03-CZTS cristalizada-sulfurizada a 550 °C

En la Figura 19 se observa el difractograma de la película T07-CZTS (sulfurizada a 550°C en ambiente de Ar+S), el cual mostró la fase Kesterita con estructura cristalina tetragonal (tarjeta JCPDS: 26-0575), acompañada de una fase secundaria (Cu_9S_5) de un solo pico de pequeña intensidad en $2\theta=46.259^\circ$. Esta fase secundaria no se esperaba, pues de acuerdo con el análisis de EDS, se tenía la estequiometría correcta como para solo obtener como fase única la Kesterita, sin embargo, aun así es posible que esta exista, pues como se explicó en el capítulo 2, durante el camino de reacción existe la interdifusión de todos los elementos, principalmente del Cu, ya que este posee una alta tasa de difusión en comparación con el azufre [35], lo que lo hace difusa a la superficie para formar sulfuros de cobre [36], debido a que el motivo para la difusión de Cu en la superficie, es la afinidad de Cu para reaccionar con el azufre. Esta fase se evita con la reacción del Cu con el azufre desde el principio, sin embargo, pudo haberse formado durante la sulfurización.

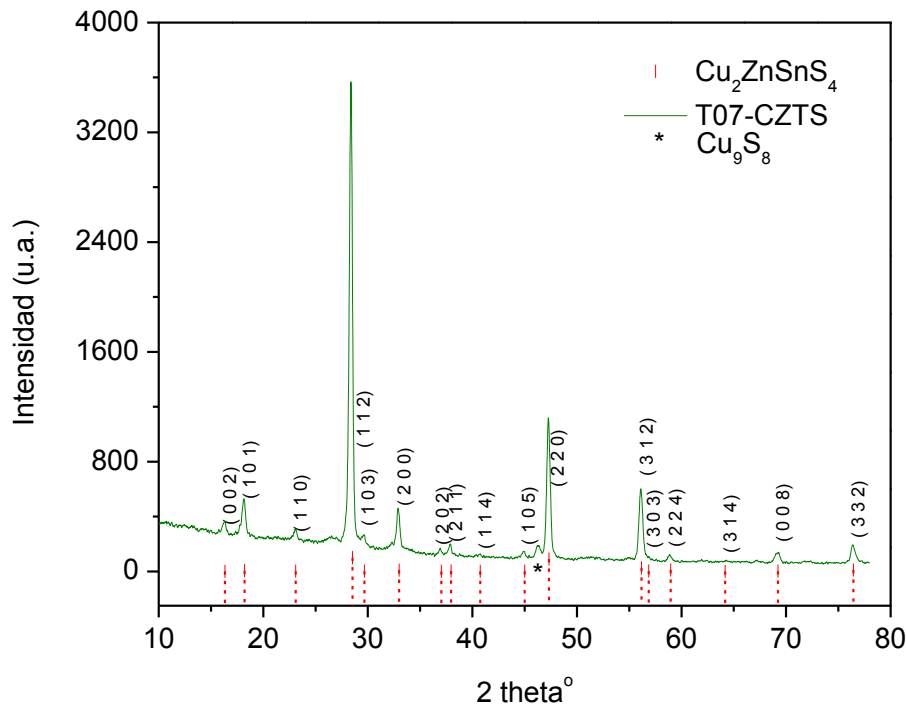


Figura 19 Difractograma de la película de T07-CZTS cristalizada-sulfurizada a 550 °C

En la Figura 20 se observa el difractograma de la película T08-CZTS (sulfurizada a 550 °C en ambiente de Ar+S), el cual mostró la fase Kesterita con estructura cristalina tetragonal (tarjeta JCPDS: 26-0575), pero en el que también se ve acompañada de una fase secundaria (SnS_2) con un pico de pequeña intensidad en $2\theta=31.799^\circ$ de estructura hexagonal. Esta fase secundaria es la única que podía haberse esperado, ya que coincide con lo mencionado en el análisis de EDS (Cu.-21.78%, Zn.-10.25% y Sn.-13.63%) y el diagrama de fases ternarios, que indica que muestras ricas en Sn, pobres en Cu y parcialmente pobre en Zn resulta la fase secundaria SnS_2 , sin embargo, su poca intensidad y falta de picos de difracción se puede deber a que esta fase esté presente como una capa debajo de la fase de CZTS, evitando que se evaporara completamente durante la cristalización-sulfurización de acuerdo a lo mencionado por Weber [34].

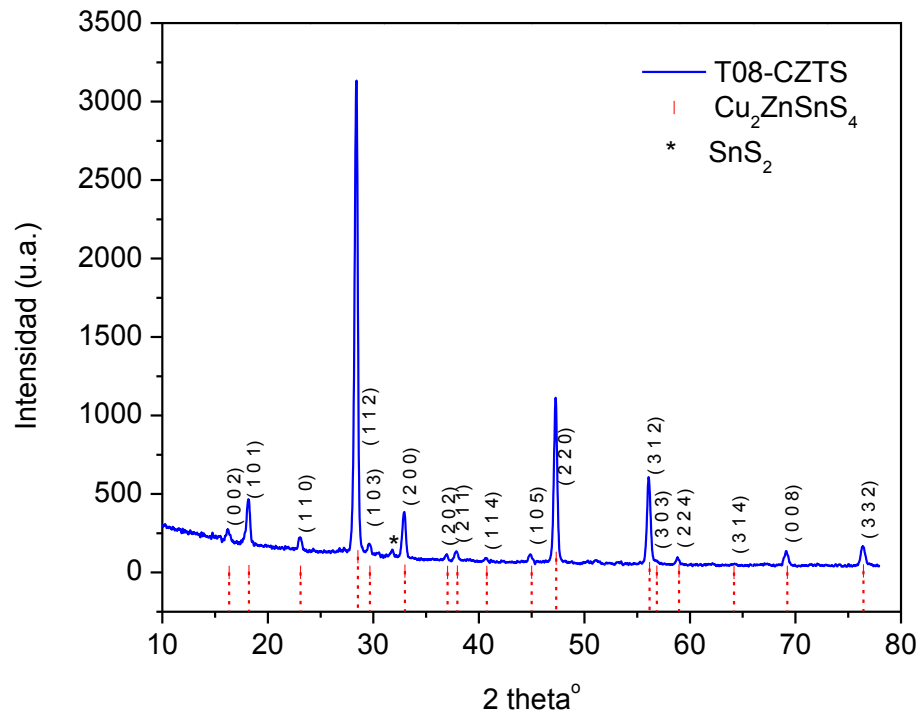


Figura 20 Difractograma de la película de T08-CZTS cristalizada-sulfurizada a 550 °C

En la Tabla 12, se muestran los parámetros de red de las muestras analizadas anteriormente, estos fueron calculados mediante las ecuaciones explicadas en el capítulo 2. De acuerdo a la literatura, el CZTS tiene valores de parámetros de red: $a = 0.544 \text{ nm}$ y $c = 1.088 \text{ nm}$ [31], los cuales coinciden con los calculados en la T08-CZTS. El tamaño de cristal fue calculado mediante la ecuación de Debye-Scherrer.

Tabla 12 Parámetros de red y tamaño de cristal de las películas delgadas de CZTS.

Película	Parámetros de red	Tamaño de cristal (nm)
T03-CZTS	$a=5.431$ y $c=10.908$	25
T07-CZTS	$a=5.435$ y $c=10.913$	25
T08-CZTS	$a=5.434$ y $c=10.895$	26

4.3 Análisis de fases con espectroscopia Raman

Debido a que existen fases tales como ZnS y Cu_2SnS_3 (CTS) con estructuras cristalinas muy similares, casi indistinguibles con patrones de difracción de rayos-X del CZTS. Fue necesario utilizar la espectroscopia Raman para distinguirlas, ya que se pudieron haber formado durante la evaporación térmica de los precursores y la sulfuración. Porque como ya se había mencionado en el capítulo 2, la presencia de estas fases puede alterar las propiedades electrónicas de las películas delgadas de CZTS y como consecuencia de las celdas solares.

