



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

**“INTEGRACIÓN DE LA CAPA ABSORBEDORA  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  OBTENIDA POR  
EVAPORACIÓN TÉRMICA Y TRATAMIENTO TÉRMICO DEL APILAMIENTO  
DE  $\text{CuS/SnS/ZnS}$  A UNA CELDA SOLAR  $\text{Mo/Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{CdS/ZnO}$ ”**

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTORADO 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

TEMIXCO, MORELOS, AGOSTO, 2018



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**Presidente:** Dr. Arturo Fernández Madrigal

**Secretario:** Dr. Xavier Mathew

**Vocal:** Dra. Nini Rose Mathews

**1 er. Suplente:** Dr. Joel Pantoja Enríquez

**2 do. Suplente:** Dr. José Santos Cruz

**Lugar donde se realizó la tesis: IER-UNAM**

**TUTOR DE TESIS:**  
**Dra. Nini Rose Mathews**

---

**FIRMA**

# 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, Fotorespuesta, I-T, Seebeck y Efecto Hall.*

*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.*

*De manera especial agradezco la beca y apoyos otorgados en los proyectos de investigación CONACYT- 420343.*

*A los proyectos PAPIIT IN104518, CeMIE-Sol PY-207450/25, CeMIE-Sol PY-207450/28, INI102718., Proyecto Bilateral CONACYT-DST #266406*

# CONTENIDO

Índice de Figuras y Tablas .....	i
Resumen .....	1
<b>Capítulo 1</b>	
<b>Introducción</b> .....	1
Objetivos.....	4
Metas y/o productos cuantificables .....	4
<b>Capítulo 2</b>	
<b>Metodología</b> .....	5
Obtención de películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ con fase pura de Kesterita por evaporación térmica y recocido post depósito.....	5
Incorporación de una nanocapa de Ge en la fabricación de celdas solares de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ crecidas por sputtering.....	7
<b>Capítulo 3</b>	
<b>Resultados</b> .....	9
3.1 Obtención de fase pura de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ en películas delgadas por recocido del apilamiento por evaporación térmica de $\text{CuS/SnS/ZnS}$ .....	9
3.1.1 Análisis Estructural.....	9
3.1.2 Análisis morfológico.....	17
3.1.3 Propiedades ópticas y eléctricas.....	20
3.1.4 Energía de activación.....	26
3.2 Incorporación de una nanocapa de Ge en la fabricación de celdas solares de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ crecidas por sputtering.....	29
3.2.1 Diferente localización de la nanocapa de Ge en el apilamiento metálico .....	29
3.2.1.1 Análisis Estructural .....	29
3.2.1.2 Análisis morfológico.....	33
3.2.1.3 Propiedades ópticas y eléctricas.....	34

3.2.2 Diferentes espesores de la nanocapa de Ge en el apilamiento metálico (CZTS-Ge) .....	36
3.2.2.1 Análisis Estructural .....	36
3.2.2.2 Análisis morfológico.....	39
3.2.2.3 Propiedades ópticas y eléctricas.....	40
<b>Conclusiones</b> .....	<b>47</b>
<b>Información suplementaria</b> .....	<b>53</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

FIGURA 1 DIAGRAMA DEL SISTEMA USADO PARA LA DEPOSITO DE LOS COMPUESTOS BINARIOS (CUS, SNS Y ZNS) POR MEDIO DE EVAPORACIÓN TÉRMICA EN VACÍO. ....	7
FIGURA 2 DIFRACTOGRAMAS DE DRX DE LAS PELÍCULAS DE CZTS (A) COMO FUE DEPOSITADA (B) 350°C, (C) 450°C, (D) 500°C, (E) 550°C Y (F) 600°C, DURANTE 10 MIN RECOCIDAS A 550°C DURANTE 10 MIN DE RECOCIDO. ....	11
FIGURA 3 PATRONES DE DRX DE LAS PELÍCULAS RECOCIDAS A 550°C PARA DIFERENTES TIEMPOS. ....	13
FIGURA 4 COEFICIENTE DE TEXTURA DE LAS PELÍCULAS DE CZTS RECOCIDAS A 550°C DURANTE DIFERENTES TIEMPOS. ....	14
FIGURA 5 ESPECTROS RAMAN DE LAS PELÍCULAS DE CZTS CON RECOCIDO A 550°C EN AMBIENTE DE AR+S DURANTE 10MIN, 30MIN Y 60 MIN CON DIFERENTES FUENTES DE EXCITACIÓN LASER (A) 488 NM Y (B) 632.8 NM. ....	16
FIGURA 6 RELACIÓN COMPOSICIONAL DE LAS PELÍCULAS RECOCIDAS A 550°C DURANTE DIFERENTES TIEMPO. LOS VALORES EN CERADOS EN LÍNEA PUNTEADA CORRESPONDES A LA PELÍCULA CON MEJOR FOTORESPUESTA. ....	17
FIGURA 7 MICROGRAFÍAS DE SUPERFICIE Y SECCIÓN TRANSVERSAL DE LAS PELÍCULAS RECOCIDAS A 550°C DURANTE 10 MIN (A Y D), 30 MIN (B Y E) Y 60MIN (C Y F); (G) APILAMIENTO DE BINARIOS CUS/SNS/ZNS SIN TRATAMIENTO DE RECOCIDO. ....	19
FIGURA 8 MAPEO DE LA DISTRIBUCIÓN ELEMENTAL DE CU, ZN, SN Y S EN LAS PELÍCULAS DE CZTS. ....	20
FIGURA 9 (A) GRAFICA DE COEFICIENTE DE ABSORCIÓN ÓPTICA A VS. HN. EL RECUADRO MUESTRA LA TRANSMITANCIA (%T) Y REFLECTANCIA (% R) DE LAS PELÍCULAS DE CZTS. (B) VARIACIÓN DE $(\text{AHN})^2$ COMO FUNCIÓN DE LA ENERGÍA DEL FOTÓN (HN) DE LAS PELÍCULAS DE CZTS. ....	22
FIGURA 10 FOTORESPUESTA DE LAS PELÍCULAS DE CZTS RECOCIDAS A 550°C DURANTE 10 Y 30 MIN. EN LA PARTE SUPERIOR SE ENCUENTRA LA LEYENDA QUE INDICA LA DURACIÓN DEL RECOCIDO. ....	23
FIGURA 11 PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LAS PELÍCULAS DE CZTS RECOCIDAS A 550°C DURANTE DIFERENTES TIEMPOS. ....	25

FIGURA 12 GRAFICA DE LN (I) VS. 1/T PARA LA DETERMINACIÓN DE LAS ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN EN LAS PELÍCULAS DE CZTS RECOCIDAS A 550°C DURANTE 10 Y 30 MIN. LA LEYENDA FUE INSERTADA EN CADA FIGURA PARA IDENTIFICAR LA PELÍCULA. ....	27
FIGURA 13 DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS-X DE LAS MUESTRAS DE CZTS Y CZTGS CON ÁNGULO RASANTE DE 1.5°; A) REFERENCIA CZTS, B) CZTS-Ge, C) Ge-CZTS, Y D) Ge-CZTS-Ge.....	31
FIGURA 14 ESPECTRO RAMAN DE LAS MUESTRAS DE CZTS Y CZTGS. EL ESPECTRO DE CZTS FUE DECONVOLUCIONADO PARA RESOLVER LAS BANDAS DE 375 CM <sup>-1</sup> Y 302 CM <sup>-1</sup> . EL RECUADRO MUESTRA EL DESPLAZAMIENTO DEL PICO 338 CM <sup>-1</sup> . EL PICO RAMAN DE 313CM <sup>-1</sup> CORRESPONDE A LA FASE DE SNS <sub>2</sub> .....	33
FIGURA 15 MICROGRAFÍAS DE SECCIÓN TRANSVERSAL DE LAS CELDAS DE CZTS Y CZTGS. A) CZTS, B) CZTS-Ge, C) Ge-CZTS Y D) Ge-CZTS-Ge. ....	34
FIGURA 16 RESULTADOS DE LOS DIFERENTES APILAMIENTOS DE GERMANIO. (IZQUIERDA SUPERIOR) CURVAS JSC VS V, (DERECHA SUPERIOR) CURVAS DE EQE, (IZQUIERDO INFERIOR) BAND GAP A PARTIR DE LAS CURVAS DE EQE.....	35
FIGURA 17 DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS-X CON ÁNGULO INCIDENTE DE 1.5° A) Ge-5, B) Ge-10 Y C) Ge-15. EL ESPESOR DE LA CAPA DE Ge CORRESPONDE A 5, 10 Y 15 NM. ....	37
FIGURA 18 MICROGRAFÍAS DE SECCIÓN TRANSVERSAL DE CZTGS CON DIFERENTES ESPESORES DE LA NANOCAPA DE Ge. A) Ge-5, B) Ge-10 Y C) Ge-15.....	39
FIGURA 19 ESPECTRO RAMAN DE CZTGS CON DIFERENTES ESPESORES DE LA NANOCAPA DE Ge. Ge-5, Ge-10 Y Ge-15. EL ESPECTRO DE REFERENCIA CZTS TAMBIÉN ES MOSTRADO. EL RECUADRO MUESTRA EL DESPLAZAMIENTO DEL PICO PRINCIPAL RAMAN DE 338CM <sup>-1</sup> .....	38
FIGURA 20 PARÁMETROS ELÉCTRICOS DE LAS CELDAS SOLARES Ge-5, Ge-10 Y Ge-15. A) CURVAS J-V B) CURVAS DE EQE Y C) GRAFICA DE [LN (1-EQE) hv] <sup>2</sup> VS. Hv.....	41
FIGURA 21 A) GRAFICA DE MOTT-SCHOTTKY DE LAS CELDAS Ge-5, Ge-10, Ge-15 Y CELDA REFERENCIA (CZTS). EN EL RECUADRO SE MUESTRA LA GRAFICA EN EL RANGO DE -2 A 0 V. B) PERFIL DE IMPUREZAS ESTIMADO A PARTIR DE LOS DATOS DE C-V A 100 KHZ. ....	45
FIGURA 22 A) SIMULACIÓN DEL PERFIL DE IMPUREZAS PARA LOS DISPOSITIVOS CZTGS Y CZTS DONDE LA CONCENTRACIÓN NETA DE ACEPTORES EN EL BULTO DEL CZTGS FUE VARIANDO DE 1×10 <sup>16</sup> CM <sup>-3</sup> A 1×10 <sup>17</sup> CM <sup>-3</sup> , Y B) ESPECTROS DE EQE CALCULADOS CORRESPONDIENTES. LA DIRECCIÓN DEL INCREMENTO DE DENSIDAD DE DOPANTES SE MUESTRA CON LA FLECHA.....	46

TABLA 1 PARÁMETROS ESTRUCTURALES DE LAS PELÍCULAS DE CZTS RECOCIDAS A 550°C PARA DIFERENTES DURACIONES DE TIEMPO. ....	11
TABLA 2 COMPOSICIÓN ATÓMICO Y RELACIÓN ELEMENTAL DE CU, ZN, SN Y S EN LAS PELÍCULAS DE CZTS RECOCIDAS A 550°C DURANTE DIFERENTES TIEMPOS.....	16
TABLA 3 RESUMEN DE LOS PARÁMETROS ELÉCTRICOS Y ÓPTICOS DE LAS PELÍCULAS DE CZTS RECOCIDAS A 550OC CON DIFERENTES TIEMPOS. ....	25
TABLA 4 ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE CZTS REPORTADOS EN ESTE TRABAJO Y EN LA LITERATURA. ....	27
TABLA 5 PARÁMETROS DE RED, TAMAÑO DE CRISTAL Y MICROESFUERZOS DE LAS PELÍCULAS DE CZTS CON 5 NM DE GE INCORPORADO EN DIFERENTES LOCACIONES DEL APILAMIENTO METÁLICO. LA MUESTRA REFERENCIA ES SOLO CZTS. ....	30
TABLA 6 RESUMEN DE VALORES DE PARÁMETROS ELÉCTRICOS DE LAS CELDAS DE CZTS CON DIFERENTE APILAMIENTO DE GE.....	36
TABLA 7 PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE LAS MUESTRAS DE CZTS Y CZTGS CON DIFERENTE ESPESOR DE NANOCAPA DE GE (5, 10 Y 15 NM).....	37
TABLA 8 PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LAS CELDAS SOLARES DE CZTGS CON DIFERENTES ESPESORES DE LA NANOCAPA DE GE. LOS MEJORES VALORES SE ENCUENTRAN ENTRE PARÉNTESIS.....	40
TABLA 9 VALORES DE CONCENTRACIÓN DE PORTADORES ( $N_A$ ), ANCHO DE LA ZONA DE CARGA ESPACIAL ( $W$ ) Y POTENCIAL DE BULTO ( $V_{bi}$ ). OBTENIDOS A PARTIR DE LOS DATOS DE C-V. ....	44

## RESUMEN

Se obtuvieron películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) con fase pura de Kesterita por evaporación térmica secuencial de los compuestos binarios metal-azufre con el siguiente orden: CuS/SnS/ZnS, seguido de un recocido post depósito en atmósfera de Ar/S. Para la obtención de fase pura de Kesterita se estudió y caracterizó el efecto del recocido en un rango de temperaturas entre 350 °C y 600 °C durante 10 min. Basado en resultados preliminares, las temperaturas 550 °C y 600 °C fueron seleccionadas para su optimización y un segundo recocido fue realizado con diferentes tiempos (10, 30 y 60 min). En este orden se identificó las condiciones para la obtención de películas con fase pura de CZTS. Se investigó las propiedades estructurales y composición elemental de cada temperatura para la optimización de la fase pura. Se logró identificar las condiciones adecuadas y reproducibles para obtener las relaciones elementales Cu/(Zn+Sn) y Zn/Sn cerca de 0.78 y 1.19 respectivamente, que de acuerdo a la literatura se encuentra dentro del rango requerido para obtener celdas solares de CZTS prometedoras. En adición a esto el material optimizado presentó excelentes propiedades ópticas y eléctricas para ser usado como absorbedor fotovoltaico. La brecha de energía se encontró alrededor de 1.52 eV y la concentración de portadores, movilidad Hall y resistividad en el rango de  $8.37 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $3.10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  y  $340.3 \text{ } \Omega\text{-cm}$  respectivamente. Se detectaron tres energías de activación 4.39, 8.1 y 34 meV.

