



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA**

INSTITUTO DE FÍSICA “ING. LUIS RIVERA TERRAZAS”

**Síntesis y Caracterización de Nanopartículas  
Calcogenuras del Sistema Cu-Zn-Sn-Ge**

Tesis presentada por

**Ing. Francisco Enrique Cancino Gordillo**

para obtener el grado de

**MAESTRÍA EN CIENCIAS (EN LA ESPECIALIDAD DE  
CIENCIA DE MATERIALES)**

Dirigida por

**DR. UMAPADA PAL**

Puebla, México

Diciembre, 2018

*Dedicado a mis padres, Martitha y Francisco, y  
a mi hermano, Juan, por el apoyo incondicional  
que brindan y son la fuerza de lo que hago.*

## Agradecimientos

*En primer lugar, agradezco al Dr. Umapada Pal el tiempo dedicado al trabajo de tesis, las enseñanzas académicas y los consejos en el aspecto personal. Su guía, sus consejos me han enriquecido personal y académicamente para cumplir con este logro.*

*A la Dra. Mou Pal, por su enseñanza académica, además del apoyo brindado en la planeación y ejecución de la investigación realizada en esta tesis.*

*Al Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas” por la formación que me han dado en el posgrado en Ciencia de Materiales y la accesibilidad brindada para utilizar los equipos de espectroscopia Raman, Microscopio electrónico de barrido y el espectrofotómetro Cary 5000.*

*Extiendo mis sinceros agradecimientos al Dr. Nicolás Rutilo Silva González por el apoyo brindado en las sesiones del Microscopio electrónico de barrido.*

*Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por otorgar la beca, que permitió realizar mi estudio (CVU/Becario # 784149/605289).*

*Los apoyos brindados por la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado (VIEP) (100236944-VIEP 2018) y el proyecto CONACyT DST bilateral (# 266406) han sido de gran beneficio para desarrollar este trabajo.*

*A mis compañeros, integrantes del Laboratorio de Nanoestructuras II, en particular, a los Drs. José Luis Ortiz Quiñonez y Jesús Alberto Ramos Ramón, cuyas enseñanzas han sido de gran valía para desarrollar este trabajo de tesis.*

*Extiendo mis sinceros agradecimientos a los Drs. Nicolás Rutilo Silva González, Ana Lilia González Ronquillo y Paul Olalde Velasco, miembros del Comité Examinador, por sus comentarios y sus observaciones para la mejora de este trabajo de tesis.*

*Finalmente, un agradecimiento especial a mi familia por el apoyo que me otorgan para superarme cada día.*

## Resumen

Este trabajo concierne a la síntesis y caracterización estructural y óptica de nano-/microestructuras calcogenuras del sistema Cu-Zn-Sn-Ge.

Se sintetizaron nano-/microestructuras de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_4$  con diferentes valores de  $x$  utilizando el método hidrotermal/solvotermal con  $\text{GeO}_2$  como precursor de Ge y Se elemental y cloruros/acetatos de los elementos Zn, Cu y Sn. Por otra parte, se fabricaron nanoestructuras de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$  con diferentes contenidos de Ge (diferentes valores de  $x$ ) por el método hidrotermal.

Cuando todas las nano-/microestructuras fabricadas presentan sus estructuras cristalográficas en fase kesterita, la morfología y dimensión de nano-/microestructuras de ambos calcogenuros ( $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_4$  y  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ ) dependen fuertemente de su composición. La forma esférica de las nanoestructuras de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$  cambia ligeramente a una morfología elongada con el aumento de Ge; la morfología de las nano-/microestructuras de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_4$  depende fuertemente al valor de  $x$  (concentración de Ge).

Los análisis por espectroscopia Raman y difracción de rayos-X de las muestras sintetizadas indican que en ambos grupos de cuaternarios ( $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_4$  y  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ ) existe un límite máximo de  $x$  (fracción de Ge) para obtener sus nanoestructuras en fase pura, mediante el proceso hidrotermal o solvotermal. La restricción en el valor de  $x$  o el límite de la incorporación de Ge en las posiciones catiónicas por sustitución de Sn en los compuestos  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_4$  y  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$  se puede entender considerando la primera regla de Pauling y la teoría de ácidos y bases duros y blandos (*HSAB*, por sus siglas en inglés *hard and softs acids and bases*).

El análisis de los espectros de reflectancia difusa de las muestras del grupo  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$  reveló que las nanoestructuras tienen altos coeficientes de absorción y brechas energéticas variables entre 1.47 y 1.84 eV, dependiendo del valor de  $x$ , características muy adecuadas para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos.

## Abstract

The work presented here involves synthesis of chalcogenide nano-/microstructures of the Cu-Zn-Sn-Ge system and their structural and optical characterizations.

Nano-/microstructures of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_4$  with different values of  $x$  were synthesized through hydrothermal/solvothermal process using  $\text{GeO}_2$  as the precursor of Ge, elemental Se, and chloride/acetate of the elements Zn, Cu y Sn. On the other hand, the nanostructures of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$  were fabricated with different amount of Ge (different values of  $x$ ).

While all the fabricated nano-/microstructures revealed their kesterite structures, the morphology and dimension of both the chalcogenides ( $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ ) depended strongly on their compositions. While the spherical shape of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$  nanostructures slightly changes to an elongated morphology with the increase of Ge content, the morphology of nano-/microstructures of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_4$  depends strongly on the  $x$  value (concentration of Ge).

The Raman spectroscopy and X-ray diffraction analysis of the fabricated quaternary samples ( $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ ) indicate that there exists an upper limit of  $x$  value (fraction of Ge) to obtain their phase pure nanostructures through hydrothermal/solvothermal process. The restriction on the  $x$  value, or the limit of incorporation of Ge by the substitution of Sn in the  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$  compounds can be understood considering the first rule of Pauling and the theory of hard and soft acids and bases (HSAB).

The diffuse reflectance spectra of the samples of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$  group revealed that the fabricated nanostructures have a high absorption coefficient and variable band gap energy in-between 1.47 and 1.84 eV, depending on the value of  $x$ . These characteristics of the nanostructures make them highly adequate for their application in photovoltaic devices.

## Participación en eventos

- “Fabrication of Phase Pure 1D Nanostructures of  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$  Nanostructures Through Solvothermal Process”, **Francisco Enrique Cancino Gordillo**, Mou Pal, Umapada Pal, *XXVII International Materials Research Congress*, Cancún, Quintana Roo, México (2018).

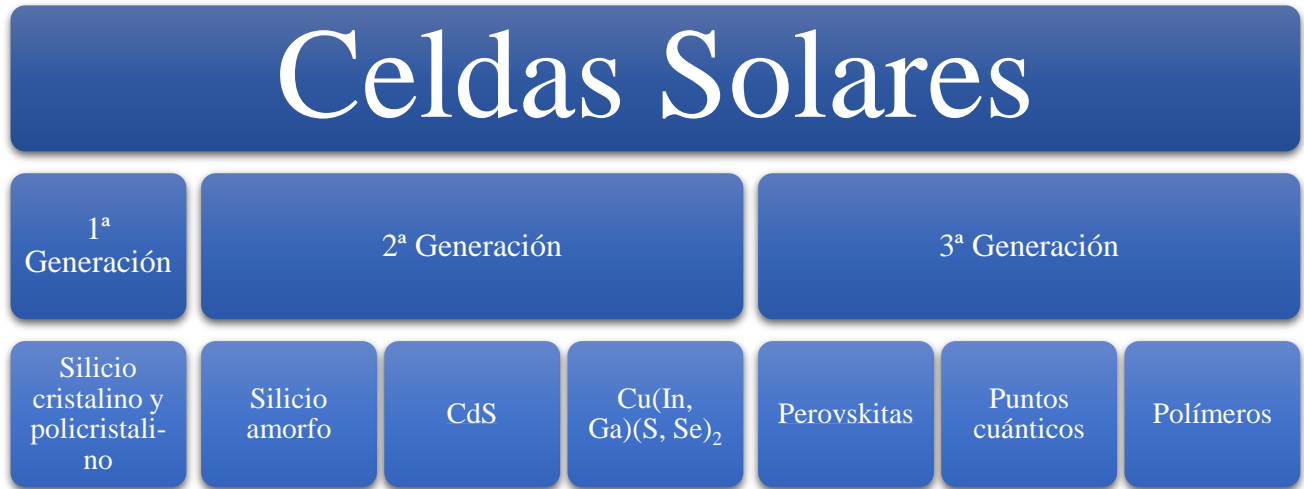
# Índice

<b>Introducción .....</b>	<b>9</b>
Referencias .....	14
<b>Capítulo 1 – Antecedentes.....</b>	<b>16</b>
1.1 Compuestos $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ y sus nanoestructuras.....	16
1.2 Estructura cristalina.....	19
1.2.1 Fase kesterita .....	20
1.2.2 Defectos nativos de la estructura kesterita .....	22
1.2.3 Modos fonónicos de la red de CZTSe y CZTS .....	23
1.3 Estructura electrónica del CZTS y CZTSe.....	26
1.4 Referencias .....	29
<b>Capítulo 2 – Proceso hidrotermal o solvotermal .....</b>	<b>35</b>
2.1 Generalidades .....	35
2.2 Relación entre solvente y temperatura .....	37
2.3 Mecanismo de formación.....	39
2.4 Referencias .....	41
<b>Capítulo 3 – Síntesis de materiales y técnicas de caracterización.....</b>	<b>43</b>
3.1 Grupo 1.....	43
3.2 Grupo 2.....	44
3.3 Grupo 3.....	46
3.4 Grupo 4.....	48
3.5 Técnicas de caracterización.....	50
3.5.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM; <i>scanning electronic microscopy</i> ) .....	50
3.5.2 Espectroscopia de energía dispersa de rayos-X (EDS; <i>energy dispersive spectroscopy</i> ) .....	52
3.5.3 Espectroscopia Raman (RS; <i>Raman spectroscopy</i> ).....	54
3.5.4 Difracción de rayos-X (XRD; <i>X-ray diffraction</i> ) .....	55
3.5.5 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS, <i>Diffuse Reflectance Spectroscopy</i> ).....	57

3.6 Referencias .....	59
<b>Capítulo 4 – Resultados y discusiones .....</b>	<b>60</b>
4.1 Análisis de los resultados de las muestras del Grupo 1 .....	60
4.1.1 Discusión de los resultados de las muestras del Grupo 1 .....	67
4.2 Análisis de los resultados de las muestras del Grupo 2 .....	68
4.2.1 Discusión de los resultados de las muestras del Grupo 2 .....	70
4.3 Análisis de los resultados de las muestras del Grupo 3 .....	71
4.3.1 Discusión de los resultados de las muestras del Grupo 3 .....	75
4.4 Análisis de los resultados de las muestras del Grupo 4 .....	76
4.4.1 Discusión de los resultados de las muestras del Grupo 4 .....	84
4.5 Referencias .....	90
<b>Capítulo 5 Conclusiones .....</b>	<b>94</b>

## Introducción

La crisis energética mundial comenzó en los años setenta del siglo pasado, cuando el precio de los combustibles fósiles, como el petróleo, se incrementó sustancialmente debido a la escasez de este recurso natural. Desde entonces, los investigadores empezaron a desarrollar nuevas tecnologías para aprovechar fuentes no convencionales de energía a fin de sostener la demanda creciente de energía del mundo moderno. Actualmente, el recurso principal para la generación de energía eléctrica sigue siendo los combustibles fósiles, que crean un impacto ambiental al ecosistema que habitamos a causa de la expulsión de contaminantes. Sin embargo, el reporte de la Agencia Internacional de Energía (IEA, por sus siglas en inglés, *International Energy Agency*) determinó que la generación de electricidad a nivel mundial se sustenta en un 39.3% en el uso del carbón, mientras que la utilización de energías renovables sigue en incremento, con un valor del 22.9%, considerando principalmente la utilización de energía eólica y paneles fotovoltaicos, excluyendo a las plantas hidroeléctricas y nucleares [1]. En otras palabras, el reporte refleja la lucha por encontrar y emplear otras fuentes de energía, haciendo mención que el apartado de mayor interés es el uso de paneles fotovoltaicos, debido a que estos dispositivos convierten directamente la energía solar en electricidad, lo que supone una operación totalmente benigna. A consecuencia de esto, la evolución de las celdas solares ha sido muy marcada hasta el día de hoy, y permite catalogarlas por sus características físicas. Considerando las características físicas y evolución tecnológica, las celdas solares se han clasificado en tres generaciones (**Figura I.1**).



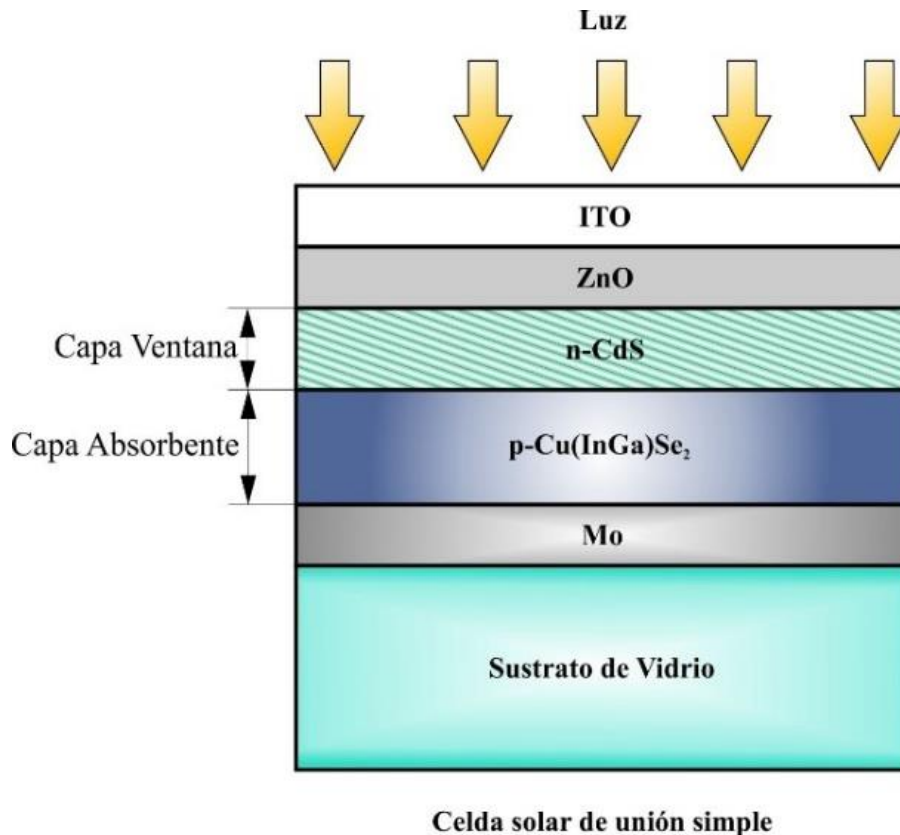
**Figura I.1:** Presentación esquemática de la clasificación de celdas solares por generación.

Las celdas solares de la primera generación son construidas con monocristales o policristales. Las materias primas principales utilizadas para fabricar las celdas de este grupo son silicio monocristalino (c-Si) y silicio policristalino (p-Si) de espesores alrededor de ~400  $\mu\text{m}$ . La investigación de décadas en la fabricación y optimización de celdas solares de esta generación ha permitido lograr una eficiencia entre 20 y 25% [2]. Sin embargo, la tecnología de fabricación que se utiliza en celdas solares de esta generación presenta un estancamiento debido a que el proceso de producción es complicado y de alto costo para la producción a escala industrial, lo que provoca restricciones económicas para los países en desarrollo [3].

Las celdas solares de la segunda generación se caracterizan por ser fabricadas con semiconductores en forma de películas delgadas. Comúnmente, para este propósito, se utilizan semiconductores compuestos de alto coeficiente de absorción y de banda directa. Los dispositivos fotovoltaicos de esta generación son uniones de las películas delgadas, donde cada capa cumple una función específica. En la **Figura I.2** se muestra un ensamble convencional típico de la celda de esta generación, denominado unión simple. Las películas delgadas de los principales semiconductores se denominan capa ventana y absorbente, dependiendo si el semiconductor es tipo-n o tipo-p, respectivamente. Estas películas delgadas de semiconductores utilizadas en la fabricación de celdas solares pueden ser sintetizadas y depositadas por métodos físicos, químicos, electroquímicos y técnicas híbridas. Además, controlando los parámetros de crecimiento y la naturaleza de los sustratos (sobre los cuales

se depositan las películas delgadas), se pueden obtener películas delgadas de naturaleza amorfa o cristalinas, y orientar (epitaxias) de manera específica sobre los sustratos [4]. Otros beneficios que presentan es reducir el material necesario para ensamblar el dispositivo fotovoltaico y no tener la limitante de área de la primera generación. Dependiendo de la capa, se puede obtener de 5 a 50  $\mu\text{m}$  de espesor.

Finalmente, las celdas solares de la tercera generación se caracterizan por su alta capacidad de conversión de energía solar a energía eléctrica, superando el límite de Shockley-Queisser (~33% de eficiencia de conversión). Aun cuando las celdas solares de tercera generación se encuentran en proceso de desarrollo en la actualidad, se utilizan varios de los nuevos materiales como puntos cuánticos de semiconductores, compuestos orgánicos, ensambles de multi-unión y fósforos de conversión ascendente y descendente (*up and down conversion*), para mejorar su eficiencia [5, 6].



**Figura I.2:** Ensamble convencional típico de una celda solar de la segunda generación (ensamble de películas delgadas de semiconductores).

En la actualidad, existe un enorme interés en el desarrollo de capas absorbentes eficientes de celdas solares basadas en películas delgadas semiconductoras para mejorar su rendimiento. Entre todos los compuestos semiconductores utilizados hasta el momento, el más destacado es  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$  (conocido como CIGS por sus siglas en inglés, *Copper Indium Gallium Sulfide/Selenide*) con estructura tipo calcopirita, debido a que en las celdas solares fabricadas con las películas delgadas de este material se alcanzó una eficiencia de conversión (solar) de 21.7% [2]. Sin embargo, la utilización de CIGS en la fabricación de celdas solares es problemática debido a que los elementos constituyentes, como indio (In) y galio (Ga), son escasos en la corteza terrestre (0.075 ppm para el In y 18 ppm para el Ga) y de alto costo (300 \$USD/kg el In y 550 \$USD/kg el Ga). Además, la fabricación de las películas delgadas de CIGS con control de composición requiere equipos sofisticados y de alto vacío, los cuales son de alto costo [7]. Todos estos factores son puntos desalentadores para la producción de las celdas basadas en CIGS a nivel industrial. En nuestra propuesta, se plantea reemplazar elementos escasos como el In y el Ga por estaño (Sn) y zinc (Zn), respetivamente, los cuales son elementos de mayor abundancia en la corteza terrestre, y de menor costo. La sustitución de In y Ga por Sn y Zn generará el compuesto  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$  (CZTS o CZTSe, por sus siglas en inglés, *Copper Zinc Tin Sulfide/Selenide*) con una estructura tipo kesterita. La estructura kesterita presenta excelentes cualidades para ser utilizada como material para fabricación de celdas solares, debido a que [8]: (i) es un semiconductor tipo-p por defectos intrínsecos; (ii) presenta una banda directa con alto coeficiente de absorción ( $>10^4 \text{ cm}^{-1}$ ); (iii) la estructura kesterita tiene la flexibilidad de variar la composición estequiométrica; (iv) toda la tecnología utilizada actualmente para la fabricación de celdas solares calcopiritas es aplicable en la fabricación de celdas basadas en la kesterita; (v) se puede modular/atenuar la brecha energética ( $E_g$ ) de CZTS o CZTSe por sustitución controlada del Sn por el germanio (Ge).

Para aplicaciones en celdas solares, las películas delgadas del cuaternario CZTS fueron depositadas por varios métodos [9]. Sin embargo, existen otras posibilidades para fabricación de películas absorbentes de CZTS utilizando nanoestructuras del material que se pueden sintetizar utilizando procesos más fáciles y económicos. Se ha reportado la síntesis del compuesto cuaternario CZTS en forma de nanopartícula (NP) en la literatura actual [10–15], aunque hay menor cantidad de reportes en el caso del compuesto CZTSe [12, 14–16].

Otro campo que no ha sido suficientemente explotado es la variación de la  $E_g$  en NPs de CZTS y CZTSe mediante la sustitución del Sn por Ge. Por ejemplo, la  $E_g$  del compuesto CZTSe es de 1.05 eV, que puede incrementar hasta ~1.5 eV sustituyendo el Sn por el Ge [17–19]. La sintonización de  $E_g$  de la capa absorbente de los dispositivos fotovoltaicos es de suma importancia considerando el aprovechamiento del espectro solar para este propósito (1.3 – 1.5 eV). Los escasos trabajos publicados en la literatura reportan la síntesis del compuesto  $Cu_2ZnSn_{1-x}Ge_xSe_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) por técnicas físicas o físico-químicas, donde las reacciones involucradas en la formación de los compuestos ocurren fuera del equilibrio termodinámico [17, 19, 20], y los reportes son casi inexistentes utilizando procesos químicos.

Por lo tanto, en este trabajo se planea utilizar el método solvotermal/hidrotermal para fabricar estructuras nanométricas de compuestos calcogenuros del sistema Cu-Zn-Sn-Ge y caracterizarlos para correlacionar parámetros de síntesis con su morfología, estructura, composición química y propiedades ópticas. La elección del método solvotermal/hidrotermal se debe a que es simple, de bajo costo y con alto rendimiento para la obtención de nanoestructuras. Además, hasta la fecha, no existen reportes que empleen este método para obtener nanoestructuras de  $Cu_2ZnSn_{1-x}Ge_xSe_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ).

## Referencias

- [1] International Energy Agency, *World energy balances: an overview of global trends 2017*.
- [2] M. A. Green *et al.*, “Solar cell efficiency tables (version 50),” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, 2017.
- [3] U.S. Department of Energy’s National Renewable Energy Laboratory, *2013 Renewable Energy Data Book*, 2014.
- [4] K. L. Chopra, P. D. Paulson, V. Dutta, “Thin-film solar cells: an overview,” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 12, no. 23, págs. 69–92, 2004.
- [5] O. E. Semonin, J. M. Luther, M. C. Beard, “Quantum dots for next-generation photovoltaics,” *Mater. Today*, vol. 15, no. 11, págs. 508–515, Nov. 2012.
- [6] H. W. Hillhouse, M. C. Beard, “Solar cells from colloidal nanocrystals: Fundamentals, materials, devices, and economics,” *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 14, no. 4, págs. 245–259, Ago. 2009.
- [7] P. Jackson *et al.*, “High quality baseline for high efficiency, Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> solar cells,” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 15, no. 6, págs. 507–519, Sep. 2007.
- [8] S. Delbos, “Kesterite thin films for photovoltaics : a review,” *EPJ Photovoltaics*, vol. 3, pág. 35004, Ago. 2012.
- [9] M. P. Suryawanshi *et al.*, “CZTS based thin film solar cells: a status review,” *Mater. Technol.*, vol. 28, no. 1–2, págs. 98–109, Mar. 2013.
- [10] S. M. Camara, L. Wang, X. Zhang, “Easy hydrothermal preparation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) nanoparticles for solar cell application,” *Nanotechnology*, vol. 24, no. 49, pág. 495401, Dic. 2013.
- [11] N. Kattan, B. Hou, D. J. Fermín, D. Cherns, “Crystal structure and defects visualization of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> nanoparticles employing transmission electron microscopy and electron diffraction,” *Appl. Mater. Today*, vol. 1, págs. 52–59, 2015.
- [12] O. R. Vallejo, M. Sánchez, M. Pal, R. Espinal, J. Llorca, P. J. Sebastian, “Synthesis and characterization of nanoparticles of CZTSe by microwave-assisted chemical synthesis,” *Mater. Res. Express*, vol. 3, no. 12, pág. 125017, Dic. 2016.
- [13] W. Xie *et al.*, “Synthesis of highly dispersed Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> nanoparticles by solvothermal method for photovoltaic application,” *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 45, págs. 16–20, 2012.
- [14] T. Rath *et al.*, “Synthesis and characterization of copper zinc tin chalcogenide nanoparticles: Influence of reactants on the chemical composition,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 101, págs. 87–94, Jun. 2012.

- [15] M. Pal, N. R. Mathews, F. Paraguay-Delgado, X. Mathew, “Phase controlled solvothermal synthesis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  Nanocrystals: The effect of Se and S sources on phase purity,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 166, págs. 201–206, Sep. 2015.
- [16] R. B. V. Chalapathy, S. Das, J.-S. Ma, J.-C. Sung, C.-H. Lu, “Characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe) nanoparticles synthesized via solvothermal method for solar cell applications,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 26, no. 10, págs. 7673–7682, Oct. 2015.
- [17] M. Grossberg, K. Timmo, T. Raadik, E. Kärber, V. Mikli, J. Krustok, “Study of structural and optoelectronic properties of  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{Se}_4$  ( $x= 0$  to 1) alloy compounds,” *Thin Solid Films*, vol. 582, págs. 176–179, Mayo 2015.
- [18] C. Persson, “Electronic and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ,” *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 5, pág. 053710, Mar. 2010.
- [19] M. Morihama, F. Gao, T. Maeda, T. Wada, “Crystallographic and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{Se}_4$  solid solution,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 53, no. 4S, pág. 04ER09, Ene. 2014.
- [20] J. R. González-Castillo, F. A. Pulgarín-Agudelo, E. Rodríguez-González, O. Vigil-Galán, M. Courel-Piedrahita, J. A. Andrade-Arvizu, “Influence of Ge content on  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}, \text{Ge})\text{Se}_4$  physical properties deposited by sequential thermal evaporation technique,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 2018.

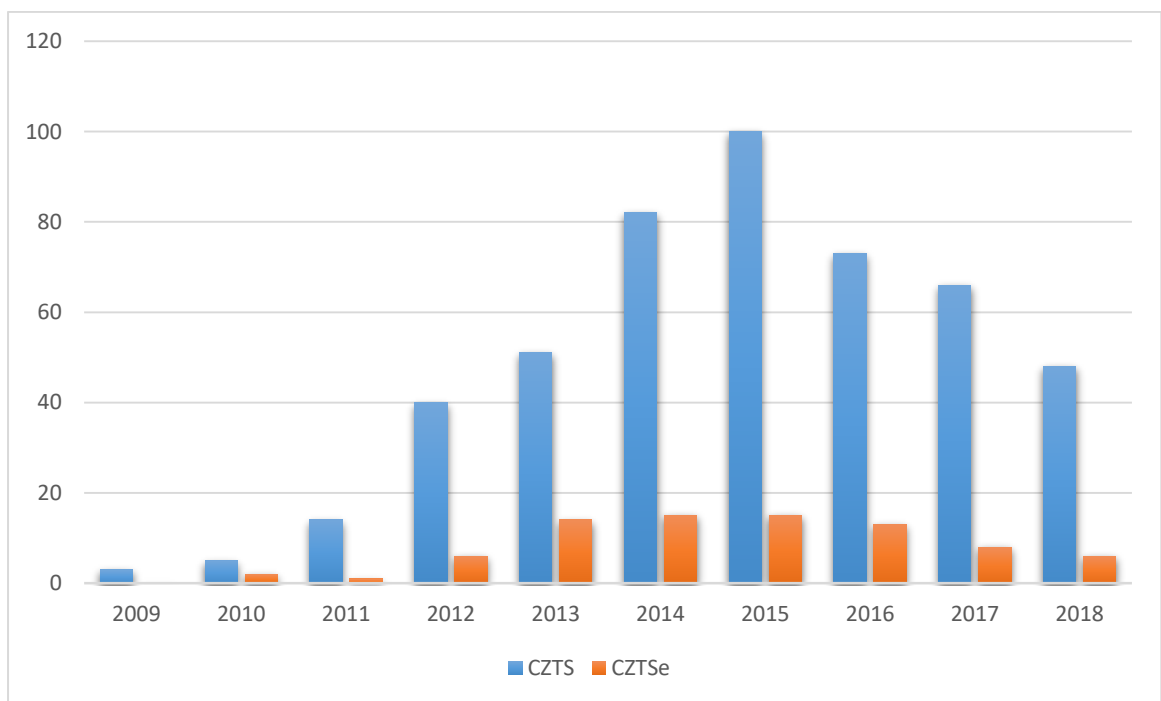
## Capítulo 1 – Antecedentes

### 1.1 Compuestos $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ y sus nanoestructuras

Los compuestos  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  o  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (conocidos como CZTS o CZTSe, por sus siglas en inglés, *Copper Zinc Tin Sulfide/Selenide*) son materiales semiconductores que pertenecen al grupo  $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ , cuyo interés ha aumentado en las últimas décadas para sustituir al compuesto  $\text{Cu}(\text{In, Ga})(\text{S, Se})_2$  en los dispositivos fotovoltaicos [1]. De acuerdo a los cálculos teóricos [2], los compuestos CZTS/CZTSe con estructura kesterita (grupo espacial:  $\bar{I}4$ ) tienen energía de banda prohibida entre 1.5 eV (CZTS) y 1.05 eV (CZTSe), además de un alto coeficiente de absorción ( $>10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) en el rango espectral visible. Se han utilizado distintas técnicas para la fabricación de las películas delgadas del compuesto CZTS, como pulverización catódica (*sputtering*) [3–6], co-evaporación [7–10] y depósito por láser pulsado (*pulsed laser deposition*) [11–14] (técnicas de deposición en vacío), y por técnicas no basadas en deposición en vacío, como rocío pirolítico [15–18], electrodeposición [19–21] y sol-gel [22–24]. Por otra parte, para fabricar las películas del compuesto CZTSe, comúnmente se utiliza un tratamiento térmico en el ambiente de selenio en fase vapor al compuesto CZTS. En realidad, los reportes de fabricación de CZTSe por algún otro método aparte de la selenización de CZTS son escasos [25,26].