Los resultados obtenidos del análisis de espectroscopia Raman de las películas T03-CZTS, T07-CZTS y T08-CZTS, mostraron un fuerte pico localizado a 333 cm^{-1} que se acompaña de picos más débiles en 284 cm^{-1} y 363 cm^{-1} , así como de dos picos más pequeños a los extremos de 134 cm^{-1} y 663 cm^{-1} . Todos estos picos coinciden con los esperados por la fase de CZTS, de acuerdo a la base de datos de RRUFF Project [52], con una longitud de onda de 780 nm . Por lo que se puede concluir, que efectivamente se tiene la fase del Kesterita en las 3 películas y se descartan las fases de ZnS y CTS que coinciden con los patrones de DRX. Además, este análisis también coincide con DRX ya que se observa un solo pico pequeño en 475 cm^{-1} [53] de la fase de CuS en la película T07-CZTS. En la película T08-CZTS la fase de SnS no fue posible distinguirla debido a la escases de la fase y que su pico en 315 cm^{-1} [54] está muy pegado al pico principal 333 cm^{-1} del CZTS. A continuación en la Figura 21, Figura 22 y Figura 23, se muestran los espectros Raman de las películas analizadas.

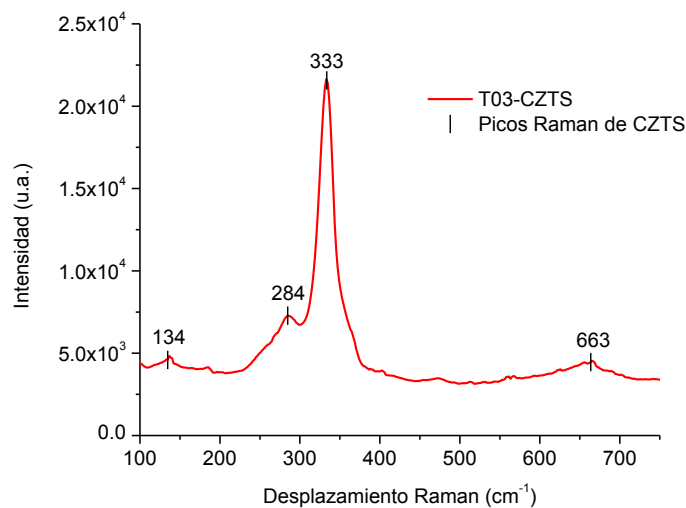


Figura 21 Espectro Raman de la película delgada T03-CZTS (T=550°C).

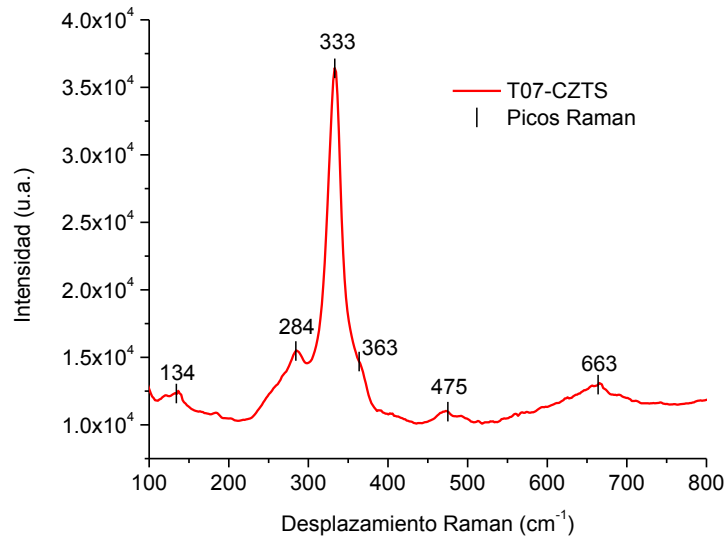


Figura 22 Espectro Raman de la película delgada T07-CZTS (T=550°C).

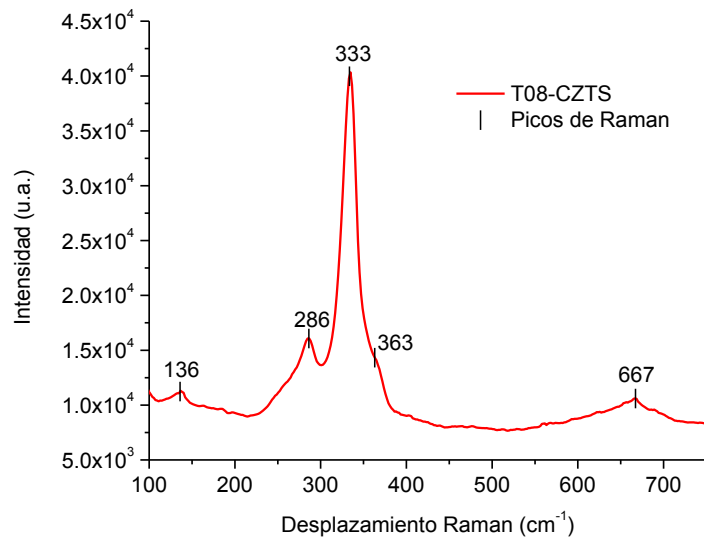


Figura 23 Espectro Raman de la película delgada T08-CZTS (T=550°C).

4.4 Análisis de las propiedades ópticas con espectrofotometría de UV-Visible.

En la Figura 24 se presentan los espectros ópticos de transmitancia (T%) de las películas de T03-CZTS, T07-CZTS y T08-CZTS, en la que se observa que las 3 coinciden en la caída de absorción en la curva de transmitancia.

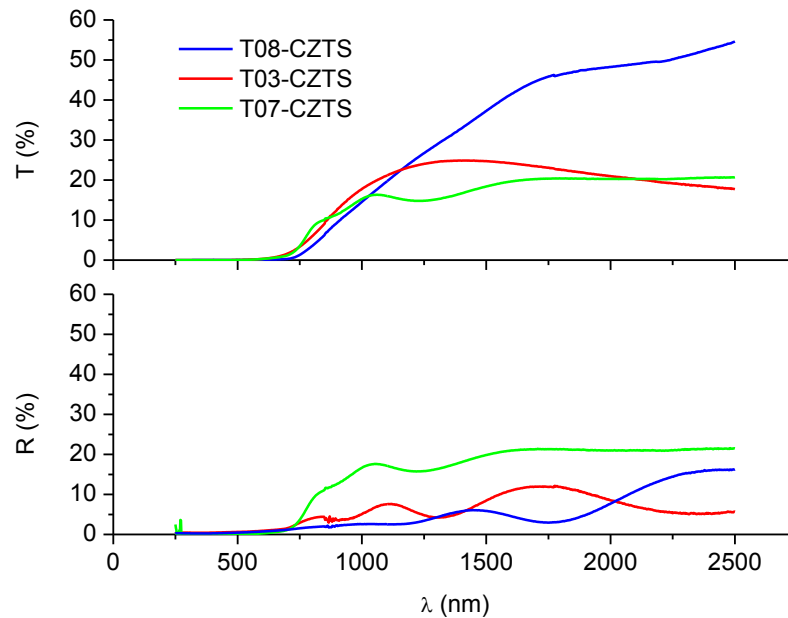


Figura 24 Espectros de Transmitancia (arriba) y Reflectancia (abajo) de las películas delgadas de CZTS

Utilizando los valores de transmitancia y reflectancia, se evaluó la brecha de energía mediante la extrapolación de la parte lineal de la gráfica $(\alpha hv)^2$ vs Energía del fotón, al eje x, evaluada para una transición directa. En la Figura 25, se observa la brecha de energía de 1.5 eV de la película T03-CZTS con $\alpha=1.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$. En la Figura 26 la película T07-CZTS con $E_g=1.55 \text{ eV}$, $\alpha=8 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ y un escalón en 1.95 eV, este escalón se puede deber a la fase de CuS, que está contenida en esta película como se observó en DRX y en la Figura 27 la película T08-CZTS con $E_g=1.47 \text{ eV}$, $\alpha=8 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ y un ligero escalón por arriba de 1.5 eV debido a la fase de SnS, la cual, se ve reflejada en el coeficiente de absorción aumentándola a $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Los resultados indicaron que las películas de CZTS analizadas tienen valores de brecha de energía en el rango de 1.5 eV y un coeficiente de absorción de 10^4 cm^{-1} , indicando que son adecuadas para ser usadas como capa absorbente en celdas solares, ya que estos valores coinciden con los reportados por la literatura [29].