Las celdas solares de película delgada de CZTS y CZTGS ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnGeS}_4$ ) se fabricaron de a partir de un apilamiento metálico por sputtering, evaporación térmica de una nanocapa de Ge y recocido en atmósfera de S+Sn. La configuración de los dispositivos es la siguiente: Vidrio/Mo/ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -Ge/CdS/i-ZnO/ITO. Se estudió diferentes apilamientos de la nanocapa de Ge en el apilamiento metálico: Ge/Cu/Sn/Cu/Zn, Cu/Sn/Cu/Zn/Ge, Ge/Cu/Sn/Cu/Zn/Ge. Se seleccionó el mejor apilamiento y posteriormente se estudió diferentes espesores de Ge, 5, 10 y 15 nm caracterizando sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas. La celda de referencia

(sin germanio) presentó un máxima eficiencia de 5.5%. La máxima conversión-solar fue de 7% con 5 nm de Ge en el apilamiento Cu/Sn/Cu/Zn/Ge, para este dispositivo se observó un mejoramiento en las propiedades eléctricas con respecto a la referencia, como el  $V_{oc}$  de 627 mV a 655 mV,  $J_{sc}$  de 17.6 mA/cm<sup>2</sup> a 18.7 mA/cm<sup>2</sup> y FF de 50.9% a 57.6%. También la curva de EQE presentó un mejoramiento en la recolección de portadores fotogenerados desde los 350 nm hasta 750 nm. Presentaron brecha de energía de 1.5 eV y a partir de C-V se calculó la concentración de impurezas en el rango de  $3 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup> con un ancho de zona de agotamiento de 106 nm y  $V_{bi}$  de 870 mV. El tamaño de grano promedio fue de 540 nm.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

Las celdas solares de película delgada como Si-a, CdTe y CIGS ( $\text{CuInGaS}_2$ ) han mostrado una eficiencia de 13.6%, 21.5% y 21.7% respectivamente [1][2][3]. A pesar que se han presentado buenas eficiencias para el CdTe y CIGS en el mercado de PV, ciertamente factores como la toxicidad del Cd y los escasos del In y Te limita la producción en masa en escala de TW. Debido a estos factores, para mantener un desarrollo sustentable de las tecnologías PV, materiales como el  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) es altamente prometedor.

El CZTS es un semiconductor tipo-p con excelentes características ópticas como lo es su brecha de energía directa en el rango de 1.45-1.5 eV y alto coeficiente de absorción de  $10^4\text{cm}^{-1}$  en la región visible [4][5][6]. Además, el CZTS está basado en materiales abundantes en la corteza terrestre (Cu: 68 ppm, Zn: 76 ppm, Sn: 2.1 ppm y S:340 ppm) [7]. Similar a las celdas de CdTe y CIGS, los cálculos teóricos predicen una eficiencia de conversión cerca del 30% para celdas solares basadas en Kesterita [8]. Las películas de CZTS pueden ser desarrolladas por varias técnicas, por ejemplo: evaporación térmica de metales o binarios seguidos de una sulfurización [9], sputtering [10], co-evaporación [11], spray pirolisis [12], electro depósito [13], spin-coating [14], etc. Celdas solares basadas en CZTS y CZTSe depositadas por diferentes técnicas han sido reportadas por diferentes grupos. Wang et al. usaron hidracina para el depósito de películas de CZT(SSe), reportando una eficiencia de conversión de 12.6% [15]. Una eficiencia de 6.77% fue reportado por Katagiri et al. con películas de CZTS depositadas por RF sputtering y sulfurizadas [16]. Entre las varias técnicas de crecimiento de películas de CZTS, la evaporación térmica provee un fácil control sobre el espesor y la composición de las películas depositadas, sin embargo, la formación de fases secundarias sigue siendo un desafío. La fase pura depende de varios factores como la condición de

evaporación de los precursores, el apilamiento y tratamiento térmico pos deposito [5]. La formación de películas delgadas de CZTS a partir del apilamiento de binarios consiste en dos etapas, deposito de los precursores binarios y un tratamiento térmico post deposito. Shin et al. Investigaron la formación del CZTS a partir del apilamiento de los precursores con diferente orden (Cu/SnS<sub>2</sub>/ZnS/Cu/SnS<sub>2</sub> y SnS<sub>2</sub>/ZnS/Cu) y obtuvieron la mejor fase pura con el orden Cu/SnS<sub>2</sub>/ZnS [17]. Esto es contrario a nuestro orden de apilamiento, donde el CuS es la primera capa y ZnS es la última, sin embargo, hay una diferencia en el recocido. En nuestro caso el recocido fue en presencia de S y Shin et al. usaron H<sub>2</sub>S. Weber et al depositaron apilamiento de binarios en el orden Mo/SnS/CuS/ZnS, con pobre en Cu y rico en Zn [9]. Obtuvieron altas eficiencias cuando el recocido se realizo por largos periodos de tiempo, esto se puede deber a la recristalización relacionado con la cinética de la lenta incorporación de S en los precursores metálicos. Fernandes et al. reportó un apilamiento con Cu en la última capa. El análisis de EDS revelo que la capa de Cu en la parte superior del apilamiento puede controlar la perdida de Zn y Sn y con esto lograr un mejor control en la relación composicional [18]. Wang et al. reportó eficiencias de 6.8% para celdas de CZTS donde la capa absorbedor de CZTS fue desarrollada por evaporación térmica [14]. Sin embargo, una de las mayores limitantes para las celdas de CZTS es su alto déficit de V<sub>oc</sub> de aproximadamente 0.4 debido a recombinaciones interface/bulto [19][20]. En celdas solares de CZTS, CZTSe se ha observado que el Sn crea centros de recombinación profundos debido a estados de oxidación [21][22] resultando en degradación del V<sub>oc</sub>. El Ge ha sido un elemento promesa para la sustitución del Sn, debido a varios factores como: estructura similar (isoelectrónico) al Sn, menos formación de los estados de oxidación +2 y ayuda a un mejor alineamiento con la capa buffer de este modo mejora el tiempo de vida de los portadores minoritarios [22][23].

Recientemente se tienen reportes del mejoramiento de parámetros en celdas de CZTS(Se) por la sustitución de Sn por Ge. Bag y colaboración han remplazado al Sn con 40% de Ge y han observado un incremento de la brecha de energía y V<sub>oc</sub>. Como un ejemplo adicional Giraldo y colaboración reportaron un incremento en la eficiencia de 7% a 10.1% por la incorporación una capa de 10 nm de Ge en la superficie del absorbedor [23]. De acuerdo a lo mencionado en la parte de arriba, está claro que el uso

de pequeñas cantidades de Ge en las celdas de CZTS/Se resulta beneficioso para las propiedades eléctricas.

En nuestro estudio desarrollamos la capa absorbedor de CZTS por la sulfurización del apilamiento binario de CuS, SnS y ZnS. El objetivo de la investigación fue identificar el tratamiento térmico adecuado para obtener fase pura de Kesterita y estudiar la evolución de varias propiedades físicas de las películas delgadas con la recristalización. En nuestro trabajo optimizamos el espesor de las capas de los binarios y las condiciones de recocido para obtener CZTS sin la presenta de fases secundarias. Las propiedades estructurales, morfológicas, composicional y ópticas de las películas de CZTS tuvieron que ser estudiados usando diferentes técnicas experimentales. Las propiedades electicas y electrónicas como la resistividad, concentración de portadores, movilidad Hall, foto sensibilidad y energías de activación fueron investigados y discutidos los resultados. También se presenta un estudio sistemático del efecto del espesor y posición de la nanocapa de germanio en el apilamiento metálico para celdas solares de película delgada de CZTGS. La nanocapa de Ge fue insertada en diferentes posiciones como: Ge/Cu/Sn/Cu/Zn, Cu/Sn/Cu/Zn/Ge, Ge/Cu/Sn/Cu/Zn/Ge. El efecto del espesor de Ge fue investigado por la incorporación de una nanocapa de 5 nm, 10 nm y 15 nm. Un mejoramiento en el  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF fue observado por la incorporación de Ge. Se realizó un análisis a detalle de la estructura y morfología del absorbedor mejorado. Los parámetros de las celdas fueron determinados a partir de mediciones I-V, C-V y EQE.

## 1.1 OBJETIVOS

### **Objetivo general**

Obtener fase pura de Kesterita en películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  mediante evaporación térmica secuencial de compuestos binarios: CuS/SnS/ZnS y fabricar celdas solares de CZTS.

### **Objetivos particulares**

- Estudio del efecto de recocido en películas delgadas de CZTS para obtener fase pura de Kesterita con propiedades óptimas para ser utilizado como material semiconductor en celdas solares de película delgada.
- Fabricar y caracterizar celdas solares de CZTS con la incorporación de una nanocapa de Ge en el apilamiento metálico Cu/Sn/Cu/Zn.

## 1.2 METAS Y/O PRODUCTOS CUANTIFICABLES

- Películas delgadas de CZTS con fase única de Kesterita y propiedades óptimas para utilizarse como material semiconductor en celdas solares de película delgada.
- Celdas solares de CZTS con un estudio detallado sobre la incorporación de una nanocapa de Ge en el apilamiento metálico.

## CAPITULO 2

### METODOLOGÍA

#### OBTENCIÓN PELÍCULAS DELGADAS DE $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ CON FASE PURA DE KESTERITA POR EVAPORACIÓN TÉRMICA Y RECOCIDO POST-DEPOSITO.

Para el estudio de obtención de películas delgadas con fase pura de Kesterita. Las películas delgadas de CZTS se realizaron en 2 etapas:

1.- Evaporación térmica secuencial en vacío de los compuestos binarios metal-azufre sobre sustratos de vidrio con el siguiente orden: CuS/SnS/ZnS. El espesor de CuS, SnS y ZnS fue de 112, 185, 73 nm respectivamente. El espesor deseado del CZTS se logró incrementando el espesor de cada binario en proporción. Durante el depósito el vacío fue mantenido a  $1 \times 10^{-5}$  Torr y una tasa de depósito de  $1.5 \text{ \AA/s}$ .

2.- Sulfurización-cristalización para la obtención de la fase de Kesterita. El apilamiento de los binarios metálicos fue llevado a un proceso de cristalización-sulfurización con diferentes temperaturas  $350^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ ,  $550^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$  con el objetivo de identificar la temperatura la cual da como resultado fase única de Kesterita. Todos los tratamientos de recocido se hicieron en atmosfera de Ar+S (5mg de azufre) durante 10 min a presión de 1 Torr. El recocido fue realizado en un equipo de modelo VBF-1200. El espesor final de las películas de CZTS fue cerca de 480 nm.

Las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas de las películas de CZTS fueron estudiadas usando diferentes técnicas: Para la caracterización estructural de las películas se utilizó un difractómetro de rayos-X Rigaku radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $k=1.54056 \text{ \AA}$ ). El espectro de DRX de las películas se hizo con un barrido de  $2\theta$  en un rango de 20-80, con ángulo rasante de  $1^\circ$ . El espectro Raman fue realizado con un espectrómetro Raman

Horiba Jobin Yvon modelo LAbRam HR con fuentes de excitación laser de 488 nm y 632.8 nm.

La composición elemental de las películas de CZTS fue determinado por espectroscopia de rayos-X de energía dispersa (EDXS) usando un SEM modelo Hitachi Su I510. La morfología superficial fue estudiada usando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (Hitachi FE-SEM S-5500). Los espectros de transmitancia y reflectancia de las películas fue realizado en un rango de longitud de onda de 250-2500 nm, usando un espectrofotómetro Shimadzu 3101 PC UV-vis. Para las mediciones de Fotorespuesta se pintaron electrodos con carbón en configuración coplanar sobre la superficie de las muestras, se aplicó un voltaje constante de 1mV. La corriente fue medido 20 seg en oscuridad, 10 seg en iluminación y finalmente 20 seg en oscuridad. Se uso una fuente de voltaje Keithley 230 y un electrómetro Keithley 619 para la recolección de datos. Las propiedades eléctricas como concentración de portadores, movilidad Hall, resistividad y tipo de conductividad de las películas fue medido a temperatura ambiente usando un sistema Hall HS-3000. La energía de activación para estimar las trampas fue medida a partir de los datos de I-T en un rango de temperatura de 12-325 K. Los datos usados para los cálculos fueron los colectados cuando la muestra es enfriada desde 315K a 12K.

La Figura 1 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 conectada a un sistema de vacío que permite alcanzar presiones del orden de  $1 \times 10^{-5}$  Torr.
- Crisoles de cerámica para contener los precursores en polvo de CuS, SnS y ZnS
- Resistencias de Tungsteno para calentar los crisoles y evaporar los precursores.
- Sistema de calentamiento y control de temperatura del sustrato mediante radiación proveniente de lámparas.
- Monitor de tasa de depósito y espesor aproximado de los precursores evaporados.