Por lo tanto, para tener una ruta directa para la fabricación de los compuestos cuaternarios se recurrió a investigar la fabricación de nanopartículas (NPs) en fase pura, controlando su composición y morfología. Es importante señalar que el desarrollo de la síntesis de NPs de estos compuestos es reciente; el primer reporte para el compuesto CZTS es del año 2009 [27], y para el compuesto CZTSe es de 2010 [28]. Sin embargo, las nanopartículas que se han obtenido presentan mucho potencial para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos [29]. Aunque las NPs de estos compuestos fueron sintetizadas por varios métodos [30–34], la utilización de la técnica hidro/solvotermal es una propuesta

atractiva por ser de bajo costo (no emplea equipos sofisticados) y alto rendimiento. Por ejemplo, Cao y Shen [35] sintetizaron exitosamente nanopartículas de CZTS con diámetros en el rango de 5 – 10 nm, utilizando la ruta solvotermal con una temperatura de reacción de 180 °C, y un tiempo de reacción de 15 h. De las nanopartículas de CZTS que obtuvieron se estudiaron sus propiedades ópticas para aplicaciones en celdas solares. Por otro lado, Du y sus colaboradores [36] utilizaron la ruta solvotermal con diferentes solventes, variando la temperatura de reacción para determinar los parámetros óptimos para la síntesis de nanopartículas de CZTSe. Los resultados obtenidos por Du y sus colaboradores [36] revelaron que las nanopartículas de CZTSe fabricadas por la ruta solvotermal presentan alta absorción en la región espectral visible y su brecha energética (ancho de banda) es óptima para aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos. A pesar del acelerado crecimiento de la investigación para sintetizar las NPs, los reportes existentes de fabricación de NPs de CZTSe son muy escasos en comparación con los del compuesto CZTS. De acuerdo a la colección principal de Web of Science de 2018 (**Figura 1.1**), hay alrededor de 482 artículos relacionados con el compuesto CZTS, mientras que el compuesto CZTSe cuenta con escasos 80 artículos.



**Figura 1.1:** Colección principal de Web of Science relacionada con NPs del compuesto CZTS y CZTSe (acceso en agosto de 2018).

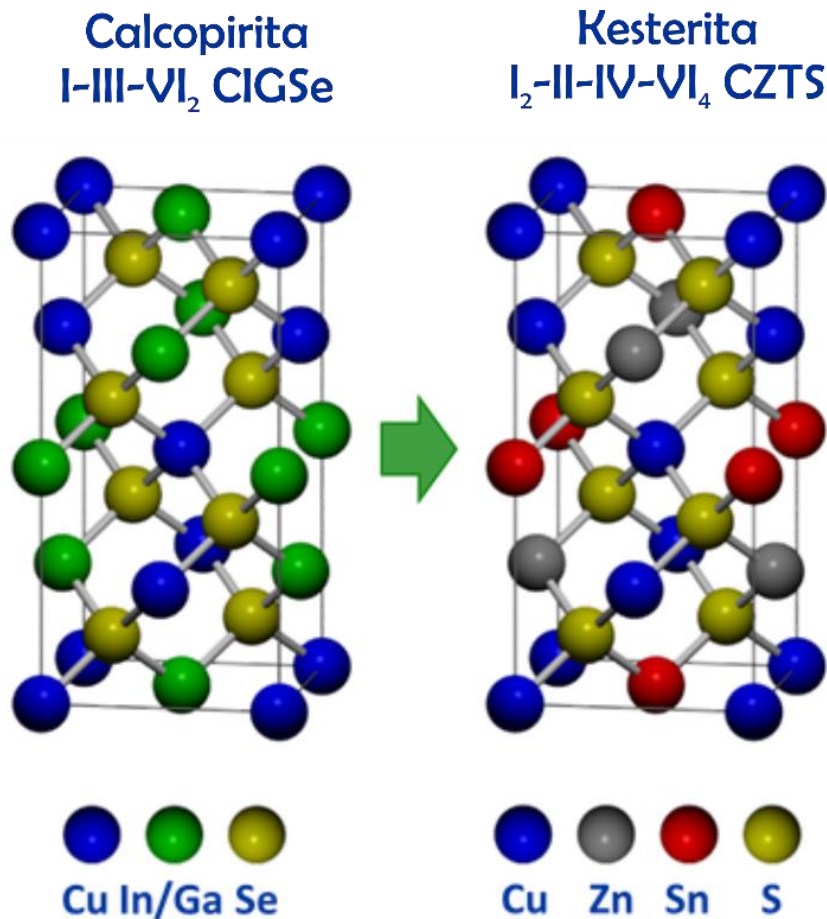
Aunque resta mucho para optimizar las condiciones de síntesis de estas nanopartículas por el método hidro/solvotermal, especialmente para obtener nanoestructuras en fase pura, recientemente se ha comenzado a explorar la posibilidad de modificar la brecha energética de las nanopartículas de CZTS por sustitución de los elementos en la estructura kesterita sin alterar su eficiencia de absorción de luz en el rango espectral visible. Esta modificación de la brecha energética se ha conseguido mediante la sustitución del azufre (S) por selenio (Se) en el compuesto  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{1-y}\text{Se}_y$ , lo cual ha permitido sintonizar la brecha energética a un amplio rango de valores (1.2 – 1.52 eV) [37]. Sin embargo, la utilización simultánea de S y Se en el método solvotermal generó la formación de fases binarias y ternarias indeseadas. Por otro lado, en el compuesto  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$  se comenzó a variar la brecha energética mediante la sustitución parcial del estaño (Sn) por germanio (Ge), es decir, valores de  $x$ . En el trabajo de Ford *et al.* [34] se sintetizaron NPs del compuesto  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$  con estructura kesterita con diferentes fracciones molares de Sn y Ge para controlar el valor de la brecha energética. El valor de la brecha energética de las NPs del compuesto  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$  aumentó de 1.5 eV ( $x = 0$ ) hasta 1.94 eV cuando la sustitución del Sn por Ge era completa ( $x = 1$ ). Con estos resultados, ensamblaron un dispositivo fotovoltaico utilizando NPs de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}\text{S}_4$ . El dispositivo presentó 6.8% de eficiencia, con mayor absorción en el rango visible que las NPs que no contenían Ge (CZTS). El resultado establece la posibilidad de mejoras significativas en la eficiencia del dispositivo mediante el ajuste del contenido de Ge.

En cuanto al método solvotermal, reportes recientes indican que es posible sustituir el Sn por Ge [38] en CZTS. Sin embargo, aún no existe ningún reporte donde se realice la sustitución en el compuesto CZTSe. Por lo tanto, este trabajo de tesis podría ser un punto de partida para un nuevo camino de investigación.

A continuación, en el marco de referencia de nuestro trabajo, se presentan: la estructura cristalina, los modos fonónicos, los defectos cristalinos y la estructura electrónica de los compuestos CZTS y CZTSe.

## 1.2 Estructura cristalina

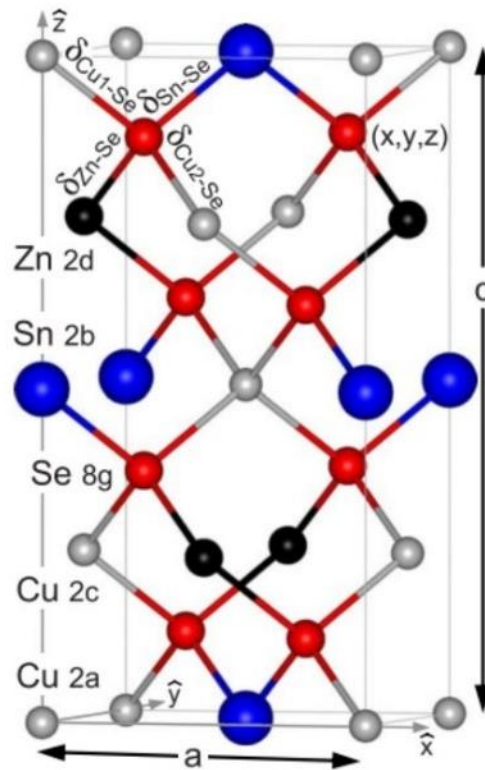
Los compuestos del grupo  $I_2-II-IV-VI_4$  poseen dos estructuras, conocidas como kesterita y estanita. Ambas estructuras son muy similares excepto que los átomos de cobre (Cu) y zinc (Zn) están en diferentes posiciones. Sin embargo, el material CZTS/CZTSe usualmente se presenta en fase kesterita, porque es termodinámicamente más estable que la fase estanita [2, 39]. Además, la estructura kesterita es la más prometedora para remplazar el uso de estructuras calcopiritas en dispositivos fotovoltaicos. Esto se debe a que la estructura kesterita proviene de realizar el remplazo del In/Ga por Zn/Sn en la estructura calcopirita (**Figura 1.2**) [1]. Dado que las muestras sintetizadas y estudiadas están en fase kesterita, es oportuno describir las características de estas estructuras.



**Figura 1.2:** Celdas unitarias de las estructuras calcopiritas (izquierda) y kesterita (derecha) [40].

### 1.2.1 Fase kesterita

La estructura cristalina de los compuestos CZTS y CZTSe pertenecen al grupo espacial No. 82 con notación de Hermann-Mauguin  $I\bar{4}$  (símbolo Schönflies:  $S_4^2$ ). La celda unitaria es *bct* (tetragonal centrado en las caras; *body centred tetragonal*). De acuerdo a las posiciones de Wyckoff, la celda unitaria contiene cuatro átomos de Cu posicionados en  $2a$  y  $2c$ , dos átomos de Zn posicionados en  $2d$ , dos átomos de estaño posicionados en  $2b$  y ocho átomos de S/Se posicionados en  $8g$ . Todas las posiciones de los cationes tienen simetría puntual  $S_4$ , y los aniones tienen simetría  $C_1$ . Como las posiciones de los aniones en  $8g$  son indefinidos (por  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ), cada átomo de S/Se tiene cuatro enlaces distintos con respecto a los cationes, como se puede notar por  $\delta_{X-Se}$ , donde  $X = \text{Cu}(1), \text{Cu}(2), \text{Zn}$  y  $\text{Sn}$ , en la **Figura 1.3** [2, 41]. La estructura kesterita ideal sería cuando todos los enlaces sean iguales; entonces la relación de los parámetros de red será igual a dos ( $c/a = 2$ ) y los aniones estarían posicionados en  $(x, y, z) = (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{7}{8})$ .



(a)  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  kesterita

**Figura 1.3:** Celda unitaria convencional de la estructura kesterita. La celda unitaria contiene cuatro átomos de Cu (gris), dos átomos de Zn (negro), dos átomos de Sn (azul) y ocho átomos de Se (rojo) [2].

La estructura kesterita se caracteriza por tener las capas de los cationes alternadamente a lo largo del eje  $c$ , CuSn, CuZn, CuSn y CuZn en  $z= 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  y  $\frac{3}{4}$ , respectivamente. El apilamiento de la estructura es un *ccp* (empaquetamiento cúbico compacto; *cubic close packing*) formado por los aniones, mientras que los cationes ocupan el tetraedro vacío. En otras palabras, los cationes están rodeados por ambientes tetraédricos.

El conocimiento detallado de la estructura permite entender algunas propiedades físicas de los materiales. En el caso de la estructura kesterita, permite conocer las propiedades optoelectrónicas, los modos fonónicos y la formación de defectos. Las coordenadas cristalográficas y los parámetros de red son indispensables para describir la estructura cristalina. La estructura del CZTS/CZTSe se ha estudiado por métodos experimentales y teóricos. En la **Tabla 1.1** se presentan algunos valores de los parámetros de red determinados para la estructura kesterita de los compuestos CZTS/CZTSe.

**Tabla 1.1:** Parámetros de red calculados y obtenidos experimentalmente para los compuestos CZTS y CZTSe en fase kesterita  $I\bar{4}$ .

<i>Compuesto</i>	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a$ (Å)	<i>Referencia</i>
<i>CZTS</i>	5.43	10.92	2.01	[42] <sup>a</sup>
	5.447	10.814	1.985	[43] <sup>a</sup>
	5.434	10.842	1.995	[44] <sup>a</sup>
	5.448	10.889	1.998	[45] <sup>b</sup>
<i>CZTSe</i>	5.685	11.362	1.998	[43] <sup>a</sup>
	5.69	11.32	1.98	[46] <sup>a</sup>
	5.685	11.329	1.99	[47] <sup>a</sup>
	5.639	11.234	1.992	[48] <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Experimentales

<sup>b</sup> Teóricos

Debido a que este trabajo de tesis se enfoca en la sustitución del Sn por Ge en la estructura kesterita del compuesto CZTSe, es necesario explicar los efectos que conlleva. La sustitución que se realiza es análoga a la sustitución del In por Ga en las estructuras calcopiritas del CIGS (*Copper Indium Gallium Sulfide*). En principio, el ion de  $Ge^{4+}$  es de menor radio iónico que el ion  $Sn^{4+}$  ( $Ge^{4+} = 0.39$  Å y  $Sn^{4+} = 0.55$  Å) [49], lo cual ocasiona que la celda unitaria se contraiga por la reducción de los parámetros de red  $a$  y  $b$ . En el trabajo

de Morihama *et al.* [47] se sintetizó una solución sólida de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_4$  ( $x= 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  y  $1.0$ ) mezclando los elementos en forma de polvo mediante un molido de bolas y calentando a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  por  $5\text{ h}$  en una atmósfera de nitrógeno en gas ( $\text{N}_2$ ). Los materiales sintetizados presentan alta cristalinidad. Se demostró que los parámetros  $a$ ,  $c$  y  $c/a$  decrecen de manera lineal conforme se aumenta el contenido de Ge.

### 1.2.2 Defectos nativos de la estructura kesterita

La estructura cristalina kesterita, como todas las estructuras, presenta defectos intrínsecos generados durante el proceso de crecimiento. Estos defectos influyen en las propiedades físicas del material. Las estructuras tipo kesterita presentan diversos defectos intrínsecos debido a la similitud de los radios iónicos de  $\text{Cu}^{1+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  ( $\text{Cu}^{1+} = 0.6\text{ \AA}$  y  $\text{Zn}^{2+} = 0.6\text{ \AA}$ ) [49]. Además, el Sn es un elemento multivalente (con más de una valencia) que también genera defectos en la estructura.

Los defectos intrínsecos principales de la estructura kesterita son: vacancias y anti-sitios. Algunos de estos defectos se aprovechan para la aplicación en celdas solares, pero otros pueden afectar directamente la eficiencia del dispositivo fotovoltaico. Por ejemplo, las vacancias del cobre ( $V_{\text{Cu}}$ ) forman niveles superficiales tipo aceptor en  $\approx 0.02\text{ eV}$  por encima del máximo de la banda de valencia. Esta vacancia se genera naturalmente debido a su muy baja energía de formación e induce la propiedad de un semiconductor tipo-p en la muestra. Sin embargo, las otras vacancias, que son menos probables de formar ( $V_{\text{Zn}}$ ,  $V_{\text{Sn}}$ ,  $V_{\text{S}}$  o  $V_{\text{Se}}$ ), no son favorables, debido a que generan múltiples estados, que incluyen desde niveles profundos hasta estados intermedios en la brecha energética [6, 50, 51]. Otro defecto con energía de formación un poco mayor a la  $V_{\text{Cu}}$  es el anti-sitio de Cu en Zn ( $\text{Cu}_{\text{Zn}}$ ), que genera un nivel aceptor superficial o caso contrario, Zn en Cu ( $\text{Zn}_{\text{Cu}}$ ), que forma un nivel donador superficial.

Aunque existen diversos defectos intrínsecos en la estructura kesterita, de acuerdo a Chen *et al.* [51], los que interfieren directamente con la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos son los defectos asociados al Sn. Los compuestos CZTS y CZTSe contienen un elemento (Sn) de múltiples valencias que puede ocasionar lo siguiente:

- i) Que el Sn tenga un estado de oxidación +4 cuando está localizado en su sitio original en la estructura.
- ii) Que sustituya al Cu ( $\text{Sn}_{\text{Cu}}$ ) e inferir que su estado de oxidación cambió a +2.
- iii) Que Sustituya al Zn por Sn ( $\text{Sn}_{\text{Zn}}$ ), con la posibilidad de tener dos estados de oxidación, +2 y +4.

Las situaciones ii) y iii) son los casos no favorables, debido a que cuando tenemos una perturbación externa, el  $\text{Sn}^{4+}$  cambia su estado de oxidación a  $\text{Sn}^{2+}$  ( $\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ ), atrapando electrones de la banda de conducción. Este efecto ocurre en el dispositivo fotovoltaico cuando la perturbación externa es la foto-excitación [52]. Sin embargo, con la sustitución del Sn por Ge en la estructura, se espera que los defectos ocasionados por el cambio de estado de oxidación disminuyan. Esto se debe a que el Ge es un elemento que tiene única valencia +4.

### 1.2.3 Modos fonónicos de la red de CZTSe y CZTS

A temperatura ambiente, los átomos de los materiales sólidos tanto orgánicos como inorgánicos se encuentran en constante oscilación alrededor de un punto de equilibrio. El término modos fonónicos designa el conjunto de frecuencias de oscilación constituyentes de los materiales sólidos. Esta oscilación depende del ordenamiento espacial y el tipo de enlace atómico en el sólido. Por lo tanto, cada material sólido tiene un espectro vibracional característico.

El estudio de modos fonónicos de cristales es de gran utilidad debido a que aporta no solo información sobre la calidad cristalina del material, sino también sobre la presencia de impurezas en él. Experimentalmente, los modos vibracionales o fonónicos se pueden estudiar por espectroscopia de infrarrojo y espectroscopia Raman.

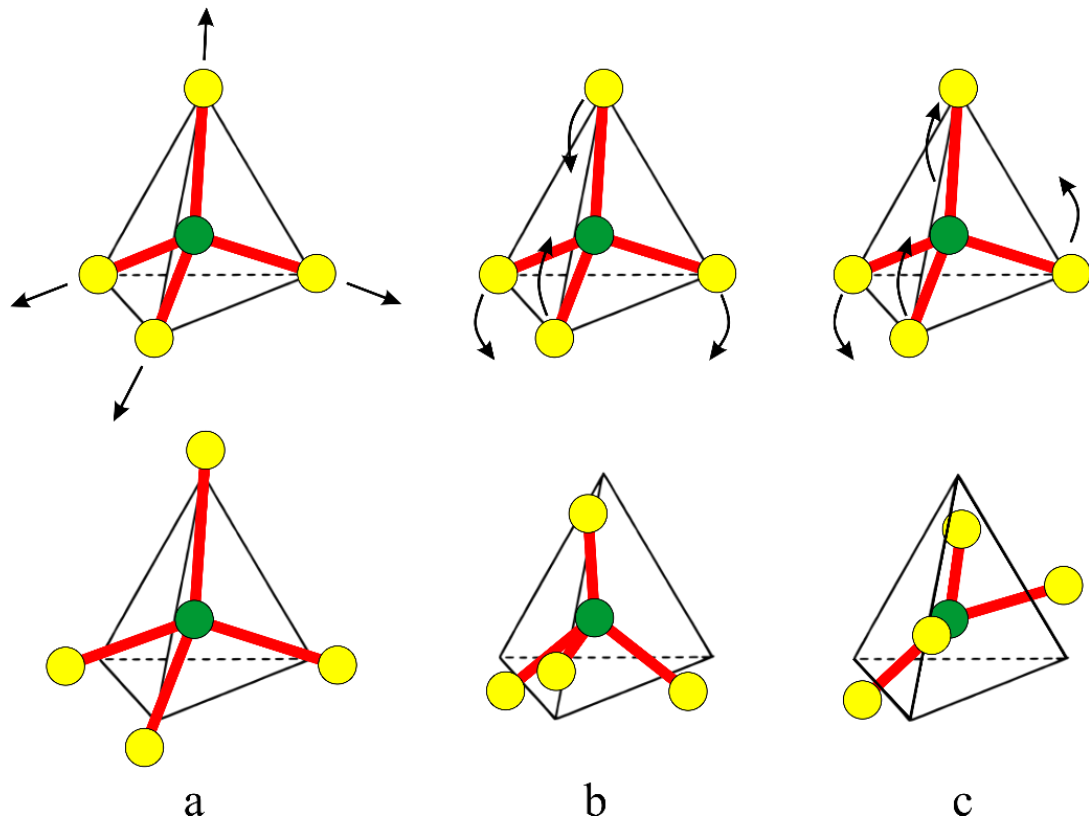
La simetría  $I\bar{4}$  del CZTS/CZTSe con dos unidades formularias ( $Z = 2$ ) en su celda unitaria produce los siguientes modos fonónicos:  $3A + 6B + 6E$  para el compuesto CZTSe [53] y  $3A + 7B + 7E$  para el compuesto CZTS [54]. Para ambos compuestos (CZTS y CZTSe), los modos activos en Raman son: A, B, y E. De ellos, los modos 6B y 6E también son activos en infrarrojo, lo que lleva a su división transversal y longitudinal ópticas (TO +

LO). Los modos E son doblemente degenerados. El resto de los modos (B y E) son acústicos. Se espera que los modos A sean más intensos debido a que involucran únicamente el movimiento de todos los aniones en la celda unitaria (los cationes permanecen fijos). Debido a que en este trabajo únicamente se usó espectroscopia Raman; en la **Tabla 1.2** se resumen las frecuencias de los modos vibracionales activos en espectros Raman para el CZTS/CZTSe en bulto.

**Tabla 1.2:** Frecuencias de los modos vibracionales de CZTS/CZTSe.

Simetría	Espectroscopia Raman Experimental (cm <sup>-1</sup> ) [55], [56]		Espectroscopia Raman Cálculos teóricos (cm <sup>-1</sup> ) [57]	
	CZTS	CZTSe	CZTS	CZTSe
A	334	195.9	335	196.2
	306	189.5	309.0	183.6
	285	172.2	302.1	181.0
B (TO + LO)	352	244.7	354.8 + 366.4	231.1 + 236.0
	-	233.5	332.7 + 336.1	223.4 + 266.0
	245	-	269.1 + 285.1	202.5 + 211.3
	160	157.4	179.6 + 179.9	171.5 + 171.8
	-	76.9	104.2 + 104.3	85.4 + 85.6
	-	68.1	92.3 + 93.1	74.4 + 74.6
E (TO + LO)	341	230.3	341.4 + 353.2	223.6 + 231.9
	-	-	309.7 + 314.1	217.4 + 219.9
	246	-	278.2 + 289.8	205.4 + 208.8
	143	-	166.1 + 166.2	159.0 + 159.1
	-	78.9	101.4 + 101.4	81.0 + 81.0
	-	51.8	79.2 + 79.2	60.6 + 60.6

Los modos vibracionales A de ambos compuestos cuaternarios (CZTS/CZTSe) son las principales bandas en el espectro Raman de los cuaternarios, siendo las más intensas en comparación con las demás. En el caso de la estructura kesterita ( $I\bar{4}$ ), los modos vibracionales A están asociados a vibraciones de alargamiento (*stretching*), flexión (*bending*) y rotación (*rotation*) de los aniones ( $S^{2-}/Se^{2-}$ ) coordinados de forma tetraédrica con los cationes de Sn a lo largo del eje *c* (el catión permanece fijo). La vibración de alargamiento de los aniones es la banda que está posicionada a mayores frecuencias y con mayor intensidad en el espectro Raman, es decir, la banda  $334\text{ cm}^{-1}$  en el compuesto CZTS y  $195.9\text{ cm}^{-1}$  en el compuesto CZTSe. El modo rotacional es el de menor frecuencia ( $285\text{ cm}^{-1}$  para CZTS y  $172.2\text{ cm}^{-1}$  para CZTSe) [41, 58]. La ilustración esquemática de estas vibraciones de los aniones se presenta en la **Figura 1.4**.



**Figura 1.4:** Los 3 modos vibracionales A de los compuestos cuaternarios (CZTS/CZTSe). La vibración de estiramiento (a) corresponde al modo vibracional A con mayor frecuencia; la vibración de flexión (b) corresponde al modo vibracional con frecuencia intermedia y la vibración de rotación (c) corresponde al modo vibracional A con menor frecuencia. La esfera de color verde representa al catión  $Sn^{4+}$  y las esferas de color amarillo a los aniones  $S^{2-}/Se^{2-}$ .

La frecuencia característica de los modos vibracionales depende del ordenamiento espacial de los átomos y de su naturaleza. Es de esperarse que los defectos tanto intrínsecos como extrínsecos influyan en las posiciones e/o intensidades de las bandas de dispersión Raman. Dimitrievska *et al.* [59] observaron la influencia de los defectos intrínsecos, discutidos en el apartado anterior, en las propiedades vibracionales del compuesto CZTSe. En el caso de los defectos extrínsecos, la sustitución del Sn por Ge en la estructura kesterita genera un cambio en los modos vibracionales A. Debido a que las masas y los radios iónicos de Sn y Ge son diferentes, provocan un cambio de la constante de fuerza de los enlaces Sn – Se y Ge – Se. El resultado es que los modos vibracionales A son desplazados hacia mayores energías conforme se incrementa la sustitución del Sn por Ge [43, 60, 61].

Debido a la sensibilidad que muestran las frecuencias características de los modos vibracionales a los defectos, es posible monitorear el proceso de sustitución del Sn por Ge en nanoestructuras de CZTS y CZTSe mediante técnicas no destructivas, como la espectroscopia Raman.

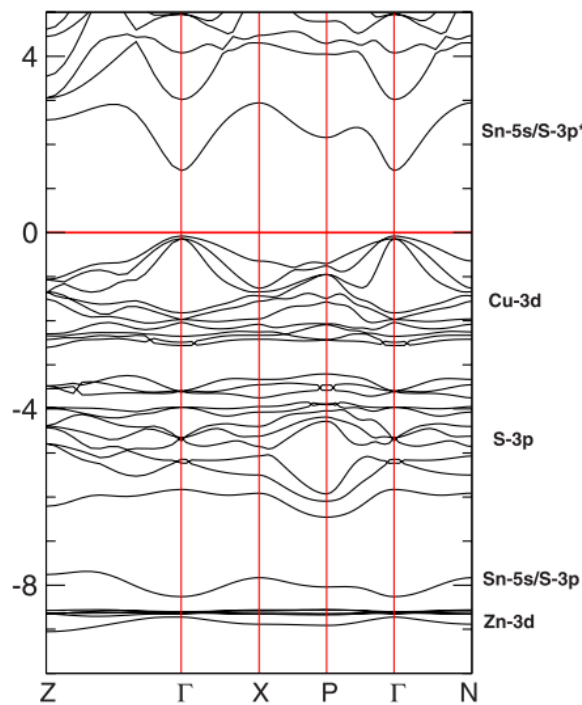
### 1.3 Estructura electrónica del CZTS y CZTSe.

La estructura electrónica describe la distribución de los estados electrónicos permitidos en el espacio de los vectores  $k$  respecto a la energía asociada a cada estado. Conocer y estudiar la estructura electrónica en los semiconductores permite determinar sus propiedades optoelectrónicas y, a partir de ellas, establecer un criterio para sus potenciales aplicaciones.

Se han realizado esfuerzos por determinar la estructura electrónica del CZTS y CZTSe desde hace una década. El empleo de teorías como la del funcional de la densidad (DFT; *density functional theory*) y sus respectivas modificaciones y variantes ha permitido obtener cálculos de la estructura de bandas. Además, los valores de la brecha energética son bastante aproximados a lo obtenido experimentalmente.

Los cálculos de primeros principios para el CZTS fueron presentados por el grupo de trabajo del Paier [45]. Mediante el uso de DFT, la función de correlación de cambio de Perdew-Burke-Ernzerhof y la hibridación funcional de Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) se

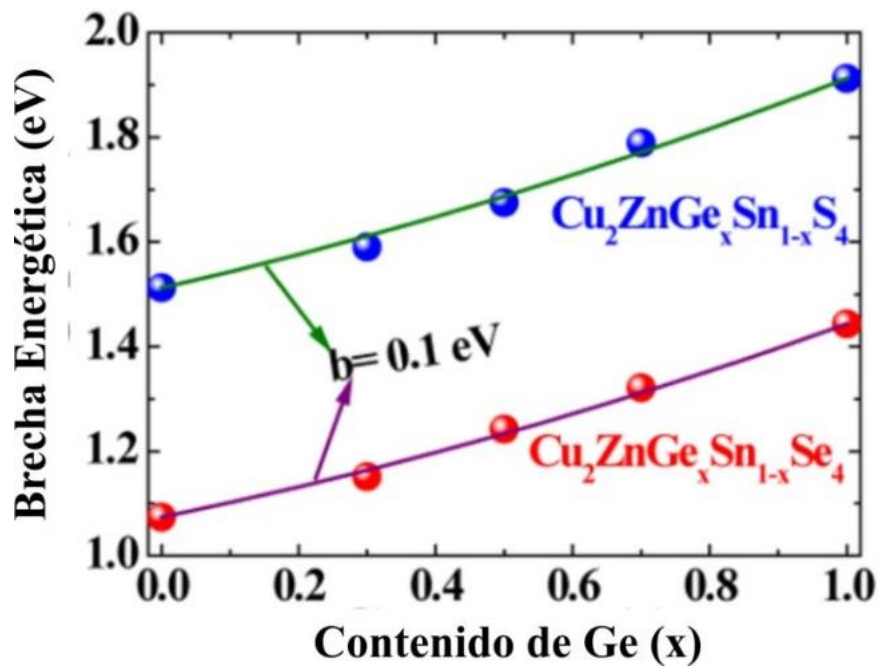
determinaron las estructuras de las bandas de CZTS. La banda de valencia está construida por la hibridación lineal de los anti-enlaces de los estados Cu-3d y S-3p, mientras que la banda de conducción está estructurada por los estados Sn-5s y S-3p. La **Figura 1.5** muestra la estructura electrónica obtenida por este autor. El CZTSe tiene una estructura electrónica similar, pero con la diferencia que el *nivel p* del selenio es mayor que el *nivel p* del azufre. Entonces, el enlace Cu-Se es más “largo” y débil comparado con el enlace Cu-S. Por lo tanto, la banda de valencia presenta una diferencia en su estructura electrónica que ocasiona que el valor de la brecha energética sea menor comparado con el CZTS [62].