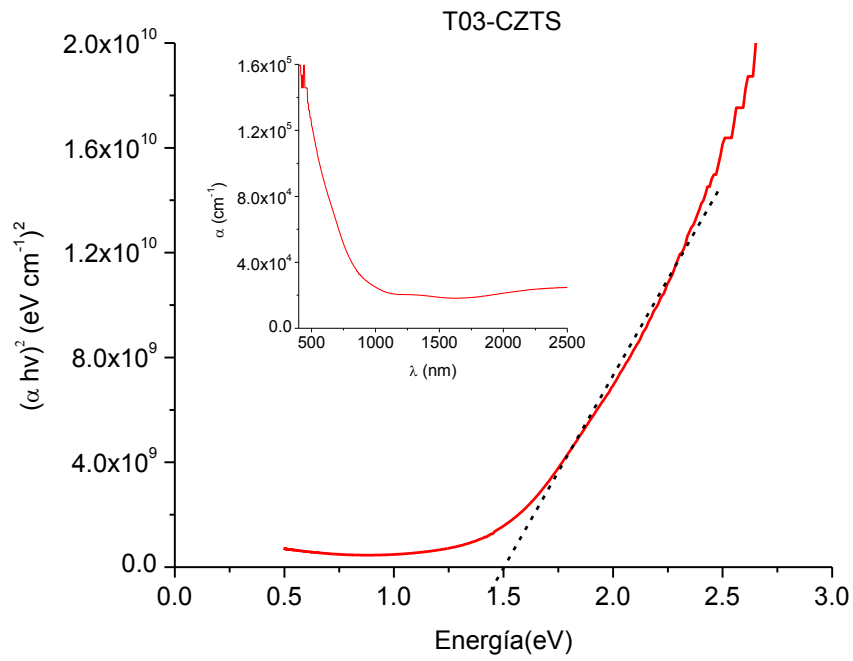


Figura 25 Grafica de $(\alpha hv)^2$ vs energía del fotón, de la película T07-CZTS. La línea punteada es la extrapolación de la región lineal de la grafica para determinar la brecha de energía.

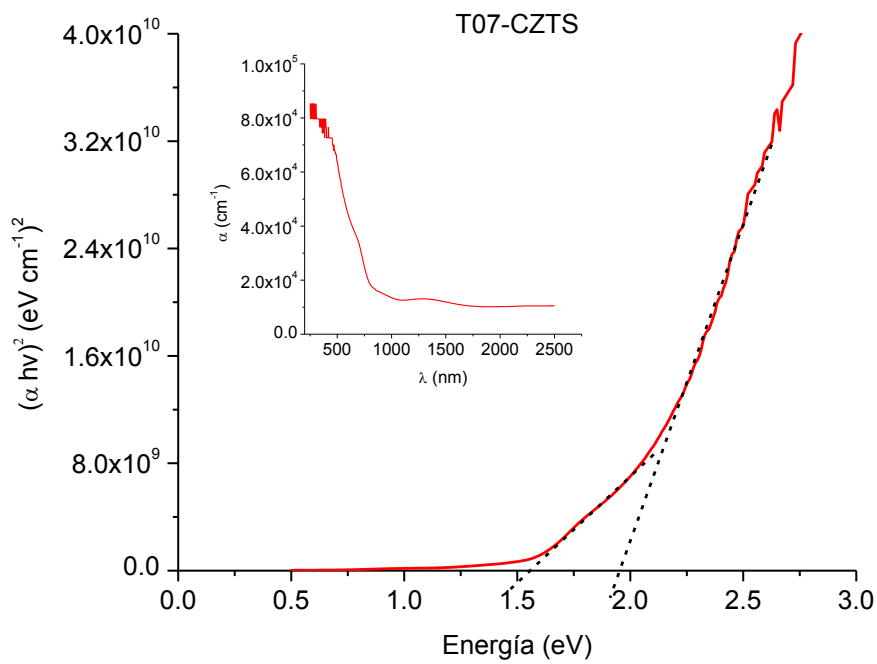


Figura 26 Grafica de $(\alpha hv)^2$ vs energía del fotón, de la película T07-CZTS. La línea punteada es la extrapolación de la región lineal de la grafica para determinar la brecha de energía.

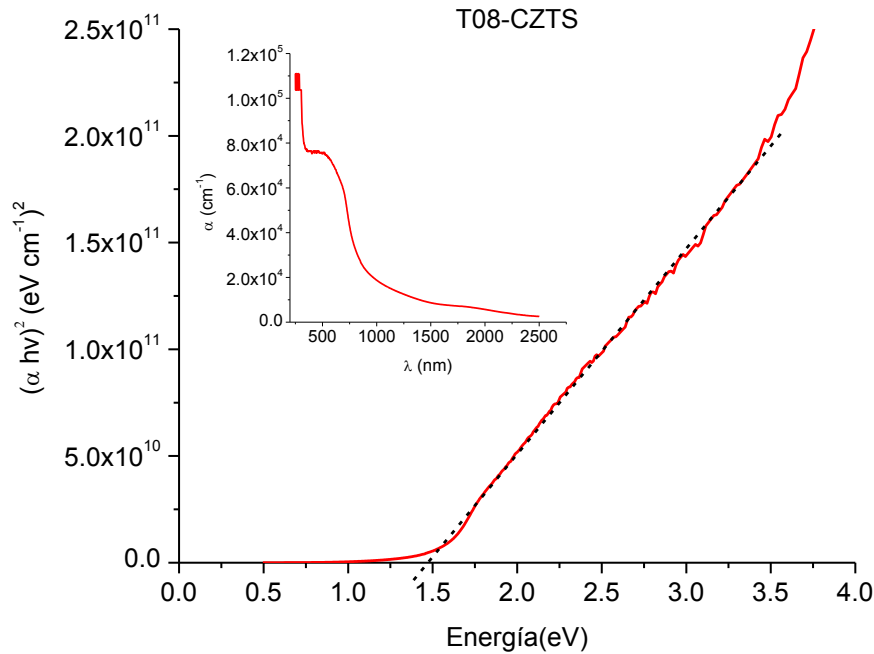


Figura 27 Grafica de $(\alpha hv)^2$ vs energía del fotón, de la película T08-CZTS. La línea punteada es la extrapolación de la región lineal de la grafica para determinar la brecha de energía.

4.5 Análisis morfológico con Microscopia FE-SEM

Con ayuda del Microscopio electrónico de barrido de Emisión de Campo (FE-SEM) se obtuvieron micrografías de cortes transversales y superficiales de las películas (T03-T07-T08) alcanzando resoluciones espaciales en el rango de $1\mu\text{m}$ a $10\mu\text{m}$. Las cuales se describen a continuación:

En la Figura 28 se observan micrografías de la sección transversal en las películas de CZTS, las cuales muestran relativamente homogeneidad en la superficie, es decir, no se alcanzan a ver cambios considerables de espesor que pudiera llegar afectar la película con huecos o aglomeraciones en la superficie. Además en la película T08 en donde es más clara la micrografía se notan granos no homogéneos que van desde $\sim 1.4\mu\text{m}$ a $\sim 5.3\mu\text{m}$.