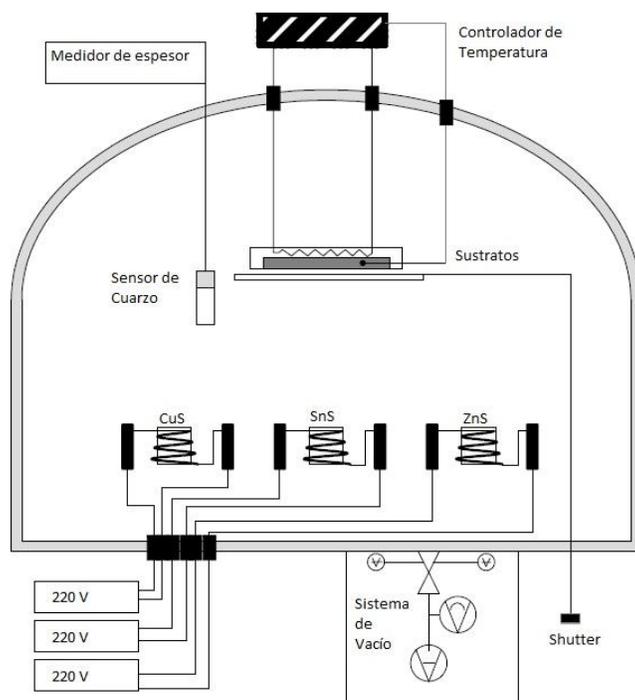


Figura 1 Diagrama del sistema usado para la deposición de los compuestos binarios (CuS, SnS y ZnS) por medio de evaporación térmica en vacío.

### INCORPORACIÓN DE UNA NANOCAPA DE Ge EN LA FABRICACIÓN DE CELDAS SOLARES DE $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ CRECIDAS POR SPUTTERING.

Las celdas solares con configuración Vidrio/Mo/CZTS-Ge/CdS/i-ZnO/ITO se fabricaron con el depósito de Mo por sputtering (DC-pulsado) sobre vidrio (SLG), con espesor de  $1 \mu\text{m}$  y  $R_{\text{sq}}$  de  $0.205 \Omega/\text{sq}$ . La capa absorbedor se fabricó mediante dos experimentos: 1.- Estudio del efecto en la posición de la nanocapa de Ge (5 nm) en el apilamiento metálico: Ge/Cu/Sn/Cu/Zn, Ge/Cu/Sn/Cu/Zn/Ge y Cu/Sn/Cu/Zn/Ge 2.- Estudio con diferentes espesores de Ge (5, 10 y 15 nm) en el apilamiento Cu/Sn/Cu/Zn/Ge. Los precursores metálicos fueron pulverizados con relación composicional rico en zinc, pobre en cobre ( $\text{Cu}/\text{Zn}+\text{Sn}= 0.8$   $\text{Cu}/\text{Zn}=1.25$ ). La incorporación de Ge para ambos experimentos se realizaron mediante evaporación térmica a una tasa de depósito de  $0.3 \text{ \AA}/\text{seg}$ , subsecuentemente se realizó para ambos

experimentos la sulfurización-cristalización en un horno tubular convencional con las muestras introducidas en una caja de grafito con  $69 \text{ cm}^3$  de volumen (parcialmente cerrada), 100 mg de S (99.999%) y 5 mg de Sn (99.995%). El recocido se realizó con dos rampas de  $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . La primera rampa de temperatura ambiente a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  y se mantuvo 45 min a una presión de 1 mbar con flujo de Ar, la segunda rampa de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  y se mantuvo 5 min con 1 bar de Ar (sin flujo). Seguido del recocido se realizó un Etching con  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  durante 2 min para la eliminación de fases secundarias y pasivación de la superficie. El espesor total del CZTS- Ge fue de  $1.5 \text{ }\mu\text{m}$ . Para completar la estructura de una celda solar se depositó una capa de CdS por Baño químico con espesor de 50 nm, contactos eléctricos de i-ZnO (50 nm) – ITO (300 nm) depositados por DC- sputtering durante 10 y 20 min respectivamente, para el depósito de ITO las muestras se calentaron a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Finalmente, se realizó un tratamiento térmico a la celda solar en un plato caliente en atmosfera de aire a una temperatura de  $280^\circ\text{C}$  durante 6 min. Para la caracterización de las celdas se aisló mecánicamente un área de celda de  $0.087 \text{ cm}^2$  usando un scriber (MR200 OEG).

# CAPITULO 3

## RESULTADOS

### 3.1 OBTENCIÓN DE FASE PURA DE $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ EN PELÍCULAS DELGADAS POR RECOCIDO DEL APILAMIENTO POR EVAPORACIÓN TÉRMICA DE $\text{CuS/SnS/ZnS}$

#### 3.1.1 ANÁLISIS ESTRUCTURAL

La caracterización estructural de las películas fue realizada con un difractómetro Rigaku de rayos-X usando un monocromador  $\text{CuK}\alpha$  ( $k=1.54056 \text{ \AA}$ ). Los espectros de DRX se obtuvieron con barrido de  $2\theta$  en un rango de  $20-80^\circ$  y ángulo rasante de  $1^\circ$ . En la Figura 2 se muestran los patrones de DRX correspondientes a las películas: (a) Como fue depositado ( $\text{CuS/SnS/ZnS}$ ), (b)  $350^\circ\text{C}$ , (c)  $450^\circ\text{C}$ , (d)  $550^\circ\text{C}$  y (e)  $600^\circ\text{C}$  durante 10 min de recocido. Los patrones de referencia utilizados fue SnS (PDF 26-0575), CuS (PDF 06-0404), ZnS (PDF 05-0566) y CZTS (PDF 26-0575). En la Figura 2 (a) se presentan los patrones de DRX de los compuestos binarios CuS, SnS y ZnS. Los patrones de DRX de las muestras con recocido muestran la evolución de los compuestos binarios hacia la fase pura de CZTS con el incremento de la temperatura. El patrón de DRX de la película con recocido a  $450^\circ\text{C}$  (Figura 2 (c)) aun presenta formación de fases binarias, ternarias y algunos picos que traslapan con el CZTS. Sin embargo, el pico único del CZTS en  $23.1^\circ$  [110] no aparece. La película recocida a  $550^\circ\text{C}$  presenta todos los picos de la fase cuaternaria Kesterita, sin embargo con base solo en DRX no posible afirmarlo, ya que existe un traslape de picos con las fases ZnS (cubico) y  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  (cubico y tetragonal) debido a que tienen simetría y parámetros de red similares. Los picos obtenidos en esta película (Figura 2(e)) tiene valores de  $2\theta$ : 18.2, 23.1, 28.53, 29.6, 29.67, 32.98, 37.02, 37.96, 40.75, 44.99, 47.33, 56.17, 56.85, 58.96, 64.17, 69.22 y  $76.44$ . Se puede indexar a

los planos [200], [101], [110], [112], [103], [202], [211], [114], [105], [220], [312], [303], [224], [314], [008] y [332]. De acuerdo a lo reportado en PDF#26-0575 todas estas difracciones corresponden a la fase Kesterita con estructura tetragonal. La intensidad y forma de los picos muestran buena cristalinidad en la película. La película recocida a 600°C presenta pérdida de material y huecos. Por lo que, la continuación de la optimización se llevó a cabo con la película recocida a 550°C. El promedio del tamaño de cristal fue estimado a partir del ancho de pico a altura media (FWHM) usando la formula de Scherrer:

Ecuación 1

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Donde D es el tamaño de cristal,  $\lambda$  es la longitud de onda de la incidencia de radiación de rayos-X  $\text{CuK}\alpha$ ,  $K=0.9$  es el factor de forma,  $\theta$  es el ángulo de Bragg y  $\beta$  es el ensanchamiento de la línea de difracción medido como FWHM en radianes. El tamaño promedio del cristal fue de 25 nm usando FWHM del pico [112]. Los parámetros de red de las películas calculados fueron encontrados en el rango de  $a=b=5.41-5.43 \text{ \AA}$  y  $c=10.79-10.89 \text{ \AA}$ , con volumen de celda de  $316.51-321.77 \text{ \AA}^3$  (Tabla 1 ), estos valores están cerca a lo reportado en la literatura para la fase de Kesterita [24].

Figura 2 Difractogramas de DRX de las películas de CZTS (a) como fue depositada (b) 350°C, (c) 450°C, (d) 500°C, (e) 550°C y (f) 600°C, durante 10 min recocidas a 550°C durante 10 min de recocido.

Tabla 1 Parámetros estructurales de las películas de CZTS recocidas a 550°C para diferentes duraciones de tiempo.

Muestra	Parámetros de Red a=b, c (Å)	Volumen de Celda (Å <sup>3</sup> )	Tamaño de cristal Debye-Sherer (nm)	Tamaño de cristal corregido por microesfuerzos (nm)	Microesfuerzos (Williamson–Hall)
CZ28TG- 550°C- 10min	5.43, 10.89	321.77	24.11	30.14	0.0008
CZ28TG- 550°C- 30min	5.41, 10.79	316.51	22.35	28.29	0.0009

---

CZ28TG- 550°C- 60min	5.41, 10.81	316.54	22.301	29.50	0.001
----------------------------	-------------	--------	--------	-------	-------

---

El orden para la optimización del tratamiento de recocido y su efecto en la recristalización de la película fue el siguiente: 1. Recocido a 550°C durante 10, 30 y 60 min como se observa en la Figura 3. Para la película recocida durante 60 min presenta pérdida de material y entonces un decrecimiento de la intensidad de los picos característicos del CZTS. No se pudo observar evidencia de la presencia de otras fases por DRX, sin embargo con análisis de espectroscopia Raman con fuente de excitación laser de 488 nm se observa la presencia de  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  para la película recocida durante 60 min Figura 5(a). Las películas recocidas durante 10 y 30 min muestran fase pura y buena Fotorrespuesta, el cual se discute más adelante. Varios parámetros como el tamaño de cristal, microesfuerzos, parámetros de red, volumen de celda y coeficiente de textura fueron calculados y los resultados se muestran en la Figura 4.

Figura 3 Patrones de DRX de las películas recocidas a 550°C para diferentes tiempos.

El coeficiente de textura representa la orientación cristalográfica del material policristalino. El alto valor de coeficiente de textura implica una gran orientación preferencial a lo largo de un plano cristalino particular. El coeficiente puede ser calculado usando la fórmula [25]:

**Ecuación 2**

$$TC = \frac{\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}{N^{-1} \sum^n \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}$$

En este caso las películas recocidas para duraciones cortas de tiempo (10 y 30 min) presentan un plano preferencial en el plano [112], sin embargo para la película recocida durante 60min mostró también un crecimiento en el plano [312] (Figura 4).

Figura 4 Coeficiente de textura de las películas de CZTS recocidas a 550°C durante diferentes tiempos.

Para la investigación de la posible presencia de las fases secundarias binarias, ternarias o la confirmación de la fase pura de Kesterita las películas fueron analizadas usando espectroscopia Raman. Ya que las fases  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  y  $\text{ZnS}$  tienen espectros DRX idénticos que el CZTS, sin embargo, con el espectro Raman es posible diferenciarlos y concluir la fase pura del CZTS. El espectro Raman de las películas fueron realizadas usando fuentes de excitación de 632.8 nm y 488 nm, ya que se sabe que la excitación con laser UV resulta mejor para identificar la fase secundaria  $\text{ZnS}$  [26]. La Figura 5(a-b) se muestra los espectros Raman con fuente de excitación de 488 nm y 632.8 respectivamente de las películas recocidas a 550°C durante 10, 30 y 60min. No fueron observadas fases secundarias para el recocido durante 30min, sin embargo para el caso de 60min se detectaron dos bandas adicionales con el laser 488 nm. El hombro de la banda  $358\text{ cm}^{-1}$

Figura 5(a) corresponde al compuesto ternario  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  [26]. La banda en  $423 \text{ cm}^{-1}$  no pudimos identificarla. La formación de estas fases secundarias puede iniciarse por la pérdida de estaño como puede verse en la Tabla 2. Las bandas Raman que han sido reportadas para el CZTS son: 137, 252, 287, 338, 351, 368, 478 y  $664 \text{ cm}^{-1}$  [27][28]. Los picos Raman  $338$  y  $288 \text{ cm}^{-1}$  corresponden a modos de simetría A [29][30]. La forma y la gran intensidad del pico  $338 \text{ cm}^{-1}$  indica la calidad en la cristalinidad del compuesto. Los picos Raman reportados en  $351$ ,  $303$  y  $355 \text{ cm}^{-1}$  son para  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  (cubico) y en  $336 \text{ cm}^{-1}$  para tetragonal.  $348$  y  $295 \text{ cm}^{-1}$  para  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  (ortorrómbico) [27]. La fase de ZnS en  $348 \text{ cm}^{-1}$  (cubico) y  $356 \text{ cm}^{-1}$  (hexagonal) [31]. Ninguna banda Raman mencionadas anteriormente se observaron en el espectro Raman de las películas recocidas durante 10 y 30 min, lo cual confirma la fase pura del CZTS para las películas recocidas a  $550^\circ\text{C}$  durante cortos tiempos.