**Figura 1.5:** Estructura de bandas para CZTS calculada usando el método HSE [45].

Cuando se realiza la sustitución del Sn por Ge en los compuestos CZTS y CZTSe, la banda de conducción sufre una modificación debido a que el Ge tiene un periodo abajo en la tabla periódica (Ge en 4S y Sn en 5S). Por lo tanto, ocasiona un cambio en la banda de conducción y aumenta el valor de la brecha energética con valores entre 1.9 y 2.0 eV, pero conservando la propiedad de tener alto coeficiente de absorción ( $>10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) en el rango espectral visible [63 – 66]. Este cambio en la banda de conducción se aprovecha para variar los valores de la brecha energética conforme se incrementa la sustitución del Sn por Ge. Por

ejemplo, en el trabajo de Dhruba *et al.* [43], se fabricaron películas delgadas mediante rocío pirolítico (*spray pyrolysis*) de los compuestos  $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_4$  y  $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$ . Se reporta que las películas del compuesto  $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_4$  después de sulfatación presentan brecha energética entre 1.51 y 1.91 eV, mientras que las películas del compuesto  $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_4$  después de la selenización arrojan valores de brecha de banda entre 1.07 y 1.44 eV. La **Figura 1.6** muestra la variación de la brecha energética conforme se incrementa la cantidad de Ge.



**Figura 1.6:** Variación de brecha de banda de  $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_4$  y  $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$  con el contenido de Ge. Ambas curvas tienen una pequeña curvatura constante de valor 0.1 eV (b). [43].

## 1.4 Referencias

- [1] K.-J. Yang *et al.*, “Comparison of chalcopyrite and kesterite thin-film solar cells,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 45, págs. 78–84, Ene. 2017.
- [2] C. Persson, “Electronic and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ,” *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 5, pág. 053710, Mar. 2010.
- [3] M. Xie *et al.*, “Preparation and Characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Thin Films and Solar Cells Fabricated from Quaternary Cu-Zn-Sn-S Target,” *Int. J. Photoenergy*, vol. 2013, págs. 1–9, 2013.
- [4] P. A. Fernandes, P. M. P. Salomé, A. F. da Cunha, “Precursor’s order effect on the properties of sulfurized  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 24, no. 10, pág. 105013, Oct. 2009.
- [5] M. Banavoth, S. Dias, S. B. Krupanidhi, “Near-infrared photoactive  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by co-sputtering,” *AIP Adv.*, vol. 3, no. 8, pág. 082132, Ago. 2013.
- [6] T. Tanaka *et al.*, “Preparation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by hybrid sputtering,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 66, no. 11, págs. 1978–1981, Nov. 2005.
- [7] T. Tanaka, D. Kawasaki, M. Nishio, Q. Guo, H. Ogawa, “Fabrication of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by co-evaporation,” *Phys. status solidi*, vol. 3, no. 8, págs. 2844–2847, Sep. 2006.
- [8] T. Unold, J. Just, H.-W. Schock, “Coevaporation of CZTS Films and Solar Cells,” in *Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells*, Chichester, UK: John Wiley & Sons Ltd, 2015, págs. 221–238.
- [9] B. Shin, Y. Zhu, N. A. Bojarczuk, S. Jay Chey, S. Guha, “Control of an interfacial  $\text{MoSe}_2$  layer in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin film solar cells: 8.9% power conversion efficiency with a TiN diffusion barrier,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 5, pág. 053903, Jul. 2012.
- [10] H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, T. Yokota, “Preparation and evaluation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by sulfurization of E $\square$ B evaporated precursors,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 49, no. 1–4, págs. 407–414, Dic. 1997.
- [11] K. Sekiguchi, K. Tanaka, K. Moriya, H. Uchiki, “Epitaxial growth of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by pulsed laser deposition,” *Phys. status solidi*, vol. 3, no. 8, págs. 2618–2621, Sep. 2006.
- [12] K. Moriya, K. Tanaka, H. Uchiki, “ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Thin Films Annealed in  $\text{H}_2\text{S}$  Atmosphere for Solar Cell Absorber Prepared by Pulsed Laser Deposition,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 1, págs. 602–604, Ene. 2008.
- [13] L. Sun, J. He, H. Kong, F. Yue, P. Yang, J. Chu, “Structure, composition and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films deposited by Pulsed Laser Deposition method,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 10, págs. 2907–2913, Oct. 2011.

- [14] K. Moriya, K. Tanaka, H. Uchiki, “Fabrication of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Thin-Film Solar Cell Prepared by Pulsed Laser Deposition,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 9A, págs. 5780–5781, Sep. 2007.
- [15] S. Huang, W. Luo, Z. Zou, “Band positions and photoelectrochemical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by the ultrasonic spray pyrolysis method,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 23, pág. 235108, Jun. 2013.
- [16] Y. B. K. Kumar, G. S. Babu, P. U. Bhaskar, V. S. Raja, “Effect of starting-solution pH on the growth of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films deposited by spray pyrolysis,” *Phys. status solidi*, vol. 206, no. 7, págs. 1525–1530, Jul. 2009.
- [17] W. Daranfed, M. S. Aida, N. Attaf, J. Bougdira, H. Rinnert, “ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films deposition by ultrasonic spray pyrolysis,” *J. Alloys Compd.*, vol. 542, págs. 22–27, Nov. 2012.
- [18] N. Kamoun, H. Bouzouita, B. Rezig, “Fabrication and characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films deposited by spray pyrolysis technique,” *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 15, págs. 5949–5952, Mayo 2007.
- [19] J. J. Scragg, D. M. Berg, P. J. Dale, “A 3.2% efficient Kesterite device from electrodeposited stacked elemental layers,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 646, no. 1–2, págs. 52–59, Jul. 2010.
- [20] A. Ennaoui *et al.*, “ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cells from electroplated precursors: Novel low-cost perspective,” *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 7, págs. 2511–2514, Feb. 2009.
- [21] J. J. Scragg, P. J. Dale, L. M. Peter, G. Zoppi, I. Forbes, “New routes to sustainable photovoltaics: evaluation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  as an alternative absorber material,” *Phys. status solidi*, vol. 245, no. 9, págs. 1772–1778, Sep. 2008.
- [22] K. Tanaka, M. Oonuki, N. Moritake, H. Uchiki, “ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cells prepared by non-vacuum processing,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, no. 5, págs. 583–587, Mayo 2009.
- [23] K. Tanaka, N. Moritake, H. Uchiki, “Preparation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by sulfurizing sol–gel deposited precursors,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 91, no. 13, págs. 1199–1201, Ago. 2007.
- [24] K. Tanaka, Y. Fukui, N. Moritake, H. Uchiki, “Chemical composition dependence of morphological and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films deposited by sol–gel sulfurization and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cell efficiency,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 3, págs. 838–842, Mar. 2011.
- [25] R. A. Wibowo, W. S. Kim, E. S. Lee, B. Munir, K. H. Kim, “Single step preparation of quaternary  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin films by RF magnetron sputtering from binary chalcogenide targets,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 68, no. 10, págs. 1908–1913, Oct. 2007.

- [26] R. Adhi Wibowo, E. Soo Lee, B. Munir, K. Ho Kim, “Pulsed laser deposition of quaternary  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin films,” *Phys. status solidi*, vol. 204, no. 10, págs. 3373–3379, Oct. 2007.
- [27] Q. Guo, H. W. Hillhouse, R. Agrawal, “Synthesis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Nanocrystal Ink and Its Use for Solar Cells,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 33, págs. 11672–11673, Ago. 2009.
- [28] H. Wei, W. Guo, Y. Sun, Z. Yang, Y. Zhang, “Hot-injection synthesis and characterization of quaternary  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  nanocrystals,” *Mater. Lett.*, vol. 64, no. 13, págs. 1424–1426, Jul. 2010.
- [29] H. Zhou *et al.*, “CZTS nanocrystals: a promising approach for next generation thin film photovoltaics,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 10, pág. 2822, 2013.
- [30] S. D. Sharma, S. Neeleshwar, “Thermoelectric properties of hot pressed CZTS micro spheres synthesized by microwave method,” *MRS Adv.*, vol. 3, no. 24, págs. 1373–1378, Feb. 2018.
- [31] Q. Guo *et al.*, “Fabrication of 7.2% Efficient CZTS<sub>Se</sub> Solar Cells Using CZTS Nanocrystals,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 49, págs. 17384–17386, Dic. 2010.
- [32] A. Khare, A. W. Wills, L. M. Ammerman, D. J. Norris, E. S. Aydil, “Size control and quantum confinement in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanocrystals,” *Chem. Commun.*, vol. 47, no. 42, pág. 11721, 2011.
- [33] C. Zou *et al.*, “Facile synthesis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanocrystals,” *CrystEngComm*, vol. 13, no. 10, pág. 3310, 2011.
- [34] G. M. Ford, Q. Guo, R. Agrawal, H. W. Hillhouse, “Earth abundant element  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_4$  nanocrystals for tunable band gap solar cells: 6.8% Efficient device fabrication,” *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 10, págs. 2626–2629, 2011.
- [35] M. Cao, Y. Shen, “A mild solvothermal route to kesterite quaternary  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanoparticles,” *J. Cryst. Growth*, vol. 318, no. 1, págs. 1117–1120, Mar. 2011.
- [36] Y.-F. Du *et al.*, “Solvothermal synthesis and characterization of quaternary  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  particles,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 15, no. 2, págs. 214–217, Abr. 2012.
- [37] M. Pal, N. R. Mathews, F. Paraguay-Delgado, X. Mathew, “Phase controlled solvothermal synthesis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  Nanocrystals: The effect of Se and S sources on phase purity,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 166, págs. 201–206, Sep. 2015.
- [38] X. Peng, S. Zhang, Y. Xiang, “Solvothermal synthesis of  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_4$  and  $\text{Cu}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_3$  nanoparticles with tunable band gap energies,” *J. Alloys Compd.*, vol. 640, págs. 75–81, Ago. 2015.
- [39] S. Schorr, “Structural aspects of adamantine like multinary chalcogenides,” *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 15, págs. 5985–5991, Mayo 2007.

- [40] C. Honsberg, S. Bowden, “PVEducation.” Disponible: <https://www.pveducation.org/es>. [accedido en Agosto de 2018].
- [41] M. Dimitrievska *et al.*, “Structural Polymorphism in ‘Kesterite’  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ : Raman Spectroscopy and First-Principles Calculations Analysis,” *Inorg. Chem.*, vol. 56, no. 6, págs. 3467–3474, Mar. 2017.
- [42] A. Méndez-López, A. Morales-Acevedo, Y. J. Acosta-Silva, M. Ortega-López, “Synthesis and Characterization of Colloidal CZTS Nanocrystals by a Hot-Injection Method,” *J. Nanomater.*, 2016.
- [43] D. B. Khadka, J. H. Kim, “Band gap engineering of alloyed  $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Q}_4$  (Q = S, Se) films for solar cell,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 4, págs. 1706–1713, 2015.
- [44] M. Adelifard, R. Torkamani, “Spray deposited  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanostructured absorber layer: a promising candidate for solar cell applications,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 26, no. 6, págs. 3700–3706, 2015.
- [45] J. Paier, R. Asahi, A. Nagoya, G. Kresse, “ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  as a potential photovoltaic material: A hybrid Hartree-Fock density functional theory study,” *Phys. Rev. B*, vol. 79, no. 11, pág. 115126, Mar. 2009.
- [46] O. R. Vallejo, M. Sánchez, M. Pal, R. Espinal, J. Llorca, P. J. Sebastian, “Synthesis and characterization of nanoparticles of CZTSe by microwave-assisted chemical synthesis,” *Mater. Res. Express*, vol. 3, no. 12, pág. 125017, Dic. 2016.
- [47] M. Morihama, F. Gao, T. Maeda, T. Wada, “Crystallographic and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{Se}_4$  solid solution,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 53, no. 4S, pág. 04ER09, Ene. 2014.
- [48] N. B. Mortazavi Amiri, A. Postnikov, “Electronic structure and lattice dynamics in kesterite-type  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  from first-principles calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 82, no. 20, pág. 205204, Nov. 2010.
- [49] R. D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides,” *Acta Crystallogr. Sect. A*, vol. 32, no. 5, págs. 751–767, Sep. 1976.
- [50] H. Nishihara, T. Maeda, A. Shigemi, T. Wada, “First-principles study of defect formation in the photovoltaic semiconductors  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  for comparison with  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , and  $\text{CuInSe}_2$ ,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 56, no. 4S, pág. 04CS08, Abr. 2017.
- [51] S. Chen, A. Walsh, X.-G. Gong, S.-H. Wei, “Classification of Lattice Defects in the Kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  Earth-Abundant Solar Cell Absorbers,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 11, págs. 1522–1539, Mar. 2013.
- [52] K. Biswas, S. Lany, A. Zunger, “The electronic consequences of multivalent elements in inorganic solar absorbers: Multivalency of Sn in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 20, pág. 201902, Mayo 2010.

- [53] M. Guc, S. Levchenko, V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, E. Arushanov, A. Pérez-Rodríguez, “Polarized Raman scattering analysis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$  single crystals,” *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 19, 2013.
- [54] M. Guc *et al.*, “Polarized Raman scattering study of kesterite type  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  single crystals,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, pág. 19414, 2016.
- [55] D. Dumcenco, Y.-S. S. Huang, “The vibrational properties study of kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  single crystals by using polarization dependent Raman spectroscopy,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 35, no. 3, págs. 419–425, Ene. 2013.
- [56] D. Nam *et al.*, “Polarized Raman spectroscopy of Cu-poor and Zn-rich single-crystal  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, no. 17, pág. 173903, Oct. 2014.
- [57] T. Gürel, C. Sevik, T. Çağın, “Characterization of vibrational and mechanical properties of quaternary compounds  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  in kesterite and stannite structures,” *Phys. Rev. B*, vol. 84, no. 20, pág. 205201, Nov. 2011.
- [58] J. M. Skelton, A. J. Jackson, M. Dimitrievska, S. K. Wallace, A. Walsh, “Vibrational spectra and lattice thermal conductivity of kesterite-structured  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ,” *APL Mater.*, vol. 3, no. 4, pág. 041102, Abr. 2015.
- [59] M. Dimitrievska, A. Fairbrother, E. Saucedo, A. Pérez-Rodríguez, V. Izquierdo-Roca, “Influence of compositionally induced defects on the vibrational properties of device grade  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  absorbers for kesterite based solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 7, pág. 073903, Feb. 2015.
- [60] E. Garcia-Llamas *et al.*, “Multiwavelength excitation Raman scattering of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x(\text{S,Se})_4$  single crystals for earth abundant photovoltaic applications,” *J. Alloys Compd.*, vol. 692, págs. 249–256, 2017.
- [61] E. Garcia-Llamas *et al.*, “Wide band-gap tuning  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$  single crystals: Optical and vibrational properties,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 158, no. 4S, págs. 147–153, Dic. 2016.
- [62] D. Liu *et al.*, “Theoretical study on the kesterite solar cells based on  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$  and related photovoltaic semiconductors,” *Chinese Phys. B*, vol. 27, no. 1, pág. 018806, Ene. 2018.
- [63] N. Kodan, S. Auluck, B. R. R. Mehta, “A DFT study of the electronic and optical properties of a photovoltaic absorber material  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  using GGA and mBJ exchange correlation potentials,” *J. Alloys Compd.*, vol. 675, págs. 236–243, Ago. 2016.
- [64] L. Huang *et al.*, “Cu content dependence of morphological, structural and optical properties for  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  thin films synthesized by sulfurization of sputtered precursors,” *Mater. Lett.*, vol. 159, págs. 1–4, Nov. 2015.
- [65] M. Courel, T. G. Sanchez, N. R. Mathews, X. Mathew, “ $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  thin films deposited by thermal evaporation: the impact of Ge concentration on physical properties,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 9, pág. 095107, Mar. 2018.

- [66] M. León *et al.*, “Optical constants of  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  bulk crystals,” *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 9, pág. 093502, Nov. 2010.

## Capítulo 2 – Proceso hidrotermal o solvotermal

### 2.1 Generalidades

El término hidrotermal lo usó por primera vez el geólogo británico Sir Roderick Murchison (1792–1871) para describir la formación de minerales provenientes de una solución de agua caliente que emergía desde el enfriamiento del magma. Desde entonces, el estudio de esta técnica ha ido cambiando para obtener nuevos materiales; en especial, su desarrollo fue vinculado con la investigación de nanomateriales [1]. El proceso hidrotermal/solvotermal consiste en realizar una reacción química contenida en soluciones acuosas o solventes orgánicos (aminas, etanol, metanol, tolueno, entre otros) dentro de un sistema cerrado. Normalmente, las reacciones hidrotermal y solvotermal se llevan a cabo en un contenedor especial sellado, que se calienta (100 – 1000 °C) para que el solvente alcance su punto crítico y genere una presión autógena dentro del sistema (1 – 100 MPa) [1, 2]. Los estudios sobre la síntesis hidrotermal y solvotermal se enfocan hacia la reactividad de los reactantes, reacciones y condiciones de síntesis, y la relación con la estructura y propiedades de los productos.

Actualmente, el proceso hidrotermal/solvotermal obtiene grandes éxitos en la fabricación de nanomateriales con alta cristalinidad y fase pura, y en el control de la morfología y tamaño de dichos nanomateriales. Debido a sus grandes ventajas, la baja temperatura de proceso, el bajo consumo de energía y su benignidad ambiental, se considera un método muy popular y de bajo costo [3, 4].

Comúnmente, las reacciones del proceso hidrotermal/solvotermal se realizan en reactores denominados autoclaves o vasos de presión. En la mayoría de los casos, las autoclaves son de acero inoxidable y en su interior tienen un recipiente cuya función es proteger el cuerpo del reactor de los solventes corrosivos. En general, el material de los recipientes es de teflón. En principio, con estos componentes se realiza la síntesis por el

proceso hidrotermal/solvotermal, pero en algunos laboratorios cuentan con sistemas donde la autoclave contiene medidores de presión o están equipadas para mantener agitación mientras se realiza la reacción, lo que minimiza el gradiente de concentración que existe en el interior. Es importante resaltar que el reactor debe ser escogido de acuerdo a las condiciones del experimento. En la **Figura 2.1** se muestra la autoclave y el recipiente de teflón que se usaron para la síntesis de todas las muestras de este trabajo.



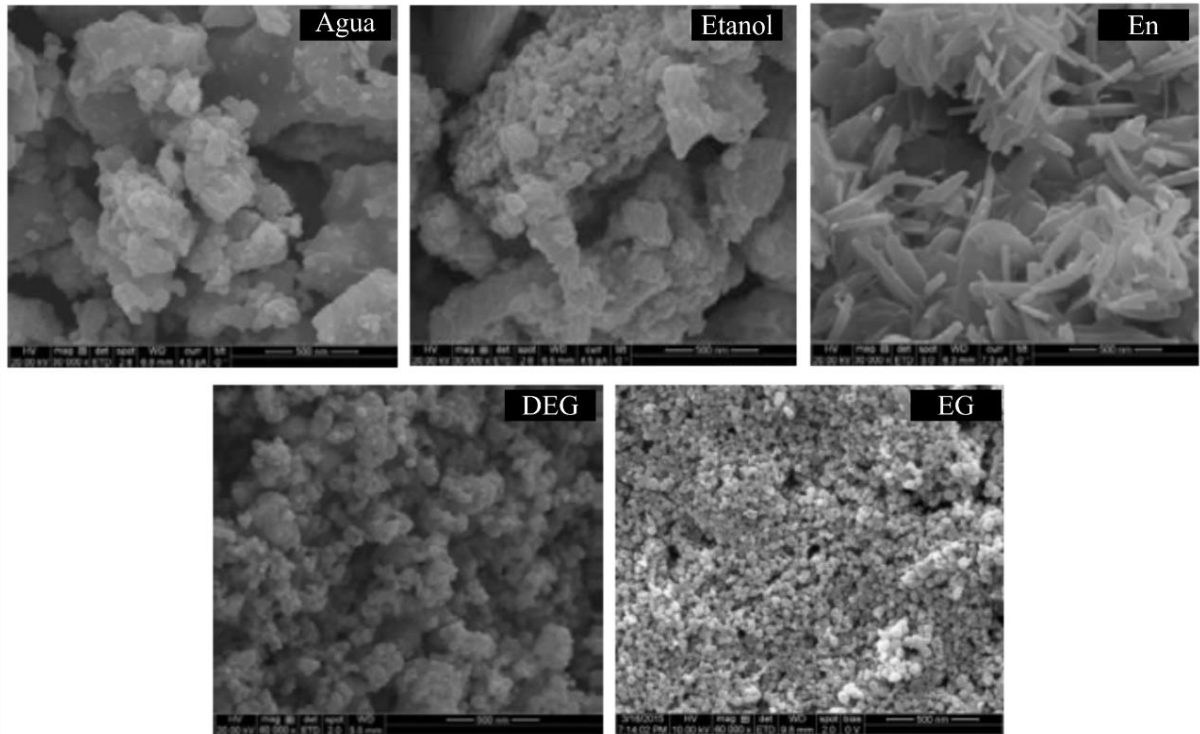
**Figura 2.1:** Componentes para realizar el proceso hidrotermal/solvotermal. Autoclave de acero inoxidable y recipiente de teflón.

La ruta hidrotermal se emplea para sintetizar nanoestructuras inorgánicas. Sin embargo, en algunas ocasiones se ve limitado por la sensibilidad de los precursores al contacto con agua [5]; es cuando resalta la importancia de la ruta solvotermal. La ventaja de emplear solventes orgánicos es que el proceso se realiza a relativamente menores temperaturas y presiones, los productos resultantes están libres de aniones extraños (provenientes de la interacción con el agua) [6, 7] y el control de la morfología o la fase cristalina pueden realizarse de manera más sencilla [8, 9].

## 2.2 Relación entre solvente y temperatura

La elección del solvente orgánico en el proceso solvotermal es un punto clave para la obtención del producto. Frecuentemente, el solvente utilizado controla la morfología del producto. Por ejemplo, en el trabajo de Du *et al.* [10], se sintetizaron nanopartículas de CZTSe por el proceso solvotermal empleando dos diferentes solventes: etilendiamina (En) y etilenglicol (EG). La morfología y la composición química de las nanopartículas preparadas con diferentes solventes son distintas. Con la utilización de EG como solvente, se obtuvieron micropartículas de forma hexagonal con tamaños entre 1 y 2  $\mu\text{m}$ . Los hexágonos estaban compuestos de numerosas nanopartículas de diámetro promedio de 20 nm. El uso de En como solvente generó microestructuras en forma de esfera con diámetros entre 3 y 4  $\mu\text{m}$ . La superficie de las esferas presentaba rugosidad, lo cual era indicativo que estaban conformadas por partículas más pequeñas. El uso de diferente solvente afectó directamente la composición química de las microestructuras. Cuando la En era el solvente, la composición química de la muestra de CZTSe correspondía con la estequiometría de CZTSe; las microestructuras fabricadas con EG como solvente presentaban deficiencia de Zn.

El trabajo de Kannan *et al.* [11] reporta la influencia del solvente en la reacción del proceso solvotermal para obtener nanopartículas de CZTS. Las nanopartículas se sintetizaron usando las mismas condiciones de reacción, pero los solventes fueron: etanol, En, EG, dietilenglicol (DEG) y agua desionizada. El principal cambio que observaron fue en el tamaño de las nanopartículas y en su morfología. Las muestras de CZTS preparadas en agua y etanol presentaban nanopartículas con forma irregular y de varios tamaños ( $>100$  nm, **Figura 2.2**). El uso de la En como solvente provocó que el producto sintetizado fuera nanoestructuras en forma de arroz. Las nanopartículas preparadas en DEG y EG eran esferas uniformes y dispersadas, siendo las nanopartículas más pequeñas en comparación con los productos obtenidos con los otros solventes.



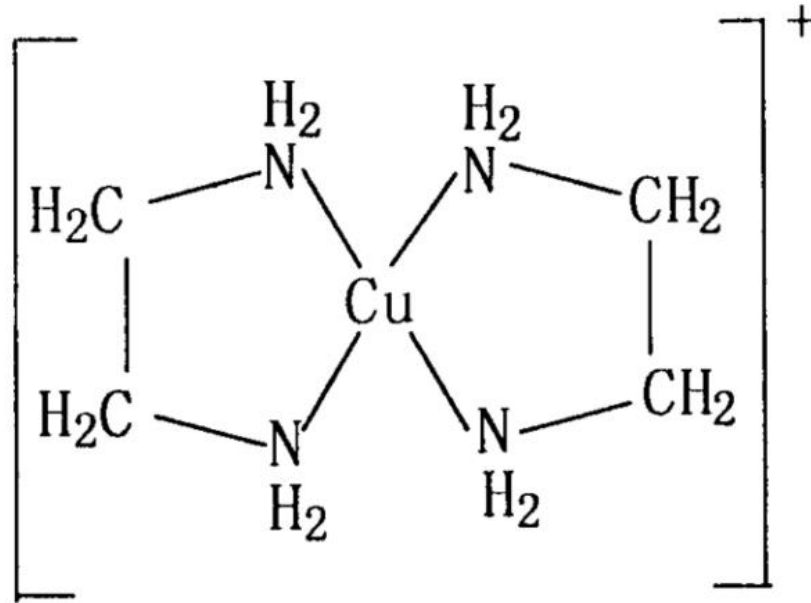
**Figura 2.2:** Imágenes típicas de las nanopartículas de CZTS sintetizadas con diferentes solventes. La barra de escala de las imágenes es de 500 nm [11].

Aunque la elección del medio de reacción (solvente) es importante, otros factores que debemos considerar son la temperatura de reacción y el tiempo de reacción. Por ejemplo, en el trabajo de Chalapathy *et al.* [12], se sintetizaron nanopartículas de CZTSe a diferentes temperaturas de reacción y por diferentes tiempos de reacción. Las nanopartículas de CZTSe preparadas a temperaturas de 200, 220 °C y por 0 min de tiempo de reacción, es decir, que no permanecía a esa temperatura, presentaban fases binarias (SnSe, ZnSe y CuSe<sub>2</sub>) y Se elemental. Sin embargo, las nanopartículas fabricadas a mayores temperaturas y tiempos de reacción son de fase pura del cuaternario. El grupo de trabajo de Liu [13] sintetizó nanopartículas de CZTSe por el método hidrotérmal con diferentes tiempos de reacción. Las muestras fueron preparadas a 200 °C con tiempos de reacción de 10 a 90 h. Los resultados obtenidos demuestran que las nanopartículas de CZTSe preparadas con tiempo de reacción prologado (90 h) son de buena calidad cristalina y con fase pura.

Por lo tanto, en este trabajo se utilizaron las condiciones de temperatura de reacción en el rango de 180 a 200 °C con tiempos de reacción entre 24 a 48 h, dependiendo de la muestra. Además, el solvente elegido fue la En, por tener un carácter fuertemente básico, excelente habilidad quelante con los cationes metálicos de transición y buena capacidad para absorber el calor generado durante la reacción química [14]. Así mismo, la En se ha reportado como muy compatible con el Se elemental en el proceso solvotermal [15]. En el capítulo 3 se darán más detalles sobre la síntesis de las muestras de este trabajo.

### 2.3 Mecanismo de formación

El mecanismo para la formación de las nanopartículas de CZTSe o CZTS se puede considerar análogo. Por lo tanto, se efectuará una descripción de la formación sólo para las nanopartículas de CZTSe. Para la formación de las nanopartículas de CZTSe existen varios pasos. Primero, la En es un compuesto quelato por los radicales que tiene al extremo de la molécula ( $-\text{NH}_2$ ), que se enlaza fuertemente con los iones metálicos [ $\text{M}^{n+} = \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}$  y  $\text{Ge}^{4+}$ ] en la forma de un quelato [ $\text{M}(\text{En})_2$ ] $^{n+}$  (**Figura 2.3**). Posteriormente, las condiciones de temperatura y presión del proceso solvotermal ocasionarán que la estabilidad de los complejos metálicos decrezca, dejando el ion metálico ( $\text{M}^{n+}$ ) libre del quelato [14]. Además, durante este proceso ocurre la oxidación del  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^+$  ( $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ ), que suele comenzar a temperaturas  $\sim 120$  °C [16]. Por otro lado, el Se elemental se disuelve fácilmente en En a temperatura ambiente, soportado por el cambio de color en la solución (opaco a café oscuro). Durante el proceso solvotermal, el ataque nucleofílico de la En empieza a reducir el Se elemental a ion  $\text{Se}^{2-}$  ( $\text{Se} \rightarrow \text{Se}^{2-}$ ) [14–16].



**Figura 2.3:** Propuesta de la estructura del quelato  $[\text{Cu}(\text{En})_2]^{n+}$  [16].

Una gran cantidad de quelatos se disocian formando los iones metálicos  $[\text{M}^{n+} = \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Sn}^{4+} \text{ y } \text{Ge}^{4+}]$ , los cuales reaccionan con los iones  $\text{Se}^{2-}$ . De acuerdo a los reportes [10, 14], la reacción principal para formar los núcleos del cuaternario CZTSe ocurre rápidamente. Entonces, los nanoconglomerados (*nanoclusters*) se forman rápidamente y recristalizan espontáneamente en partículas grandes para minimizar su área superficial, cuyo resultado es la formación de partículas de CZTSe.