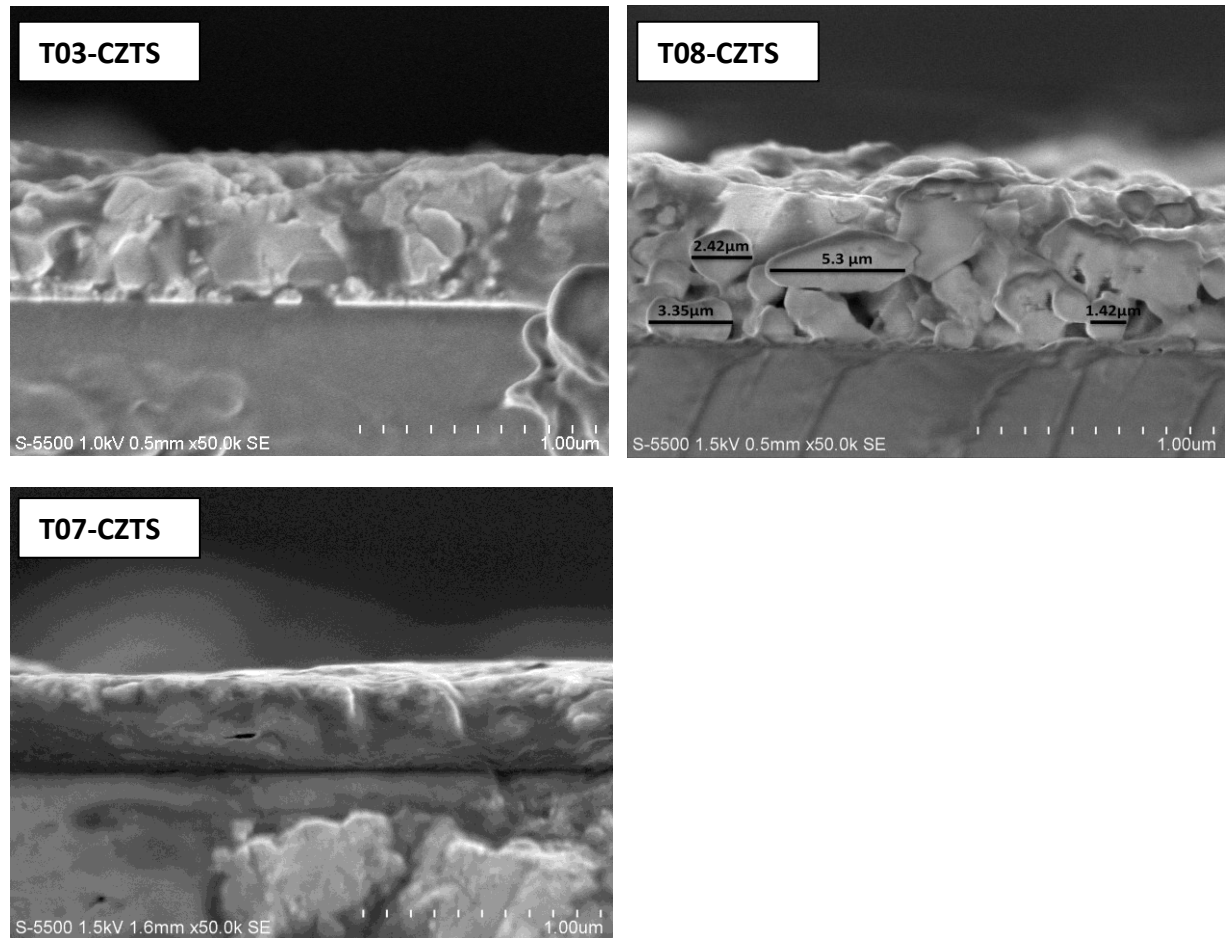
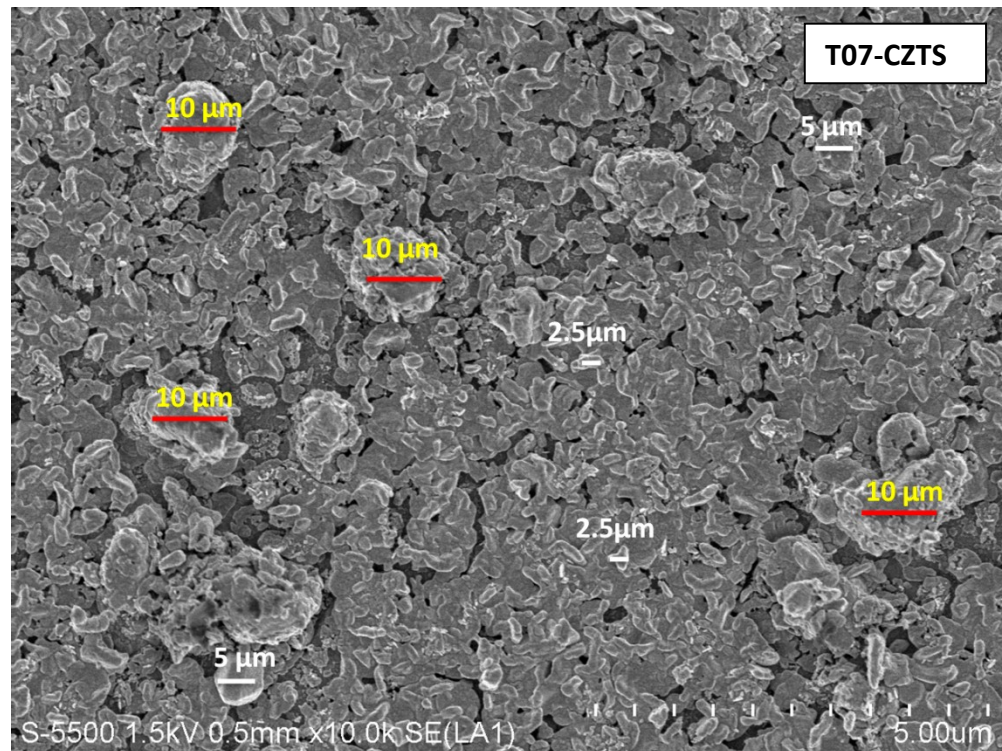
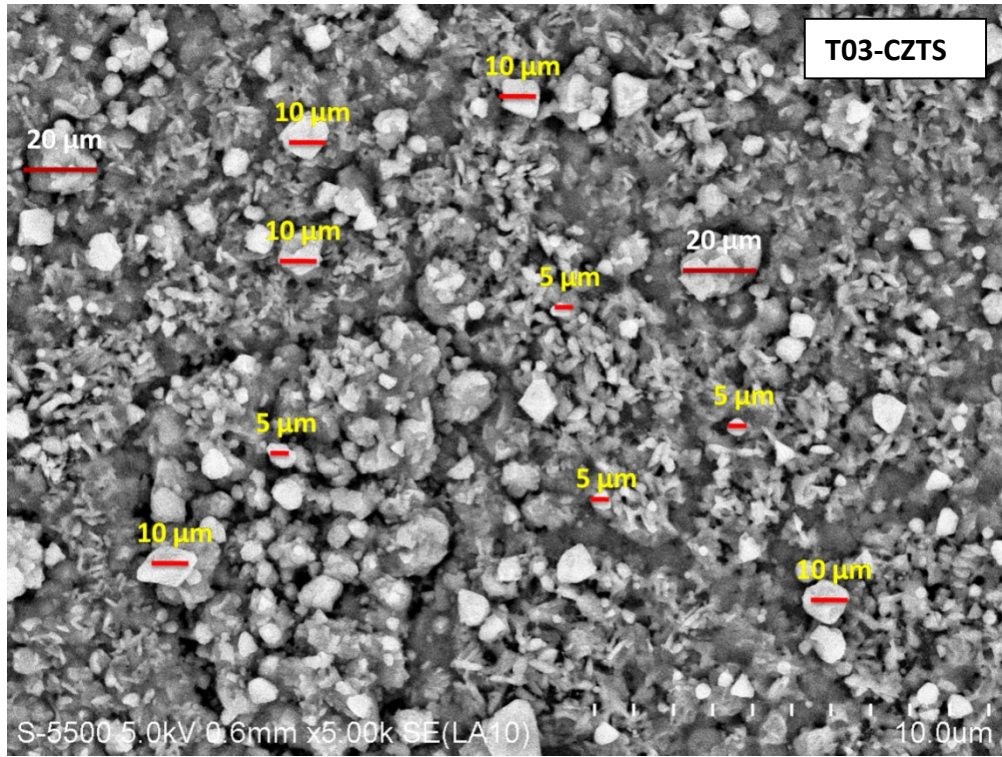


Figura 28 Micrografías SEM de la sección transversal de las capas absorbedoras de CZTS.

En la Figura 29 se muestra las micrografías con una vista de las morfologías superficiales de las películas de CZTS, en ellas se observan una superficie no muy homogénea, pues existen diferentes tamaños de granos, por ejemplo en la película T03-CZTS los granos van desde $\sim 2.5 \mu\text{m}$ a $\sim 10 \mu\text{m}$ y algunas aglomeraciones de $\sim 20 \mu\text{m}$. Además se observan algunos huecos en la superficie. Para la película T07-CZTS los granos van desde $\sim 2.5 \mu\text{m}$ a $\sim 5 \mu\text{m}$, siendo la primera el promedio de los granos y algunas aglomeraciones de $\sim 10 \mu\text{m}$. Para el caso de la película T08-CZTS, existen menos huecos comparados con las anteriores y los tamaños de grano en promedio van de $\sim 2.5 \mu\text{m}$ a $\sim 10 \mu\text{m}$ y algunas aglomeraciones de $\sim 10 \mu\text{m}$.