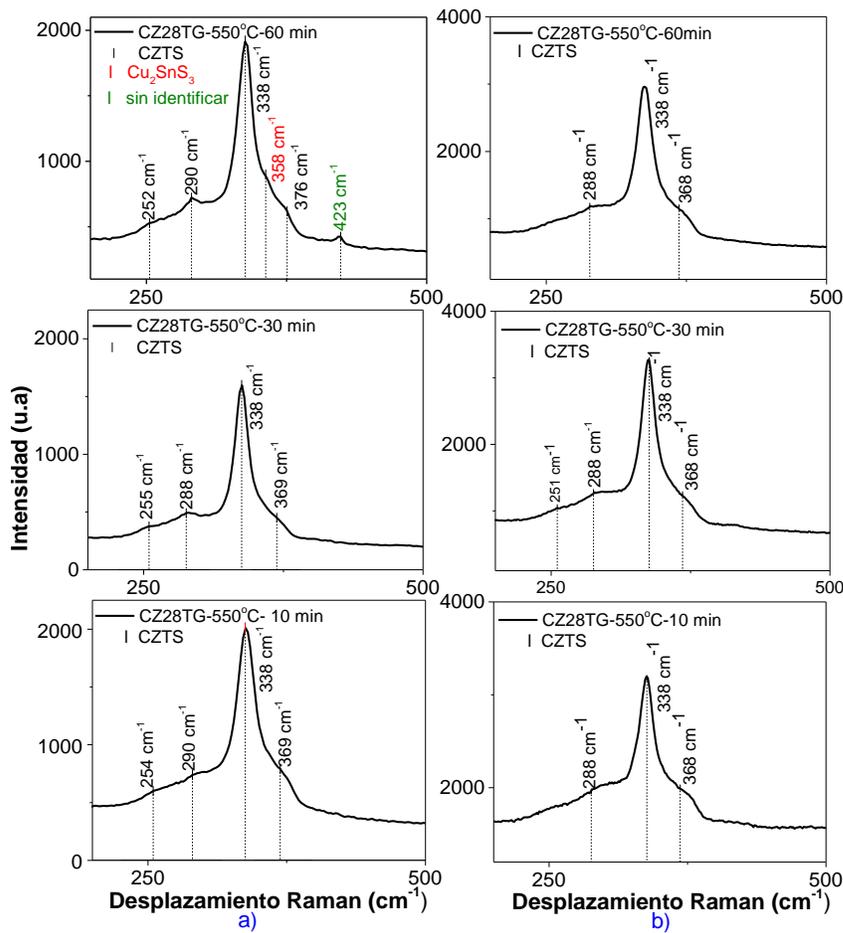


Figura 5 Espectros Raman de las películas de CZTS con recocido a 550°C en ambiente de Ar+S durante 10min, 30min y 60 min con diferentes fuentes de excitación laser (a) 488 nm y (b) 632.8 nm.

Se realizaron mediciones de EDXS en diferentes puntos de la superficie de las películas para la investigación de las composiciones. En la Figura 6 se presentan las relaciones de composición Zn/Sn y Cu/(Zn+Sn) para las películas recocidas a 550°C durante 10, 30 y 60 min. Los valores de relación para la película de 30 min han sido repostados en dispositivos de CZTS de alta eficiencia [15]. En este caso la película de 30min mostró mejor Fotorrespuesta.

Tabla 2 composición atómico y relación elemental de Cu, Zn, Sn y S en las películas de CZTS recocidas a 550°C durante diferentes tiempos.

Elemento	S (%)	Cu (%)	Sn (%)	Zn (%)	Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn
CZ28TG (apilamiento binario sin recocido)	43.98	21.47	19.82	14.73	-	-
CZ28TG 550-10 min	50.8	20.92	12.96	15.28	0.74	1.18
CZ28TG 550-30 min	51.31	21.38	12.45	14.87	0.78	1.19
CZ28TG 550-60 min	51.49	22.06	11.96	14.86	0.82	1.24

Figura 6 Relación composicional de las películas recocidas a 550°C durante diferentes tiempo. Los valores encerados en línea punteada correspondes a la película con mejor Fotorespuesta.

### 3.1.2 ANÁLISIS MORFOLÓGICO

En la Figura 7 se presentan las micrografías de superficie y sección transversal de las películas recocidas a 550°C durante 10, 30 y 60 min. En la Figura 7(g) se muestra la micrografía de sección transversal de la película sin tratamiento de recocido. La superficie de las muestras se observa aglomeración de pequeños granos. La influencia de

la duración del recocido es claramente visible en las micrografías. El recocido a 550°C durante 10 min resulta en una incompleta cristalización con diferente tamaño de grano, forma y fronteras de granos Figura 7(a y d). Las películas recocidas a 550°C para 30 min muestra la mejor cristalización con formación de granos compactos y uniformes como se observa en las micrografías de superficie (Figura 7(b)) y sección transversal (Figura 7(e)). El recocido de 60min presenta buena cristalización, granos con crecimiento columnar perpendicular al sustrato y compactos (Figura 7(f)). Estas películas tienen granos con espesor a lo largo de todo el espesor. Como fue esperado para la película sin recocido muestra 3 capas claras del apilamiento de los binarios. Para confirmar la homogeneidad de las películas se realizó un mapeo de los elementos con EDXS en la superficie de las muestras. La Figura 8 muestra la distribución de los elementos sobre una área de 0.25 mm x 0.21 mm donde se puede ver la uniformidad en la distribución de los elementos.

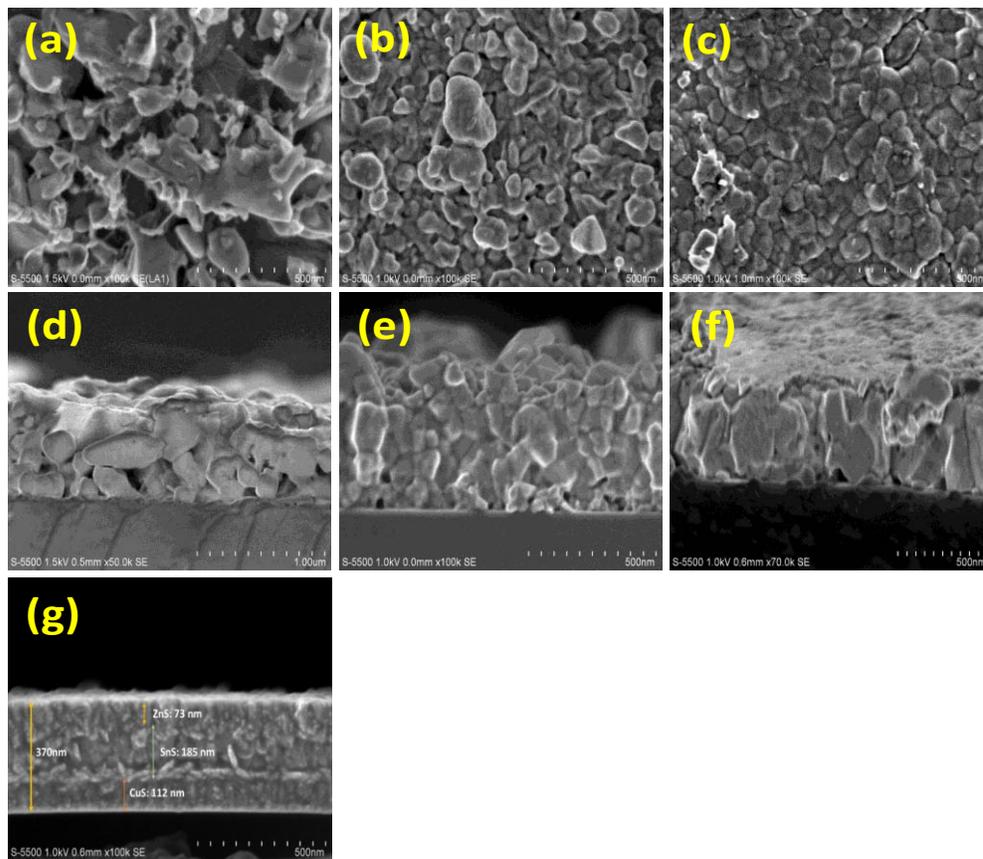


Figura 7 Micrografías de superficie y sección transversal de las películas recocidas a 550°C durante 10 min (a y d), 30 min (b y e) y 60min (c y f); (g) Apilamiento de binarios CuS/SnS/ZnS sin tratamiento de recocido.

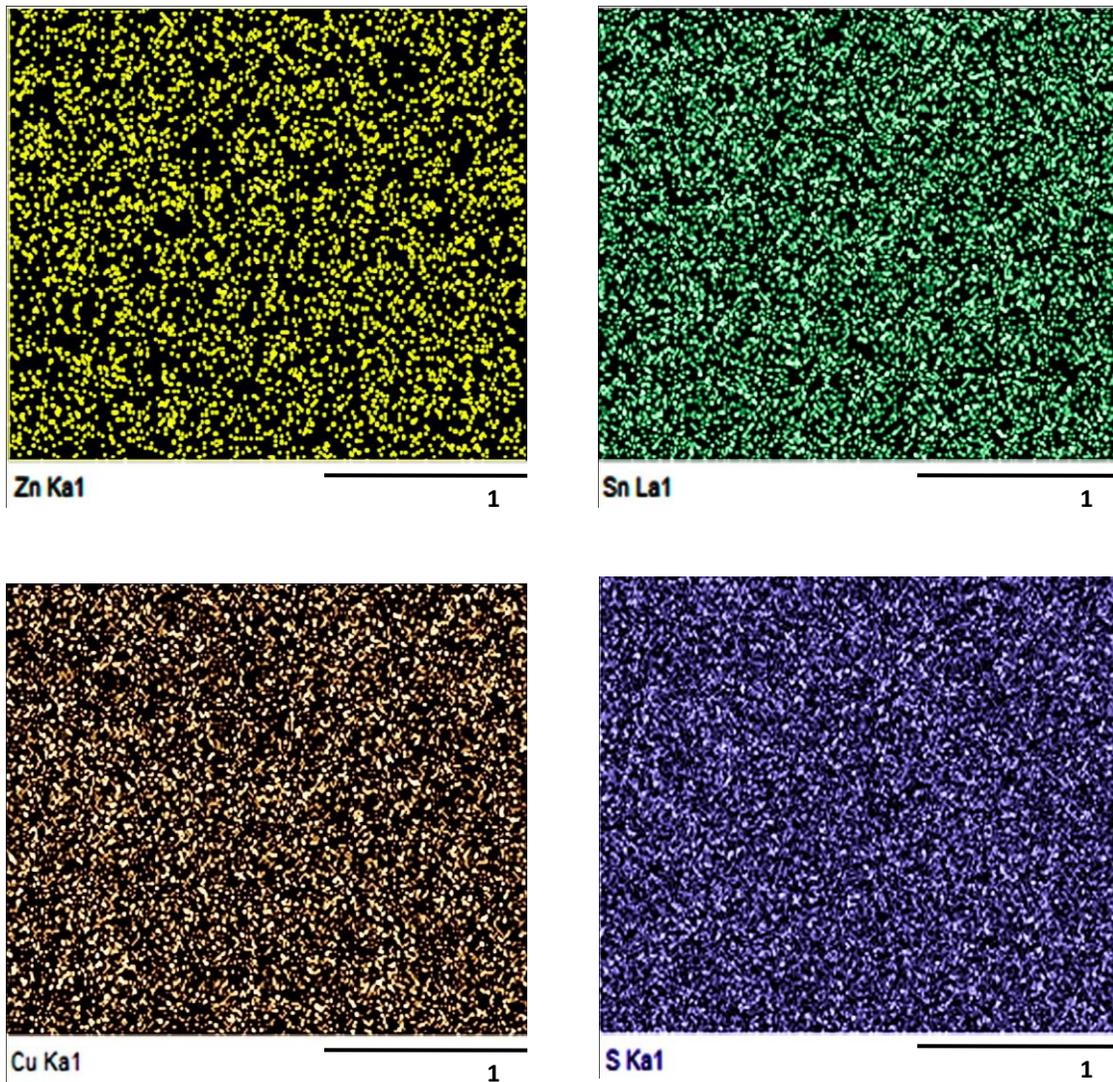


Figura 8 Mapeo de la distribución elemental de Cu, Zn, Sn y S en las películas de CZTS.

### 3.1.3 PROPIEDADES ÓPTICAS Y ELÉCTRICAS

Los espectros de transmitancia y reflectancia de las películas de CZTS fueron medidos en el rango de 250-2500 nm mostrados en el recuadro de la Figura 9(a). El coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) fue calculado a partir de los datos de transmitancia y reflectancia, considerando múltiples reflexiones en las películas usando la siguiente ecuación [32]:

Ecuación 3

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[ \frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + (2RT)^2}}{2T} \right]$$

El coeficiente de absorción óptica de las películas de CZTS estuvo en el rango de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  para radiación con mayor energía a la brecha de energía (Figura 9(a)). En semiconductores  $\alpha$  varia con  $h\nu$  de acuerdo a la ecuación [33]:

Ecuación 4

$$\alpha = A \left( \frac{(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \right)$$

Donde  $n$  es  $1/2$  y  $3/2$  para transiciones directas permitas y prohibidas respectivamente,  $n$  es  $2$  para transiciones indirectas permitidas y  $3$  para transiciones indirectas prohibidas. Para este caso la grafica  $(\alpha h\nu)^2$  vs.  $h\nu$  mostró una porción de línea recta sobre un buen rango de energía del fotón, con factor de correlación de  $0.999$ , indicando una brecha de energía óptica directa para el material (Figura 9(b)). Por lo tanto  $E_g$  de las películas de CZTS fue estimado por extrapolación lineal al eje  $x$  de la grafica  $(\alpha h\nu)^2$  vs.  $h\nu$  con un valor de  $1.49 \text{ eV}$ ,  $1.52 \text{ eV}$  y  $1.59 \text{ eV}$  para las películas recocidas a  $550 \text{ °C-10 min}$ ,  $550 \text{ °C-30 min}$  y  $550 \text{ °C-10 min}$  respectivamente. El cambio observado en la banda de brecha de energía puede ser debido al cambio en la composición como puede observarse en la Tabla 2. Estos valores están cercanos a lo reportado en la literatura [4].