Los resultados reportados en la literatura han demostrado que el proceso solvotermal presenta grandes ventajas para la síntesis de nanopartículas de CZTS y CZTSe con alta cristalinidad y control de fase, por medio de control de los parámetros de temperatura y tiempo de reacción. El solvente utilizado influye y controla la morfología de las nanopartículas. Por lo tanto, aparentemente, la formación de los compuestos  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$  y  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) ocurren de la misma manera.

## 2.4 Referencias

- [1] S.-H. Feng, G.-H. Li, “Hydrothermal and Solvothermal Syntheses,” in *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, Elsevier, 2017, págs. 73–104.
- [2] K. Byrappa, M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology*. Elsevier, 2013.
- [3] W. Liu, B. Guo, C. Mak, A. Li, X. Wu, F. Zhang, “Facile synthesis of ultrafine  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanocrystals by hydrothermal method for use in solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 535, no. 1, págs. 39–43, 2013.
- [4] S. A. Vanalakar, G. L. Agawane, A. S. Kamble, P. S. Patil, J. H. Kim, “The green hydrothermal synthesis of nanostructured  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  as solar cell material and study of their structural, optical and morphological properties,” *Appl. Phys. A*, vol. 123, no. 12, pág. 782, Dic. 2017.
- [5] S. H. Yu, “Hydrothermal/Solvothermal Processing of Advanced Ceramic Materials,” *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 109, págs. S65–S75, 2001.
- [6] Y. Konishi, T. Kawamura, S. Asai, “Preparation y Characterization of Fine Magnetite Particles from Iron (III) Carboxylate Dissolved in Organic Solvent,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 32, págs. 2888–2891, 1993.
- [7] D. Chen, R. Xu, “Solvothermal synthesis and characterization of  $\text{PbTiO}_3$  powders,” *J. Mater. Chem.*, vol. 8, no. 4, págs. 965–968, Ene. 1998.
- [8] Z.-X. Deng, C. Wang, X.-M. Sun, Y.-D. Li, “Structure-Directing Coordination Template Effect of Ethylenediamine in Formations of ZnS and ZnSe Nanocrystallites via Solvothermal Route,” *Inorg. Chem.*, vol. 41, no. 4, págs. 869–873, Feb. 2002.
- [9] J. Lu *et al.*, “Metastable MnS Crystallites through Solvothermal Synthesis,” *Chem. Mater.*, vol. 13, no. 6, págs. 2169–2172, Jun. 2001.
- [10] Y.-F. Du *et al.*, “Solvothermal synthesis and characterization of quaternary  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  particles,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 15, no. 2, págs. 214–217, Abr. 2012.
- [11] A. G. Kannan, T. E. Manjulavalli, J. Chandrasekaran, “Influence of Solvent on the Properties of CZTS Nanoparticles,” *Procedia Eng.*, vol. 141, no. 141, págs. 15–22, 2016.
- [12] R. B. V. Chalapathy, S. Das, J.-S. Ma, J.-C. Sung, C.-H. Lu, “Characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe) nanoparticles synthesized via solvothermal method for solar cell applications,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 26, no. 10, págs. 7673–7682, Oct. 2015.
- [13] K. Liu, N. Ji, L. Shi, H. Liu, “The Phase and Morphology of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  Nanopowders by Hydrothermal Method,” *J. Nanomater.*, vol. 2014, págs. 1–5, 2014.

- [14] M. Pal, N. R. Mathews, F. Paraguay-Delgado, X. Mathew, “Phase controlled solvothermal synthesis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  Nanocrystals: The effect of Se and S sources on phase purity,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 166, págs. 201–206, Sep. 2015.
- [15] J. Lu, Y. Xie, F. Xu, L. Zhu, “Study of the dissolution behavior of selenium and tellurium in different solvents—a novel route to Se, Te tubular bulk single crystals,” *J. Mater. Chem.*, vol. 12, no. 9, págs. 2755–2761, Ago. 2002.
- [16] B. Li, Y. Xie, J. Huang, Y. Qian, “Synthesis by a Solvothermal Route and Characterization of  $\text{CuInSe}_2$  Nanowhiskers and Nanoparticles,” *Adv. Mater.*, vol. 11, no. 17, págs. 1456–1459, Dic. 1999.

## Capítulo 3 – Síntesis de materiales y técnicas de caracterización

Las muestras de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_4$  y  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$  estudiadas en este trabajo fueron sintetizadas por medio de la ruta hidrotermal y solvotermal respetivamente. Se sintetizaron tres grupos de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_4$  (Grupo 1, 2 y 3) por ruta solvotermal y un grupo de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$  (Grupo 4) por ruta hidrotermal, con distintos valores de  $x$ . En las siguientes secciones se describe el procedimiento empleado en cada grupo de muestras.

### 3.1 Grupo 1

Para preparar las muestras de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_4$  del Grupo 1, se usaron los precursores cloruro de cobre dihidratado ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CuCl}_2$ ; *Sigma-Aldrich*; 99%); cloruro de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ; *Aldrich*; 99.999%); dióxido de germanio ( $\text{GeO}_2$ ; *Strem Chemicals*; 99.9999%); cloruro de estaño pentahidratado ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{SnCl}_4$ ; *Sigma-Aldrich*; 98%), y polvo del elemento selenio (Se; *Alfa AESAR*; 99.999%). Los precursores de  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  y Se fueron disueltos individualmente en etilendiamina ( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ; En; *J. T. Baker*;  $\geq 98\%$ ) dentro de frascos de vidrio. Debido a que el  $\text{GeO}_2$  es insoluble en En, se disolvió en una mezcla de agua desionizada (3.75 mL) y 60  $\mu\text{L}$  de hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ; *Fermont*; 28.7%) en un frasco de vidrio. Como la solubilidad de  $\text{GeO}_2$  en agua es muy baja, con la adición de amoniaco en la solución, se espera la formación de hidróxido de germanio, que es soluble en agua. Las cantidades de precursores de cada elemento y solventes utilizados en cada muestra de este grupo se presentan en la **Tabla 3.1**. Las cantidades de los precursores fueron seleccionadas con intención de obtener nanoestructuras cuaternarias pobres en cobre (Cu) y ricas en zinc (Zn), las condiciones requeridas para aplicación de estos materiales en dispositivos fotovoltaicos [1,2]. Después de 12 h de agitación magnética a temperatura

ambiente, las soluciones individuales fueron mezcladas en un solo recipiente de vidrio bajo agitación magnética a temperatura ambiente. La solución de mezcla fue transferida a un recipiente de teflón. El recipiente de teflón con la solución de mezcla fue colocado dentro de una autoclave de acero inoxidable, y calentado a 180 °C durante 48 h. Al terminar el tratamiento solvotermal y enfriar a la temperatura ambiente, el producto resultante (de color negro) fue separado por centrifugación. Se lavó el producto obtenido durante varias veces con etanol y agua desionizada, y se dejó secar a temperatura ambiente durante 12 h. Se utilizó el mismo procedimiento para la síntesis de todas las muestras de este grupo (Grupo 1), para obtener valores nominales de  $x$  de 0.0, 0.5 y 1.0 ( $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_4$ ;  $x= 0.0, 0.5$  y 1.0) variando la cantidad de los precursores de  $\text{SnCl}_4$  y  $\text{GeO}_2$ , como se visualiza en la **Tabla 3.1**.

**Tabla 3.1:** Parámetros experimentales empleados en la síntesis solvotermal de las muestras del Grupo 1 de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_4$ .

Muestra	Reactivos	Cant. molar (mmol)	Cant. de $\text{H}_2\text{O}$ (mL)	Cant. de $\text{NH}_4\text{OH}$ ( $\mu\text{L}$ )	Cant. total de En (mL)	Tiempo de reacción (h)	Temp. de reacción ( $^{\circ}\text{C}$ )
CZTSe - 1	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.7	3.75	60	72	48	180
	$\text{ZnCl}_2$	1					
	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1					
	Se	4					
CZT <sub>0.5</sub> G <sub>0.5</sub> Se - 1	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.7	3.75	60	72	48	180
	$\text{ZnCl}_2$	1					
	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.5					
	$\text{GeO}_2$	0.5					
CZGSe - 1	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.7	3.75	60	72	48	180
	$\text{ZnCl}_2$	1					
	$\text{GeO}_2$	1					
	Se	4					

### 3.2 Grupo 2

Las muestras  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_4$  del Grupo 2 se sintetizaron utilizando los mismos precursores que los usados en las muestras del Grupo 1. Los precursores utilizados son: cloruro de cobre dihidratado ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CuCl}_2$ ; *Sigma-Aldrich*; 99%); cloruro de zinc

( $\text{ZnCl}_2$ ; *Aldrich*; 99.999%); dióxido de germanio ( $\text{GeO}_2$ ; *Strem Chemicals*; 99.9999%); cloruro de estaño pentahidratado ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{SnCl}_4$ ; *Sigma-Aldrich*; 98%), y selenio en polvo (Se; *Alfa AESAR*; 99.999%), los cuales fueron disueltos en etilendiamina (En) en el mismo recipiente, bajo agitación magnética, a temperatura ambiente. Sin embargo, el precursor  $\text{GeO}_2$  fue disuelto primero en agua desionizada (2.5 mL) con 80  $\mu\text{L}$  de hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) y después fue agregado a la solución de los precursores. La agitación magnética permaneció constante hasta lograr que todos los precursores se disolvieran en la En a temperatura ambiente ( $\sim 4$  h). Finalmente, la solución homogénea obtenida fue transferida al recipiente de teflón. El recipiente de teflón con la solución precursora fue colocado dentro de una autoclave de acero inoxidable, y calentado a 190 °C durante 24 h. Al terminar el tratamiento solvotermal y enfriarse a temperatura ambiente, el producto resultante (color negro) fue separado por centrifugación. El producto obtenido se lavó varias veces con agua y etanol, y el secado fue a 80 °C durante 6 h. Se empleó el mismo procedimiento para la síntesis de todas las muestras de este grupo. Además, las muestras del Grupo 2 corresponden a valores nominales de  $x$  igual a 0.0, 0.5 y 1.0 ( $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_4$ ;  $x = 0.0, 0.5$  y 1.0). Las cantidades de precursores y solventes utilizadas para preparar las muestras del Grupo 2 están expuestas en la **Tabla 3.2**; al igual que las muestras del Grupo 1, se ajustaron las cantidades de precursores para obtener nanoestructuras cuaternarias pobres en Cu y ricas en Zn.

**Tabla 3.2:** Parámetros experimentales empleados en la síntesis solvotermal de las muestras del Grupo 2 de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_4$ .

Muestra	Reactivo	Cant. molar (mmol)	Cant. de $\text{H}_2\text{O}$ (mL)	Cant. de $\text{NH}_4\text{OH}$ ( $\mu\text{L}$ )	Cant. de En (mL)	Tiempo de reacción (h)	Temp. de reacción ( $^\circ\text{C}$ )
CZTSe – 2	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.6					
	$\text{ZnCl}_2$	1	2.5	80	72	24	190
	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1					
	Se	4					
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.6						
CZT <sub>0.5</sub> G <sub>0.5</sub> Se – 2	$\text{ZnCl}_2$	1	2.5	80	72	24	190
	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.5					
	$\text{GeO}_2$	0.5					
	Se	4					
CZGSe – 2	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.6	2.5	80	72	24	190
	$\text{ZnCl}_2$	1					
	$\text{GeO}_2$	1					
	Se	4					

### 3.3 Grupo 3

Para la síntesis de las muestras  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_4$  del Grupo 3, los precursores empleados fueron: acetato de cobre monohidratado ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; CuAc; *Sigma-Aldrich*;  $\geq 98\%$ ); acetato de zinc dihidratado ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; ZnAc; *J. T. Baker*; 99%); dióxido de germanio ( $\text{GeO}_2$ ; *Strem Chemicals*; 99.9999%); cloruro de estaño pentahidratado ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{SnCl}_4$ ; *Sigma-Aldrich*; 98%), y selenio en polvo (Se; *Alfa AESAR*; 99.999%).

Previamente, se preparó una solución de  $\text{GeO}_2$  en 1 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  con 40  $\mu\text{L}$  de hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Se molieron los precursores CuAc y ZnAc en un mortero con pistilo, ambos de ágata. Los precursores de CuAc y ZnAc eran polvos finos que se agregaban a la solución de  $\text{GeO}_2$ . Con esta mezcla se generó una suspensión viscosa de color blanco que fue transferida a un recipiente de vidrio para ser disuelta en etilendiamina (En). Posteriormente, se calentó la solución mezcla a 60  $^\circ\text{C}$  durante 1 h bajo agitación magnética. Después, se agregó Se a la mezcla, dejando en agitación magnética 40 min con la misma temperatura, para lograr una solución homogénea con todos los precursores. La solución homogénea de los precursores fue transferida al recipiente de teflón. El recipiente de teflón

se colocó con la solución precursora dentro de la autoclave de acero inoxidable, y se calentó a 190 °C durante 36 h. Al terminar el tratamiento solvotermal y enfriarse a la temperatura ambiente, el producto resultante (de color negro) fue separado por centrifugación. Se lavó el producto obtenido varias veces, con acetona, y se secó a 60 °C durante 8 h. El mismo procedimiento se utilizó para la fabricación de todas las muestras de este grupo. Nuevamente, las cantidades empleadas de los precursores fueron seleccionados para obtener muestras con valores nominales de x igual a 0.0, 0.5 y 1.0 ( $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_4$ ; x= 0.0, 0.5 y 1.0). Al igual que los grupos de muestras anteriores, se ajustaron las cantidades de precursores para tener nanoestructuras pobres en Cu y ricas en Zn. Las cantidades de los precursores y solventes utilizados se presentan en la **Tabla 3.3**.

**Tabla 3.3:** Parámetros experimentales empleados en la síntesis solvotermal de las muestras del Grupo 3 de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_4$ .

Muestra	Reactivo	Cant. molar (mmol)	Cant. de $\text{H}_2\text{O}$ (mL)	Cant. de $\text{NH}_4\text{OH}$ ( $\mu\text{L}$ )	Cant. de En (mL)	Tiempo de reacción (h)	Temp. de reacción ( $^{\circ}\text{C}$ )
CZTSe – 3	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.75					
	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.5	1	40	26	36	190
	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.5					
	Se	2					
<hr/>							
CZT <sub>0.5</sub> Ge <sub>0.5</sub> Se – 3	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.75					
	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.5	1	40	26	36	190
	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.25					
	$\text{GeO}_2$	0.3					
Se	2						
<hr/>							
CZGSe - 3	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.75					
	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.5	1	40	26	36	190
	$\text{GeO}_2$	0.6					
	Se	2					
<hr/>							

### 3.4 Grupo 4

Las muestras del Grupo 4 pertenecen al compuesto  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ , donde los valores nominales de  $x$  fueron seleccionados a 0.0, 0.3, 0.7, 1.0. Para llevar a cabo la síntesis hidrotermal de las muestras de este grupo, se utilizó una solución de cloruro de germanio ( $\text{GeCl}_4$ ; *Sigma-Aldrich*; 99.999%) en acetona (0.44 mol/L) como precursor del germanio. Los precursores del Cu y del Zn fueron acetato de cobre monohidratado ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; CuAc; *Sigma-Aldrich*;  $\geq 98\%$ ), y acetato de zinc dihidratado ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; ZnAc; *J. T. Baker*; 99%), respectivamente. Ambos precursores fueron disueltos en 10 mL de agua desionizada mediante agitación magnética a temperatura ambiente. Al homogenizar esta solución, se agregó la cantidad apropiada de la solución de  $\text{GeCl}_4$ . La solución precursora de cationes se transfirió al recipiente de teflón precargado con la solución de azufre sublimado (S; *Fermont*; 99.8%) en 10 mL de etilendiamina (En). El recipiente de teflón con la solución fue colocado dentro de la autoclave de acero inoxidable, y calentado a 200 °C durante 24 h. Al terminar el tratamiento hidrotermal y enfriarse a la temperatura ambiente, el producto resultante (color negro en la muestra CZTS y color café en la muestra CZGS) fue separado por centrifugación. Se lavó el producto obtenido varias veces, con acetona, y se dejó secar a temperatura ambiente. Se usó el mismo procedimiento para la síntesis de todas las muestras de este grupo. En la **Tabla 3.4**, se presentan las cantidades de los precursores y solventes utilizados para preparación de las muestras del grupo 4.

**Tabla 3.4:** Parámetros experimentales empleados en la síntesis hidrotérmica de las muestras del Grupo 4 de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ .

Muestra	Reactivo	Cantidad (mmol)	Cant. de $\text{H}_2\text{O}$ (mL)	Cant. de En (mL)	Tiempo de reacción (h)	Temp. de reacción ( $^{\circ}\text{C}$ )
CZTS - 4	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4	10	10	24	200
	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2				
	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2.2				
	S	12				
CZT <sub>0.7</sub> G <sub>0.3</sub> S - 4	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4	10	10	24	200
	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2				
	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1.54				
	$\text{GeCl}_4$ + acetona	0.66 (1.5 mL*)				
CZT <sub>0.3</sub> G <sub>0.7</sub> S - 4	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4	10	10	24	200
	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2				
	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.66				
	$\text{GeCl}_4$ + acetona	1.54 (3.5 mL*)				
CZGS - 4	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4	10	10	24	200
	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2				
	$\text{GeCl}_4$ + acetona	2.2 (5 mL*)				
	S	12				

\* Solución a 0.44 mol/L de  $\text{GeCl}_4$  en acetona.

### 3.5 Técnicas de caracterización

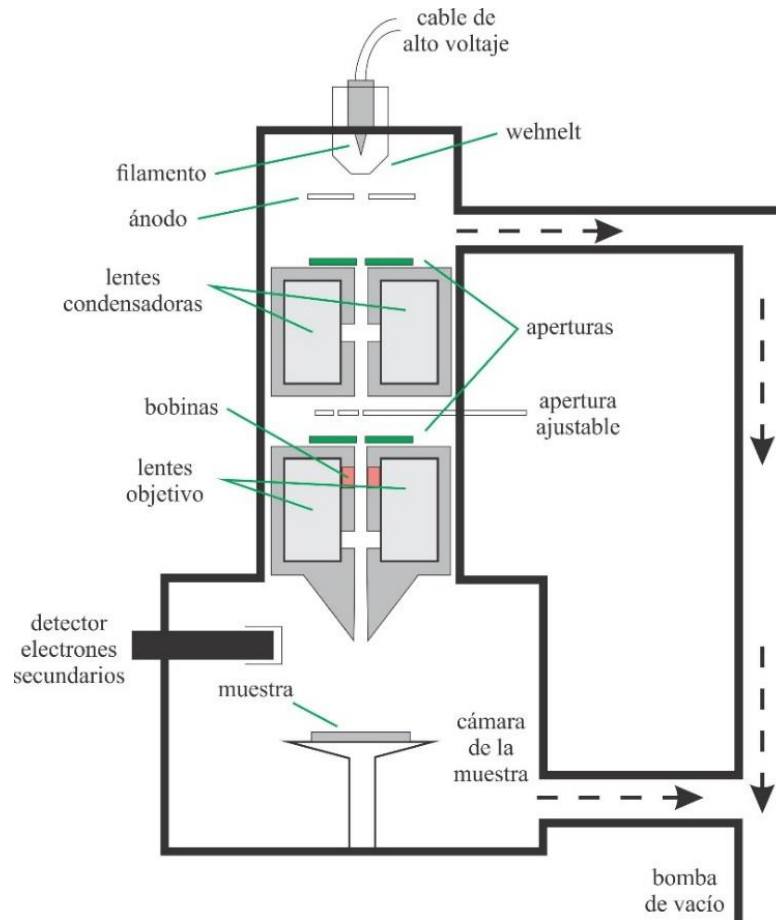
En este apartado se describe cada una de las técnicas utilizadas en este trabajo.

#### 3.5.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM; *scanning electron microscopy*)

El desarrollo de los materiales nanoestructurados ha ido en aumento junto con las técnicas utilizadas para sus caracterizaciones morfológicas. La utilización del microscopio electrónico de barrido o transmisión en la caracterización de materiales, especialmente para materiales de escala nanométrica, es indispensable. El principio de operación del microscopio electrónico de barrido es detectar las interacciones de la muestra cuando se incide un haz de electrones sobre su superficie. Este haz de electrones es enfocado y dirigido mediante una serie de lentes electromagnéticas.

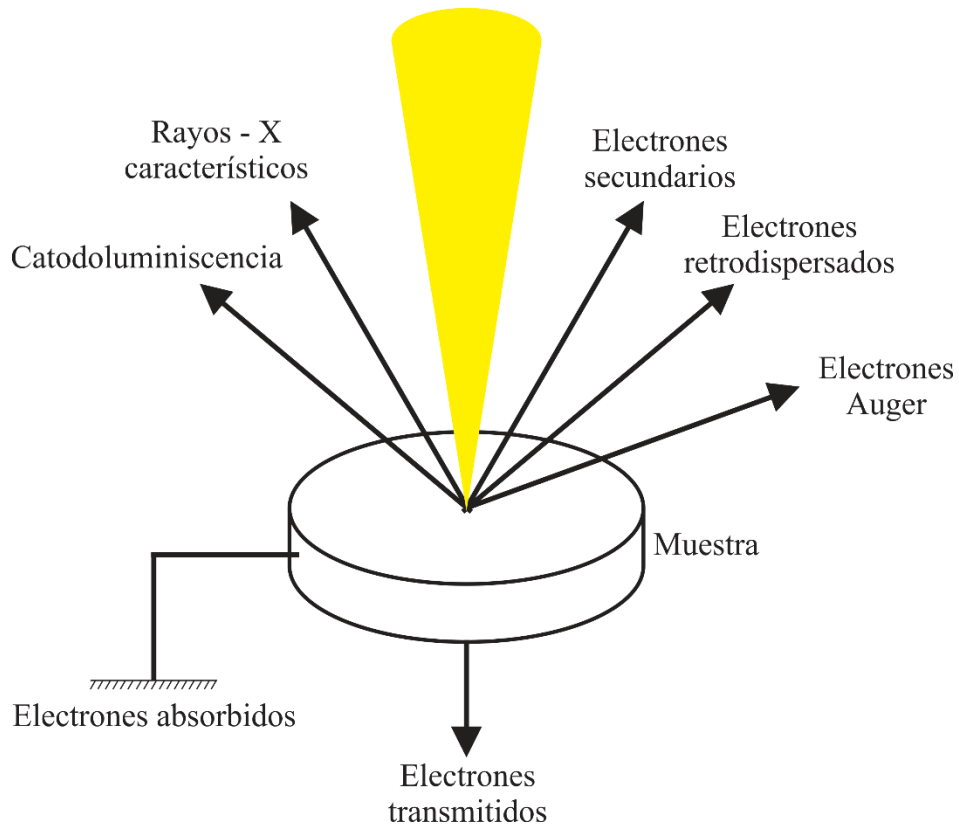
La generación del haz de electrones en un microscopio electrónico de barrido proviene del efecto termoiónico de un filamento de tungsteno (W) o hexaboruro de lantano (LaB<sub>6</sub>). En general, el paso de corriente en el filamento ocasiona calentamiento y, en consecuencia, produce electrones por el efecto Joule. Sin embargo, en los microscopios modernos, se aplica un campo eléctrico con una alta diferencia de potencial (~kV), haciendo que los electrones de la superficie sean arrancados fácilmente. Este proceso se denomina desprendimiento de electrones por efecto de campo y comúnmente se llama a este fenómeno *field – emission*. Mientras ocurre este proceso, un ánodo produce una diferencia de potencial proporcional a la energía cinética que adquieren los electrones arrancados, que permite generar el haz de electrones. Los componentes principales de un microscopio electrónico de barrido convencional se indican en el esquema presentado en la **Figura 3.1**.

Las señales producidas por la interacción de los electrones del haz con los electrones de la muestra son recolectadas por un centellador, que se encarga de transformar la señal en una corriente eléctrica la cual, por un procesamiento posterior, produce una imagen computarizada en tiempo real.



**Figura 3.1:** Presentación esquemática de sección transversal de un microscopio electrónico de barrido [3].

En la **Figura 3.2**, se muestran las señales resultantes que se obtienen de la interacción del haz de electrones con una muestra sólida. El haz de electrones impacta con la muestra sólida ocasionando múltiples procesos físicos asociados a la dispersión de los electrones de forma elástica e inelástica, o bien a su absorción por el mismo material. En un evento clásico, los electrones son dispersados debido a la colisión con un núcleo de un átomo. Estos electrones generalmente poseen alta energía comparando con la energía de los electrones incidentes. Cuando los electrones son dispersados elásticamente a ángulos pequeños con respecto al haz incidente, se los denomina electrones retrodispersados. La dispersión inelástica se debe a la interacción del haz de electrones con los electrones del material bajo análisis. Estos electrones son de baja energía y se conocen como electrones secundarios. El equipo SEM podrá detectar todas las señales que genere la muestra sólida siempre y cuando tenga el detector indicado. Además, seleccionando el tipo de electrones o señal de respuesta, es posible extraer diferente información de la muestra.



**Figura 3.2:** Representación esquemática de las señales producidas como resultado de la interacción entre el haz primario y un material [4].

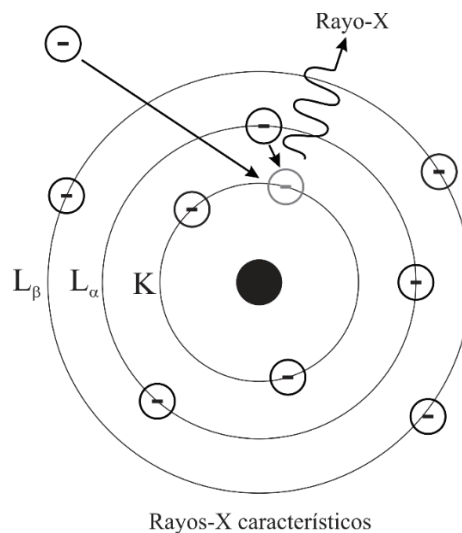
El análisis morfológico de las nano-/microestructuras fabricadas en este trabajo se realizó utilizando un microscopio electrónico de barrido de efecto de campo modelo JEOL JSM-7800F instalado en el laboratorio de Análisis Superficial del Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas”. Para el análisis, se prepararon las muestras dispersando una gota de solución coloidal etanólica de cada muestra en sustratos de silicio monocristalino.

### 3.5.2 Espectroscopia de energía dispersa de rayos-X (EDS; *energy dispersive spectroscopy*)

La espectroscopia de energía dispersa de rayos-X (EDS) es una técnica de microanálisis químico empleada en conjunto con el SEM. En esta técnica, los rayos-X característicos emitidos por la muestra durante la incidencia del haz de electrones son detectados y cuantificados, lo que permite conocer la concentración (porcentaje en peso o porcentaje atómico) de cada elemento en una muestra sólida. Como el análisis EDS se realiza utilizando

un detector acoplado con el SEM; se puede analizar morfología y composición elemental de la muestra sólida en el mismo equipo.

Para explicar el principio de los rayos-X característicos, se acude al modelo atómico de Bohr para describir los orbitales de un átomo; es un poco inexacto, pero de gran utilidad para entender el origen de los rayos-X característicos. En este modelo, los electrones giran en torno al núcleo de carga positiva en trayectorias específicas, donde solo cierto número de electrones puede ocupar cada orbital, también conocidos como capas. Se designan las capas de acuerdo al orbital al que corresponden: la capa K corresponde al orbital más cercano al núcleo, y tiene solo un orbital  $s$ ; la capa L corresponde al orbital  $p$ , y así sucesivamente. La capa K adquiere esa denominación debido a que no se sabía con certeza si esa capa era la más interna [5]. Para desprender esos electrones de su respectiva capa, se requiere una cantidad específica de energía, conocida como energía de enlace. El haz primario de un microscopio electrónico es capaz de ceder la energía necesaria para impulsar electrones de las capas atómicas hacia el vacío, dejando al átomo en un estado excitado. Dado que ese estado no es estable, los electrones de las capas superiores “caerán” al orbital que tiene el espacio vacío y cederán una cantidad de energía. La energía cedida es emitida en forma de fotón, dando lugar a los rayos-X característicos (**Figura 3.3**). La separación energética entre capas es única para cada tipo de elemento, por lo que la energía del fotón emitido permite identificar el elemento. Los análisis de composición se efectuaron con un sistema Oxford X-Max adjunto al microscopio JSM-7800F.