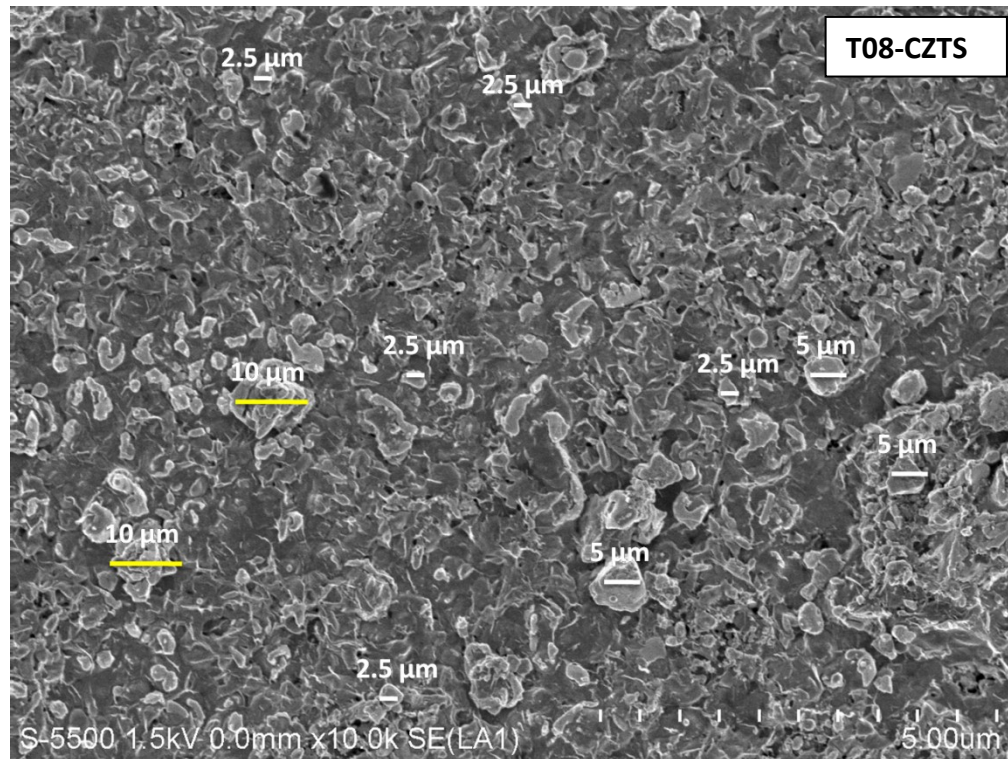


Figura 29 Micrografías SEM de la morfología superficial de las películas CZTS (T03, T07 y T08).

4.6 Análisis eléctrico-fotorespuesta

Como se puede observar en la Figura 30 la fotorespuesta de la película delgada T08-CZTS muestra una curva con un mínimo y un máximo, la cual, se debe al proceso de fotoconductividad transitoria descrita en las ecuaciones 21. La conductividad promedio calculada para esta fotorespuesta es de $1.174 \times 10^{-2} (\Omega\text{-cm})^{-1}$ con una desviación estándar de $2.6516 \times 10^{-4} (\Omega\text{-cm})^{-1}$. La resistividad se calculó con la inversa de la conductividad, con un valor de $85.17 \Omega\text{-cm}$. Este valor de resistividad está muy cercano de los valores reportados en el rango de $10^2\text{-}10^4 \Omega\text{-cm}$ donde se han obtenido las mejores eficiencias para la Kesterita [51].

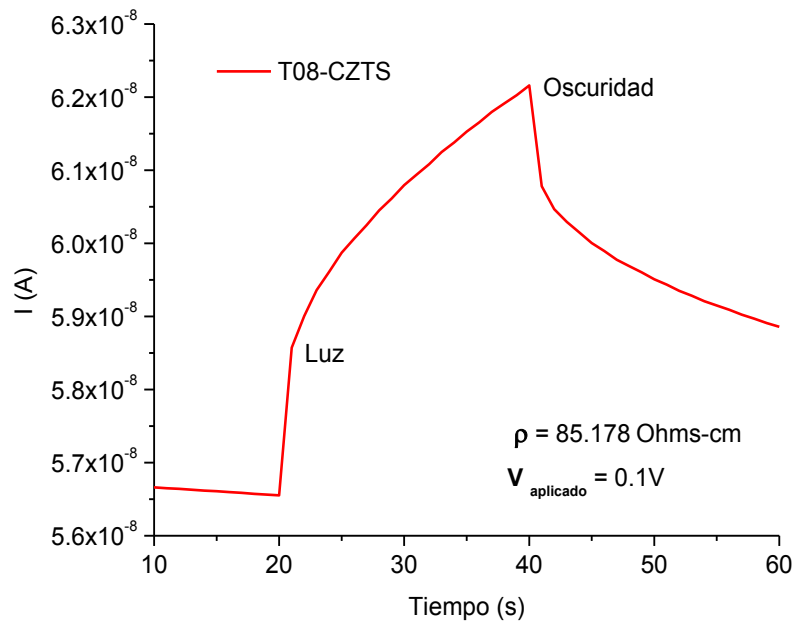


Figura 30 Fotorespuesta de la película T08-CZTS.

La película T07-CZTS tuvo una conductividad promedio de $5.012 (\Omega\text{-cm})^{-1}$ con una desviación estándar de $0.033 (\Omega\text{-cm})^{-1}$ y una resistividad de $1.99 \times 10^{-1} \Omega\text{-cm}$. La película T03-CZTS tuvo una conductividad promedio de $16.826 (\Omega\text{-cm})^{-1}$ con una desviación estándar de $1.337 (\Omega\text{-cm})^{-1}$ y una resistividad de $5.94 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}$. Este aumento de conductividad y disminución de la resistividad en las películas T07-CZTS y T03-CZTS pueden deberse a la fase de Cu_9S_5 que se identificó en la película T07-CZTS, la cual, se comporta como metal debido a su alta conductividad. En la película T03 es probable que también contenga la fase de Cu_9S_5 ya que esta película es la mitad de espesor por precursor de la T07-CZTS. A pesar de esto, los valores obtenidos de resistividad están dentro de los valores reportados en la literatura que van de 10^{-2} a $10^4 \Omega\text{-cm}$ para películas delgadas de Kesterita [50].

4.7 Resumen

Tabla 13 Análisis EDS de las películas delgadas.

Muestra	S (%)	Cu (%)	Zn (%)	Sn (%)	Espesor (nm)	Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn
T03-CZTS	51.39	24.34	7.32	15.28	460	1.07	0.47
T07-CZTS	50	24.93	12.62	12.4	894	0.99	1.01
T08-CZTS	54.33	21.78	10.95	13.63	1000	0.88	0.80

De acuerdo a la estequiometría de la fase de Kesterita es de 25% para el Cu y 12.5% para el Zn y Sn, completando el 100% del porcentaje atómico. Estos valores se obtuvieron en nuestra muestra T07-CZTS, sin embargo, las mejores eficiencias reportadas en la literatura se dan con una relación de composición de $Cu/(Zn+Sn)=0.85$, obteniendo una eficiencia de 6.7% [55]; esta relación se obtuvo en la película T08-CZTS (ver Tabla 13).

Tabla 14 Análisis de DRX y SEM.

Muestra	Tamaño de grano (μm)	Tamaño de cristal (nm)	Parámetros de red (a,b/c) (Å)	Fases Cristalinas
T03-CZTS	5	25	5.43/10.90	CZTS
T07-CZTS	2.5	24	5.43/10.91	CZTS y Cu_9S_5
T08-CZTS	2.5	26	5.43/10.89	CZTS y SnS_2

Los parámetros de red mostrados por la literatura son de 5.44 Å para a, b y 10.88 Å para c [31]. Como se puede observar en la Tabla 14 los parámetros de red calculados en nuestras películas delgadas son muy cercanos, por lo que es otra manera de confirmar la fase de Kesterita.

Tabla 15 Análisis de brecha de energía y fotorespuesta.