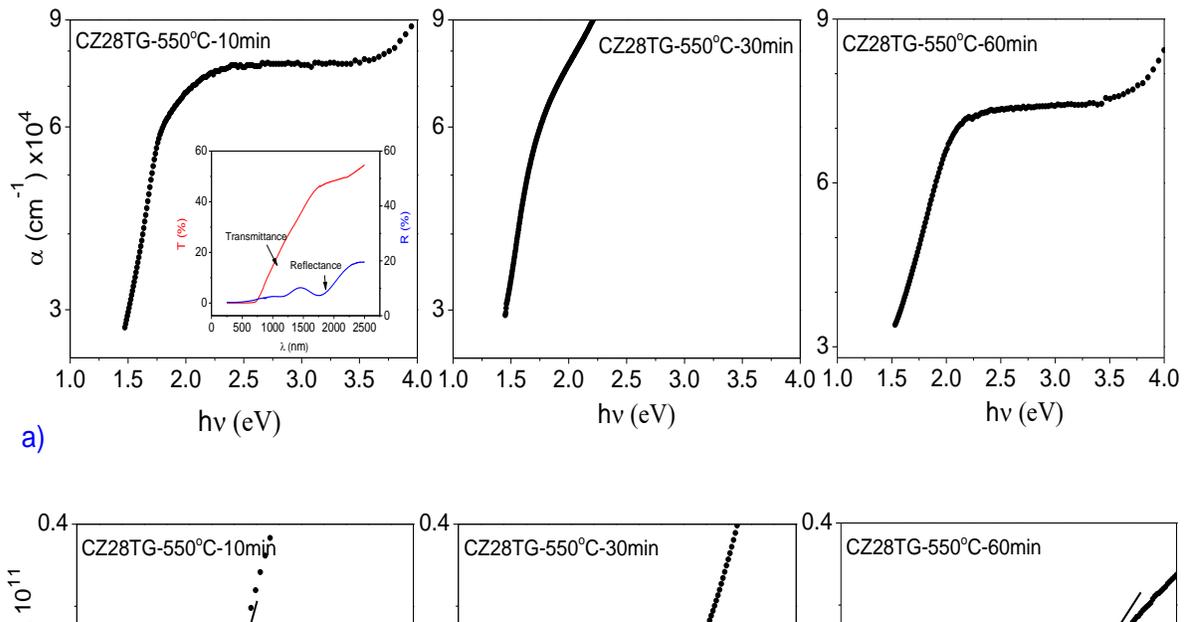


Figura 9 (a) Grafica de Coeficiente de absorción óptica  $\alpha$  vs.  $h\nu$ . El recuadro muestra la transmitancia (%T) y reflectancia (% R) de las películas de CZTS. (b) Variación de  $(\alpha h\nu)^2$  como función de la energía del fotón ( $h\nu$ ) de las películas de CZTS.

Figura 10 se muestra la Fotorespuesta de las películas de CZTS. Para la fabricación de los contactos fueron pintados electrodos de carbón en la superficie de la muestra en configuración coplanar (3 mm de largo x 6.5 mm de separación), además antes de la medición las muestras se mantuvieron en oscuridad durante 1 hr para la estabilización de la corriente. El voltaje aplicado fue de 1 mV entre contactos. Después del periodo de

estabilización la corriente fue capturada cada segundo con la siguiente secuencia: 20 seg en oscuridad, 10 seg en iluminación y finalmente 20 seg en oscuridad. La potencia incidente fue de 78 mW/cm<sup>2</sup> y la foto sensibilidad ( $s_{ph}$ ) fue calculado como [34]:

Ecuación 5

$$S_{ph} = \frac{\sigma_{Light} - \sigma_{Dark}}{P_{incident}}$$

Las películas mostraron buena Fotorespuesta con una fotosensibilidad en el rango de 0.025-0.043 cm/ $\Omega$ W

Figura 10. La resistividad de las películas en oscuridad y en iluminación estuvieron en el rango de  $\sim 619 \Omega\text{-cm}$  y  $\sim 277 \Omega\text{-cm}$  para 10 min de recocido y  $\sim 361 \Omega\text{-cm}$  y  $\sim 161 \Omega\text{-cm}$  para 30 min de recocido respectivamente. El incremento y descenso de la forma de la curva de Fotorespuesta indica ausencia de fuertes niveles de trampas en la brecha de energía.

Figura 10 Fotorespuesta de las películas de CZTS recocidas a  $550^{\circ}\text{C}$  durante 10 y 30 min. En la parte superior se encuentra la leyenda que indica la duración del recocido.

Los parámetros eléctricos y electrónicos de las películas de CZTS fueron estudiados usando la técnica de efecto Hall a temperatura ambiente con intensidad campo magnético de 1600G y corriente de  $1 \times 10^{-8}$  A. Las películas presentaron coeficiente Hall positivo lo que confirma la conductividad tipo-p. La concentración de portadores, movilidad Hall y

resistividad de las películas recocidas a 550°C durante 10 min, 30 min y 60 min son presentados en la

Figura 11. Los valores de densidad de portadores mayoritarios (huecos) estuvieron en el rango de  $1.54 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  a  $5.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , estos valores se encuentran cercanos a lo reportado ( $\sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) para dispositivos de CZTS de alta eficiencia [35]. La movilidad calculada fue de  $6.328 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $3.103 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  y  $0.51 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  para las muestras recocidas a 10 min, 30 min y 60 min respectivamente. La movilidad reportada en dispositivos de alta eficiencia se encuentra en el rango de  $6\text{-}30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [35]. Las resistividades medidas fueron  $369.1$ ,  $3440.3$  y  $3.87 \text{ }\Omega\text{-cm}$  para las películas recocidas a 10, 30 y 60 min respectivamente. En la literatura las resistividades de las películas de CZTS han sido reportadas en el rango de  $1 \times 10^2$  a  $1 \times 10^4 \text{ }\Omega\text{-cm}$  [36]. El resumen de los parámetros determinados a partir del efecto Hall, Fotorespuesta y óptica están presentados en la Tabla 3.

Figura 11 Propiedades eléctricas de las películas de CZTS recocidas a 550°C durante diferentes tiempos.

Tabla 3 Resumen de los parámetros eléctricos y ópticos de las películas de CZTS recocidas a 550°C con diferentes tiempos.

Muestra	Transmitancia-Reflectancia		Efecto Hall			Fotorespuesta	
	E <sub>g</sub> (eV)	α (cm <sup>-1</sup> )	n <sub>h</sub> (cm <sup>-3</sup> )	ρ (Ω-cm)	μ <sub>h</sub> (cm <sup>2</sup> /Vs)	ρ (dark) (Ω-cm)	Sph (cm/ΩW)
CZ28TG - 550°C- 10min	1.49	7.6x10 <sup>4</sup>	1.543x10 <sup>15</sup>	639.1	6.328	619	0.043
CZ28TG - 550°C- 30min	1.52	16.2x10 <sup>4</sup>	8.372x10 <sup>15</sup>	340.3	3.103	361	0.025
CZ28TG - 550°C- 60min	1.59	7.4x10 <sup>4</sup>	5.306x10 <sup>16</sup>	3.869	0.51	--	--

### 3.1.4 ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

La energía de activación de las películas de CZTS fue estimado a partir de la corriente generada durante la simulación térmica de la muestra en oscuridad. Los detalles del equipo usado y explicación experimental están detallados en la sección experimental. La energía de activación puede ser estimado de la ecuación [37]:

Ecuación 6

$$I = Ae^{-\frac{E_a}{k_B T}}$$

Donde A es constante,  $E_a$  es la energía de activación de las trampas, T es la temperatura y  $k_B$  es la constante de Boltzmann. La energía de activación ( $E_a$ ) puede ser calculada a partir de la pendiente de una porción de la línea de la grafica Ln (I) vs. 1/T. La Figura 12 muestra la grafica de Ln (I) vs. 1/T de las películas estudiadas de CZTS, nuestros estudios de simulación térmicos solo fueron para las películas recocidas durante 10 min y 30 min ya que la de 60 min mostraba falta de pureza en la fase de CZTS Figura 5(a). La grafica muestra claramente 3 pendientes para el caso de la recocida durante 10 min, las cuales corresponden a las energías de activación de 4.39, 8.1 y 34 meV. Para la recocida a 30 min los niveles de trampas se modificaron significativamente, de 8.1 meV a 27.6 meV y de 34 meV a 90.1 meV. A partir de la comparación de las energías de activación de las 2 muestras es claro que los niveles de trampas son significativamente modificados con la prolongación del tiempo en el recocido y por lo tanto alta cristalinidad. El nivel poco profundo de 4.39 eV desaparece después de los 30 min de recocido, y los otros dos niveles se desplazaron más profundo en la brecha de energía. Sin embargo, dado que los valores obtenidos fueron menores que 100 meV fueron considerados como trampas poco profundos. Los niveles de activación reportados en la literatura y los datos obtenidos en este trabajo son presentados en la Tabla 4.

Figura 12 Grafica de  $\ln(I)$  vs.  $1/T$  para la determinación de las energías de activación en las películas de CZTS recocidas a  $550^{\circ}\text{C}$  durante 10 y 30 min. La leyenda fue insertada en cada figura para identificar la película.

Tabla 4 Energías de activación de las películas de CZTS reportados en este trabajo y en la literatura.

Energías de activación (meV)	Identificación	Referencia
4.39	--	Presente en este trabajo
8.1	--	Presente en este trabajo
27.6	--	Presente en este trabajo
34	--	Presente en este trabajo
90.1	--	Presente en este trabajo
5±3	Donador	
30±5	Aceptor	[37]
10±5	Aceptor	
87±15	Donador	[38, 39]
103±9	Aceptor	
200	Aceptor	[40]
120±1	Aceptor	[41, 42]
167±8	Aceptor	

## 3.2 INCORPORACIÓN DE UNA NANOCAPA DE GE EN LA FABRICACIÓN DE CELDAS SOLARES DE $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ CECIDAS POR SPUTTERING.

### 3.2.1 DIFERENTE LOCALIZACIÓN DE LA NANOCAPA DE Ge EN EL APILAMIENTO METÁLICO

#### 3.2.1.1 ANÁLISIS ESTRUCTURAL

En la Figura 13(a-d) se muestra los patrones de DRX de las muestras con diferente localización de la nanocapa de Ge en el apilamiento metálico. Puede observarse en la Figura 13(b y d) cuando el Ge es depositado en la superficie (CZTS-Ge y Ge-CZT-Ge) el decremento en la intensidad del pico de  $\text{SnS}_2$  es considerable, indicando que la capa de Ge efectivamente disminuye la formación de  $\text{SnS}_2$ . En general, con la incorporación de Ge se observó una reducción del parámetro de red  $c$ , mostrando un valor de 10.84 Å para la celda Ge-CZTS-Ge comparado con 10.89 Å de la muestra referencia, Tabla 5.

El valor promedio del tamaño de cristal fue determinado a partir de la formula de Scherrer y el método Williamson-Hall, se consideraron los planos (112), (220), (312), y (332) del CZTGS para los cálculos.

Ecuación 7

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Ecuación 8

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta$$

Donde  $D$  es el tamaño de cristal,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente de rayos-X  $\text{Cu K}\alpha$ ,  $k = 0.90$  es el factor de forma,  $\theta$  es el ángulo de Bragg,  $\varepsilon$  son los microesfuerzos y  $\beta$  es el ancho de línea a media altura medida en radianes FWHM.

EL tamaño de cristal fue obtenido usando la ecuación 1, con valores muy cercanos entre la celda referencia y los diferentes apilamientos de Ge (~24 nm) (Tabla 5), sin embargo con el método Williamson-Hall se recalculó el tamaño de cristal considerando microesfuerzos inducidos por las imperfecciones y distorsiones en el cristal y fue posible observar un claro aumento del tamaño de cristal por la incorporación de Ge a la red cristalina, de 23 nm para la celda de referencia hasta un aumento de 28.3 nm, 308 nm y 30.2 nm para los diferentes apilamientos con Ge (Tabla 5). El tamaño de cristal y esfuerzos fue determinado respectivamente de la intercepción y pendiente de la grafica  $\beta_{hkl} \cos\theta$  vs.  $4\sin\theta$  [38]. Los parámetros de red a, b y c fueron determinados usando la ecuación estándar para una estructura tetragonal, con valores de  $a = b = 5.43 \text{ \AA}$ , and  $c = 10.84\text{-}10.89 \text{ \AA}$ , con volumen de celda de  $319.13 - 321 \text{ \AA}^3$

Tabla 5 Parámetros de Red, tamaño de cristal y microesfuerzos de las películas de CZTS con 5 nm de Ge incorporado en diferentes locaciones del apilamiento metálico. La muestra referencia es solo CZTS.

Muestra	Parámetros de Red a=b, c (Å)	Volumen de Celda (Å <sup>3</sup> )	Promedio de tamaño de cristal por Debye-Sherer (nm)	Tamaño de cristal corregido por microesfuerzos (nm)	Micro esfuerzos (Williamson-Hall)
CZTS	5.43, 10.89	321	25	23	0.006
CZTS-Ge	5.43, 10.87	320.42	24	30.2	0.0046
Ge-CZTS	5.43, 10.89	321	24	30.8	0.0045
Ge-CZTS-Ge	5.43, 10.84	319.13	25	28.3	0.0049

Figura 13 Difractogramas de Rayos-X de las muestras de CZTS y CZTGS con ángulo rasante de 1.5°; a) Referencia CZTS, b) CZTS-Ge, c) Ge-CZTS, y d) Ge-CZTS-Ge.

En la Figura 14 se muestra el espectro Raman experimental de las películas de CZTGS, con excitación de línea laser de 632.8 nm. De acuerdo a la literatura, 27 modos Raman teóricos han sido identificados para el CZTS con estructura Kesterita con grupo espacial  $I\bar{4}(\Gamma = 3A \oplus 6B \oplus 6E)$  [39]. En todas las celdas se identificaron picos característicos de CZTS en las posiciones  $265 \text{ cm}^{-1}$  (modo B),  $287 \text{ cm}^{-1}$  (modo A),  $302 \text{ cm}^{-1}$  (modo A),  $331 \text{ cm}^{-1}$  (modo B),  $338 \text{ cm}^{-1}$  (modo A),  $347 \text{ cm}^{-1}$  (modo E),  $353 \text{ cm}^{-1}$  (modo B),  $366 \text{ cm}^{-1}$  (modo E) y  $375 \text{ cm}^{-1}$  (modo B) un pico Raman en  $313 \text{ cm}^{-1}$  atribuido al  $\text{SnS}_2$  [40]. Cuando el Ge es depositado en la superficie del CZTS (Figura 14(b)) el pico  $313 \text{ cm}^{-1}$  de la fase secundaria  $\text{SnS}_2$  presenta una disminución en su intensidad, por lo que posiblemente esta fase se encuentre localizada en su mayoría en la superficie. La banda del  $\text{SnS}_2$  casi desaparece en el caso de Ge-CZTS-Ge (Figura 14(d)), pero se mantiene con gran intensidad en el caso de Ge-CZTS (Figura 14(c)). El recuadro muestra el desplazamiento del pico Raman de  $338 \text{ cm}^{-1}$  a  $336 \text{ cm}^{-1}$ , esto posiblemente se debe a la difusión del Cd al absorbedor durante el tratamiento térmico post annealing de la celda completa, ya que este efecto se ha observado previamente en la literatura con la incorporación de diferentes concentraciones de Cd [41] y no por la incorporación de Ge, ya que se desplazaría hacia la derecha debido al transición de una unión dominante de Sn-S a Ge-S.