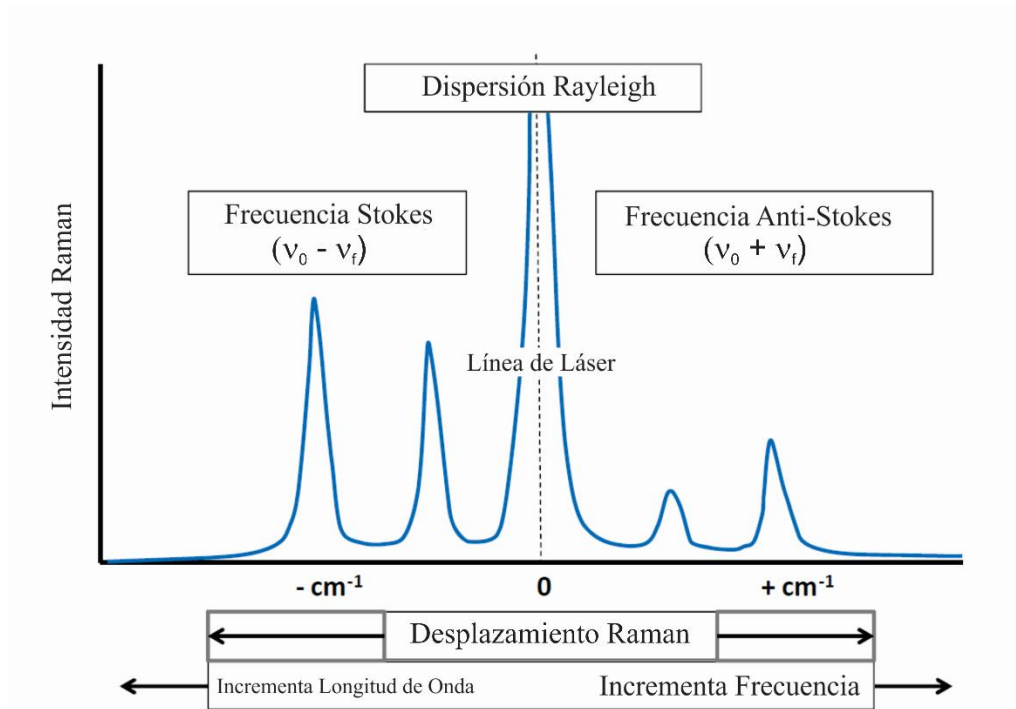


**Figura 3.3:** Representación esquemática del proceso de emisión de rayos-X característicos.

### 3.5.3 Espectroscopia Raman (RS; *Raman spectroscopy*)

La espectroscopia Raman es una técnica muy utilizada para caracterización de materiales por ser no-destructiva y brindar información importante, como cristalinidad, fase cristalográfica y composición de un material. El principio de esta técnica es el efecto Raman, descubierto experimentalmente por el físico de origen indio y ganador del premio Nobel en 1930, Chandrasekhara Venkata Raman [6]. Para entender el efecto Raman, debemos recordar que cuando un haz de luz monocromática incide sobre un material cristalino, ocurren dos tipos de interacciones. Cuando la frecuencia del haz incidente ( $\nu_0$ ) y la dispersada es igual después de interactuar con el material cristalino, la dispersión es elástica y recibe el nombre de dispersión Rayleigh. Si una pequeña parte del haz incidente es dispersado en forma inelástica, ello indica que la frecuencia inicial ( $\nu_0$ ) recibió la participación vibracional colectiva (fonones) de la red cristalina ( $\nu_f$ ), causando un cambio en la frecuencia del haz incidente. Esta frecuencia vibracional colectiva de la red cristalina ( $\nu_f$ ) es característica de cada compuesto, porque depende del enlace y la masa entre los iones, y su distribución espacial en la estructura cristalina.

Esta dispersión inelástica, que conocemos como dispersión Raman, conlleva información del material cristalino. La dispersión inelástica puede ocurrir de dos maneras: Cuando la frecuencia del haz incidente ( $\nu_0$ ) disminuye por la dispersión, es decir, pierde energía ( $\nu_0 - \nu_f$ ), recibe el nombre de Stokes y el caso contrario sería cuando la dispersión del haz tiene una frecuencia mayor ( $\nu_0 + \nu_f$ ), entonces es anti-Stokes. Para visualizar la diferencia de las dispersiones elásticas e inelásticas, se presenta un espectro Raman típico de un material cristalino en la **Figura 3.4**. Es importante mencionar que para las mediciones Raman se monitorea y analiza la señal Stokes por ser de mayor intensidad que la señal anti-Stokes.



**Figura 3.4:** Ilustración de un espectro Raman típico, mostrando la diferencia entre la frecuencia Stokes y anti-Stokes [7].

Las muestras preparadas en este trabajo fueron caracterizadas a temperatura ambiente, utilizando un espectrómetro Raman Horiba Lab RAM HR con un láser He – Ne (633 nm) como fuente de excitación y una cámara CCD (*charge coupled device*) enfriada termoeléctricamente como detector. El sistema se encuentra instalado en el Laboratorio Central del Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas”. Para analizar las muestras en forma de polvos, se colocaron sobre un sustrato de vidrio.

#### 3.5.4 Difracción de rayos-X (XRD; *X-ray diffraction*)

La técnica de difracción de rayos-X es ampliamente utilizada para el estudio de la microestructura de los materiales. El fenómeno físico en el que se basa esta técnica es la difracción de ondas electromagnéticas cuando interactúan con una materia. Debido a que la longitud de onda del haz incidente (rayos-X en este caso) es comparable con el espaciamiento interatómico, el fenómeno de difracción surge naturalmente en los cristales.

Los planos interatómicos en un sólido cristalino tienen átomos dispuestos en orden periódico y ordenado que, al recibir el haz incidente, se dispersarán en diferentes fases. Si el haz aparece difractado, es porque un conjunto de rayos dispersados se reforzó mutuamente, es decir, tuvieron interferencia constructiva (ondas en fase). La ley que establece la condición esencial para que el fenómeno de difracción ocurra se conoce como ley de Bragg **ecu 3.1**. Esta ley fue planteada y desarrollada por William Henry Bragg y William Lawrence Bragg (padre e hijo) quienes recibieron el premio Nobel de Física en 1915 por este trabajo.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{ecu. 3.1})$$

Por otro lado, se emplea la relación expresada en la **ecu. 3.2** para determinar el espaciamiento interplanar en un material cristalino con estructura tetragonal mediante los índices de Miller. En combinación de la relación 3.2 con la ley de Bragg (**ecu 3.1**), se calculan los parámetros de red de la celda unitaria.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{ecu. 3.2})$$

En el método de difracción de polvos, el cristal a ser examinado es reducido a un polvo fino, donde cada partícula de la muestra es un pequeño cristal, orientado aleatoriamente con respecto al haz monocromático de rayos-X incidente. El resultado es que cada conjunto de planos cristalinos es capaz de producir difracción. Este método es el único utilizable cuando no hay disponibilidad de un espécimen monocristalino.

En este trabajo, las muestras preparadas eran polvos finos que se midieron con un difractómetro modelo D8 Discover de Bruker con una fuente de radiación de Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1.506 \text{ \AA}$ ). Los patrones de difracción se adquirieron en el rango de  $2\theta=5-80^\circ$  con  $0.02^\circ$  por paso, a razón de escaneo  $2^\circ/\text{min}$ . El difractómetro se encuentra instalado en el Centro Universitario de Vinculación y Transferencia de Tecnología (CUVyTT) de la BUAP.

### 3.5.5 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS, *Diffuse Reflectance Spectroscopy*)

La energía de la brecha energética ( $E_g$ ) de los semiconductores es una característica importante que determina sus potenciales aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos. La espectroscopia de absorción UV-Vis se emplea para caracterizar las películas delgadas, debido a que tienen baja dispersión, y a que es fácil extraer los valores de la  $E_g$  del espectro de absorción conociendo el espesor de las películas. Sin embargo, en el caso de materiales que no pueden ser soportados en un sustrato, hay que dispersarlos en medios líquidos (agua, etanol, metanol, etc.) para estudiar sus propiedades de absorción. Aunque este método es muy práctico, es difícil de aplicar en materiales en forma de polvo. Cuando el tamaño de los granos o partículas de la muestra no es suficientemente pequeño, se precipitan de su solución, dificultando la adquisición de su espectro de absorción.

Con el fin de evitar estas complicaciones, es deseable usar espectroscopia de reflectancia difusa, por ser una técnica simple y efectiva para determinar la  $E_g$  de muestras en forma de polvo. La reflectancia difusa consiste en medir la intensidad de la luz reflejada por la superficie del material en todas las direcciones. Para captar toda la luz dispersada a diferentes direcciones, es necesario usar una esfera integradora acoplada al espectrofotómetro.

La teoría que posibilita usar espectros de reflectancia difusa fue propuesta por Kubelka y Munk (K-M) [8]. Originalmente, ellos propusieron un modelo que describe cómo la luz viaja dentro de un espécimen dispersor de luz. Las siguientes ecuaciones diferenciales están basadas en esa descripción:

$$\begin{aligned} -di &= -(S + K)idx + Sjd x \\ dj &= -(S + K)jdx + Sid x, \end{aligned} \tag{ecu. 3.3}$$

donde  $i$  y  $j$  son las intensidades de la luz viajando dentro de la muestra hacia su superficie no iluminada e iluminada, respectivamente;  $dx$  es el segmento diferencial a lo largo de la trayectoria de la luz;  $S$  y  $K$  son los llamados coeficientes K-M de dispersión y absorción, respectivamente. El modelo propuesto es adecuado cuando el tamaño de las partículas es menor que la longitud de onda del haz incidente y la reflexión difusa ya no permite separar las contribuciones de reflexión, refracción y difracción (es decir, se produce dispersión).

El caso límite se produce cuando la muestra es infinitamente gruesa, el espesor y el sustrato no influyen en el valor de reflectancia. Entonces, la ecuación puede expresarse como la **ecu. 3.4** para cualquier longitud de onda, donde  $F(R_\infty)$  es denominada la función K-M que está en función de  $R_\infty = R_{muestra}/R_{referencia}$  [9].

$$\frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \equiv F(R_\infty) \quad (\text{ecu. 3.4})$$

Considerando la estructura parabólica de bandas en un semiconductor de banda directa, la  $E_g$  y el coeficiente de absorción  $\alpha$  están relacionados por la **ecu. 3.5**; donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción lineal del material,  $h\nu$  es la energía del fotón incidente y  $C_1$  es una constante de proporcionalidad. Cuando el haz incidente es dispersado en todas las direcciones por el material, el coeficiente de absorción K es igual a  $2\alpha$  ( $K=2\alpha$ ). Teniendo en cuenta que el coeficiente de dispersión S es constante con respecto a la longitud de onda del haz incidente, y usando la **ecu. 3.4**, se obtiene la **ecu. 3.6**:

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{ecu. 3.5})$$

$$[F(R_\infty)h\nu]^2 = C_2(h\nu - E_g) \quad (\text{ecu. 3.6})$$

Por lo tanto, al obtener  $F(R_\infty)$  de la relación 3.4 y graficar el valor de la **ecu. 3.6** contra  $h\nu$ , es posible estimar la  $E_g$  del material, extrapolando una línea recta que se cruza con el eje x ( $h\nu$ ). Las mediciones de reflectancia difusa de las muestras de este trabajo se realizaron con el espectrofotómetro Cary 5000 que se encuentra instalado en el Laboratorio Central del Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas”. En este equipo, se utiliza teflón para calibración de línea base, debido que es el mismo material que contiene la parte interna de la esfera integradora.

### 3.6 Referencias

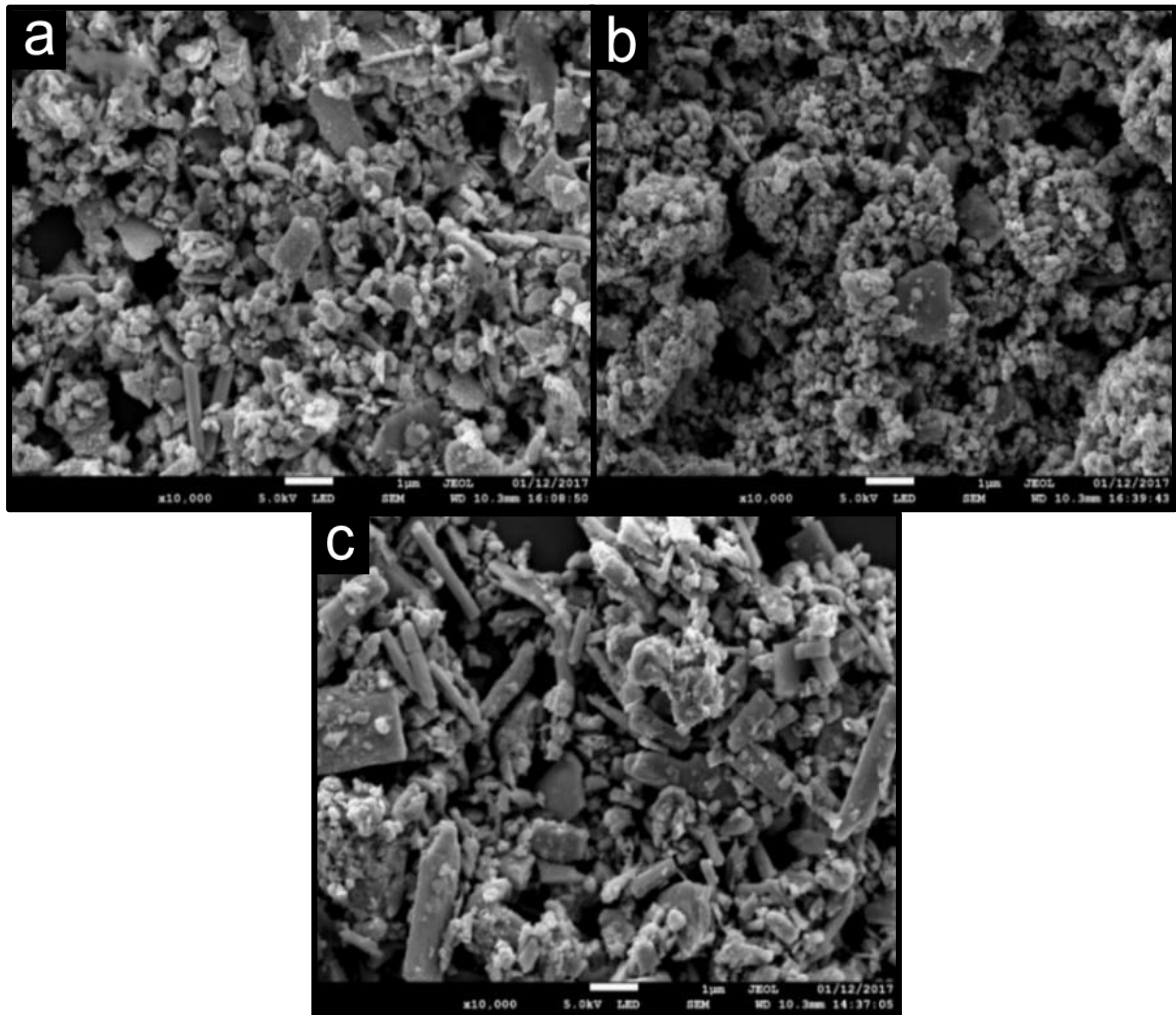
- [1] Q. Guo, H. W. Hillhouse, R. Agrawal, “Synthesis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Nanocrystal Ink and Its Use for Solar Cells,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 33, págs. 11672-11673, Agosto 2009.
- [2] G. M. Ford, Q. Guo, R. Agrawal, H. W. Hillhouse, “Earth abundant element  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_4$  nanocrystals for tunable band gap solar cells: 6.8% Efficient device fabrication,” *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 10, págs. 2626-2629, 2011.
- [3] J.H. Wittke, “Instrumentation.” Disponible: <http://saturno.fmc.uam.es/web/superficies/instrumentacion/Instrumentation.htm>. [acceso en Abril de 2018].
- [4] JEOL, *Scanning Electron Microscope A to Z: Basic Knowledge for Using the SEM*, 2013.
- [5] A. J. Garratt-Reed, D. C. Bell, P. Nicholson, *Energy-dispersive X-ray analysis in the electron microscope*, vol. 25, no. 3. Bios Scientific Publishers, 2006.
- [6] E. D. Olsen, “Espectroscopia Raman,” *Métodos ópticos de análisis*, Reverte, Ed. Barcelona, 1990, pág. 535.
- [7] J. Workman, *The Concise Handbook of Analytical Spectroscopy: Theory, Applications, and Reference Materials: Volume 5: Raman Spectroscopy*. E.E.U.U..
- [8] P. Kubelka, F. Munk, “No Title,” *Zeitschrift fur Tech. Phys.*, vol. 12, págs. 593–601, 1931.
- [9] A. Escobedo Morales, E. Sánchez Mora, U. Pal, “Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures,” *Rev. Mex. Física S*, vol. 53, no. 5, págs. 18–22, 2007.

## Capítulo 4 – Resultados y discusiones

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos de las caracterizaciones realizadas en las muestras preparadas con diferentes composiciones y condiciones de crecimiento.

### 4.1 Análisis de los resultados de las muestras del Grupo 1

En la **Figura 4.1** se presentan las imágenes representativas de SEM de cada una de las muestras del Grupo 1. Como se puede ver en la **Figura 4.1a**, la muestra CZTSe – 1 consiste principalmente en nanoestructuras tipo hojuelas de forma irregular, con superficies rugosas, y diámetro promedio estimado de  $283 \pm 110$  nm. Por otro lado, la muestra CZT<sub>0.5</sub>G<sub>0.5</sub>Se – 1 contiene partículas aglomeradas (**Figura 4.1b**) de tamaños entre 78 y 255 nm (tamaño promedio de  $153 \pm 40$  nm). Por último, la muestra CZGSe – 1 contiene estructuras de dos morfologías representativas: aglomerado de partículas cuasi-esféricas y barras (**Figura 4.1c**). Las barras tienen ancho promedio de  $400 \pm 180$  nm y largo promedio de  $1.5 \pm 0.75$   $\mu$ m.



**Figura 4.1:** Imágenes típicas de SEM de las muestras: (a) CZTSe – 1, (b) CZT<sub>0.5</sub>G<sub>0.5</sub>Se – 1 y (c) CZGSe – 1.

La estimación de la composición elemental de las muestras de este grupo se ha basado en el análisis EDS; se presenta en la **Tabla 4.1**. En un compuesto estequiométrico de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ , se esperan las razones atómicas  $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{IV}) = 2/(1+1) = 1$ , y  $\text{Zn}/\text{IV} = 1/1 = 1$ , donde el número romano IV representa la suma de los porcentajes atómicos de los elementos de Sn(IV) y Ge(IV).

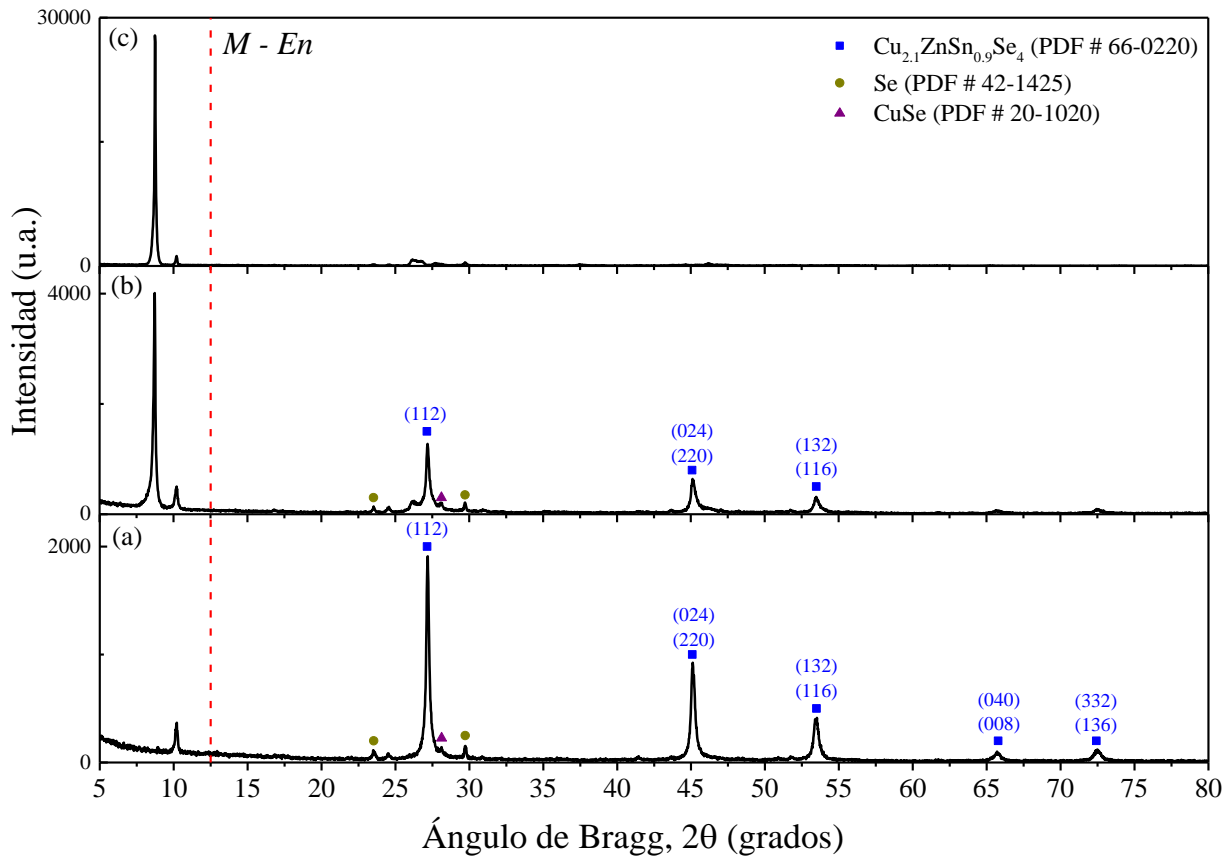
El porcentaje atómico de los elementos en la muestra CZTSe – 1 debería tener valores de 25, 12.5, 12.5 y 50 % para Cu, Zn, Sn y Se, respectivamente. En la **Tabla 4.1**, se aprecia que la muestra CZTSe – 1 tiene exceso de Cu y Zn, y deficiencia de Sn. El mismo comportamiento estequiométrico también se observó en la muestra CZT<sub>0.5</sub>G<sub>0.5</sub>Se – 1, además de presentar deficiencia en Ge. Finalmente, la muestra que no tiene Sn (CZGSe – 1) presenta

un exceso de Cu y deficiencia de Zn y Ge. Cabe mencionar que para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos, como celdas fotovoltaicas, es preferible que estos cuaternarios tengan un ligero exceso de Zn y deficiencia de Cu para tener  $Cu/(Zn+IV) = 0.8$ , y  $Zn/IV = 1.2$  [1]. Por lo tanto, los resultados de análisis EDS de las muestras de este grupo indican que las muestras crecidas por el método solvotermal con las condiciones utilizadas (**Tabla 4.1**) no son adecuadas para obtener estos cuaternarios en composiciones estequiométricas.

**Tabla 4.1:** Composición elemental de las muestras del Grupo 1 estimado por análisis EDS.

Muestra	Cu (%at)	Zn (%at)	Sn (%at)	Ge (%at)	Se (%at)	Cu/(Zn+IV)	Zn/IV
CZTSe – 1	27.32	14.03	10.31	0	48.34	1.12	1.36
CZT <sub>0.5</sub> G <sub>0.5</sub> Se – 1	27.7	13.95	7.92	1.48	48.94	1.19	1.48
CZGSe – 1	30.37	9.59	0	9.21	50.83	1.62	1.04

Para determinar la fase estructural y la presencia de cualquier otra fase no deseada en las muestras, se realizaron mediciones de XRD en las muestras en forma de polvo. En la **Figura 4.2** se presentan los espectros XRD de las muestras adquiridas con las condiciones expuestas en la sección 3.5.4.



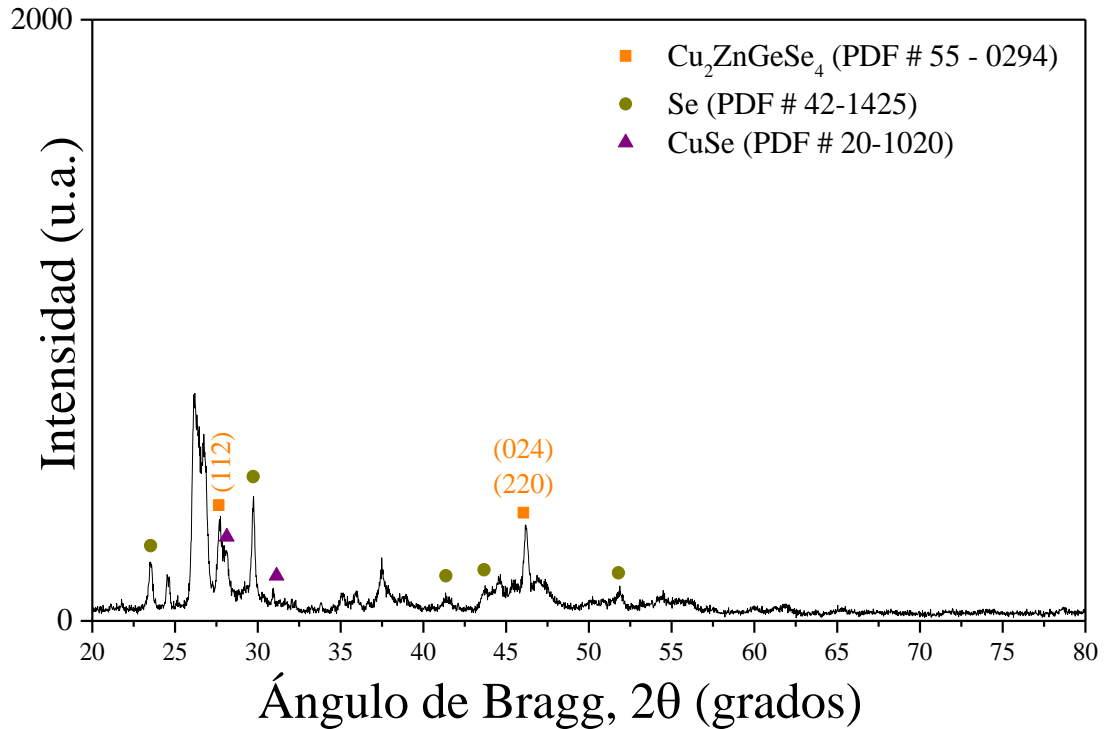
**Figura 4.2:** Patrones de difracción de las muestras: (a) CZTSe – 1; (b) CZT<sub>0.5</sub>Ge<sub>0.5</sub>Se – 1, y (c) CZGSe – 1. Los picos que aparecen en lado izquierdo de la línea vertical roja corresponden al complejo metálico con En que aumenta en intensidad relativa con el aumento de la concentración de Ge.

En la **Figura 4.2(a)** podemos ver que la muestra CZTSe – 1 revela varios picos de difracción intensos alrededor de 27.1; 45.1; 53.4; 65.8 y 72.5 °, y un pico bien definido al 10.2°. Los picos de difracción localizados en 27.1; 45.1; 53.4; 65.8 y 72.5 ° coinciden con los planos cristalográficos (112), (024)/(220), (132)/(116), (040)/(008) y (332)/(136), respectivamente, de Cu<sub>2.1</sub>ZnSn<sub>0.9</sub>Se<sub>4</sub> en fase kesterita (PDF # 66-0220). Sin embargo, el pico revelado en 10.2° no fue identificado. La coincidencia de los picos de la muestra CZTSe – 1 con los planos cristalográficos de Cu<sub>2.1</sub>ZnSn<sub>0.9</sub>Se<sub>4</sub> (PDF # 66-0220) indica que tiene deficiencia de Sn y exceso de Cu, como se constató en el análisis EDS (**Tabla 4.1**). En el patrón de XRD de la muestra CZTSe – 1 (**Figura 4.2a**) también aparecen algunos picos, menos intensos en las posiciones 23.5, 28.1 y 29.7 °, los cuales corresponden al binario CuSe en fase klockmannita (PDF # 20-1020) y selenio elemental (PDF # 42-1425). La aparición de las fases de CuSe y selenio elemental puede deberse a que la etilendiamina (En) no ha

sido capaz de reducir y oxidar los precursores de Cu (cloruro de cobre) y selenio elemental, respectivamente. El pico de difracción en  $10.2^\circ$  probablemente es el complejo metálico con la En (M-En) que utilizamos como medio de reacción (solvente) aunque no fue posible identificar los iones metálicos en el complejo [2].

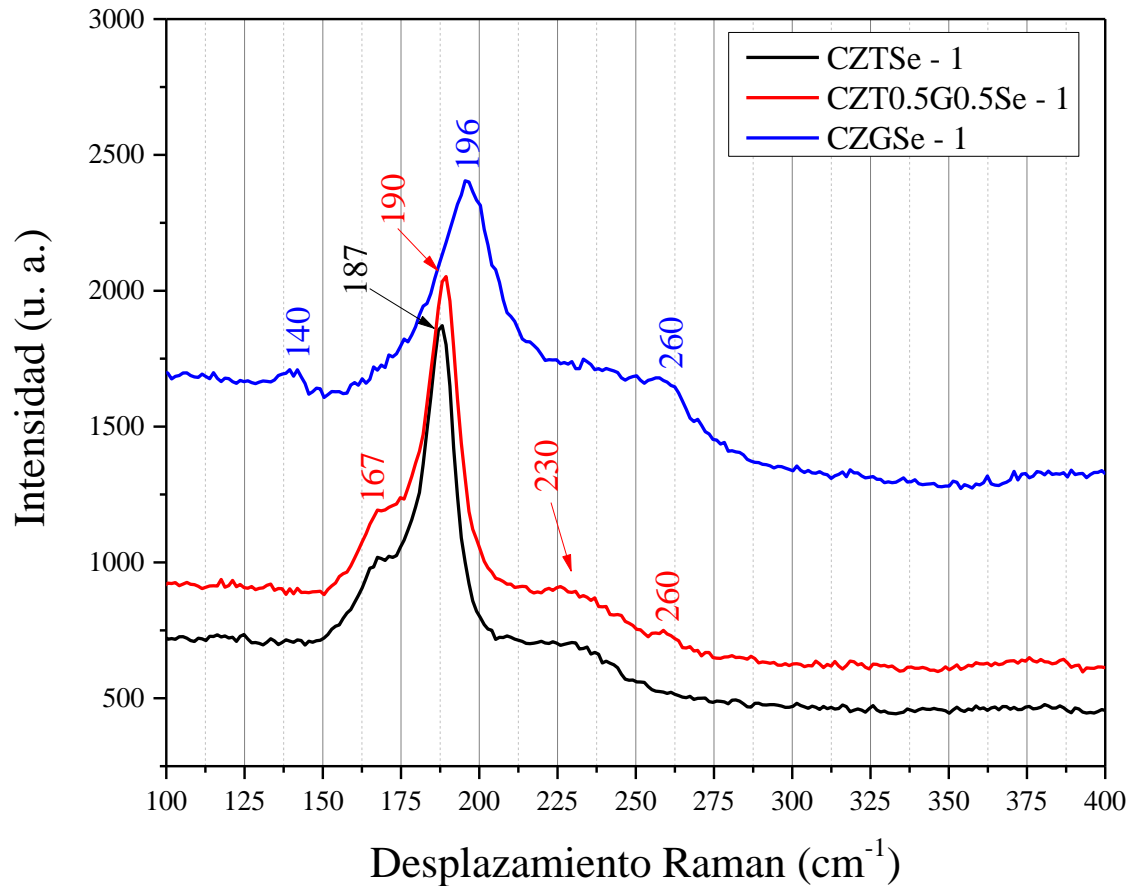
El patrón de difracción de la muestra CZT<sub>0.5</sub>G<sub>0.5</sub>Se – 1 (**Figura 4.2b**) reveló todos los picos de difracción que aparecieron en la muestra anterior. Sin embargo, el patrón de difracción de esta muestra presentó una banda en  $8.7^\circ$  de intensidad considerable, que puede estar asociada al complejo M-En [2]. Sin embargo, los picos revelados en posiciones  $27.1$ ,  $45.1$  y  $53.4^\circ$  coinciden con los planos cristalinos (112), (024)/(220) y (132)/(116), respectivamente, de Cu<sub>2.1</sub>ZnSn<sub>0.9</sub>Se<sub>4</sub> en fase kesterita (PDF # 66-0220). Según los trabajos reportados en la literatura, la sustitución de Sn por Ge en el cuaternario Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> induce un desplazamiento de los picos de difracción hacia mayores ángulos de Bragg [3], que no observamos en la muestra CZTGSe – 1. Sin embargo, la presencia de Ge en la muestra ha sido detectada en su análisis EDS (**Tabla 4.1**). Por lo tanto, consideramos que solo una pequeña fracción del catión Ge<sup>4+</sup> utilizado en la síntesis se incorporó en la estructura huésped, sustituyendo muy pocos iones de estaño (Sn<sup>4+</sup>) de su red cristalina. Las fases no deseadas, como CuSe y Se, aparentemente permanecen con proporciones similares a las de la muestra anterior.