Muestra	E_g (eV)	Resistividad ($\Omega\text{-cm}$)	Coefficiente de absorción (cm^{-1})
T03-CZTS	1.5	5.94×10^{-2}	1.4×10^5
T07-CZTS	1.55-1.95	1.99×10^{-1}	7×10^4
T08-CZTS	1.47	85.178	7.5×10^4

De las propiedades de la Kesterita que destacan como un material prometedor además de su bajo costo y materiales no tóxicos, es la brecha de energía óptima con valores de 1.4-1.5 eV y un coeficiente de absorción por arriba de 10^4 cm^{-1} [3], que son valores que obtuvimos en nuestras películas delgadas como se observa en la Tabla 15. Para el caso de la resistividad se obtuvieron valores que se encuentran dentro del rango de $10^{-2} - 10^4 \text{ cm}^{-1}$ observadas en la literatura por películas de CZTS [51].

Evaluación de resultados

Los resultados presentados en este trabajo fueron películas delgadas de CZTS obtenidos por el método de evaporación térmica en vacío a partir de compuestos binarios, en el cual, se tenía como objetivo: fabricar, analizar y optimizar las películas delgadas de acuerdo a la composición estequiométrica de la fase de Kesterita. Este objetivo principalmente se llevo a cabo con la herramienta de espectroscopia de energía dispersiva (EDS), incluyendo una búsqueda práctica y sencilla basada en la literatura de la temperatura óptima de cristalización-sulfurización para obtener como fase única la Kesterita en nuestras películas delgadas, la cual fue de 550°C en ambiente de Ar+S. El análisis morfológico, composicional, estructural y propiedades óptica y eléctrica de las películas delgadas de CZTS se realizaron con ayuda de las siguientes herramientas: FE-SEM, EDS, difracción de rayos-X, Espectroscopia Raman, espectroscopia de UV-visible, y fotorespuesta (descritos en el capítulo 4) respectivamente. Obteniendo resultados satisfactorios, los cuales se evaluaron en las tablas 13, 14 y 15, comparándose con los encontrados en la literatura y notándose una desviación mínima en las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas.

Conclusiones y perspectivas

Este proyecto de Tesis es muy fructífero, pues se lograron los objetivos de manera satisfactoria. Obteniendo películas de CZTS con buenas propiedades para formar parte de una celda solar como material absorbedor.

Además durante la realización de este trabajo se observó lo siguiente:

- ✓ Películas delgadas de CZTS pobres en cobre muestran fotorespuesta. En nuestros experimentos fue posible obtener una resistividad de $85.178 \Omega\text{-cm}$ en la película T08, el cual, es un valor muy cercano al reportado ($10^2\text{-}10^4 \Omega\text{-cm}$) en celdas solares de CZTS con buena eficiencia [50]. Por lo que, la clave para obtener fotorespuesta está en evitar los sulfuros de cobre en la superficie, ya que aun existiendo en pequeña cantidad, los efectos se ven reflejados con el aumento de la conductividad, evitando que las películas tengan fotorespuesta como fue el caso de las películas T07 Y T03.
- ✓ Los sulfuros de estaño se evaporan parcial o totalmente durante la cristalización-sulfurización en ambiente de Ar+S a 550°C como se observó en la película T08.
- ✓ El buen control en la relación composicional que se logra con el método de evaporación térmica en vacío, permitió obtener una relación de $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0.99$ y $\text{Zn}/\text{Sn}=1.01$ como en la película T07, resultado ser un método fiable para la producción de películas delgadas de CZTS.
- ✓ Con el uso de compuestos binarios y el tratamiento térmico a 550°C en ambiente de Ar+S, es posible evitar casi por completo las fases secundarias típicas como CuS, ZnS, CTS etc.
- ✓ Con el método evaporación térmica se logró obtener películas delgadas de CZTS cubiertas homogéneamente, con un promedio de tamaño de grano ($2.5 \mu\text{m}$) mostrando pocas aglomeraciones. Lo cual trajo beneficios como un coeficiente de absorción en el rango de 10^4cm^{-1} en la región visible y una brecha de energía de 1.5 eV que son propiedades optimas para obtener una eficiencia alta en una celda solar.

Perspectivas

Con base en la experiencia obtenida durante este proyecto de Tesis las perspectivas que se tienen son las siguientes:

1. Realizar un estudio detallado (tiempo vs temperatura) en la etapa de cristalización-sulfurización para obtener los mismos resultados como los presentados en este trabajo, pero con el mínimo consumo de energía. Partiendo como base la temperatura de 550°C.
2. Hacer experimentación de las diferentes configuraciones de apilamiento de los compuestos binarios. Pues a pesar de lo explicado en el capítulo 3, que señala que el mejor apilamiento es CuS/SnS/ZnS, valdría la pena experimentar y caracterizar sus propiedades.
3. Optimizar el espesor de las películas de CZTS, es decir, estudiar hasta que espesor mínimo se puede utilizar sin cambiar drásticamente las propiedades de las películas delgadas de CZTS.
4. Realizar la celda solar usando el semiconductor tipo-p de CZTS como se presenta en este trabajo para realizar una optimización más profunda de la película delgada. Pues de esta manera se podría mejorar aquellas propiedades que cambiaran debido a la unión.

Bibliografía

1. **Agencia internacional de energía** . *Technology Roadmap*. 2011.
2. *Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells*. **Shockley, William y Queisser, Hans J.** s.l. : AIP, 1961, Journal of Applied Physics, Vol. 32, págs. 510--519.
3. *Recent research on photovoltaic solar energy converters*. **Loferski, Joseph J.** s.l. : IEEE, 1963, Proceedings of the IEEE, Vol. 51, págs. 667--674.
4. **Bellandi, Fernando**. *Elementos químicos y su periodicidad*. Venezuela : s.n., 2004.
5. **Secretaría de energía**. *Prospectiva del sector eléctrico 2012-2026*. México : s.n., 2012.
6. **Agency, International Energy**. [*World Energy Outlook 2011*]. s.l. : eia, 2011.
7. **The European Photovoltaic Industry Association and Greenpeace International**. *Solar generation 6*. s.l. : EPIA, 2011.
8. **Flammersberger, Hendrik**. *Experimental study of Cu₂ZnSnS₄*. 2010.
9. **NREL**. National Center For Photovoltaics. [En línea] [Citado el: 27 de Agosto de 2013.] <http://www.nrel.gov/ncpv/>.
10. **First Solar**. *First Solar Sets World Record for CdTe Solar PV Efficiency*. 2011-07-26.
11. *New world record efficiency for Cu (In, Ga) Se₂ thin-film solar cells beyond 20%*. **Jackson, Philip, y otros**. s.l. : Wiley Online Library, 2011, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, Vol. 19, págs. 894--897.
12. *Electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin films*. **Ito, Kentaro y Nakazawa, Tatsuo**. 1988, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 27, págs. 2094--2097.
13. *Thermally evaporated solar cells*. **Wang, K, y otros**. s.l. : AIP, 2010, Applied Physics Letters, Vol. 97, págs. 143508--143508.
14. *Electrical and optical properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films prepared by rf magnetron sputtering process*. **Seol, Jae-Seung, y otros**. s.l. : Elsevier, 2003, Solar energy materials and solar cells, Vol. 75, págs. 155--162.
15. *Sprayed films of stannite Cu₂ZnSnS₄*. **Nakayama, Norio y Ito, Kentaro**. s.l. : Elsevier, 1996, Applied surface science, Vol. 92, págs. 171--175.

16. *Preparation of Cu₂ZnSnS₄ thin films by sulfurization of co-electroplated Cu-Zn-Sn precursors.* **Araki, Hideaki, y otros.** s.l. : Wiley Online Library, 2009, *physica status solidi (c)*, Vol. 6, págs. 1266--1268.
17. *Fabrication of Cu₂ZnSnS₄ thin films by co-evaporation.* **Tanaka, Tooru, y otros.** s.l. : Wiley Online Library, 2006, *physica status solidi (c)*, Vol. 3, págs. 2844--2847.
18. *High-Efficiency Solar Cell with Earth-Abundant Liquid-Processed Absorber.* **Todorov, Teodor K, Reuter, Kathleen B y Mitzi, David B.** s.l. : Wiley Online Library, 2010, *Advanced Materials*, Vol. 22, págs. E156--E159.
19. *Device characteristics of a 10.1% hydrazine-processed Cu₂ZnSn (Se, S) 4 solar cell.* **Barkhouse, D A, y otros.** s.l. : Wiley Online Library, 2012, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Vol. 20, págs. 6--11.
20. *Beyond 11% Efficiency: Characteristics of State-of-the-Art Cu₂ZnSn (S, Se) 4 Solar Cells.* **Todorov, Teodor K, y otros.** s.l. : Wiley Online Library, 2013, *Advanced Energy Materials*, Vol. 3, págs. 34--38.
21. *Development of CZTS-based thin film solar cells.* **Katagiri, Hironori, y otros.** s.l. : Elsevier, 2009, *Thin Solid Films*, Vol. 517, págs. 2455--2460.
22. *Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant Cu₂ZnSnS₄ absorber.* **Shin, Byungha, y otros.** s.l. : Wiley Online Library, 2013, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Vol. 21, págs. 72--76.
23. **1, Anne Labouret y 2, Michel Viloz.** *Solar Photovoltaic Energy.* Solems , France : s.n., 2010.
24. **Velasco, Jaime González.** *Energías renovables.* Barcelona : Reverté, S.A., 2009.
25. **Maza, Jesús and Mosquera, Jesús and Veira, José Antonio.** *Física del estado solido.* Univ Santiago de Compostela : s.n., 2008.
26. **Hlawiczka, Paul.** *Introduccion a la electronica cuantica.* s.l. : Reverte, 1977.
27. **Ibach, Harald y Luth, Hans.** *Solid-state physics: an introduction to principles of material science.* s.l. : Springer, Berlin, 2003.
28. **Martin, Jose M.** *Laminas delgadas y recubrimientos: preparacion, propiedades y aplicaciones.* s.l. : Csic, 2003. Vol. 11.
29. *Kesterite thin films for photovoltaics: a review.* **Delbos, S.** s.l. : EDP Sciences, 2012, *EPJ Photovoltaics*, Vol. 3.

30. *X-ray diffraction study of chalcopyrite, pentlandite and pyrrhotite obtained from Cu-Ni ore bodies.* **Nkoma, JS y Ekosse, G.** s.l. : IOP Publishing, 1999, Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 11, pág. 121.
31. webmineral. [En línea] 2013. [Citado el: 31 de Mayo de 2013.] <http://webmineral.com/>.
32. *Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor Cu₂ZnSnS₄* journal = *Physical Review B.* **Chen, Shiyou, y otros.** s.l. : APS, 2010, Vol. 81, pág. 245204.
33. *Photoconductive properties of single-crystal 2H-SnS₂.* **Shibata, Takashi, y otros.** s.l. : Elsevier, 1990, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 51, págs. 1297--1300.
34. **Weber, Alfons.** *Wachstum von Dunnschichten des Materialsystems Cu-Zn-Sn-S.* 2009. phdthesis.
35. **Scragg, J. J.** *Studies of Cu₂ZnSnS₄ films prepared by sulfurisation of electrodeposited precursors.* Thesis (Doctor of Philosophy (PhD)) : University of Bath, 210.
36. *Comparative study of Cu₂ZnSnS₄ film growth.* **Yoo, Hyesun y Kim, JunHo.** s.l. : Elsevier, 2011, Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 95, págs. 239--244.
37. *Predicted formation reactions for the solid-state syntheses of the semiconductor materials Cu₂Sn₃ and Cu₂ZnSn₄.* **Hergert, F y Hock, R.** s.l. : Elsevier, 2007, Thin solid films, Vol. 515, págs. 5953--5956.
38. **Scragg, Jonathan J.** Conversion of Precursors into Compound Semiconductors. 2011, págs. 59--110.
39. *Preparation of Cu₂ZnSnS₄ thin films by hybrid sputtering.* **Tanaka, Tooru, y otros.** s.l. : Elsevier, 2005, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 66, págs. 1978--1981.
40. RRUFF project. [En línea] [Citado el: 2013 de junio de 21.] <http://rruff.info/>.
41. *Imaging and phase identification of Cu₂ZnSnS₄ thin films using confocal Raman spectroscopy.* **Cheng, A-J, y otros.** s.l. : AVS, 2011, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, Vol. 29, págs. 051203--051203.
42. *Raman scattering, far infrared spectrum and photoluminescence of SnS₂ nanocrystallites.* **Wang, Chunrui, y otros.** s.l. : Elsevier, 2002, Chemical physics letters, Vol. 357, págs. 371--375.
43. *Raman spectrum of cubic ZnS.* **Nilsen, WG.** s.l. : APS, 1969, Physical Review, Vol. 182, pág. 838.
44. *A study of ternary Cu₂SnS₃ and Cu₃SnS₄ thin films prepared by sulfurizing stacked metal precursors.* **Fernandes, PA, Salome, PMP y Da Cunha, AF.** s.l. : IOP Publishing, 2010, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 43, pág. 215403.

45. *Electrical and optical properties of MoSe₂ films prepared by rf magnetron sputtering.* **Bichsel, R y Levy, F.** s.l. : Elsevier, 1985, Thin Solid Films, Vol. 124, págs. 75--83.
46. **Tauc, Jan.** *Amorphous and liquid semiconductors.* s.l. : Plenum Press New York, 1974.
47. **Mott, Nevill F y Davis, Edward A.** *Electronic processes in non-crystalline materials.* s.l. : Oxford University Press, 2012.
48. *Cu₂ZnSnS₄ thin films produced by reactive Pulsed Laser Deposition in H₂S.* **G. Surgina¹, Yu. Lebedinskii¹, A. Zenkevich¹, I. Sipaylo¹, S. Thiess², W. Drube², P. Ershov³ and V. Nevolin⁴.** 2012.
49. **Fotoconductividad.** www.ciencias.ula.ve. [En línea] 08 de 03 de 2013.
50. *Characterization of Cu₂ZnSnS₄ thin films prepared by vapor phase sulfurization.* **Katagiri, Hironori, y otros.** 2001, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 40, pág. 500.
51. *Development of thin film solar cell based on Cu₂ZnSnS₄ thin films.* **Katagiri, Hironori, y otros.** s.l. : Elsevier, 2001, Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 65, págs. 141--148.
52. RRUFF project. [En línea] [Citado el: 21 de 06 de 2013.] <http://rruff.info/>.
53. *A Raman spectroelectrochemical investigation of chemical bath deposited CuS thin films and their modification.* **Munce, Carolyn G, y otros.** s.l. : Elsevier, 2007, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 295, págs. 152--158.
54. *Atmospheric pressure chemical vapor deposition of tin sulfides (SnS, Sn₂S₃, and SnS₂) on glass.* **Price, Louise S, y otros.** s.l. : ACS Publications, 1999, Chemistry of materials, Vol. 11, págs. 1792--1799.
55. *Enhanced conversion efficiencies of Cu₂ZnSnS₄-based thin film solar cells by using preferential etching technique.* **Katagiri, Hironori, y otros.** s.l. : Japan Society of Applied Physics, 2008, Applied Physics Express, Vol. 1.

ANEXO 1. Descripción de los componentes del evaporador térmico en vacío.

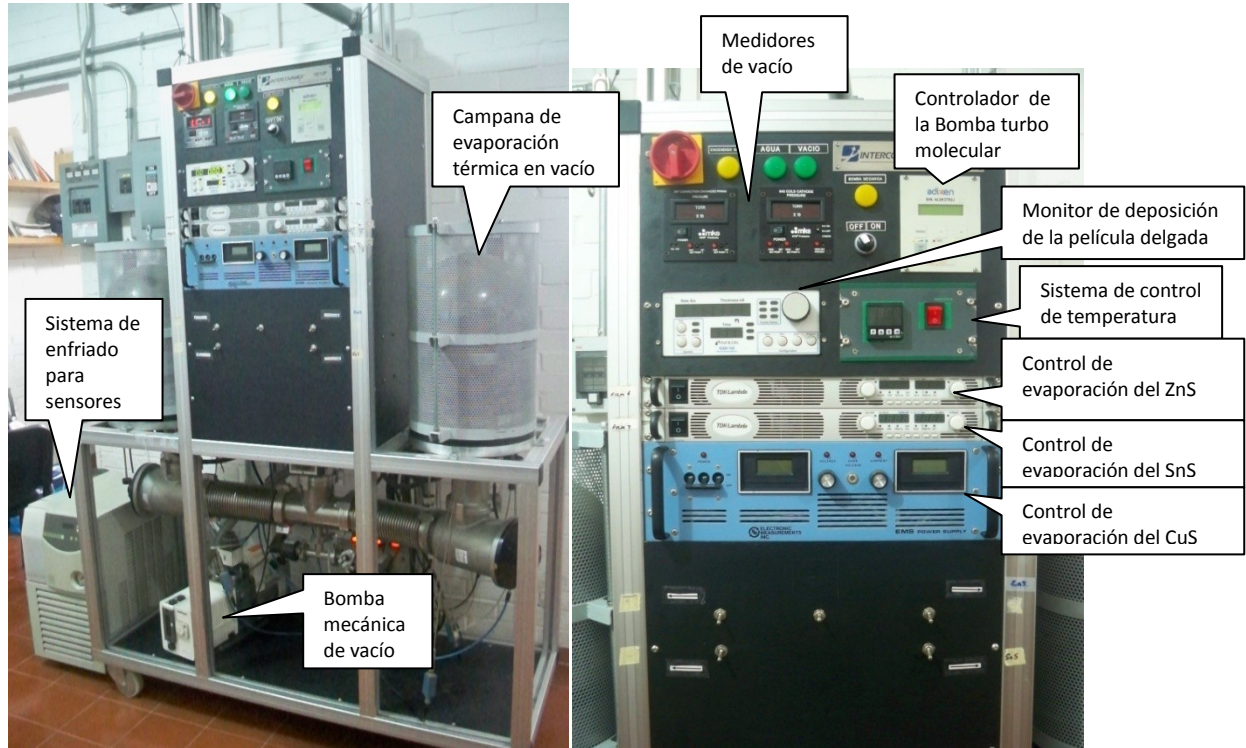


Figura 31 Componentes del sistema de evaporación térmica en vacío.



Figura 32 Interior de la campana de evaporación.

Evaporadora INTERCOVAMEX TE12P

Utilizada para la preparación de películas delgadas por evaporación térmica en vacío.

Monitor INFICON SQM-160 de deposición de las películas delgadas

Medidor Mide la velocidad y el grosor en el proceso de deposición de los precursores.

Control de temperatura N1100 SERIES.**Control de evaporación EMS POWER SUPPLY para el precursor de CuS.****Control de evaporación TDK-LAMDA GENESYS para los precursores ZnS y SnS.****El sistema de vacío está compuesto por los siguientes componentes:**

- Cámara de vacío construido en acero inoxidable Al T-304, el cual es muy resistente a la corrosión ya sea por oxígeno, vapor de agua, atmósferas ácidas, medios alcalinos, y temperatura.
- Bomba mecánica Alcatel pascal 2021SD, utilizada para alcanzar una presión de 5.0×10^{-3} Torr en el sistema de vacío
- Bomba turbo molecular que proporciona una velocidad de bombeo desde 150 l/s. Alcanzando un vacío final: 3.83×10^{-6} Torr.
- Medidor de vacío series 937A.
- Sensores de cátodo frío MKS serie 943 y sensor Pirani serie 947.

Con 1×10^{-5} Torr de vacío fue posible lograr fabricar películas delgadas de CZTS sin contaminantes encontrados en la superficie de las películas.

ANEXO 2. Fotografías de las muestras antes y después de cristalizar

En las siguientes figuras se observan las películas delgadas sobre sustrato de vidrio Corning cristalizada a una temperatura a 350°C, 450°C y 550°C en ambiente de Argón durante 10 minutos.

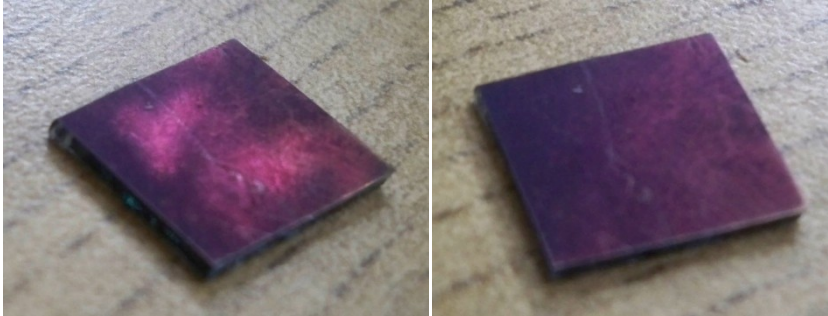


Figura 33 Muestra cristalizada-sulfurizada a 350°C en ambiente de Argón.

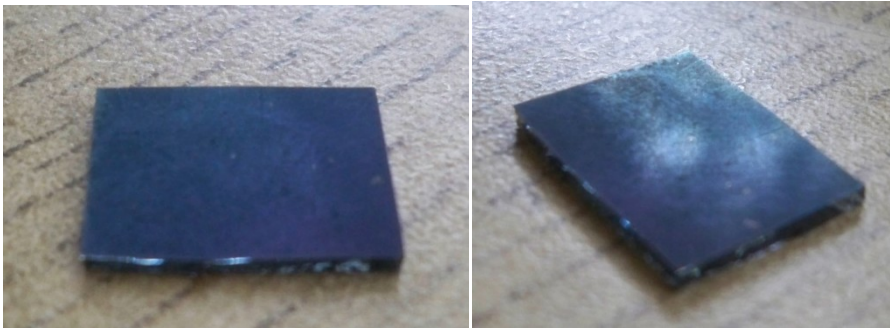


Figura 34 Muestra cristalizada-sulfurizada a 450°C en ambiente de Argón.



Figura 35 Muestra cristalizada-sulfurizada a 550°C en ambiente de Argón.

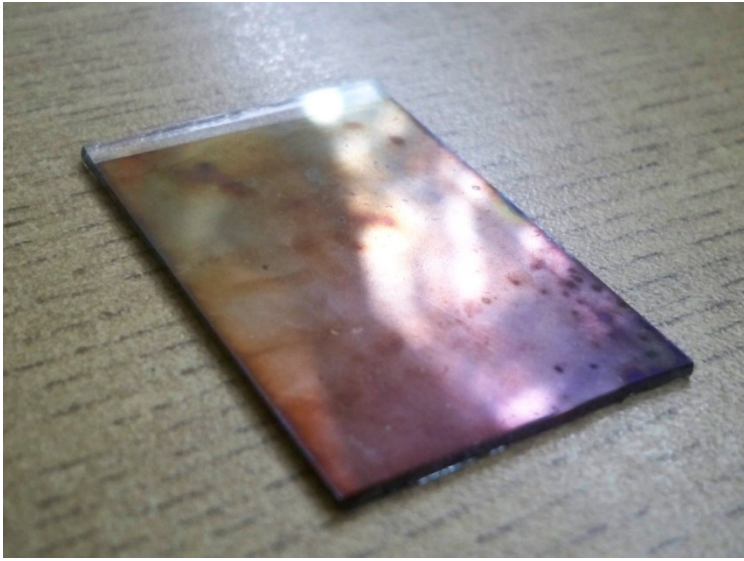
Película delgada sin hornear

Figura 36 Muestra después de evaporar los compuestos binarios.

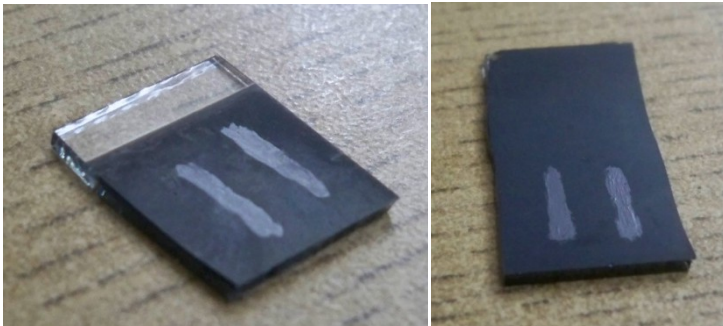
Preparación para medir fotorespuesta de T08-CZTS Y T07-CZTS

Figura 37 Preparación de contactos de plata para medir la fotorespuesta de las películas delgadas de CZTS.

ANEXO 3. Propiedades de los compuestos binarios

CuS.- Sulfuro de Cobre (I), -325 mesh (ALDRICH)

Formula: Cu_2S

Peso molecular: 159.16 g/mol

Forma: polvo

Pureza: 99.8%

Punto/intervalo de fusión: 1,100 °C (2,012 °F)

ZnS.- Sulfuro de Zinc (ALDRICH)

Color: blanco a amarillo

Forma: Polvo

Pureza: 99.99%

Tamaño de partículas: 10 μ

SnS.- Sulfuro de estaño (II) (ALDRICH)

Peso molecular: 150.78 g/mol

Forma: Fragmentos

Color: gris

Pureza: 96%