Figura 14 Espectro Raman de las muestras de CZTS y CZTGS. El espectro de CZTS fue deconvolucionado para resolver las bandas de  $375\text{ cm}^{-1}$  y  $302\text{ cm}^{-1}$ . El recuadro muestra el desplazamiento del pico  $338\text{ cm}^{-1}$ . El pico Raman de  $313\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la fase de  $\text{SnS}_2$

### 3.2.1.2 ANÁLISIS MORFOLÓGICO

En la Figura 15 se muestran las micrografías SEM de los diferentes apilamientos de la nanocapa de Ge en una celda solar de CZTS. La Figura 15(a) se presenta la sección transversal de la muestra referencia y (b)-(d) son las micrografías de los diferentes apilamientos de Ge indicados en el título de la figura. La celda de referencia presenta granos de tamaño no homogéneo de hasta  $1\text{ }\mu\text{m}$  máximo, y compactos en la superficie, cerca de la interface con el Mo los tamaños de grano disminuyen hasta  $500\text{ nm}$  y con huecos presentes aleatoriamente. En todas las muestras aparentemente los granos cerca de la región de Mo y de la superficie son más o menos idénticos. En general, con la incorporación de Ge resulta en una reducción del tamaño de grano, particularmente cuando el Ge está presente en la superficie (b y d). La capa delgada de la superficie es el CdS-ITO, también se observa en las imágenes el Mo sobre el sustrato.

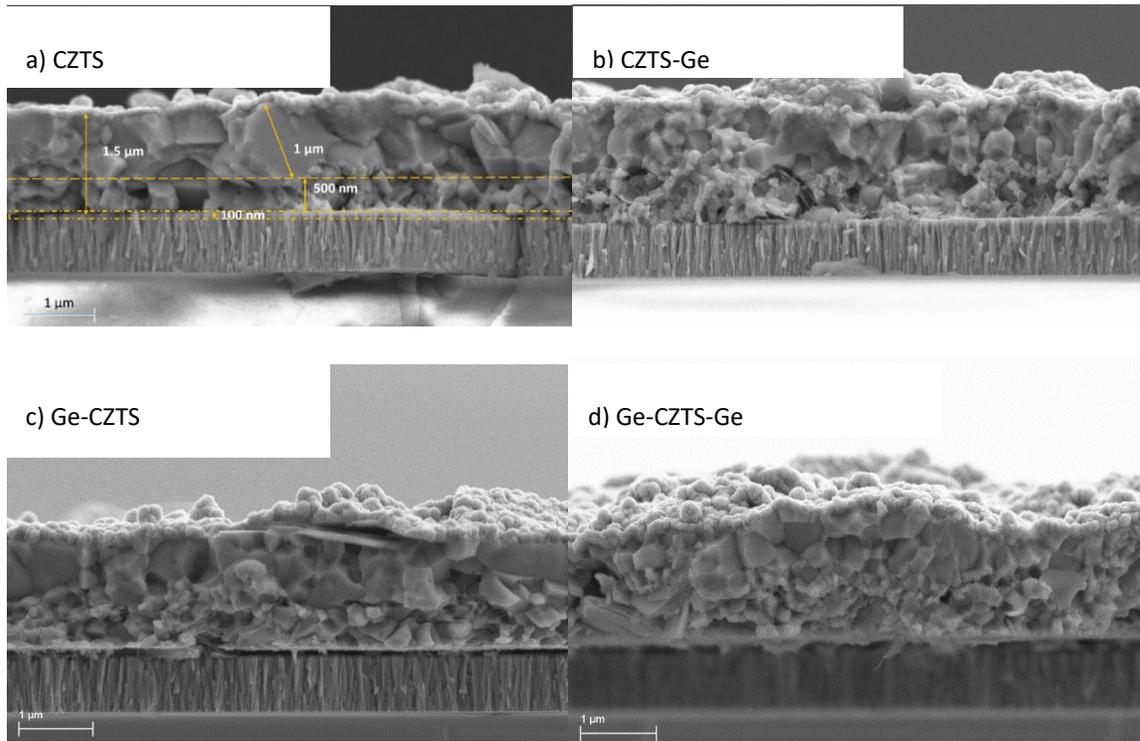


Figura 15 Micrografías de sección transversal de las celdas de CZTS y CZTGS. a) CZTS, b) CZTS-Ge, c) Ge-CZTS y d) Ge-CZTS-Ge.

### 3.2.1.3 PROPIEDADES ÓPTICAS Y ELÉCTRICAS

En la Figura 16 Se presentan las curvas  $J_{sc}$  vs  $V$  y EQE de los diferentes apilamientos de la nanocapa de Ge en el apilamiento metálico. Se observa un mejor desempeño para el apilamiento con el Ge en la superficie (CZTS-Ge), ya que presentó un valor máximo de eficiencia de 5.5% (Tabla 6) debido a una mejoría en todos sus parámetros con respecto a la celda referencia (sin germano), como  $J_{sc}$  de  $16.3 \text{ mA/cm}^2$  a  $17.7 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{oc}$  de 500 mV a 629 mV y FF de 40.5% a 49.3%. Las celdas con la nanocapa de Ge depositada en la interface con el Mo (Ge-CZTS y Ge-CZTS) presentaron un incremento en el FF de hasta 4% y un  $V_{oc}$  de hasta 60 mV, pero con un decremento en el  $J_{sc}$  de  $16.3$  hasta  $13.4 \text{ mA/cm}^2$  con respecto a la celda de referencia. Todos los parámetros de las celdas correspondientes a cada configuración de apilamiento están

mencionados en la Tabla 6. Los valores máximos de cada parámetro se encuentran entre paréntesis.

El band gap de las celdas fue determinada a partir de las curvas de EQE mediante la extrapolación de la pendiente en la gráfica  $[hv \ln(1-EQE)]^2$  vs  $hv$  como puede verse en la Figura 16(c). Se puede observar que con la incorporación de la nanocapa de Ge al CZTS no afecta drásticamente la brecha de energía del absorbedor. La brecha de energía estimada para la celda de referencia CZTS y Ge-CZTS-Ge fue de 1.47 eV a 1.5 eV respectivamente.

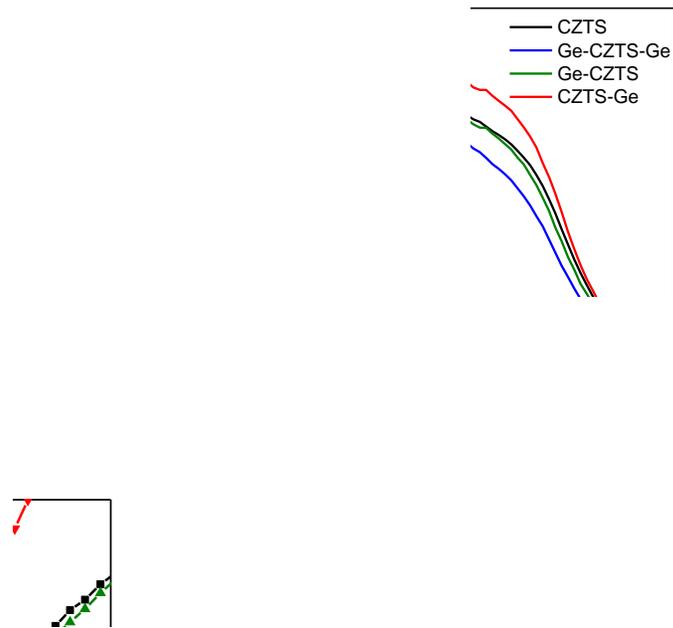


Figura 16 Resultados de los diferentes apilamientos de germanio. (Izquierda superior) curvas  $J_{sc}$  vs  $V$ , (derecha superior) curvas de EQE, (izquierdo inferior) band gap a partir de las curvas de EQE.

Tabla 6 Resumen de valores de parámetros eléctricos de las celdas de CZTS con diferente apilamiento de Ge.

Muestra	$\eta$ (%)	FF (%)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Rs;Rsh ( $\Omega$ .cm <sup>2</sup> )
CZTS	3.3±0.2(3.5)	40.5±1.1(41.4)	500.5±15.5(511)	16.3±0.3(16.6)	2.8 106
Ge-CZTS-Ge	3.2±0.4(3.4)	43.8±0.6(44.3)	543.5±36.6(565)	13.4±0.53(13.7)	2.3 200
Ge-CZTS	3.6±0.25(3.9)	44.2±1.06(45.1)	559.4±22.7(577)	15±0.26(15.1)	6.4 193
CZTS-Ge	5.5±0.1(5.6)	49.3±0.87(49.7)	629.2±4.4(631.7)	17.7±0.26(17.9)	2.8 235

### 3.2.2 DIFERENTES ESPESORES DE LA NANOCAPA DE Ge EN EL APILAMIENTO METÁLICO (CZTS-Ge)

#### 3.2.2.1 ANÁLISIS ESTRUCTURAL

Como fue mencionado en la parte de arriba, la mejor celda fue observada con la configuración de CZTS-Ge, donde el Ge fue depositado en la superficie del apilamiento metálico. Se investigo la influencia del espesor del Ge en las películas de CZTS con 3 diferentes espesores: 5, 10 y 15 nm. La Figura 17 muestra los patrones de rayos-X de las capas absorbedoras de CZTGS con diferente espesor de Ge. En todos los casos se presenta la fase secundaria SnS<sub>2</sub> con el pico 2theta en 15.3°. Sin embargo, con el incremento del espesor de Ge la intensidad del pico de SnS<sub>2</sub> decrece como se observa en la Figura 17. Como fue descrito anteriormente, el Ge disminuye la formación de la fase secundaria SnS<sub>2</sub>. El tamaño de cristal fue calculado por ambos métodos Debye-Scherrer and Williamson-Hall mostrando variación del tamaño de cristal y son presentados en la Tabla 7. Se tienen reportes donde se sustituye Sn por átomos de Ge en el CZTS puede conducir a una contracción de la celda unitaria tetragonal [42]. En nuestro caso, los parámetros el parámetro c decrece de 10.89 Å para la celda referencia a 10.81 Å para la celda Ge-15. Este efecto del cambio estructural es reflejado en las propiedades eléctricas descritas abajo.

Tabla 7 Propiedades estructurales de las muestras de CZTS y CZTGS con diferente espesor de nanocapa de Ge (5, 10 y 15 nm).

Muestra	Parametros de Red a=b, c (Å)	Volumen de celda (Å <sup>3</sup> )	Promedio de tamaño de cristal Debye-Sherer (nm)	Tamaño de cristal corregido por esfuerzos (nm)	Micro-esfuerzos (Williamson-Hall)
CZTS	5.43,10.89	321.09	24.92	22.36	0.0004
Ge-5	5.42,10.81	317.78	35.21	46.22	0.0007
Ge-10	5.42,10.80	317.15	36.18	53.33	0.0009
Ge-15	5.42,10.81	317.82	33.67	44.73	0.0008

Figura 17 Difractogramas de rayos-X con ángulo incidente de 1.5° a) Ge-5, b) Ge-10 y c) Ge-15. El espesor de la capa de Ge corresponde a 5, 10 y 15 nm.

El espectro Raman de las muestras de CZTGS con diferente espesor de la nanocapa de Ge y muestra referencia de CZTS se muestran en la Figura 18. Se observa una disminución de la intensidad de la banda de  $\text{SnS}_2$  con el aumento del espesor de la nanocapa de Ge, este efecto es similar al observado en las diferentes posiciones del Ge en el apilamiento metálico. También es observado un desplazamiento de las bandas Raman, por ejemplo el pico principal  $338\text{ cm}^{-1}$  de la celda referencia CZTS a  $336\text{ cm}^{-1}$ ,  $335.6\text{ cm}^{-1}$ ,  $334.6\text{ cm}^{-1}$  para Ge-5, Ge-10 and Ge-15 respectivamente, como puede observarse en el recuadro de la Figura 18.

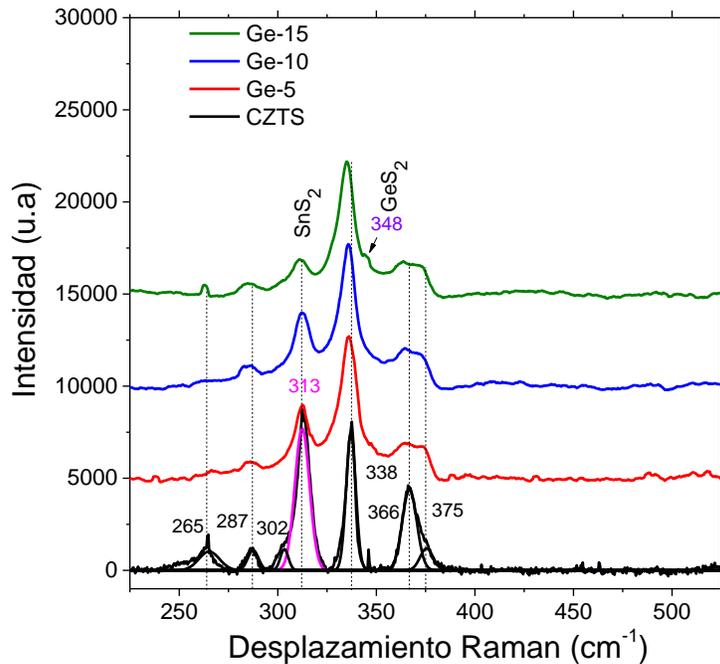


Figura 18 Espectro Raman de CZTGS con diferentes espesores de la nanocapa de Ge. Ge-5, Ge-10 y Ge-15. El espectro de referencia CZTS también es mostrado. EL recuadro muestra el desplazamiento del pico principal Raman de  $338\text{ cm}^{-1}$

### 3.2.2.2 ANÁLISIS MORFOLÓGICO

En la Figura 19 presenta la micrografía de sección transversal de las celdas con diferente espesor de la nanocapa de Ge. Las imágenes transversales muestran 3 regiones diferentes; la capa de bajo de aproximadamente 700 nm de espesor, la región de en medio con granos grandes, y una capa delgada en la superficie con diferente morfología el cual corresponde a CdS-ITO. La capa de en medio presenta una morfología distinta, con una disminución del tamaño de grano con el incremento del espesor de Ge. El tamaño de grano de Ge-5, Ge-10 y Ge-15 son de  $540 \pm 0.18$  nm,  $480 \pm 0.11$  nm y  $400 \pm 0.06$  nm, respectivamente.