La muestra CZGSe – 1 (**Figura 4.2c**) reveló un patrón de difracción que resalta la intensidad del pico asociado al complejo M-En, opacando los demás picos de difracción. Una ampliación del difractograma alrededor de la región  $20 - 80^\circ$ , presentada en la **Figura 4.3**, demuestra claramente la aparición de los picos en  $27.7$  y  $46.1^\circ$ , los cuales coinciden con los planos (112) y (024) del Cu<sub>2</sub>ZnGeSe<sub>4</sub> en fase kesterita (PDF # 55-0294). Sin embargo, no es posible descartar la presencia de la fase Cu<sub>2</sub>GeSe<sub>3</sub> en la muestra, debido a que los patrones de difracción de Cu<sub>2</sub>ZnGeSe<sub>4</sub> y Cu<sub>2</sub>GeSe<sub>3</sub> son muy semejantes (debido a que los iones de Cu<sup>1+</sup> y Zn<sup>2+</sup> tienen radios iónicos semejantes,  $\approx 0.6 \text{ \AA}$  [4]). Las fases no deseadas, como CuSe y Se, también aparecen en esta muestra. Algunos picos de difracción con intensidades menores que aparecen en los ángulos de Bragg  $24.5$ ;  $26.2$ ;  $26.7$ ;  $35.1$ ;  $35.9$  y  $37.4^\circ$  no han sido identificados.



**Figura 4.3:** Amplificación del patrón de difracción de la muestra CZGSe – 1.

La cristalinidad y la fase de los polvos fueron caracterizados por espectroscopia Raman. Los espectros Raman típicos de las muestras fueron presentados en la **Figura 4.4**. De acuerdo a la literatura, las bandas características de Raman del compuesto Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> deben estar localizadas en 174 y 195 cm<sup>-1</sup> que corresponden a los modos vibracionales A [5–7]. Sin embargo, las bandas pueden sufrir ligeros cambios en la posición de acuerdo a la longitud de onda y potencia del láser [5]. Como se puede ver en la **Figura 4.4**, el espectro Raman de la muestra CZTSe – 1 revela dos bandas de dispersión en 167 y 187 cm<sup>-1</sup>, las cuales corresponden a los modos vibracionales A que están asociados a vibraciones de rotación y estiramiento del compuesto Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> de fase kesterita, respectivamente (véase el apartado **1.2.3**). La banda centrada en ~225-230 cm<sup>-1</sup> se asocia al modo vibracional B<sub>5</sub> [5–7].



**Figura 4.4:** Espectros Raman de las muestras del Grupo 1. Los espectros presentan bandas posicionadas en 167, 187, 190, 196 y 230  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a los compuestos cuaternarios en fase kesterita. La presencia de CuSe en la muestra se refleja por la presencia de la banda en 260  $\text{cm}^{-1}$ , característica de este compuesto.

Es bien conocido que la posición de las bandas de dispersión Raman depende mucho de la simetría del cristal, los enlaces químicos característicos y la masa efectiva de los átomos. En el caso del espectro Raman de la muestra  $\text{CZT}_{0.5}\text{G}_{0.5}\text{Se} - 1$  reveló todas las bandas que presenta el espectro de la muestra  $\text{CZTSe} - 1$ , con un ligero desplazamiento en sus posiciones hacia mayores frecuencias. Recordando que los modos vibracionales A del compuesto CZTSe en fase kesterita corresponden a la vibración de los aniones ( $\text{Se}^{2-}$ ) que coordinan de forma tetraédrica al Sn, se espera que las posiciones de las bandas de dispersión Raman sean desplazadas a mayores frecuencias cuando se sustituye el Sn por el Ge. Esto se debe a la diferencia de tamaños y masa entre el Sn y Ge (el radio del  $\text{Ge}^{4+}$  es de 0.39 Å y el radio del  $\text{Sn}^{4+}$  es de 0.55 Å [4]) [5, 7, 8]. Pequeños desplazamientos revelados en estos modos de vibración en la muestra  $\text{CZT}_{0.5}\text{G}_{0.5}\text{Se} - 1$  (**Figura 4.4**) indican que solo una fracción pequeña

de Ge, adicionado en la solución de reacción, se incorporó en la estructura. Por otra parte, el espectro Raman de la muestra CZT<sub>0.5</sub>G<sub>0.5</sub>Se – 1 reveló una banda de baja intensidad localizada en 260 cm<sup>-1</sup>, la cual corresponde al Cu<sub>2-x</sub>Se [9], lo que indica la presencia una fase secundaria no deseada.

El espectro Raman de la muestra CZGSe – 1 reveló una banda ancha y asimétrica localizada en 196 cm<sup>-1</sup>, aparte de dos bandas débiles en posiciones 140 y 260 cm<sup>-1</sup>. La posición de la banda principal (modo vibracional A) en Cu<sub>2</sub>ZnGeSe<sub>4</sub> ha sido reportado en 206 cm<sup>-1</sup> [5]–[7]. La aparición de la banda en 196 cm<sup>-1</sup> en la muestra indica la presencia de una mezcla de compuestos Cu<sub>2</sub>ZnGeSe<sub>4</sub> y Cu<sub>2</sub>GeSe<sub>3</sub>, debido a que el ternario tiene su banda característica posicionada en 189 cm<sup>-1</sup> [10]. Las bandas en las posiciones 140 y 260 cm<sup>-1</sup> confirman la presencia de Se elemental [11] y Cu<sub>2-x</sub>Se [9], respectivamente, que son fases no deseadas en la muestra.

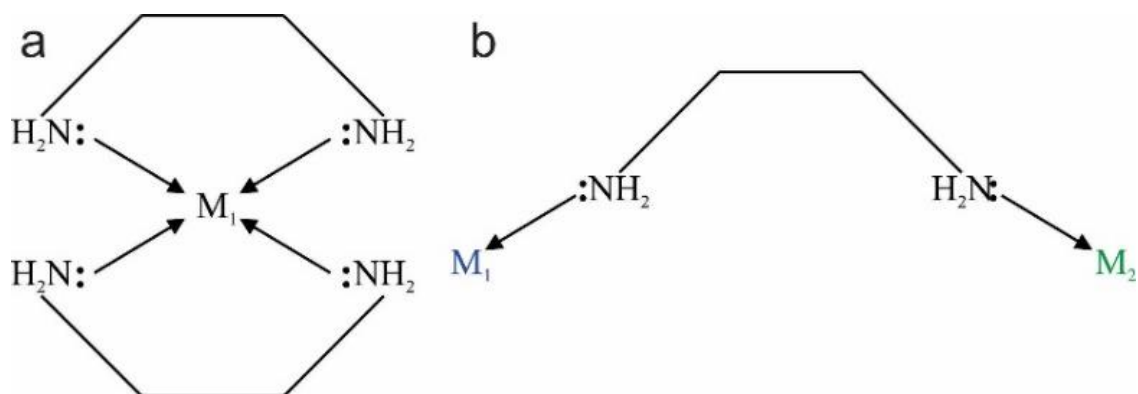
#### 4.1.1 Discusión de los resultados de las muestras del Grupo 1

Los resultados obtenidos del análisis XRD y espectroscopia Raman indican que las muestras del Grupo 1 no son de fase pura. En especial, la muestra CZGSe – 1 contiene una fase cuaternaria (Cu<sub>2</sub>ZnGeSe<sub>4</sub>) y otra ternaria (Cu<sub>2</sub>GeSe<sub>3</sub>), y los patrones de difracción de las muestras confirman la existencia de complejos M-En (iones metálicos-etilendiamina). La posibilidad de formación del complejo M-En aumenta al aumentar la concentración de Ge en la solución de reacción. Los resultados de la cuantificación de los elementos en las muestras del Grupo 1 revelaron que la cantidad de Ge incorporado en la muestra CZT<sub>0.5</sub>G<sub>0.5</sub>Se – 1 es mucho menor que su cantidad nominal, y que las muestras no son estequiométricas.

La etilendiamina (En) puede ligarse con los cationes metálicos de dos formas: monodentada o polidentada (**Figura 4.5**). Los complejos polidentados son más estables que los monodentados y, por lo tanto, más difíciles de romper [12]. Como los precursores metálicos utilizados en nuestra reacción fueron mezclados de manera separada con En, es posible que cada ion metálico se enlace con la En de manera polidentada (**Figura 4.5a**) y por lo tanto durante el tratamiento solvotermal no todos los iones se separaron de su complejo M-En para participar en la reacción y formar el compuesto cuaternario deseado. Se ha

reportado que una alta temperatura del tratamiento hidrotérmal/solvotérmal y la adición de mayor cantidad de agua en la reacción facilita el rompimiento del complejo M-En [2]. Como utilizamos una temperatura de 180 °C y 48 h de reacción para tratamiento solvotérmal de las muestras de este grupo, probablemente estas condiciones no fueron suficientes para romper el complejo M-En. Por lo tanto, se modificó el proceso de mezcla de los precursores.

En el caso de las muestras del Grupo 2, los precursores fueron adicionados en un solo recipiente, mezclándolos con En de manera simultánea. Con esta acción, esperábamos aumentar la probabilidad de formación de los complejos M-En con cadenas monodentadas (**Figura 4.5b**).



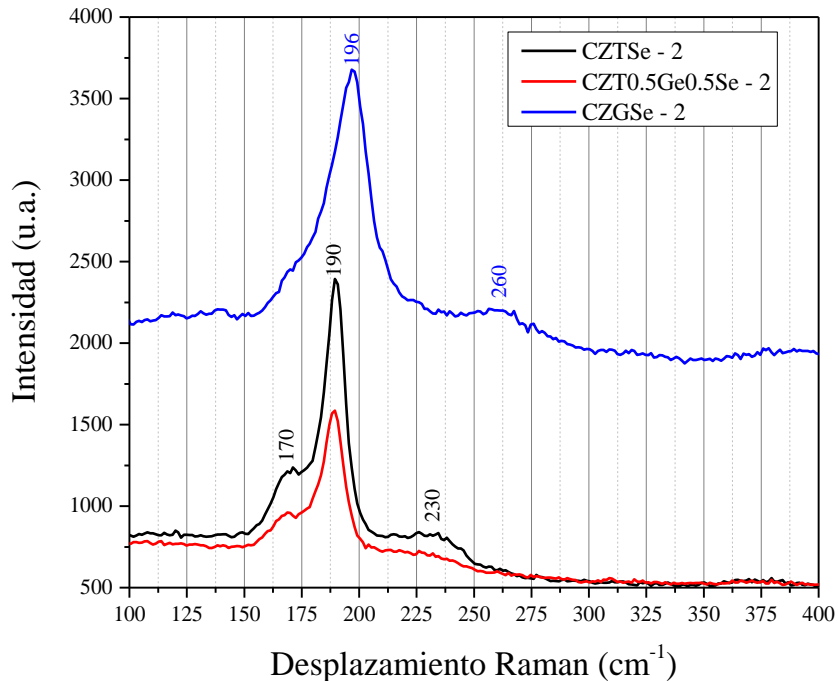
**Figura 4.5:** Presentación esquemática de la formación de (a) complejo M-En con enlace polidentado y (b) complejo M-En con enlace monodentado.

## 4.2 Análisis de los resultados de las muestras del Grupo 2

La única caracterización que se realizó en las muestras de este Grupo 2 es la de espectroscopia Raman, por ser muy eficiente para detectar la cristalinidad y fase estructural de las muestras, y de fácil accesibilidad en comparación de otras técnicas como SEM-EDS, XRD.

Los espectros Raman típicos de las muestras de este grupo se presentan en la **Figura 4.6**. Como se ha mencionado en apartados anteriores, las bandas características de Raman del compuesto  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  deben estar localizadas en 174 y 195  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a los modos vibracionales A [5–7]. Como se observa en la **Figura 4.6**, el espectro Raman de la muestra CZTSe – 2 revela dos bandas de dispersión Raman en 170 y 190  $\text{cm}^{-1}$ , muy

cercanos a las posiciones de los modos vibracionales  $A_1$  y  $A_2$  del compuesto  $Cu_2ZnSnSe_4$  de fase kesterita. La banda centrada en  $\sim 230\text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo vibracional  $B_5$  [5–7] del mismo compuesto. Sin embargo, las bandas de dispersión reveladas tienen un desplazamiento a menores frecuencias (menores energías), probablemente debido a la composición no estequiométrica del compuesto, como se explicó en el apartado anterior (muestras del Grupo 1).



**Figura 4.6:** Espectros Raman de las muestras del Grupo 2. Los espectros presentan bandas en las posiciones 170, 190 y 196  $\text{cm}^{-1}$ .

El espectro Raman de la muestra  $CZT_{0.5}Ge_{0.5}Se - 2$  reveló todas las bandas que reveló la muestra  $CZTSe - 2$ , sin cambiar sus posiciones. Como se señaló en secciones anteriores, los modos vibracionales A son susceptibles a la sustitución del Sn por Ge, provocando un desplazamiento de las bandas a mayores energías por el cambio en la constante de fuerza de los enlaces Sn–Se y Ge–Se. Por lo tanto, en el espectro Raman de la muestra  $CZT_{0.5}Ge_{0.5}Se - 2$  se esperaba un desplazamiento de las bandas principales hacia mayores energías (mayores números de ondas), con respecto a sus posiciones en la muestra  $CZTSe - 2$ . Debido a que el desplazamiento fue nulo, no se puede confirmar la incorporación de Ge en la estructura cuaternaria por sustitución de Sn.

El espectro Raman de la muestra CZGSe – 2 reveló una banda centrada en  $196\text{ cm}^{-1}$  con una protuberancia a la izquierda ( $\sim 175\text{ cm}^{-1}$ ). Como la posición de la banda principal (modo vibracional A) ha sido reportado en  $206\text{ cm}^{-1}$  para el compuesto  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$  [5–7], la aparición de la banda en  $196\text{ cm}^{-1}$  indica que la muestra tiene una mezcla de fases entre  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$  y  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  [10]. La banda centrada en  $260\text{ cm}^{-1}$  que aparece en el espectro Raman de esta muestra es característica del compuesto  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  [9].

#### 4.2.1 Discusión de los resultados de las muestras del Grupo 2

Las bandas de dispersión Raman en la muestra CZTSe –2 aparecen más cerca de sus posiciones ideales/reportadas ( $174$  y  $195\text{ cm}^{-1}$ ) que en la muestra CZTSe –1 (Grupo 1), lo que indica una posible mejora en la estequiometría de la muestra. Las bandas principales reveladas en el espectro Raman de la muestra  $\text{CZT}_{0.5}\text{G}_{0.5}\text{Se} - 2$  no presentan ningún desplazamiento (hacia mayores energías) lo que indica una muy baja sustitución de Sn por Ge. Las posiciones de las bandas de dispersión Raman de la muestra  $\text{CZT}_{0.5}\text{G}_{0.5}\text{Se} - 2$  son similares a sus posiciones de la muestra  $\text{CZT}_{0.5}\text{G}_{0.5}\text{Se} - 1$  (del Grupo 1). El único cambio que tienen el espectro de la muestra  $\text{CZT}_{0.5}\text{G}_{0.5}\text{Se} - 2$  con respecto de la muestra  $\text{CZT}_{0.5}\text{G}_{0.5}\text{Se} - 1$  (Grupo 1) es que no se detecta la banda correspondiente al  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  ( $260\text{ cm}^{-1}$ ), lo que indica la ausencia de esta fase no deseada.

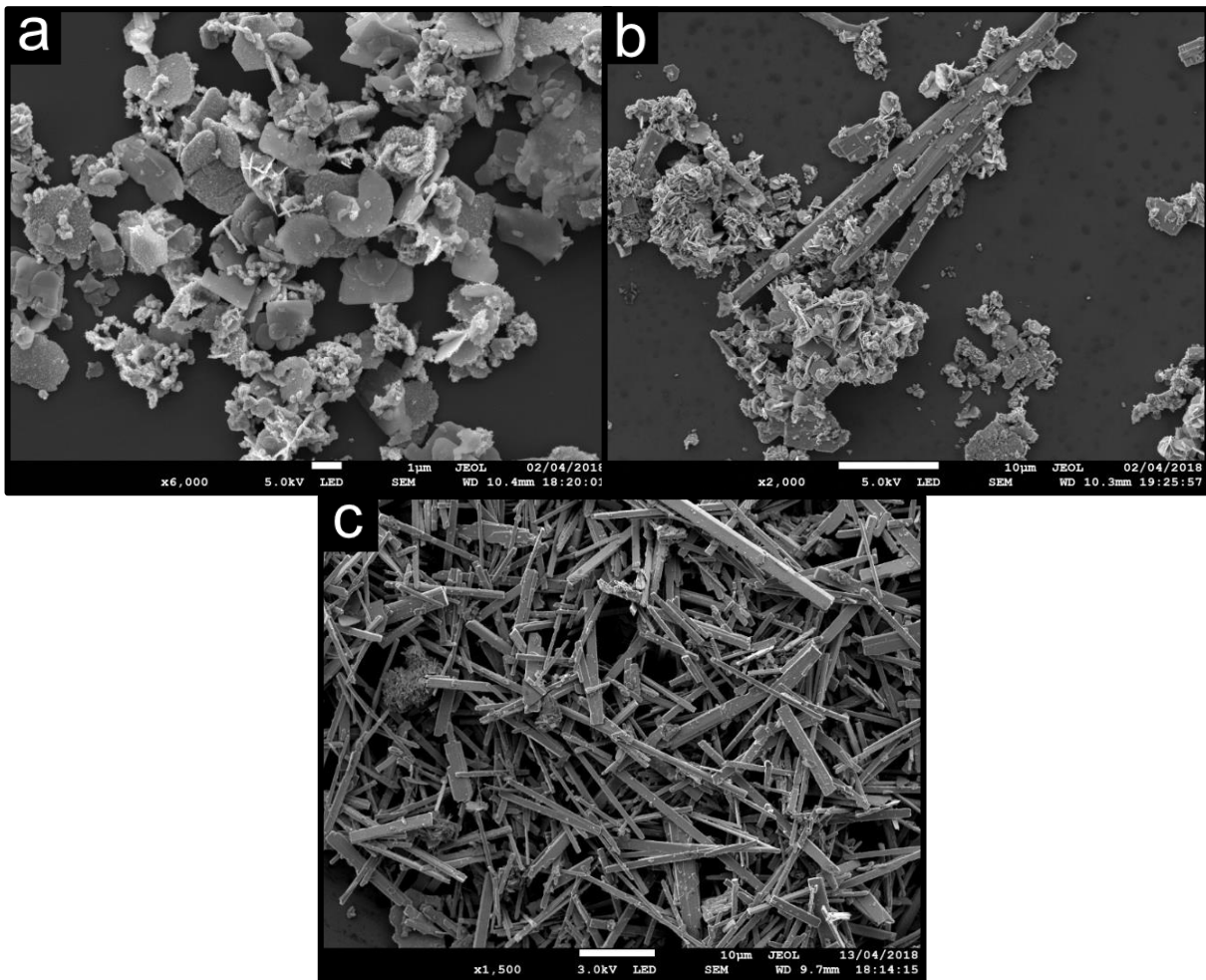
El espectro Raman de la muestra CZGSe –2 no reveló ningún cambio significativo con respecto al espectro de la muestra CZGSe –1 (del Grupo 1). Por lo tanto, se intuye que los problemas que existían en las muestras del Grupo 1 no se han resuelto con el cambio realizado en las condiciones de reacción que adaptamos para las muestras de este Grupo 2. Por lo tanto, las muestras del Grupo 2 no presentan fase pura de los compuestos  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_4$  ( $x = 0, 0.5, 1$ ).

Con el fin de descartar que los precursores cloruros sean los causantes de este problema (no tener fase pura), decidimos cambiar los precursores metálicos de cloruros a acetatos. Esta selección se basó en que los aniones cloruro y los aniones acetato tienen diferentes energías de enlace entre los ligandos o ligantes y el catión de los precursores. Por lo tanto, se decidió utilizar acetato de cobre monohidratado ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) y acetato

de zinc dihidratado ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) como precursores de cobre y zinc, respectivamente. Los resultados obtenidos con el cambio de los precursores metálicos se presentan en la sección siguiente.

### 4.3 Análisis de los resultados de las muestras del Grupo 3

En la **Figura 4.7** se presentan las imágenes típicas de SEM de cada una de las muestras del Grupo 3. Como se ve en la **Figura 4.7a**, la muestra CZTSe – 3 consiste principalmente en estructuras tipo platos con diámetro promedio estimado de  $1.23 \pm 0.55 \mu\text{m}$ . La muestra  $\text{CZT}_{0.5}\text{G}_{0.5}\text{Se} - 3$  tiene mezcla de dos morfologías: hojuelas de forma irregular y barras (**Figura 4.7b**). El diámetro promedio de las hojuelas es  $970 \pm 460 \text{ nm}$  y las barrillas son de varias micras de longitud. Por último, la muestra CZGSe – 3 consiste únicamente en estructuras tipo barras con ancho promedio de  $870 \pm 320 \text{ nm}$  y largo promedio de  $12.81 \pm 5.33 \mu\text{m}$  (**Figura 4.7c**).



**Figura 4.7:** Imágenes SEM típicas de las muestras: (a) CZTSe – 3, (b) CZT0.5G0.5Se – 3 y (c) CZGSe – 3.

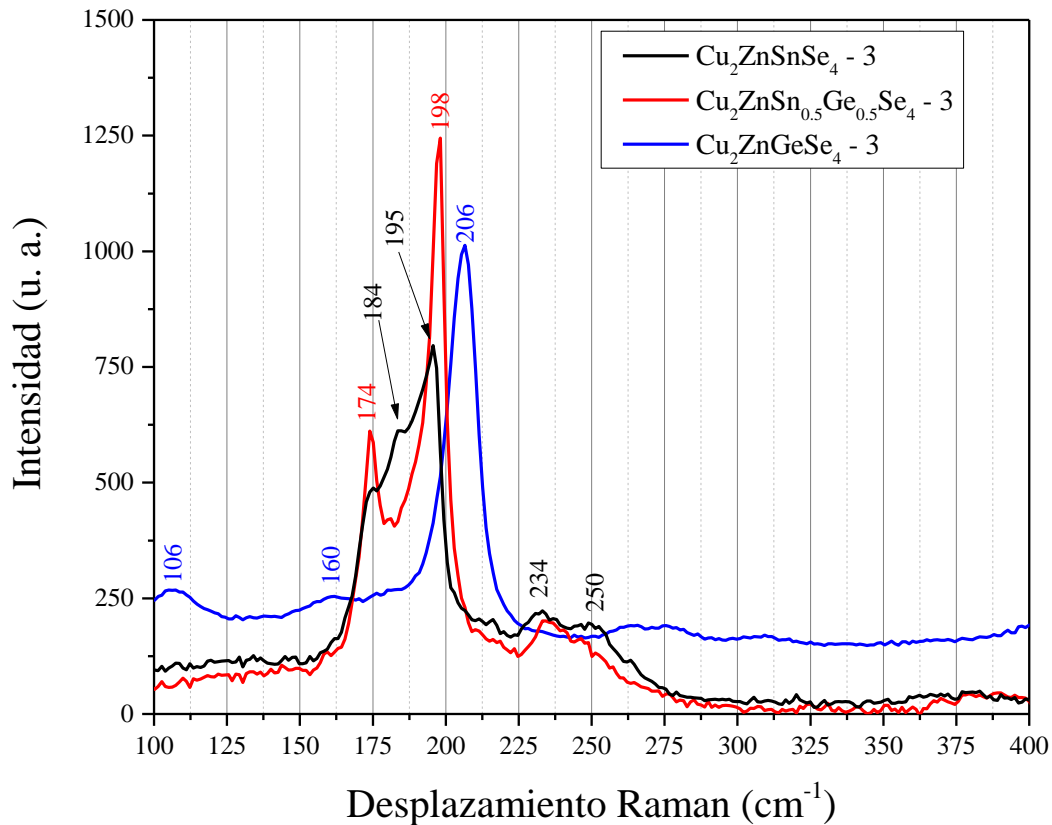
La composición elemental de las muestras de este grupo estimada por el análisis EDS se presenta en la **Tabla 4.2**. Cabe recordar que para mejor rendimiento en dispositivos fotovoltaicos, se espera razones atómicas de  $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{IV}) = 0.8$ , y  $\text{Zn}/\text{IV} = 1.2$  [1] en los compuesto de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_4$ , donde el símbolo IV representa la suma de los porcentajes atómicos de los elementos Sn(IV) y Ge(IV).

**Tabla 4.2:** Composición elemental de las muestras del Grupo 3, estimado por análisis EDS

Muestra	Cu (%at)	Zn (%at)	Sn (%at)	Ge (%at)	Se (%at)	Cu/(Zn+IV)	Zn/IV
CZTSe - 3	25.19	15.37	11.51	0	47.93	0.94	1.34
CZT0.5G0.5Se – 3 (Hojuelas)	29.94	10.27	8.01	4.94	46.83	1.29	0.79
CZT0.5G0.5Se - 3 (Barras)	36.9	3.07	1.78	10.31	47.95	2.43	0.25
CZGSe - 3	31.53	11.47	0	10.66	46.33	1.42	1.08

Según la composición nominal, el porcentaje atómico (% at) de los elementos en la muestra CZTSe – 3 debería tener 25, 12.5, 12.5 y 50 % at de Cu, Zn, Sn y Se, respectivamente. Sin embargo, podemos ver en la **Tabla 4.2** que la muestra CZTSe – 3 tiene un exceso de Zn. Por otro lado, la muestra CZT<sub>0.5</sub>Ge<sub>0.5</sub>Se – 3, al tener mezcla de morfologías, se requirió el análisis EDS en las estructuras de ambos tipos (hojuelas y barras) por separado. Como se aprecia en la **Tabla 4.2**, las zonas que no contienen barras (solo hojuelas de forma irregular) presentan exceso de Cu y ligera deficiencia de Ge, con respecto a los porcentajes atómicos nominales que debería tener, 25 y 6.25 % at de Cu y Ge, respectivamente. Por el contrario, las barras tienen exceso de Cu y deficiencia de Zn y Sn.

La cristalinidad y fase estructural de las muestras de este grupo se determinó por espectroscopia Raman. Los espectros Raman típicos de las muestras se presenta en la **Figura 4.8**. Es importante recordar que la literatura reporta las bandas características de Raman del compuesto Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> en las posiciones 174 y 195 cm<sup>-1</sup> para los modos vibracionales A de estiramiento y rotación de los aniones, respectivamente [5–7]. Como se observa en la **Figura 4.8**, el espectro Raman de la muestra CZTSe – 3 revela dos bandas, en 174 y 195 cm<sup>-1</sup>, que confirman la formación del compuesto Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> en fase kesterita. Además de estas dos bandas características, aparecen otras bandas en posiciones 184, 234 y 250 cm<sup>-1</sup> en su espectro Raman, que pueden estar asociadas a modos vibracionales B [8].



**Figura 4.8:** Espectros Raman típicos de las muestras del Grupo 3.

El espectro Raman de la muestra CZT<sub>0.5</sub>G<sub>0.5</sub>Se – 3 presenta todas las bandas que reveló la muestra CZTSe – 3, con un ligero desplazamiento en sus posiciones hacia mayores frecuencias (excepto las bandas en 174 y 250 cm<sup>-1</sup>). Es bien conocido que la posición de las bandas de dispersión Raman depende de la simetría del cristal, los enlaces químicos característicos y la masa efectiva de los átomos/iones. Entonces, debido al cambio de la constante de fuerza de los enlaces Sn – Se y Ge – Se, ocasionada por la considerable diferencia de masas y radios iónicos entre Ge<sup>4+</sup> y Sn<sup>4+</sup>, se produce un desplazamiento hacia mayores energías. Pequeños desplazamientos revelados para algunas bandas indican que el Ge adicionado en la solución de reacción sí se incorporó en la estructura, aun cuando su porcentaje real está muy debajo de su valor nominal. Por último, el espectro Raman de la muestra CZGSe – 3 reveló una banda posicionada en 206 cm<sup>-1</sup> que corresponde perfectamente a la posición reportada del modo vibracional A del compuesto Cu<sub>2</sub>ZnGeSe<sub>4</sub> [5–7]. Sin embargo, otras bandas de baja intensidad que aparecen en 106 y 160 cm<sup>-1</sup> del espectro Raman de la muestra no han sido identificadas.

### 4.3.1 Discusión de los resultados de las muestras del Grupo 3

Las imágenes SEM (**Figura 4.7**) típicas de las muestras de este grupo indican que el incremento de la cantidad de  $\text{GeO}_2$  en la solución precursora favorece/incrementa la formación de nano-/microestructuras en forma de varilla. Los resultados de los análisis EDS de las muestras indican una deficiencia de Zn en las muestras  $\text{CZT}_{0.5}\text{G}_{0.5}\text{Se} - 3$  y  $\text{CZGSe} - 3$ . Aun cuando el espectro Raman de la muestra  $\text{CZTSe} - 3$  indica la formación del compuesto  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  en fase pura (deseada) con una buena concordancia en la posición de las bandas Raman con los valores reportados en la literatura [5–7], las muestras  $\text{CZT}_{0.5}\text{G}_{0.5}\text{Se} - 3$  y  $\text{CZGSe} - 3$  contienen estructuras de dos morfologías, con composiciones distintas, y revelan bandas de dispersión Raman de fases no deseadas, aun cuando son de menores intensidades. El desplazamiento hacia mayores números de onda de la banda principal (modo vibracional A) en estas muestras indica que el Ge sustituyó al Sn en la estructura cristalina. Los resultados obtenidos de las muestras de este Grupo 3 indican aparentemente que los problemas detectados en las muestras de grupos anteriores (Grupos 1 y 2) sí se han solucionado. Sin embargo, los espectros Raman de las muestras  $\text{CZT}_{0.5}\text{G}_{0.5}\text{Se} - 3$  y  $\text{CZGSe} - 3$  indican la presencia de fases no deseadas, aun cuando son de menores fracciones.

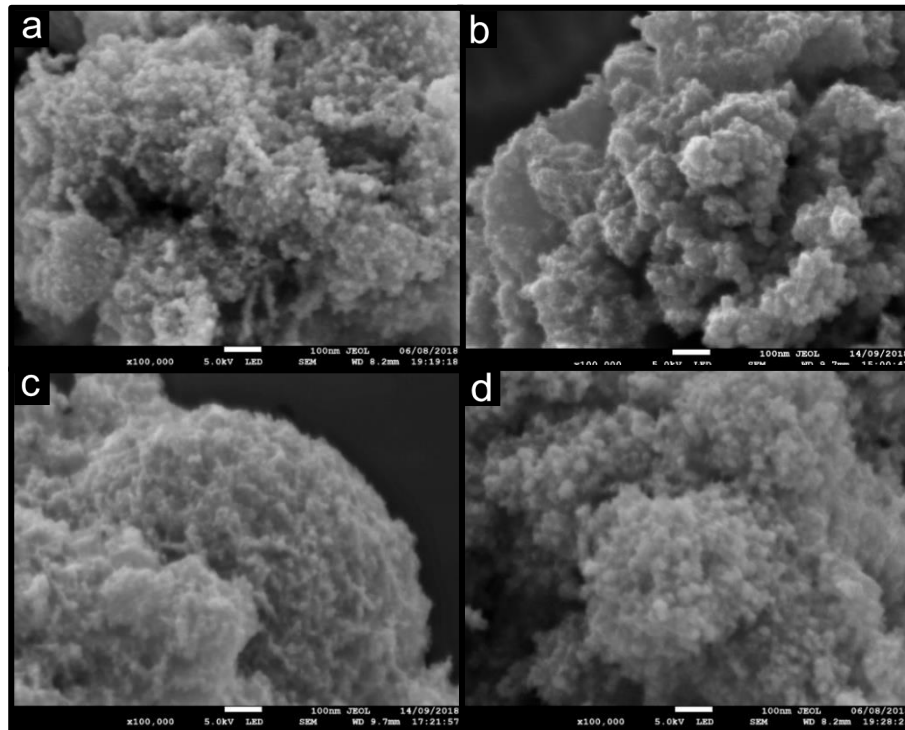
Considerando la baja solubilidad del  $\text{GeO}_2$  en el solvente utilizado (En) para incorporación de Ge en el cuaternario, que no mejoró aún disolviendo el precursor  $\text{GeO}_2$  en  $\text{NH}_4\text{OH}$ , se cambió el precursor de Ge en las muestras del siguiente grupo (muestras del Grupo 4). Preparamos las muestras del siguiente grupo utilizando cloruro de germanio ( $\text{GeCl}_4$ ) como precursor del Ge. Esta propuesta se basa en que la energía de enlace Ge-Cl es más débil que la energía de enlace Ge-O.

De acuerdo a la ficha de seguridad del  $\text{GeCl}_4$ , es un precursor altamente reactivo en ambiente húmedo. Por lo tanto, disolvimos el  $\text{GeCl}_4$  en acetona para preparar un precursor menos reactivo (con la humedad), como fue propuesto por Peng *et al.* [13]. Las ventajas de utilizar esta mezcla en la reacción consisten en que el precursor  $\text{GeCl}_4$  forma un complejo con acetona, que es muy estable en condiciones ambientales, sin reaccionar con la humedad o el oxígeno de la atmósfera. La otra consideración que se tomó en cuenta para modificar el procedimiento fue aumentar la temperatura del tratamiento hidrotermal, debido a que las temperaturas del tratamiento hidrotermal mayores de  $200\text{ }^\circ\text{C}$  alcanzan mejores resultados

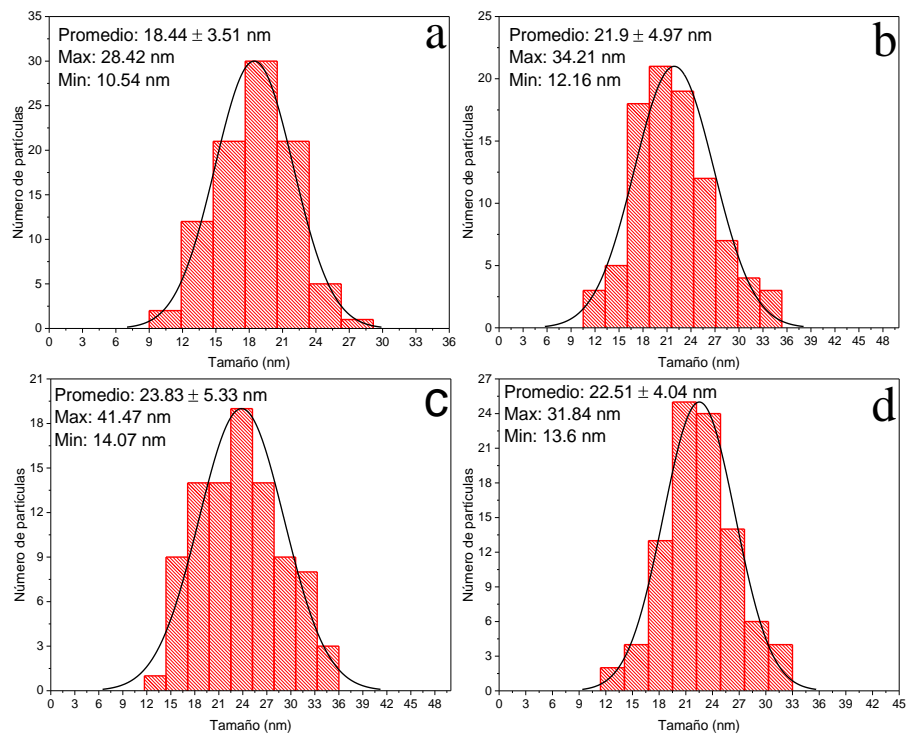
para obtener la fase pura de los compuestos [14], además de disociar los complejos M-En [2]. Anticipando que las muestras de los grupos anteriores tengan complejos metálicos con la En (M-En) que ocasionen la segregación de Zn en las nanoestructuras, se planeó agregar más agua desionizada en la solución de reacción para facilitar la ruptura de cualquier complejo M-En (M=  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ge^{4+}$  o  $Sn^{4+}$ ) [2]. Sobre todo, para verificar alguna restricción de incorporación del Ge en el cuaternario de seleniuro, cambiamos Se por S para preparar las muestras del Grupo 4.

#### 4.4 Análisis de los resultados de las muestras del Grupo 4

En la **Figura 4.9** se presentan las imágenes SEM típicas de cada una de las muestras del Grupo 4. Como se observa en la **Figura 4.9**, las muestras consisten principalmente en nanoestructuras de forma esférica que se encuentran aglomeradas. Los tamaños de las nanopartículas de todas las muestras son bastante semejantes (véase **Figura 4.10**). Además, no se observa una diferencia significativa en la morfología de las nanopartículas conforme el aumento de la concentración nominal de Ge. La **Figura 4.10** presentan los histogramas de distribución de tamaño de las partículas de todas las muestras del Grupo 4. El buen ajuste de los histogramas a la función normal o Gaussiana con dispersiones razonables (ver la **Figura 4.10**) indican una buena homogeneidad (en tamaño) de las nanopartículas producidas.



**Figura 4.9:** Imágenes SEM típicas de las muestras: (a) CZTS – 4, (b) CZT<sub>0.7</sub>G<sub>0.3</sub>S – 4, (c) CZT<sub>0.3</sub>G<sub>0.7</sub>S – 4 y (d) CZGS – 4.



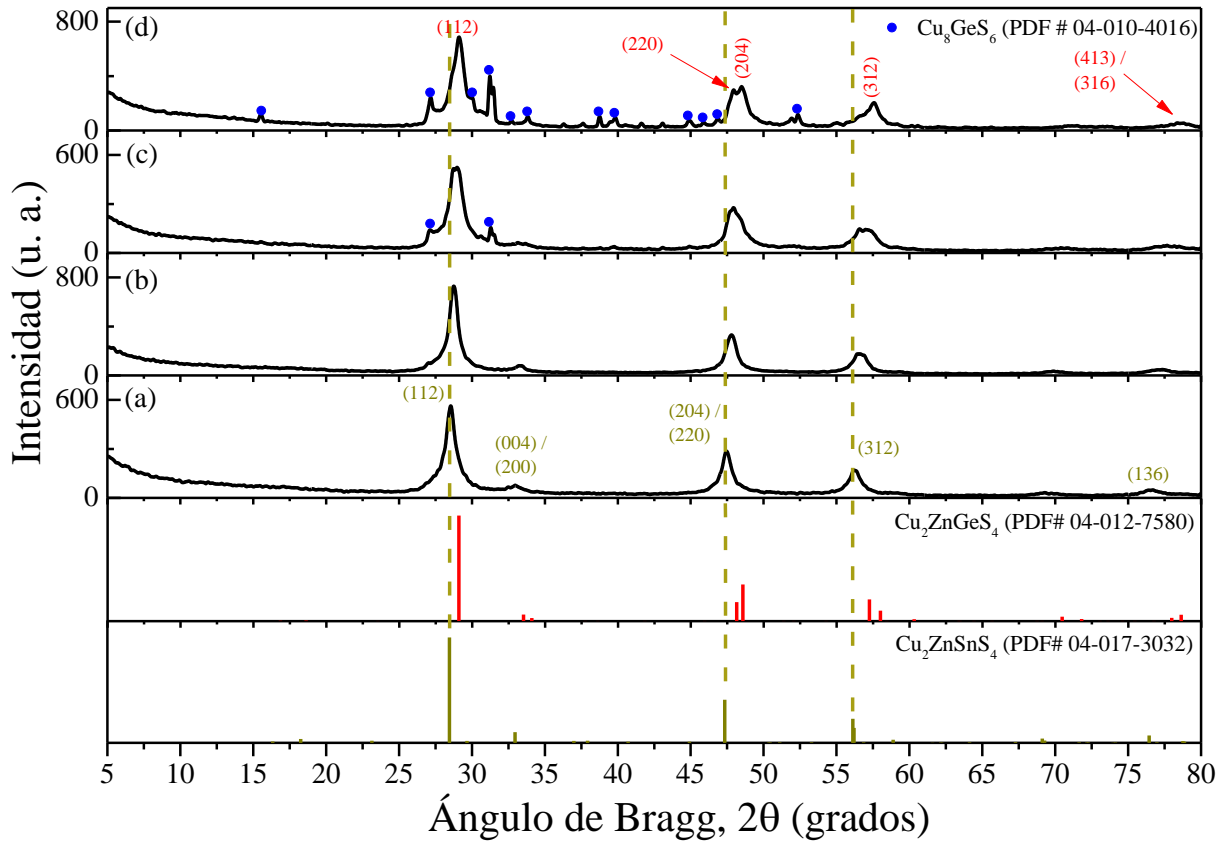
**Figura 4.10:** Los histogramas de distribución de tamaño de las partículas medidas de las muestras: (a) CZTS – 4, (b) CZT<sub>0.7</sub>G<sub>0.3</sub>S – 4, (c) CZT<sub>0.3</sub>G<sub>0.7</sub>S – 4 y (d) CZGS – 4.

La composición elemental de las muestras de este grupo estimada por el análisis EDS se presentó en la . El porcentaje atómico de los elementos, de acuerdo a la composición nominal, en el compuesto  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}/\text{Ge})\text{S}_4$  es 25, 12.5, 12.5 y 50 % at de Cu, Zn, Sn/Ge y S. En la **Tabla 4.3** podemos ver que todas las muestras únicamente presentan un exceso de Zn, en especial la muestra CZGS – 4. Sin embargo, esta condición es muy favorable para aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos [1]. Por otro lado, las cantidades de Ge cuantificadas por el análisis EDS en las muestras  $\text{CZT}_{0.7}\text{G}_{0.3}\text{S}_4$  – 4 y  $\text{CZT}_{0.3}\text{G}_{0.7}\text{S}_4$  – 4 corresponden muy bien con las cantidades nominales utilizadas para la preparación de estas muestras.

En la **Figura 4.11** se presentan los patrones de difracción de todas las muestras de este grupo. Como se observa en la **Figura 4.11a**, el patrón de difracción de la muestra CZTS – 4 revela picos de difracción en las posiciones 28.5; 32.9; 47.4; 56.1 y 76.6°, que coinciden con los planos cristalográficos (112), (004)/(200), (204)/(220), (312) y (136), respectivamente, del compuesto  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  en fase kesterita (PDF # 04-017-3032). Se puede apreciar en los difractogramas de la **Figura 4.11** que las posiciones de los picos de difracción de la muestra CZTS – 4 se desplazan hacia mayores ángulos de Bragg conforme se incrementa la cantidad nominal de Ge en la solución precursora, hasta llegar a la sustitución completa de Sn por Ge (CZGS – 4). Este desplazamiento de los picos se produce por la diferencia de radios iónicos del  $\text{Sn}^{4+}$  (0.39 Å) y el  $\text{Ge}^{4+}$  (0.55 Å) [4], que ocasiona contracción en la celda unitaria por sustitución de Sn por Ge.

**Tabla 4.3:** Resultados de análisis elemental por EDS de las muestras del Grupo 4.

Muestra	Cu (% at)	Zn (% at)	Sn (% at)	Ge (% at)	S (% at)	Cu/(Zn+IV)	Zn/IV
CZTS – 4	26.06	14.1	12.31	0	47.54	0.99	1.15
$\text{CZT}_{0.7}\text{G}_{0.3}\text{S}$ – 4	27.39	16.34	7.72	3.85	44.71	0.98	1.41
$\text{CZT}_{0.3}\text{G}_{0.7}\text{Se}$ – 4	27.14	16.93	3.79	8.97	43.17	0.91	1.33
CZGSe – 4	24.53	19.92	0	13.49	42.06	0.73	0.52



**Figura 4.11:** Patrones de difracción de las muestras: (a) CZTS – 4, (b) CZT<sub>0.7</sub>G<sub>0.3</sub>S – 4, (c) CZT<sub>0.3</sub>G<sub>0.7</sub>S – 4 y (d) CZGS – 4.

Para corroborar que ocurre una contracción en la celda unitaria, se calcularon los parámetros de red  $a$  y  $c$  considerando los picos de difracciones (112) y (220) en todas las muestras utilizando la relación [15]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} ,$$

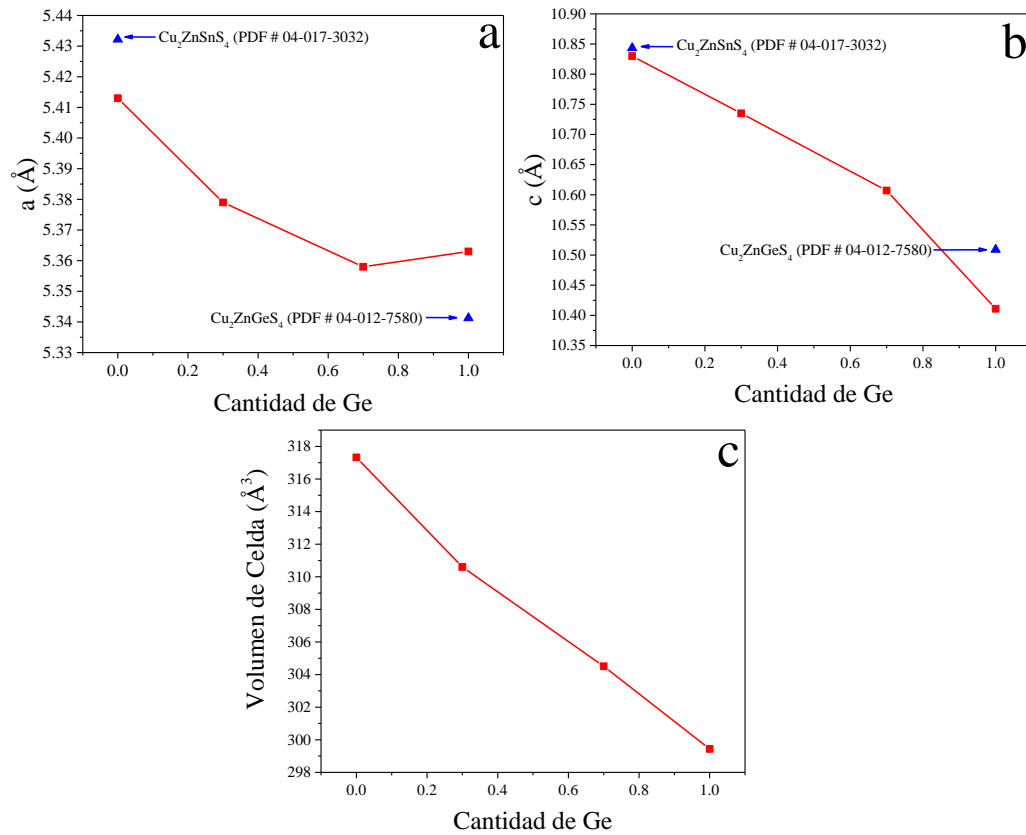
donde  $h$ ,  $k$  y  $l$  son índices de Miller,  $a$  y  $c$  los parámetros de red, y  $d$  es la distancia interplanar. La distancia interplanar fue calculada usando la ecuación de Bragg:

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} ,$$

donde  $n$  es un entero positivo;  $\lambda$ , la longitud de onda (1.5405 Å), y  $\theta$  el ángulo de Bragg.

En la **Figura 4.12** se presentan los parámetros de red  $a$  y  $c$ , y el volumen de la celda calculados para diferentes cantidades de Ge en el cuaternario. La disminución de los valores

de los parámetros de red y la contracción del volumen de la celda unitaria que observamos en las **Figura 4.12a-c** son los resultados de la sustitución de los átomos de Sn por Ge en la red cristalina del cuaternario. Esta observación enlaza bien con los resultados de XRD y está reportada en varios trabajos [7], [16]–[18].

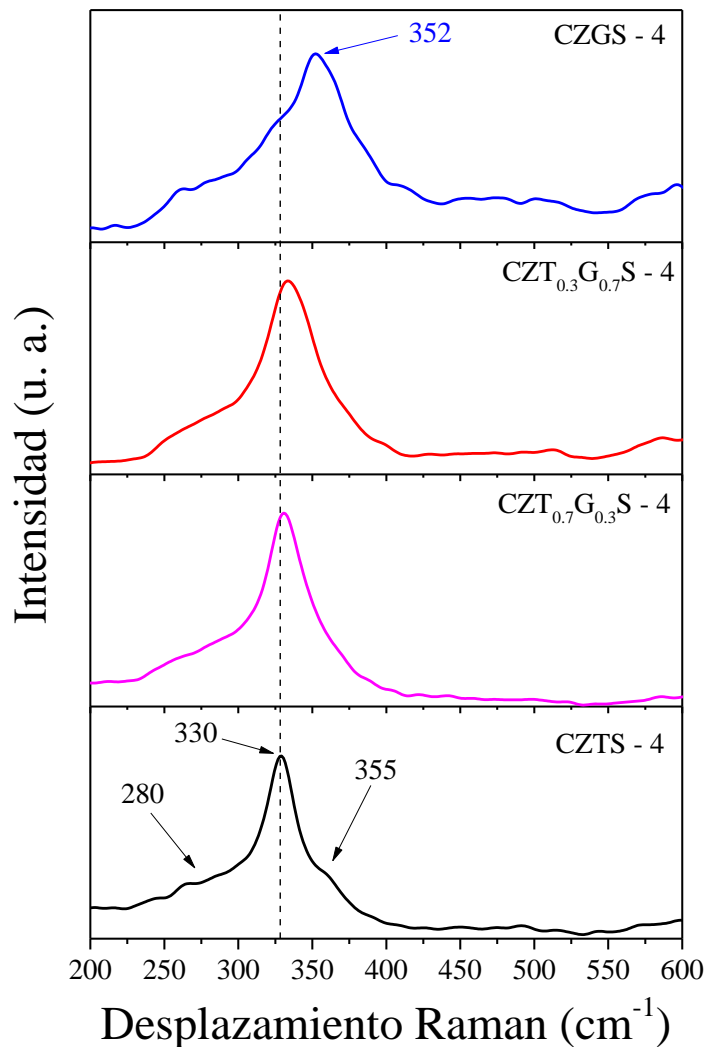


**Figura 4.12:** Variación de los parámetros de red (a, b) y volumen de celda unitaria (c) del cuaternario por incorporación de Ge en diferentes cantidades.

El patrón de difracción de la muestra CZT<sub>0.3</sub>G<sub>0.7</sub>S – 4 revela algunos picos de difracción con baja intensidad (señalados con puntos de color azul) aparte de los picos principales (de la fase kesterita) que corresponden a la fase ortorrómbica del compuesto Cu<sub>8</sub>GeS<sub>6</sub> (PDF # 04-010-4016), en tanto que el difractograma de la muestra CZGS – 4 presenta incremento en la intensidad y mayor presencia de los picos asociados al compuesto Cu<sub>8</sub>GeS<sub>6</sub> con respecto a la muestra CZT<sub>0.3</sub>G<sub>0.7</sub>S – 4. Para estimar la fracción de la fase adicional (puesto que parece muy definida) en estas dos muestras, se realizó una aproximación del área bajo los picos del patrón de difracción correspondientes a cada fase según la carta cristalográfica PDF # 04-017-3032 (Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>) y PDF # 04-010-4016

( $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$ ). Los porcentajes estimados de la fase ternario ( $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$ ) en las muestras  $\text{CZT}_{0.3}\text{G}_{0.7}\text{S} - 4$  y  $\text{CZGS} - 4$  son de 28% y 45%, respectivamente.

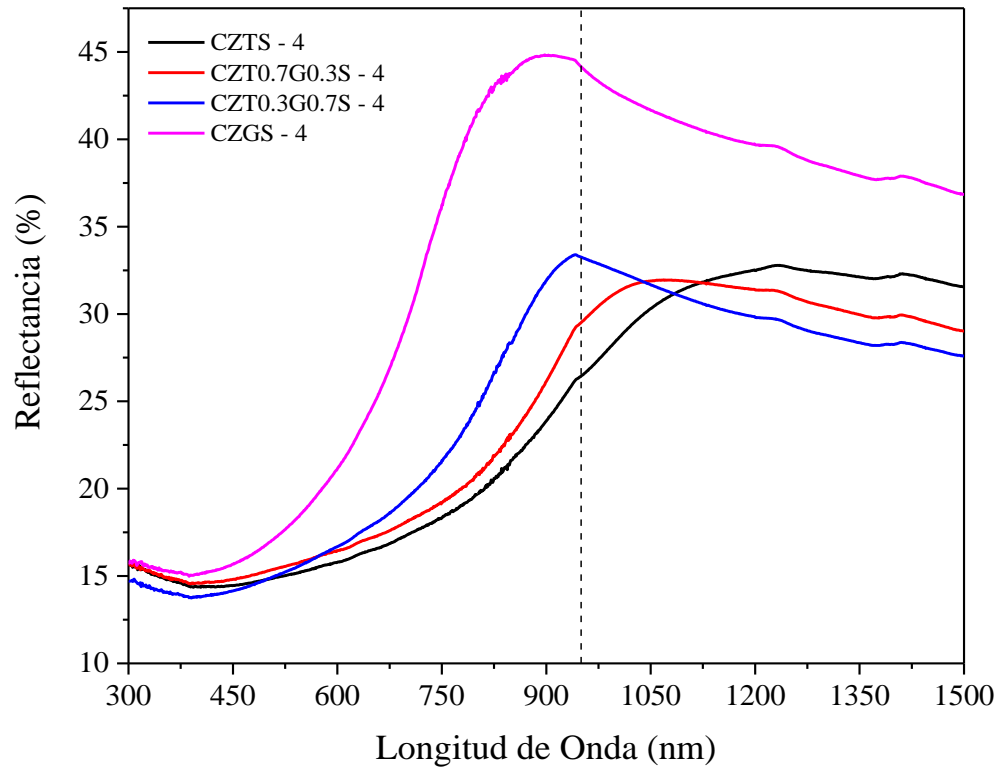
También se verificó la cristalinidad y fase estructural de las muestras de este grupo por la espectroscopia Raman. Los espectros Raman típicos de las muestras se presentan en las **Figura 4.13**. Como se observa en la **Figura 4.13**, el espectro Raman de la muestra  $\text{CZTS} - 4$  revela una banda centrada en  $330 \text{ cm}^{-1}$  con protuberancias en  $280$  y  $355 \text{ cm}^{-1}$ , las cuales corresponden a los modos vibracionales característicos A ( $330$  y  $280 \text{ cm}^{-1}$  que corresponden a vibraciones de estiramiento y rotación, respectivamente) y B ( $355 \text{ cm}^{-1}$ ) del compuesto  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  de fase kesterita [5,18–24].



**Figura 4.13:** Espectros Raman de las muestras del Grupo 4.

Los espectros Raman de las muestras  $\text{CZT}_{0.7}\text{G}_{0.3}\text{S} - 4$  y  $\text{CZT}_{0.3}\text{G}_{0.7}\text{S} - 4$  presentan las mismas bandas que reveló la muestra  $\text{CZTS} - 4$ , con un ligero desplazamiento en sus posiciones hacia mayores frecuencias. Las bandas correspondientes a los modos vibracionales A del compuesto  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  de fase kesterita están asociados a vibraciones de alargamiento (*stretching*), flexión (*bending*) y rotación (*rotation*) de los aniones ( $\text{S}^{2-}$ ) coordinados de forma tetraédrica con los cationes (Sn) a lo largo del eje *c* (como se explicó en el apartado 1.2.3). Por lo tanto, la incorporación de Ge en la red cristalina de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$  resulta en una disminución de la distancia entre los iones (cationes y aniones), que produce modificaciones en la interacción entre los átomos Sn/Ge y S. Como consecuencia, las bandas localizadas en  $280\text{ cm}^{-1}$  (rotación) y  $330\text{ cm}^{-1}$  (estiramiento) son desplazadas a mayores frecuencias en el espectro Raman, de los cuaternarios contenidos de Ge, como se ve en la **Figura 4.13**. El espectro Raman de la muestra  $\text{CZGS} - 4$  reveló una banda intensa en  $352\text{ cm}^{-1}$  con una protuberancia centrada en  $290\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a los modos vibracionales A (estiramiento y rotación, respectivamente) del compuesto  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  de fase kesterita [17, 26]. Sin embargo, la banda principal tiene una forma asimétrica, posiblemente causada por la presencia de la fase ortorrómbica del ternario  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$ , debido a que la posición característica de su banda principal está en  $303\text{ cm}^{-1}$  [27].