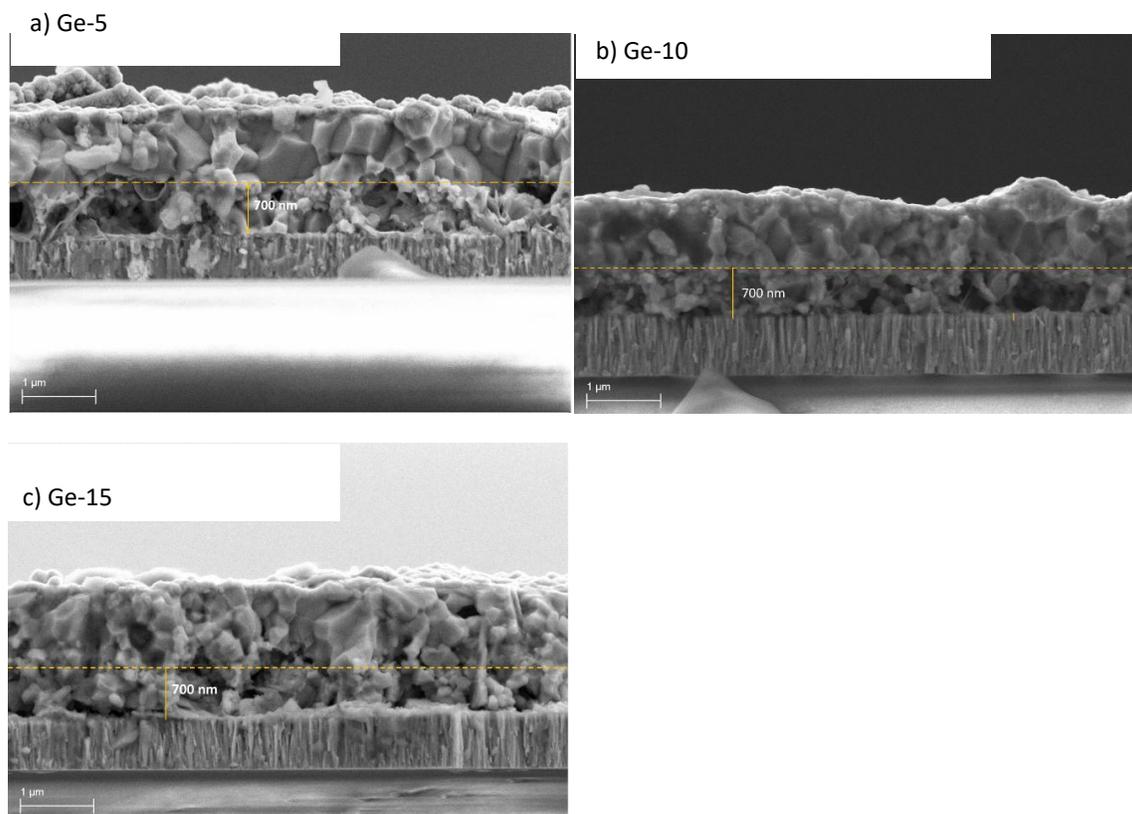


Figura 19 Micrografías de Sección transversal de CZTGS con diferentes espesores de la nanocapa de Ge. a) Ge-5, b) Ge-10 y c) Ge-15.

### 3.2.2.3 PROPIEDADES ÓPTICAS Y ELÉCTRICAS

En la Figura 20 se presentan las graficas de J-V, EQE y cálculo de la brecha de energía de las muestras con diferentes espesores de la nanocapa de Ge en el apilamiento metálico. Como puede observarse en las curvas de J-V (Figura 20(a)) la celda con 5 nm de Ge mostró el mejor desempeño, comparado con la celda referencia, el  $V_{oc}$  incrementó de 627 mV a 655 mV,  $J_{sc}$  de  $17.6 \text{ mA/cm}^2$  a  $18.7 \text{ mA/cm}^2$  y FF de 50.9 % a 57.6 % (Tabla 8). Las celdas Ge-10 y Ge-15 presentaron un promedio de eficiencia de 6.2 % y 5 % respectivamente. Mientras que la celda Ge-5 mostró un valor promedio de 6.7% y un valor máximo de 7%. En general, las curvas EQE con la incorporación de Ge mostraron mejor colección de portadores comparados con la celda de referencia, la Ge-5 fue la que mostro la más alta EQE (Figura 20(b)). Los valores de brecha de energía de los absorbedoras estuvieron cerca de 1.5 eV (Figura 20(c)).

Tabla 8 Propiedades eléctricas de las celdas solares de CZTGS con diferentes espesores de la nanocapa de Ge. Los mejores valores se encuentran entre paréntesis.

Muestra	$\eta$ (%)	FF (%)	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ ( $\text{mA/cm}^2$ )	$R_s$ & $R_{sh}$ ( $\Omega \text{ cm}^{-2}$ )
Ge-5	6.7±0.2(7)	56.7±1.1(57.6)	652.3±2.2(655)	18.2±0.5(18.7)	2.5;350
Ge-10	6.2±0.5(6.3)	56±0.87(56.15)	644.6±0.3(645)	17.2±0.28(17.4)	3;510
Ge-15	5±0.8(5.13)	49.5±1.26(50.9)	620.7±2.5(624)	16.3±0.35(16.7)	7.8;430
CZTS	5.3±0.2(5.5)	49.6±1.1(50.9)	615.9±9.4(627)	17.3±0.3(17.6)	6.2;425

El factor de idealidad ( $n$ ) y densidad de corriente de saturación ( $J_0$ ) fueron calculados en la región de alta inyección de la curva  $J_{dark}$  vs. ( $V-IR_s$ ), usando la siguiente expresión:

Ecuación 9

$$J = J_0 \left( e^{(V-I \cdot R_s)/nVt} \right)$$

ó

$$\ln(J) = \ln(J_0) + (V - IR_s) / nV_t$$

$J_0$  y  $n$  se obtienen de la intercepción a la ordenada y la pendiente de la grafica  $\ln(J_{\text{dark}})$  vs.  $(V - IR_s)$  respectivamente. Las celdas Ge-10 y Ge-5 mostraron valores bajos de  $n$  y  $J_0$ ,  $2.5$  y  $4.2 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ;  $2.7$  y  $6 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$  respectivamente, sin embargo, Ge-15 mostró los valores más altos,  $3.2$  y  $3 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  (información suplementaria). Un valor más alto que 2 indica que en oscuridad el transporte de cargas está dominado por recombinación en la zona de espacio de cargas.

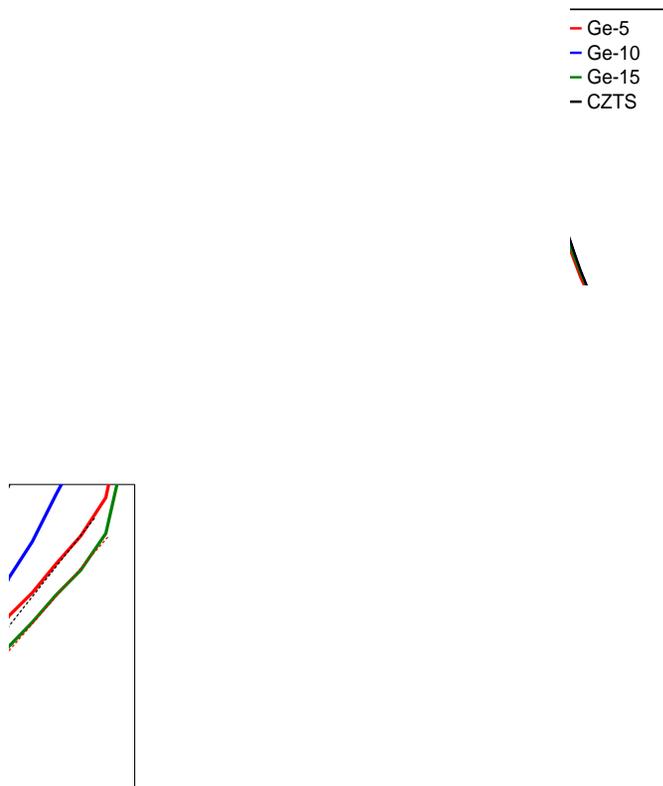


Figura 20 Parámetros eléctricos de las celdas solares Ge-5, Ge-10 y Ge-15. a) Curvas J-V b) curvas de EQE y c) Grafica de  $[\ln(1 - \text{EQE}) \cdot h\nu]^2$  vs.  $h\nu$ .

La medición de Capacitancia-Voltaje (C-V) es útil para la caracterización de propiedades electrónicas de celdas solares, donde se puede obtener información como densidad de impurezas ( $N_A$ ), perfil de concentración de portadores y ancho de la zona de agotamiento. El análisis estándar de C-V está basado en una aproximación de la zona de agotamiento, el cual implica que las cargas en la zona de agotamiento está enteramente debido a átomos dopantes. Teniendo en cuenta la aproximación de la zona de agotamiento, la capacitancia (C) por unidad de área (A) como función del voltaje aplicado (V) se consigue por:

Ecuación 10

$$\left(\frac{C}{A}\right)^2 = \frac{q\epsilon_0\epsilon_r|N_A-N_D|}{2(V_{bi} - V)}$$

Donde  $|N_A-N_D|$  es la densidad de impurezas dopantes,  $V_{bi}$  ( $=\phi_{bi}/q$ ) es el potencial de bulto o potencial de difusión,  $q$  es la carga del electrón ( $1.602 \times 10^{-19} \text{C}$ ),  $\epsilon_0$  la permitividad del espacio libre ( $8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ ),  $\epsilon_s$  es la constante dieléctrica con valor de 7 para el CZTS. El CZTS es un semiconductor tipo-p debido a que dominan los defectos como vacancias de Cu ( $V_{cu}$ ) y antisitios de  $\text{Cu}_{Zn}$  [43].

La grafica  $1/(C/A)^2$  vs. V, es también llamada grafica de *Mott-Schottky*, su pendiente es inversamente proporcional a  $|N_A-N_D|$  y la intercepción con la abscisa corresponde al valor de  $V_{bi}$ , si el perfil de dopaje es uniforme y no hay trampas profundas. El ajuste de la curva fue realizada a partir de la grafica *Mott-Schottky* para  $1/(C/A)^2 \rightarrow 0$  ó ( $C \rightarrow \infty$ ) indicando polarización directa suficiente para causar doblamientos de bandas en un semiconductor. En el caso de un perfil de impurezas no uniforme, la pendiente en la grafica de *Mott-Schottky* revelará concentración de dopante localizada en la parte de región espacial ( $W$ ) y por lo tanto la pendiente puede cambiar con el voltaje [44]:

$$\frac{d}{dV} \left[ \frac{1}{(C/A)^2} \right] = - \frac{2}{q \epsilon_0 \epsilon_r |N_A - N_D|}, \quad (W = \frac{A \epsilon_0 \epsilon_r}{C})$$

La Ecuación 11 fue utilizada para determinar el perfil de impurezas  $N_A - N_D$  ( $W$ ) con mediciones de C-V. El ancho de la zona de agotamiento  $W$  fue determinado por las mediciones de capacitancia y densidad neta de dopantes  $N_A - N_D$  en ese punto obtenido de la derivada.

En la Figura 21(a) se muestra la grafica de Mott-Schottky de las celdas de CZTGS con diferentes espesores de la nanocapa de Ge y de la celda referencia de CZTS. Todas las mediciones se repitieron en 3 dispositivos de cada grupo. Para la celda de referencia los datos de C-V muestran que la capacitancia prácticamente no cambia cuando la polarización inversa es mayor a 1V (ver recuadro de figura), lo que sugiere que la película de CZTS está con la zona de agotamiento completamente llena debido al pequeño espesor de la capa de CZTS. El uso de 5 nm de Ge en las celdas de CZTGS incrementa significativamente el ancho de la región de carga espacial comparada con la celda de referencia de  $\sim 160$  nm a  $\sim 366$  nm (Ge-5), llevando a una mejora en el desempeño del dispositivo (ver Tabla 9), esto puede ser explicado por el hecho de que cuanto mayor sea el ancho de la zona de agotamiento, mas grande es la región del campo eléctrico que separa los electrones fotogenerados y huecos impidiendo su recombinación. Sin embargo, por otro lado el incremento del espesor de la nanocapa de Ge resulta en una disminución de  $W$ . Un ancho de zona de agotamiento en el rango de 95-200 nm ha sido reportado para celdas de CZTS [45][35][46]. A partir de la pendiente de las curvas de  $(A/C)^2$  vs. V bajo polarización directa fueron obtenidos los valores de  $|N_A - N_D| = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  y  $9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  para las celdas Ge-5, Ge-10, Ge-15 y celda referencia (CZTS), respectivamente. Bajo polarización directa la capacitancia de la unión CZTGS/CdS es dominante y por lo tanto  $|N_A - N_D|$  corresponde a CZTGS en la region cerca al CdS. En el caso de Ge-5, la extrapolación lineal de los datos de  $(A/C)^2$  vs. V bajo polarización directa condujo a un voltaje de built-in cerca de  $V_{bi} = 331$  mV, el cual es mucho más bajo que al correspondiente voltaje a circuito abierto,  $V_{oc} = 652.3$  mV. Es bien sabido

que el voltaje de bulto es directamente proporcional al valor del doblamiento de banda cerca de la interface de la capa de CZTS, y usualmente la estimación de  $V_{bi}$  no es muy preciso cuando el dopaje es bajo en películas delgadas [47].

Los perfiles de concentración neta de aceptores a través de los dispositivos de CZTGS con diferente espesor de la nanocapa de Ge se presentan en la Figura 21(b). Los perfiles indican que la concentración de impurezas en la capa de CZTGS no es uniforme. Del lado izquierdo (polarización directa) indica la densidad de dopantes en la interface CZTGS/CdS, y la cola que se extiende hasta el sustrato Mo (voltaje inverso) corresponde a la densidad de impurezas en el bulto de la capa absorbedor. Los perfiles de C-V muestran que todas las muestras exhiben densidad de impurezas idénticos en la región de CZTGS/CdS ( $\sim 2-7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ). Estos valores de  $N_A - N_D$  se encuentran cerca por lo reportado para celdas de CZTS [48]. Sin embargo, la concentración neta de aceptores en el bulto de CZTGS de los dispositivos de Ge-5 se encontró en  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , aproximadamente un orden de magnitud más bajo que los otros dispositivos, lo que corresponde a un alto valor de ancho de zona de agotamiento (Tabla 9). Para comprender completamente el rol de la densidad de impurezas en la eficiencia del dispositivo se realizó una simulación con el software SCAPS [49] para investigar el efecto de la concentración de impurezas de la capa absorbidora Kesterita en el rendimiento de una celda.

Tabla 9 Valores de concentración de portadores ( $N_A$ ), ancho de la zona de carga espacial ( $W$ ) y potencial de bulto ( $V_{bi}$ ). Obtenidos a partir de los datos de C-V.

Muestra	$N_A \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$W_d \text{ (nm)}$	$V_{bi} \text{ (mV)}$
CZTS	$9 \times 10^{16}$	160	800
Ge-5 nm	$1 \times 10^{16}$	366	331
Ge-10 nm	$1 \times 10^{17}$	135	740
Ge-15 nm	$5 \times 10^{16}$	190	560

Figura 21 a) Grafica de Mott–Schottky de las celdas Ge-5, Ge-10, Ge-15 y celda referencia (CZTS). En el recuadro se muestra la grafica en el rango de -2 a 0 V. b) perfil de impurezas estimado a partir de los datos de C-V a 100 kHz.

En la Figura 22 se muestra la EQE simulados y los perfiles de concentración de portadores de las celdas CZTGS y celda referencia (CZTS) variando la densidad de dopantes de  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  a  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , los cuales corresponden a valores extraídos experimentalmente de datos de C-V (Figura 21 y Tabla 9). Los parámetros usados en las simulaciones están listados en la tabla ST1 suplementaria. De acuerdo a la simulación de perfiles de concentración de portadores mostrados en la Figura 22(a), cuando la densidad de dopantes  $N_A - N_D$  es bajo, el perfil de concentración de portadores se desplaza en conjunto a la derecha a los largo del eje  $W$ . y el ancho de la región de agotamiento incrementa significativamente. Esta tendencia coincide con los resultados experimentales, como se ve en la Figura 21(b). De igual manera, es observado un mayor ancho de zona de agotamiento para baja densidad de dopantes ( $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) el cual corresponde al dispositivo Ge-5. Como fue discutido en la parte de arriba, el campo eléctrico interno en la región de carga espacial actuará de manera más efectiva con un ancho de zona de agotamiento más amplio. Esto se puede ver para el caso de la Ge-5, una concentración de dopantes relativamente bajo en el orden de  $10^{16}$  mostró un mejor desempeño comparado con niveles de dopantes en el rango de  $10^{17}$ . Sin embargo, la compensación depende del sistema, en el caso capas absorbedoras con alta cristalinidad, con un mayor tiempo de

vida de los portadores minoritarios, la sensibilidad al ancho de zona de agotamiento es bajo que para un absorbedor con tiempos de vida cortos [50].

El espectro simulado de EQE de los dispositivos de CZTS con variación de la densidad neta de aceptores se muestra en la Figura 22(b). LA EQE en la región 500-900 nm disminuye cuando la concentración neta de aceptores incrementa de  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  a  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Esto está de acuerdo con los datos experimentales mostrados en la Figura 20(b) donde la Ge-5 mostró la EQE más alta. Los valores altos de EQE en la región 550-900 nm puede deberse a la región de agotamiento más amplia, que da como resultado una mejor recolección de portadores desde el bulto [51].

Figura 22 a) Simulación del perfil de impurezas para los dispositivos CZTGS y CZTS donde la concentración neta de aceptores en el bulto del CZTGS fue variando de  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  a  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , y b) Espectros de EQE calculados correspondientes. La dirección del incremento de densidad de dopantes se muestra con la flecha.

## CONCLUSIONES

Se desarrolló y optimizó las condiciones adecuadas de recocido para convertir el apilamiento metálico CuS/SnS/ZnS en un semiconductor tipo-p con fase pura de Kesterita en películas delgadas para aplicaciones fotovoltaicas. Se observó que el recocido a 550°C durante 10 y 30 min en Ar+S resulta en la formación de la fase pura de Kesterita sin presencia de fases secundarias. La optimización del proceso de recocido fue basada en encontrar la fase pura con relación composicional reportado para dispositivos de alta eficiencia, fotosensibilidad, estabilidad física y uniformidad de las películas. El material fue caracterizado usando diferentes técnicas en cada etapa de desarrollo y se reportó la información más relevante. La concentración de portadores de carga, movilidad y resistividad de la muestra optimizada fue de  $8.37 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $3.10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y  $340.3 \text{ } \Omega\text{-cm}$  respectivamente. La sección transversal reveló películas de CZTS con granos definidos. El estudio de absorción óptica mostró que las películas presentan transición directa con brecha de energía de 1.52 eV.

Se encontró que la incorporación de una nanocapa de Ge en el apilamiento metálico Cu/Sn/Cu/Zn es beneficiosa para mejorar la eficiencia del dispositivo de CZTS. La cantidad así como la posición de la nanocapa de Ge en el apilamiento metálico fue importante para decidir el rendimiento del dispositivo. Podemos concluir que la incorporación de Ge es más efectiva en el apilamiento metálico cuando tiene la siguiente configuración: Mo/Cu/Sn/Cu/Zn/Ge, y solo 5 nm de espesor de la nanocapa de Ge fue lo adecuado. Comparado con la celda referencia (CZTS) el mejoramiento en la eficiencia del dispositivo con 5 nm de Ge fue cerca de 2.7%. El  $V_{oc}$  comparado con la referencia incrementó de 627 mV a 655 mV,  $J_{sc}$  de  $17.6 \text{ mA/cm}^2$  a  $18.7 \text{ mA/cm}^2$  y FF de 50.9% a 57.6%. La EQE para este dispositivo fue el más alto en todo el rango espectral. La concentración de portadores fue determinado en el rango de  $2.9 \times 10^{15}$  a  $1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , además presentó el mayor ancho de zona de agotamiento y por lo tanto el más alto  $J_{sc}$ .

## Bibliografía

1. **Agencia internacional de energía.** *Technology Roadmap, Solar photovoltaic energy.* 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. **Secretaria 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 Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>.* 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) Se<sub>2</sub> 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 Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 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 Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>.* **Nakayama, Norio y Ito, Kentaro.** s.l. : Elsevier, 1996, Applied surface science, Vol. 92, págs. 171--175.
16. *Preparation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 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 Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 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 Cu<sub>2</sub>ZnSn (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 Cu<sub>2</sub>ZnSn (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 Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 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 Villoz.** *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 sólido.* Univ Santiago de Compostela : s.n., 2008.
26. **Hlawiczka, Paul.** *Introducción a la electrónica cuántica.* 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 Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>* journal = *Physical Review B.* **Chen, Shiyu, y otros.** s.l. : APS, 2010, Vol. 81, pág. 245204.
33. *Chemically and electrochemically deposited thin films of tin sulfide for photovoltaic structures.* **Mathews, Nini R, y otros.** 2009, Vol. 1165, págs. 1165--M08.
34. *Photoconductive properties of single-crystal 2H-SnS<sub>2</sub>.* **Shibata, Takashi, y otros.** s.l. : Elsevier, 1990, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 51, págs. 1297--1300.
35. **Weber, Alfons.** *Wachstum von Dunnschichten des Materialsystems Cu-Zn-Sn-S.* 2009. phdthesis.
36. **Scragg, J. J.** *Studies of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> films prepared by sulfurisation of electrodeposited precursors.* Thesis (Doctor of Philosophy (PhD)) : University of Bath, 210.
37. *Comparative study of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> film growth.* **Yoo, Hyesun y Kim, JunHo.** s.l. : Elsevier, 2011, Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 95, págs. 239--244.
38. *Predicted formation reactions for the solid-state syntheses of the semiconductor materials Cu<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnSn<sub>4</sub>.* **Hergert, F y Hock, R.** s.l. : Elsevier, 2007, Thin solid films, Vol. 515, págs. 5953--5956.
39. **Scragg, Jonathan J.** *Conversion of Precursors into Compound Semiconductors.* 2011, págs. 59--110.

40. *Preparation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 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.
41. RRUFF project. [En línea] [Citado el: 2013 de junio de 21.] [http://rruff.info/..](http://rruff.info/)
42. *Imaging and phase identification of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 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.
43. *Raman scattering, far infrared spectrum and photoluminescence of SnS<sub>2</sub> nanocrystallites.* **Wang, Chunrui, y otros.** s.l. : Elsevier, 2002, Chemical physics letters, Vol. 357, págs. 371--375.
44. *Raman spectrum of cubic ZnS.* **Nilsen, WG.** s.l. : APS, 1969, Physical Review, Vol. 182, pág. 838.
45. *A study of ternary Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> and Cu<sub>3</sub>SnS<sub>4</sub> 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.
46. *Electrical and optical properties of MoSe<sub>2</sub> films prepared by rf magnetron sputtering.* **Bichsel, R y Levy, F.** s.l. : Elsevier, 1985, Thin Solid Films, Vol. 124, págs. 75--83.
47. **Tauc, Jan.** *Amorphous and liquid semiconductors.* s.l. : Plenum Press New York, 1974.
48. **Mott, Nevill F y Davis, Edward A.** *Electronic processes in non-crystalline materials.* s.l. : Oxford University Press, 2012.
49. *Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films produced by reactive Pulsed Laser Deposition in H<sub>2</sub>S.* **G. Surgina<sup>1</sup>, Yu. Lebedinskii<sup>1</sup>, A. Zenkevich<sup>1</sup>, I. Sipaylo<sup>1</sup>, S. Thiess<sup>2</sup>, W. Drube<sup>2</sup>, P. Ershov<sup>3</sup> and V. Nevolin<sup>4</sup>.** 2012.
50. **Fotoconductividad.** [www.ciencias.ula.ve](http://www.ciencias.ula.ve). [En línea] 08 de 03 de 2013.
51. *Characterization of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films prepared by vapor phase sulfurization.* **Katagiri, Hironori, y otros.** 2001, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 40, pág. 500.
52. *Development of thin film solar cell based on Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films.* **Katagiri, Hironori, y otros.** s.l. : Elsevier, 2001, Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 65, págs. 141--148.

- 
53. RRUFF project. [En línea] [Citado el: 21 de 06 de 2013.] <http://rruff.info/>.
54. *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.
55. *Atmospheric pressure chemical vapor deposition of tin sulfides (SnS, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, and SnS<sub>2</sub>) on glass.* **Price, Louise S, y otros.** s.l. : ACS Publications, 1999, Chemistry of materials, Vol. 11, págs. 1792--1799.
56. *Microstructure dependent physical properties of evaporated tin sulfide films.* **Devika, M, y otros.** s.l. : AIP, 2006, Journal of applied physics, Vol. 100, págs. 023518--023518.
57. *Conductive copper sulfide thin films on polyimide foils.* **Cardoso, J, y otros.** s.l. : IOP Publishing, 2001, Semiconductor science and technology, Vol. 16, pág. 123.
58. *Enhanced conversion efficiencies of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>-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.

INFORMACIÓN SUPLEMENTARIA

Figura I.S.-  $\ln(J_{\text{oscuridad}})$  vs. (V-IRs)

**Tabla I.S.** Parámetros físicos usados en la simulación SCAPS.

Parámetros	$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	CdS	ZnO	ITO
Espesores ( $\mu\text{m}$ )	1.5	0.050	0.050	0.300
Brecha de energía (eV)	1.5	2.4	3.3	3.4
$\chi$ (eV)	4.5	4.2	4.45	4.7
Permitividad	10	10	9	10
CB ( $1/\text{cm}^3$ )	2.2E18	2.2E18	2.2E18	1E19
VB ( $1/\text{cm}^3$ )	1.8E19	1.8E19	1.8E19	1E19
Velocidad térmica del Electrón (cm/s)	1E7	1E7	1E7	1E7
Velocidad térmica del hueco(cm/s)	1E7	1E7	1E7	1E7
$\mu_e(\text{cm}^2/\text{Vs})$	100	100	100	100
$\mu_h(\text{cm}^2/\text{Vs})$	25	25	25	25
$N_D (1/\text{cm}^3)$	1E1	1E17	1E18	1E20
$N_A (1/\text{cm}^3)$	1E16-9E16	1E0	1E0	0
Referencias	[15]	[22]	[23]	[24]