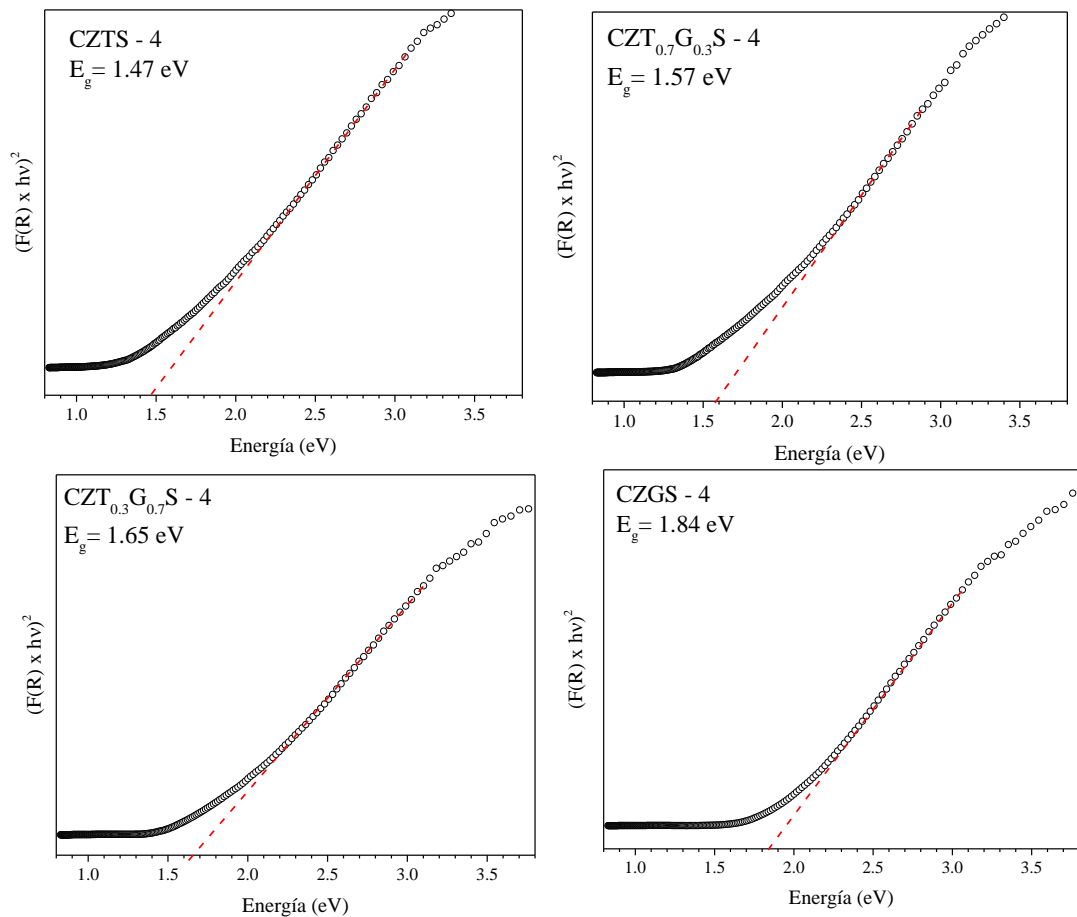
La información sobre la capacidad de absorción de la luz en materiales semiconductores es punto clave para determinar su posible aplicación en dispositivos fotovoltaicos. Para evaluar las propiedades ópticas de este Grupo 4, realizamos mediciones de reflectancia difusa en ellas. En los espectros de DRS de las muestras, presentados en la **Figura 4.14**, se aprecia que la reflectancia total de todas las muestras aumenta gradualmente de región infrarrojo ( $1500\text{ nm}$ ) hacia infrarrojo cercano (a visible), hasta alrededor de  $950\text{ nm}$ . En general, la reflectancia de las muestras disminuye fuertemente a longitudes menores de  $950\text{ nm}$ , lo que indica una fuerte absorción en este rango (visible).



**Figura 4.14:** Espectro de reflectancia difusa de las muestras del Grupo 4. La línea punteada marca la posición de 950 nm.

Para determinar la brecha energética de las muestras, aplicamos el formalismo Kubelka-Munk [28] a los espectros de reflectancia obtenidos anteriormente. Los espectros de reflectancia de todas las muestras del Grupo 4 fueron transformadas en coeficiente de Kubelka-Munk,  $F(R_{\infty})$  utilizando el procedimiento presentado en el apartado 3.5.5. Los valores de la brecha energética ( $E_g$ ) de todas las muestras del Grupo 4 fueron determinadas graficando  $[F(R_{\infty})h\nu]^2$  contra  $h\nu$  y extrapolando la porción lineal de la gráfica al eje de energía del fotón [28]. Los resultados revelaron que las muestras de este Grupo 4 poseen brecha energética directa, y varía entre 1.47 a 1.84 eV por variación de la fracción (x) de Ge de 0.0 a 1.0 (**Figura 4.15**). Los valores de las brechas energéticas de las muestras son consistentes con reportes anteriores de la literatura [7, 13, 17], y se consideran apropiados para aplicaciones en dispositivo fotovoltaicos. Recordando que el coeficiente de Kubelka-Munk ( $F(R_{\infty})$ ) es igual a  $k/s$  ( $F(R_{\infty}) = k/s$ ), donde  $k$  es el coeficiente de absorción y  $s$  el coeficiente de dispersión, y teniendo en cuenta que el coeficiente de dispersión es independiente de la longitud de onda donde el material absorbe la luz, al graficar el

coeficiente de Kubelka-Munk vs la longitud de onda se puede relacionar cualitativamente con un espectro convencional de absorción [29, 30]. El coeficiente de absorción estimado de la función  $F(R_\infty)$  se encuentra entre  $1 \times 10^4$  y  $6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  (disminuye conforme aumenta el valor de  $x$ ) en las muestras de este grupo ( $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ ), el cual es adecuado para aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos.



**Figura 4.15:** Gráficos de función Kubelka-Munk de las muestras del Grupo 4, utilizados para estimación de sus brechas energéticas ( $E_g$ ).

#### 4.4.1 Discusión de los resultados de las muestras del Grupo 4

Los resultados de XRD y espectroscopia Raman de las muestras del Grupo 4 indican que los compuestos cuaternarios CZTS – 4 y  $\text{CZT}_{0.7}\text{G}_{0.3}\text{S} - 4$  sintetizados por el método adaptado son de fase kesterita pura, sin contener ninguna fase no deseada. Sin embargo, los cuaternarios  $\text{CZT}_{0.3}\text{G}_{0.7}\text{S} - 4$  y CZGS – 4 sintetizados, aun cuando son mayoritariamente de fase kesterita, contienen una fase no deseada de  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$ , aunque en pequeñas fracciones.

Los valores estimados de los parámetros de red y volumen de la celda unitaria de los cuaternarios sintetizados concuerdan con los valores reportados [7, 18], lo que confirma que la sustitución del Sn por Ge se realizó de manera exitosa y que los cristalitas de los cuaternarios sintetizados poseen buena estequiometría, aun cuando existe la presencia de los cristalitas de otra fase ternaria no deseada ( $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$ ).

Por otro lado, las posiciones y el deslizamiento (hacia mayores números de onda) de las bandas correspondiente a los modos A de los cuaternarios en sus espectros Raman concuerdan con los reportados en la literatura [5, 16–18, 31], lo que confirma la formación del compuesto  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$  ( $x= 0, 0.3, 0.7$  y  $1$ ) en fase kesterita y la incorporación exitosa de Ge en su red cristalina.

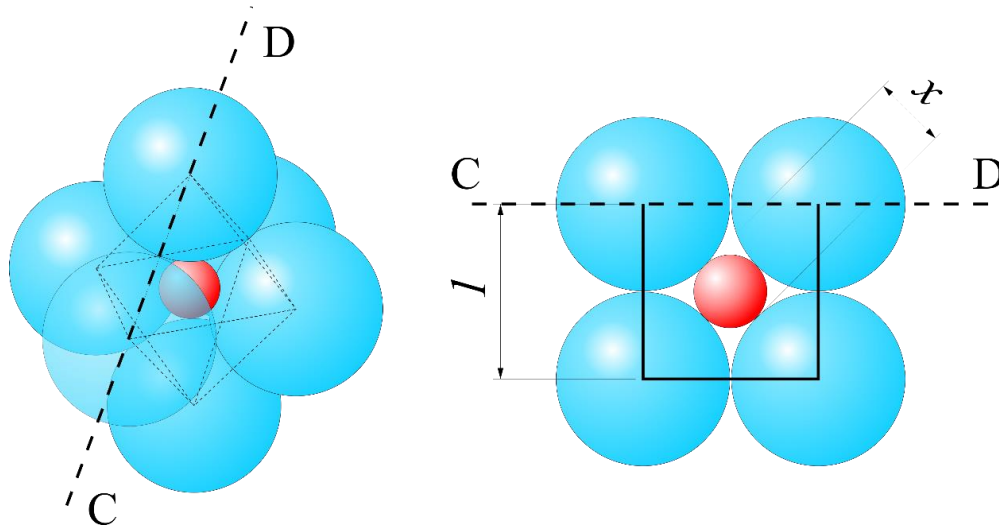
Cuando el análisis de EDS reveló la presencia de Ge en cantidades muy aproximadas a sus cantidades nominales en la muestra  $\text{CZT}_{0.7}\text{G}_{0.3}\text{S} - 4$ ,  $\text{CZT}_{0.3}\text{G}_{0.7}\text{S} - 4$  y  $\text{CZGS} - 4$ , la formación de fase no deseada ( $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$ ) aumenta gradualmente con el incremento de Ge en los compuestos. El análisis DRS de las muestras reveló un alto coeficiente de absorción ( $>10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) en todas las muestras cuaternarias fabricadas, en el rango espectral visible, además del incremento de la brecha energética gradual conforme el incremento del contenido de Ge en ellas. Todas estas características indican que los cuaternarios de este grupo son adecuados para aplicaciones optoelectrónicas, como los dispositivos fotovoltaicos.

Como se ve en los espectros XRD de las muestras, no aparecen las bandas de difracción en bajos ángulos de Bragg ( $< 15^\circ$ ) que corresponde a la formación de complejos M-En. Este resultado corrobora que la adición de agua en cantidad abundante y la elevada temperatura del tratamiento hidrotérmal facilitan la ruptura de los complejos M-En.

La formación de la fase  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  como impureza en las muestras que contienen altas concentraciones de Ge está probablemente asociada a la inestabilidad del poliedro de coordinación del Sn/Ge – S del compuesto  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ . Esta inestabilidad puede explicarse considerando las reglas de Pauling, en específico la primera regla [32].

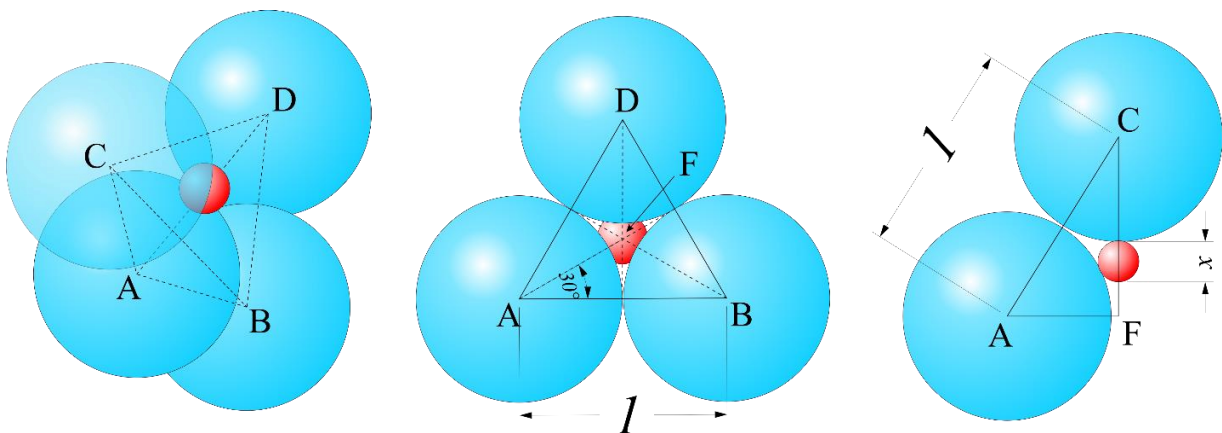
La primera regla de Pauling establece geoméricamente las condiciones de estabilidad de los poliedros de coordinación formados por la coordinación del anión con el catión en compuestos iónicos. Para el arreglo geométrico, se considera un empaquetamiento compacto

de esferas rígidas. En el caso en que los aniones coordinen al catión con un poliedro octaédrico, como se ilustra en la **Figura 4.16**, se calcula de manera sencilla la relación de radio que existe entre catión y anión (relación de radio =  $x = r_c/r_a$ ). La coordinación octaédrica tiene la relación de radios igual a 0.414 ( $r_c/r_a = 0.414$ ).



**Figura 4.16:** Representación esquemática de un poliedro de coordinación formando un octaedro. Los aniones son las esferas de color azul y el catión es la esfera de color rojo.

Otro ejemplo sería la coordinación tetraédrica de los aniones alrededor del catión, como el caso de la **Figura 4.17**. En el caso de la coordinación tetraédrica de los aniones, la relación de radios es igual a 0.225 ( $r_c/r_a = 0.225$ ). Por lo tanto, se puede decir que la formación del poliedro estable de coordinación tetraédrico necesita tener relaciones de radios dentro del rango de 0.225 a 0.414 ( $0.225 \leq r_c/r_a \leq 0.414$ ).



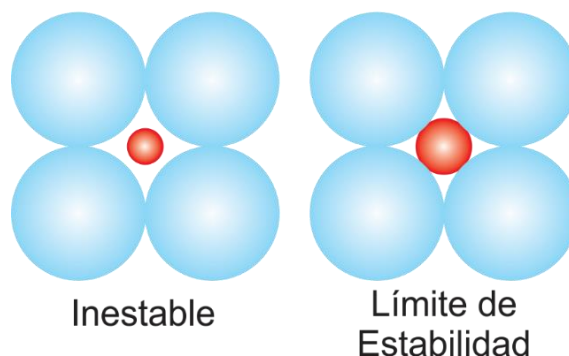
**Figura 4.17:** Representación esquemática de un poliedro de coordinación formando un tetraedro. Los aniones son las esferas de color azul y el catión es la esfera de color rojo.

Recordando que los compuestos cuaternarios de este trabajo ( $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_4$  y  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ ) tienen cationes Sn y Ge en ambientes tetraédricos (véase apartado 1.2.1) es necesario calcular las relaciones de radios para determinar la estabilidad del poliedro. Los valores calculados se exponen en la **Tabla 4.4**.

**Tabla 4.4:** Relaciones de radio calculados. Los radios iónicos se tomaron de [4].

Catión	Anión	$r_c/r_a$
Sn	Se	0.277
	S	0.298
Ge	Se	0.196
	S	0.211

Como se ve en la **Tabla 4.4**, los poliedros tetraédricos que se formen con Ge y S/Se tiene relaciones de radio por debajo del rango (0.225 – 0.414). Cuando se tiene un valor menor a este rango, ocurre el caso inestable que se ilustra en la **Figura 4.18**. La formación tetraédrica se vuelve inestable por la fuerza de repulsión de los aniones y el sistema no alcanza el mínimo de energía de red cristalina [32, 33]. Por lo tanto, podemos decir que la formación del tetraedro será difícil y buscará formar otro poliedro que le permita tener la menor energía, que en este caso es la formación de otros compuestos. Por ejemplo, el ternario  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  tiene cationes de Ge en ambientes tetraédricos con el S, sin embargo, el poliedro tetraédrico tiene una deformación en los enlaces que permite alcanzar el estado mínimo del sistema [34].



**Figura 4.18:** Esquematización del poliedro de coordinación estable hasta el inestable. La esfera de color rojo es el catión y las esferas de color azul son los aniones.

De acuerdo a la teoría de ácidos y bases duros y blandos (*HSAB*, por sus siglas en inglés, *hard and soft acids and bases*), los cationes se pueden clasificar como ácidos duros, intermedios o blandos, dependiendo de su polarizabilidad. En forma similar, los aniones y moléculas que tengan cierto carácter básico se clasifican como bases duras, intermedias o blandas. En las **Tablas 4.5** y **4.6** se muestran ejemplos representativos de ácidos y bases clasificados en cada una de las categorías. De acuerdo a esta teoría, los cationes clasificados como duros tienden a formar enlaces químicos con aniones o moléculas clasificadas como bases duras, y los cationes blandos forman enlaces químicos más estables cuando reaccionan con bases blandas. En general, los cationes clasificados como ácidos duros tienen una alta carga positiva, un tamaño pequeño y carecen de electrones desapareados en la capa de valencia (por ejemplo,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ). En forma similar, los cationes clasificados como ácidos blandos tienen una carga positiva baja, un tamaño grande y pares de electrones no compartidos en la capa de valencia (por ejemplo,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ) [35-37].

**Tabla 4.5:** Clasificación de ácidos como duros, intermedios y blandos de acuerdo a la teoría *HSAB* [35].

Ácidos duros	Ácidos intermedios	Ácidos blandos
$\text{H}^+$ , $\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$		
$\text{Be}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$		
$\text{BF}_3$ , $\text{BCl}_3$ , $\text{B(OR)}_3$	$\text{B(CH}_3)_3$	$\text{BH}_3$ , $\text{TI}^+$ , $\text{TI(CH}_3)_3$
$\text{Al}^{3+}$ , $\text{Al(CH}_3)_3$ , $\text{AlCl}_3$ , $\text{AlH}_3$		
$\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Co}^{3+}$	$\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Rh}^{3+}$ , $\text{Ir}^{3+}$ , $\text{Ru}^{3+}$ , $\text{Os}^{2+}$	$\text{Cu}^+$ , $\text{Ag}^+$ , $\text{Au}^+$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , $[\text{CO(CN)}_5]^{2-}$ , $\text{Pd}^{2+}$ , $\text{Pt}^{2+}$ , $\text{Pt}^{4+}$ , $\text{Br}_2$ , $\text{I}_2$
Iones con estado de oxidación de 4 o mayor		Metales con estado de oxidación cero
HX (moléculas con enlaces a hidrógeno)		

**Tabla 4.6:** Clasificación de las bases como duras, intermedias y blandas de acuerdo a la teoría *HSAB* [35].

Bases duras	Bases intermedias	Bases blandas
		H <sup>-</sup>
F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>
H <sub>2</sub> O, OH <sup>-</sup> , O <sup>2-</sup>		H <sub>2</sub> S, SH <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> , Se <sup>2-</sup>
ROH, RO <sup>-</sup> , R <sub>2</sub> O, CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>		RSH, RS <sup>-</sup> , R <sub>2</sub> S
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SCN <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , RNC, CO
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
NH <sub>3</sub> , RNH <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N, N <sub>2</sub>	PR <sub>3</sub> , P(OR) <sub>3</sub> , AsR <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>

Los aniones Se<sup>2-</sup> y S<sup>2-</sup> son grandes, altamente polarizables y están clasificados como bases blandas. Por lo tanto, prefieren formar enlaces con ácidos blandos, como el catión Cu<sup>+</sup> y también con el catión Zn<sup>2+</sup> (ácido intermedio). Sin embargo, los aniones Se<sup>2-</sup> y S<sup>2-</sup> forman enlaces menos estables cuando reaccionan con cationes ácidos muy duros, como el Ge<sup>4+</sup>. Cabe mencionar que el catión Sn<sup>4+</sup> es más grande y menos duro que el catión Ge<sup>4+</sup>, por lo tanto, el Sn<sup>4+</sup> forma enlaces más estables con los aniones blandos Se<sup>2-</sup> y S<sup>2-</sup> que el catión Ge<sup>4+</sup>. Este análisis permite sugerir el siguiente orden de estabilidad en los compuestos cuaternarios Cu<sub>2</sub>ZnGeSe<sub>4</sub> < Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> < Cu<sub>2</sub>ZnGeS<sub>4</sub> < Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>, lo cual concuerda con los resultados obtenidos en este trabajo de tesis.

Esta propuesta de estabilidad en los compuestos permite entender porqué se forman con mayor facilidad las fases no deseadas, como el caso del compuesto Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>. Recordamos que en el crecimiento del compuesto Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>, obtuvimos como fase secundaria el binario CuSe por la interacción de un catión blando con un anión blando, lo que concuerda con la teoría HSAB. Por el contrario, el compuesto más estable en la secuencia de estabilidad propuesta (Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>) se obtuvo en fase pura, como se mostró en la **Figura 4.11a**. Además, la teoría de HSAB explica porqué el método químico que empleamos no favorece la formación de los compuestos cuaternarios. De hecho, en los crecimientos realizados utilizando GeCl<sub>4</sub> como precursor del Ge (no fueron presentados) se formó GeO<sub>2</sub> como subproducto (detectado por XRD y espectroscopia Raman), lo que corrobora que se favorece la reacción de cationes duros con aniones duros.

## 4.5 Referencias

- [1] S. Chen, A. Walsh, X.-G. Gong, S.-H. Wei, “Classification of Lattice Defects in the Kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  Earth-Abundant Solar Cell Absorbers,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 11, págs. 1522–1539, Mar. 2013.
- [2] M. Pal, Y. T. Luna, R. S. González, N. R. Mathews, F. Paraguay-delgado, U. Pal, “Phase controlled synthesis of  $\text{CuSbS}_2$  nanostructures: Effect of reaction conditions on phase purity and morphology,” *Mater. Des.*, vol. 136, págs. 165–173, 2017.
- [3] M. Morihama, F. Gao, T. Maeda, T. Wada, “Crystallographic and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{Se}_4$  solid solution,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 53, no. 4S, pág. 04ER09, Ene. 2014.
- [4] R. D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides,” *Acta Crystallogr. Sect. A*, vol. 32, no. 5, págs. 751–767, Sep. 1976.
- [5] E. Garcia-Llamas *et al.*, “Multiwavelength excitation Raman scattering of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x(\text{S,Se})_4$  single crystals for earth abundant photovoltaic applications,” *J. Alloys Compd.*, vol. 692, págs. 249–256, 2017.
- [6] M. Guc, S. Levchenko, V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, E. Arushanov, A. Pérez-Rodríguez, “Polarized Raman scattering analysis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$  single crystals,” *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 19, 2013.
- [7] D. B. Khadka, J. H. Kim, “Band gap engineering of alloyed  $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Q}_4$  (Q = S,Se) films for solar cell,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 4, págs. 1706–1713, 2015.
- [8] N. B. Mortazavi Amiri, A. Postnikov, “Electronic structure and lattice dynamics in kesterite-type  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  from first-principles calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 82, no. 20, pág. 205204, Nov. 2010.
- [9] B. Minceva-Sukarova, M. Najdoski, I. Grozdanov, C. J. Chunnillall, “Raman spectra of thin solid films of some metal sulfides,” *J. Mol. Struct.*, vol. 410–411, no. 96, págs. 267–270, 1997.
- [10] G. Marcano *et al.*, “Raman scattering and X-ray diffraction study in  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ ,” *Solid State Commun.*, vol. 146, no. 1–2, págs. 65–68, Abr. 2008.
- [11] P. M. P. Salomé, P. A. Fernandes, J. P. Leitão, M. G. Sousa, J. P. Teixeira, A. F. Da Cunha, “Secondary crystalline phases identification in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin films: contributions from Raman scattering and photoluminescence,” *J. Mater. Sci.*, vol. 49, no. 21, págs. 7425–7436, Nov. 2014.

- [12] C. E. Housecroft, E. C. Constable, “Ligands,” en *chemistry: An Introduction to Organic, Inorganic and Physical Chemistry*, Fourth edi., England: Pearson Education Limited, 2010, págs. 826–831.
- [13] X. Peng, S. Zhang, Y. Xiang, “Solvothermal synthesis of  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_4$  and  $\text{Cu}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_3$  nanoparticles with tunable band gap energies,” *J. Alloys Compd.*, vol. 640, págs. 75–81, Ago. 2015.
- [14] R. B. V. Chalapathy, S. Das, J.-S. Ma, J.-C. Sung, C.-H. Lu, “Characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe) nanoparticles synthesized via solvothermal method for solar cell applications,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 26, no. 10, págs. 7673–7682, Oct. 2015.
- [15] M. Latha, R. Aruna Devi, S. Velumani, “Hot injection synthesis of  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  nanocrystals with tunable bandgap,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 79, págs. 450–456, Mayo 2018.
- [16] M. Singh, T. R. Rana, J. H. Kim, “Fabrication of band gap tuned  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)(\text{S},\text{Se})_4$  absorber thin film using nanocrystal-based ink in non-toxic solvent,” *J. Alloys Compd.*, vol. 675, págs. 370–376, 2016.
- [17] E. Garcia-Llamas *et al.*, “Wide band-gap tuning  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$  single crystals: Optical and vibrational properties,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 158, no. 4S, págs. 147–153, Dic. 2016.
- [18] J. Chen, W. Li, C. Yan, S. Huang, X. Hao, “Studies of compositional dependent  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x})\text{S}_4$  thin films prepared by sulfurizing sputtered metallic precursors,” *J. Alloys Compd.*, vol. 621, págs. 154–161, Feb. 2015.
- [19] M. Dimitrievska *et al.*, “Structural Polymorphism in ‘Kesterite’  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ : Raman Spectroscopy and First-Principles Calculations Analysis,” *Inorg. Chem.*, vol. 56, no. 6, págs. 3467–3474, Mar. 2017.
- [20] M. Guc *et al.*, “Polarized Raman scattering study of kesterite type  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  single crystals,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, pág. 19414, 2016.
- [21] D. Dumcenco, Y.-S. S. Huang, “The vibrational properties study of kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  single crystals by using polarization dependent Raman spectroscopy,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 35, no. 3, págs. 419–425, Ene. 2013.
- [22] A. Khare, B. Himmetoglu, M. Johnson, D. J. Norris, M. Cococcioni, E. S. Aydil, “Calculation of the lattice dynamics and Raman spectra of copper zinc tin chalcogenides and comparison to experiments,” *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 8, pág. 083707, Abr. 2012.

- [23] D. B. Khadka, J. Kim, “Study of structural and optical properties of kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnGeX}_4$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) thin films synthesized by chemical spray pyrolysis,” *CrystEngComm*, vol. 15, no. 48, pág. 10500, 2013.
- [24] M. Dimitrievska *et al.*, “Multiwavelength excitation Raman scattering study of polycrystalline kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 2, 2014.
- [25] J. M. Skelton, A. J. Jackson, M. Dimitrievska, S. K. Wallace, A. Walsh, “Vibrational spectra and lattice thermal conductivity of kesterite-structured  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ,” *APL Mater.*, vol. 3, no. 4, pág. 041102, Abr. 2015.
- [26] L. Huang *et al.*, “Cu content dependence of morphological, structural and optical properties for  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  thin films synthesized by sulfurization of sputtered precursors,” *Mater. Lett.*, vol. 159, págs. 1–4, Nov. 2015.
- [27] M. Ishii, M. Onoda, X. Chen, H. Wada, K. Shibata, “Vibrational spectra and phase transitions of  $\text{Cu}_8\text{MX}_6$  ( $M=\text{Si}, \text{Ge}; X=\text{S}, \text{Se}$ ) and  $\text{Cu}_4\text{GeS}_4$ ,” *Solid State Ionics*, vol. 136–137, págs. 403–407, Nov. 2000.
- [28] A. Escobedo Morales, E. Sánchez Mora, U. Pal, “Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures,” *Rev. Mex. Física S*, vol. 53, no. 5, págs. 18–22, 2007.
- [29] G. Kortüm, W. Braun, G. Herzog, “Principles and Techniques of Diffuse-Reflectance Spectroscopy,” *Angew. Chemie Int. Ed. English*, vol. 2, no. 7, págs. 333–341, Jul. 1963.
- [30] J. D. Lindberg, D. G. Snyder, “Determination of the Optical Absorption Coefficient of Powdered Materials Whose Particle Size Distribution and Refractive Indices Are Unknown,” *Appl. Opt.*, vol. 12, no. 3, pág. 573, Mar. 1973.
- [31] J. M. Cano-Torres *et al.*, “Raman characterization and modelling of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$  single crystals grown using chemical vapor transport,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 66, págs. 671–677, Abr. 2017.
- [32] L. Pauling, “The principles determining the structure of complex ionic crystals,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 51, no. 4, págs. 1010–1026, Abr. 1929.
- [33] “8.2: Ionic Bonding - Chemistry LibreTexts,” 2018. Disponible: [https://chem.libretexts.org/Textbook\\_Maps/General\\_Chemistry/Map%3A\\_Chemistry\\_-\\_The\\_Central\\_Science\\_\(Brown\\_et\\_al.\)/08.\\_Basic\\_Concepts\\_of\\_Chemical\\_Bonding/8.2%3A\\_Ionic\\_Bonding](https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/General_Chemistry/Map%3A_Chemistry_-_The_Central_Science_(Brown_et_al.)/08._Basic_Concepts_of_Chemical_Bonding/8.2%3A_Ionic_Bonding). [acceso en Septiembre de 2018].

- [34] M. Onoda, X.-A. Chen, K. Kato, A. Sato, H. Wada, "Structure refinement of  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  using X-ray diffraction data from a multiple-twinned crystal," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, vol. 55, no. 5, págs. 721–725, Oct. 1999.
- [35] G. L. Miessler, P. J. Fisher, D. A. Tarr, *Inorganic Chemistry*, 5th ed.; Pearson Education, Inc.: Boston, 2014.
- [36] Pearson, R. G. *Chemical Hardness*, 1st ed.; Wiley-VCH Verlag: Weinheim, Germany, 1997.
- [37] R. G. Pearson, "Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles," *J. Chem. Educ.*, vol. 45, págs. 581-587, 1968.

## Capítulo 5 – Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, que trata sobre la síntesis y caracterización de nanoestructuras calcogenuras del sistema Cu-Zn-Sn-Ge, se obtienen las conclusiones siguientes:

Al parecer, no es posible sintetizar nanoestructuras de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_4$  en fase pura por el método solvotermal o hidrotermal en ningún valor de  $x$  por la restricción impuesta por la primera regla de Pauling y la teoría de *HSAB*. De hecho, aparentemente, no se puede crecer este compuesto por ninguna técnica química en condiciones de equilibrio termodinámico.

En la síntesis del compuesto  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_4$  con el valor nominal  $x=1$  por el método hidrotermal usando como precursor  $\text{GeO}_2$ , se obtuvieron estructuras en forma de barras (largo= 12.81  $\mu\text{m}$  y ancho 870 nm) de tamaño micrométrico cuya composición química aproximada es  $\text{Cu}_6\text{Zn}_2\text{GeSe}_9$ .

Sí es posible sintetizar los cuaternarios calcogenuros de azufre ( $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ ) en fase pura por el método hidrotermal asistido por etilendiamina (ligante) hasta un límite de fracción  $x$  (cuando  $x < 0.7$ ) debido a las restricciones de la primera regla de Pauling y la teoría de *HSAB*.

Las muestras del grupo 4 ( $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ ) presentan valores de brecha energética entre 1.47 a 1.84 eV, dependiendo del valor  $x$ , con alto coeficiente de absorción en el rango espectral visible y estequiometría muy cercana a lo nominal, lo que indica que las nanoestructuras son muy adecuadas para aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos.