



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

**“DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE
PELÍCULAS DELGADAS DE $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Y
 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ PARA SU APLICACIÓN EN
CELDA FOTOVOLTAICAS”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

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

PRESENTA

M. C. DAVID MORA HERRERA

DIRECTORES DE TESIS

**DRA. MOU PAL
DR. JOSÉ SANTOS CRUZ**

No. de CVU: 862194

MAYO 2023

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Instituto de Física "Ing. Luis Rivera Terrazas"

Titulo

Desarrollo y caracterización de películas delgadas de
 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ y $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ para su aplicación en
celdas fotovoltaicas

Tesis que para obtener el grado de
Doctor en Ciencias (en la especialidad de Ciencia de
Materiales)

Presenta:

M. C. David Mora Herrera

Dirigida por:

Dra. Mou Pal (IFUAP)

Dr. José Santos Cruz (UAQ)

IFUAP

18 de mayo de 2023

Nota de Aceptación

Firma del presidente del jurado

Firma del jurado

Firma del jurado

Puebla, Puebla, México 2023

Agradecimientos

- Me gustaría aprovechar esta oportunidad para expresar mi más sincero agradecimiento a mi asesora de tesis, a la Dra. Mou Pal por guiarme en este esfuerzo y ser una fuente de inspiración constante. Sé que he tenido muchas demandas y aprecio su tiempo y consideración, ha ahorrado tiempo para hacer todos los esfuerzos posibles, por ayudarme a realizar este trabajo de tesis, también por su apoyo en infraestructura y recursos. Nada de esto hubiera sido posible sin su guía. De la misma manera estoy muy agradecido con el Dr. José Santos Cruz por su contante evaluación y seguimiento a este nuestro proyecto. *Muchas gracias.*
- A los miembros que integran el jurado: Dr. Julio Villanueva Cab, Dr. N. Rutilo Silva González, Dr. José Santos Cruz, Dr. Felipe Pérez Rodríguez y al Dr. José Alberto Luna López, por el tiempo dedicado a la revisión de esta tesis.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (*CONACyT*) por el apoyo económico brindado durante mis estudios de maestría y doctorado (CVU #862194), a VIEP-BUAP con el proyecto 100468355-VIEP 2022 y al Gobierno de México.
- Estoy profundamente agradecido con el Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas” por la formación académica que recibí, así como su apoyo en todo momento.
- A los doctores y a los técnicos académicos quienes me asistieron en la caracterización de materiales: al Dr. N. Rutilo Silva González por su apoyo en el Microscopio Electrónico de Barrido, al Dr. Francisco Paraguay Delgado por su apoyo en el Microscopio Electrónico de Transmisión, al Dr. Sadasivan Shaji por su apoyo en las caracterizaciones de XPS. Al Dr. Ulises Salazar Kuri por las mediciones en XRD. A la Dra. Laura Elvira Serrano de la Rosa por su tiempo, capacitación y asistencia en todos los equipos del laboratorio central (desde mi servicio social en la licenciatura). Al Ing. Leonel San Román Escudero por su tiempo y asistencia en el laboratorio de química general.
- A la Dra. Carolina Janani Diliegros Godines por su capacitación en el Laboratorio de Nanomateriales Fotovoltáicos y Fotoactivos. Al Dr. Jesús Capistran Martínez, por su capacitación y por compartir sus conocimientos.

- A mis amigos de generación, Andrés, Jorge, Denisse, Fernando, José Andrés, David Chong, Refugio, Edgar, José Emigdio y Edgar Puente, por su apoyo y por su amistad.

- A todos los catedráticos de nuestro instituto con gran admiración y afecto.

- A mi madre, porque ella fue la que sembró en mí ese amor por la ciencia, el amor por estudiar y seguir adelante, por todos los valores que me inculcaste y básicamente a pensar y ver el mundo para hacerme un hombre de bien. Te amo mucho.

- A mi pareja, cuando es la indicada y en el mejor momento de mi vida, es el detonante hacia el éxito, por esto mismo, sé de tu inspiración, el recorrido de este camino no hubiera sido igual, cada experiencia única de aprendizaje la he disfrutado y aprovechado al máximo y por esto también sé que te amo Lupita.

Dedicatoria

Dedicado a:
Mi madre Irma
A mis hermanos, Alex y Rafa
A mi abuelita Rubí
A mi Lupita
A mi familia

Resumen

En esta tesis se presentan los resultados científicamente más interesantes y/o útiles en la práctica obtenidos en este proyecto de doctorado. Dichos resultados están relacionados con las propiedades fundamentales del material $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) y su aleación con Ge. Parte del trabajo es en hacer más fructíferas las perspectivas del método de tinta o solución para fabricar de manera económica celdas solares de segunda generación.

La primera ruta de síntesis utilizada fue por *drop-casting* utilizando DMSO como solvente. Se optimizó un tratamiento térmico adecuado que permitió la cristalinidad, mejorar la superficie de la capa absorbente y el crecimiento de grano. Mediante la optimización del tratamiento térmico se sintetizaron con éxito películas de CZTS en un proceso sencillo de un solo paso. Sin embargo, la superficie de las películas no eran las adecuadas, eran rugosas y con grietas muy pronunciadas. Además de tener un espesor superior a las $5 \mu\text{m}$ no deseadas para este tipo de dispositivos basados en kesterita. Pero, con esta primera síntesis se logró optimizar un tratamiento térmico capaz de mejorar un poco la superficie de las películas de CZTS.

Explorando otros métodos de síntesis, se desarrollaron nanopartículas de CZTS por el método solvotermal utilizando EDA como solvente. El objetivo fue observar la correcta incorporación de Ge en la red kesterita con una proporción definida como $\frac{[\text{Ge}]}{[\text{Ge}+\text{Sn}]}$ = 0, 0.25, 0.5, 0.75 y 1. Debido a las sales precursoras que se utilizaron, se obtuvo una mezcla de fases: kesterita y ortorrómbica, a partir de 0.25 en contenido de Ge, esto por la rápida incorporación de los cationes de Zn^{+2} y Ge^{+4} . Por otro lado, se pudo observar la sintonización de la banda prohibida de 1.37 a 1.96 eV cuando se incorpora Ge. Estas nanopartículas introdujeron además la ventaja de que podían dispersarse en otros solventes como el tolueno para formar tintas o pastas para su correcto depósito por *Dr. Blade*. Sin embargo, el espesor de estas películas sigue siendo superior a las $5 \mu\text{m}$.

El último método de síntesis y depósito fue por *spin-coating*, utilizando como solvente 2-Metoxietanol. Este solvente permitió conocer más acerca del método de depósito por *spin-coating*, los resultados indicaron que una mayor velocidad de centrifugado era más favorable para lograr una película más densamente empaquetada y sin poros a simple vista. Al utilizar 2-Metoxietanol, se consiguen espesores superiores a los 500 nm. El secreto para conseguir una morfología superior, es disolver las sales precursoras en una secuencia específica para la correcta oxidación de las mismas. Al modificar esto y

luego de explorar que el solvente 2-Metoxietanol es el indicado, se incorporó el precursor de Ge en la tinta molecular precursora con una razón de $\frac{[Ge]}{[Ge+Sn]} = 0, 0.1, 0.15, 0.2$ y 0.25, debido a la delicadeza del precursor de Ge y lo aprendido en el desarrollo de nanopartículas. Con ello, se pudo mejorar la morfología de la superficie, conseguir con éxito la estructura kesterita sin una coexistencia de fases, modificar la banda prohibida de 1.46 a 1.61 eV, reducir los defectos intrínsecos de la red, aumentar la concentración de los portadores de carga y disminuir su movilidad.

Con la película delgada de CZTGS por *spin-coating* se desarrollaron celdas solares en configuración “superestrato” FTO/TiO₂/CdS/CZTGS/Grafito. La mejor celda solar con un contenido de Ge de 0.25 muestra un $V_{OC} = 716$ mV, $J_{SC} = 1.94$ mA/cm², $FF = 40.8\%$ y $PCE = 0.56\%$. El problema principal es el bajo valor de J_{SC} debido a que no existe un tratamiento térmico en una atmósfera de azufre. Sin embargo, se presenta un dispositivo funcional a base de soluciones. Por otro lado, se exploró la posibilidad de hacer la configuración “substrato” Mo/CZTGS/CdS/Ag, pero al no contar con equipos de alto vacío para el correcto depósito de las capas ventana de ZnO y ZnO: Al, solo se exploró su caracterización en oscuridad mostrando un comportamiento de diodo.

Por último, se realizó un análisis de la heterounión CdS/CZTGS en oscuridad y en iluminación siguiendo las ecuaciones descritas a lo largo de este trabajo de investigación. Con todos los parámetros obtenidos en el desarrollo experimental por *spin-coating* se realizó una serie de simulaciones en *SCAPS-1D*. En estos cálculos teóricos nos ayudaron a entender y comprender mejor las estrategias para el desarrollo de celdas solares de segunda generación.

Abstract

In this thesis, I will present some scientifically interesting and/or practically useful results obtained in my doctoral project. These results are related to the fundamental properties of the $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) material and its alloying with Ge. Part of the work is to make more fruitful the prospects for a solution to economically manufacture second generation solar cells.

The first synthesis route used was by *drop-casting* method using dimethyl sulfoxide as solvent, which gave me the practical opportunity to get acquainted with the CZTS material and to be able to optimize an adequate heat treatment that allows an improvement in grain recrystallization and surface morphology. By optimizing the heat treatment, CZTS films were successfully synthesized in a simple one-step process. However, the surface of the films was not adequate, they were rough and with pronounced cracks. Additionally, a thickness as high as $5\ \mu\text{m}$ is unwanted for this type of kesterite-based devices. But, with this first synthesis, I was able to optimize the annealing condition for CZTS films capable of promoting film densification and grain growth.

Exploring other synthesis methods, I developed CZTS nanoparticles by the solvothermal method using ethylenediamine as solvent. The objective was to observe the correct incorporation of Ge in the kesterite network with a ratio defined as $x = \frac{[\text{Ge}]}{[\text{Ge}+\text{Sn}]}$ = 0, 0.25, 0.5, 0.75 and 1. Due to the type of precursor salts used during the synthesis, a mixture of phases was obtained, namely, kesterite and orthorhombic structures starting from $x = 0.25$. This is possibly due to the rapid incorporation of the cations of Zn^{+2} and Ge^{+4} into the growing nuclei. On the other hand, it was possible to observe the tuning of the band gap from 1.37 to 1.96 eV when Ge is incorporated into kesterite lattice. These nanoparticles offer the advantage that they could be dispersed in other solvents such as toluene to form inks or pastes for correct deposition of nanocrystals into films by using *Dr. Blade* method. However, the thickness of these films is still much higher $\sim 5\ \mu\text{m}$.

The last method of synthesis and deposit was by spin-coating, using 2-Methoxyethanol as solvent. This solvent allowed me to learn more about the spin-coating deposition method, the results indicated that a higher spin speed was more favorable to achieve a more densely packed film without visible pinholes. By using 2-Methoxyethanol, thicknesses greater than 500 nm are achieved. The secret to achieve a superior morphology is to dissolve the precursor salts in a specific sequence for their correct oxidation. By mo-

difying the sequence of salt addition and using 2-Methoxyethanol as the right solvent, the Ge precursor was incorporated into the precursor molecular ink with a molar ratio of $\frac{[Ge]}{[Ge+Sn]} = 0, 0.1, 0.15, 0.2$ and 0.25 . The results showed the following achievements: a uniform and compact surface morphology, single phase Ge-alloyed kesterite in tetragonal structure without orthorhombic counterpart, a tailored composition-dependent band gap in the range of 1.46 to 1.61 eV, reduction of the intrinsic defects, and increment of carrier concentration.

The CZTGS thin film solar cells were developed in “superstrate” configuration. The best solar cell with a Ge content of 0.25 shows a $V_{OC} = 716$ mV, $J_{SC} = 1.94$ mA/cm², $FF = 40.8\%$ and $PCE = 0.56\%$. The main problem is the low value of J_{SC} due to the limited grain growth in the absorber layer. Possibly, thermal annealing in a sulfur-rich atmosphere can improve the grain recrystallization. Besides, the absence of window layers (due to the lack of sputtering system in laboratory) also contribute to the low photocurrent. However, a functional solution-based device is presented in this work. On the other hand, the possibility of making the “substrate” configuration was explored, but since we did not have high vacuum based equipment for the correct deposition of the ZnO and ZnO: Al window layers, only its characterization in the dark was explored, showing a diode behavior.

Finally, an analysis of the CdS/CZTGS heterojunction is given in the dark and in the light, following the equations described throughout this research work. Using all the materials properties obtained in our experimental work, a series of numerical simulations was carried out with *SCAPS-1D* software. These theoretical calculations helped us to understand the strategies for the development of second generation solar cells with enhanced efficiency.

Publicaciones

- D. Mora-Herrera, R. Silva-González, F. E. Cancino-Gordillo, M. Pal. Development of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films from a non-toxic molecular precursor ink and theoretical investigation of device performance using experimental outcomes, *Solar Energy* 199 (2020) 246-255.
- D. Mora-Herrera, M. Pal, F. Paraguay-Delgado. Facile solvothermal synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ nanocrystals: Effect of Ge content on optical and electrical properties, *Materials Chemistry and Physics* 257 (2021) 123764.
- J. Capistrán-Martínez, D. Loeza-Díaz, D. Mora-Herrera, F. Pérez-Rodríguez, M. Pal. Theoretical evaluation of emerging Cd-free Cu_3BiS_3 based solar cells using experimental data of chemically deposited Cu_3BiS_3 thin films, *J. Alloys Compd.* 867 (2021) 159156.
- D. Mora-Herrera, M. Pal, J. Santos-Cruz. Theoretical modelling and device structure engineering of kesterite solar cells to boost the conversion efficiency over 20 %, *Solar Energy* 220 (2021) 316-330.
- D. Mora-Herrera, M. Pal. Boosting the efficiency of Cd-free kesterite/kesterite tandem solar cell: A numerical simulation approach, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 138 (2022) 115056.
- D. Mora-Herrera, M. Pal. Path Toward the Performance Upgrade of Lead-Free Perovskite Solar Cells Using $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ as a Hole Transport Layer: A Theoretical Simulation Approach, *J. Phys. Chem. C* 126 (2022) 5847-5862.
- D. Mora-Herrera, S. Shaji, M. Pal. Ge incorporation in kesterite thin films by solution processing route: An in-depth study of structural and optoelectronic properties, *J. Alloys Compd.* 921 (2022) 166184.
- D. Mora-Herrera, M. Pal. A comprehensive study of X-ray peak broadening and optical spectrum of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystals for the determination of microstructural and optical parameters, *Applied Physics A* 128 (2022) 1008.

Participaciones en congresos

- “Desarrollo de nuevos materiales fotovoltaicos y su aplicación en celdas solares de segunda generación”. D. Mora-Herrera, M. Pal. 1º Simposio en Búsqueda de Soluciones Sostenibles, Puebla, México, 2019.
- “Development of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films from a non-toxic molecular precursor ink and theoretical investigation for application in solar cells”. D. Mora-Herrera, R. Silva-González, M. Pal. XII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, San Luis Potosí, México, 2019.

- “Designing $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ -based thin films solar cells for indoor photovoltaic applications: A simulation study”. D. Mora-Herrera, M. Pal. XIV International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, Zacatecas, México, 2021.
- “Theoretical modelling and device structure engineering of kesterite solar cells to boost the conversion efficiency over 20 %”. D. Mora-Herrera, M. Pal, J. Santos-Cruz. XXIX International Materials Research Congress, Cancún, México, 2021.
- “Path toward the Performance Upgrade of Lead-Free Perovskite Solar Cells Using $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ as a Hole Transport Layer: A Theoretical Simulation Approach”. D. Mora-Herrera, M. Pal. XXX International Materials Research Congress, Cancún, México, 2022.
- “Ge incorporation in kesterite thin films by solution processing route”. D. Mora-Herrera, M. Pal, S. Shaji. XV International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, Puerto Vallarta, Jalisco, México, 2022.
- “Ge incorporation in kesterite thin films by solution processing route”. D. Mora-Herrera, M. Pal. Simposio Estudiantil de Posgrado en Ciencia de Materiales BUAP, Puebla, México, 2022.
- “Mejora en el rendimiento de celdas solares de p- $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ /n-CdS con aleación de Ge”. D. Mora-Herrera, M. Pal. Reunión Anual del Cuerpo Académico “Materiales Avanzados” BUAP-CA-250, Puebla, México, 2022.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Celdas solares basadas en $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)	4
1.2. Objetivo general	7
2. Antecedentes y marco teórico	11
2.1. Propiedades del $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)	11
2.1.1. Estructura cristalina	11
2.1.2. Fases secundarias	13
2.1.3. Defectos	15
2.1.4. Propiedades ópticas	18
2.1.5. Ingeniería de defectos en $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$: ¿Cómo aumentar la eficiencia en $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$?	19
2.1.6. CZTS y el límite Shockley-Queisser (SQ)	29
2.2. Estructura y características del dispositivo (Celda Solar)	31
2.2.1. Análisis de heterounión: unión $n-p$	36
2.2.2. Unión $n-p$ bajo iluminación	45
2.2.3. Circuito equivalente	50
2.3. Simulación numérica por SCAPS-1D	54
3. Materiales y métodos experimentales	61
3.1. Limpieza y preparación de sustratos de vidrio	61
3.2. Tratamiento térmico en un horno tubular	64
3.3. Equipo de Spin-coater para el depósito de películas delgadas	66
3.4. Síntesis y depósito de películas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) por <i>Drop-casting</i>	67
3.4.1. Detalles experimentales	68
3.5. Síntesis de nanopartículas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) y $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ (CZTGS) por el método solvotermal y su depósito como películas	69
3.5.1. Detalles experimentales	72
3.6. Depósito de películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) y $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ (CZTGS) por <i>spin-coating</i>	75
3.6.1. Detalles experimentales	79
3.7. Síntesis y depósito de la capa ventana bloqueadora de huecos (TiO_2)	81
3.7.1. Materiales y detalles experimentales	81

3.8.	Síntesis y depósito de la capa de la capa buffer (CdS)	83
3.8.1.	Materiales y detalles experimentales	83
3.9.	Contactos de grafito	84
3.9.1.	Materiales y detalles experimentales	84
3.10.	Técnicas de caracterización	86
4.	Resultados y discusión (experimentales)	89
4.1.	Estudio de las películas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) por <i>Drop-casting</i>	90
4.1.1.	Morfología y composición elemental	91
4.1.2.	Análisis de difracción de rayos-X (XRD)	95
4.1.3.	Espectroscopia Raman	99
4.1.4.	Propiedades ópticas	101
4.1.5.	Propiedades eléctricas	102
4.2.	Nanopartículas de CZTS y CZTGS por el método solvotermal y su depósito como películas	104
4.2.1.	Análisis estructural por XRD y espectroscopia Raman	104
4.2.2.	Morfología y composición elemental	110
4.2.3.	Propiedades ópticas	115
4.2.4.	Propiedades eléctricas de las nanopartículas de CZTGS en forma de película	118
4.3.	Películas delgadas de CZTS y CZTGS por spin-coating	121
4.3.1.	Propiedades estructurales: XRD y espectroscopia Raman	121
4.3.2.	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)	128
4.3.3.	Propiedades ópticas	130
4.3.4.	Propiedades eléctricas	143
4.3.5.	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS)	145
4.4.	Celdas solares de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$	153
4.4.1.	Capa ventana bloqueadora de huecos (TiO_2)	153
4.4.2.	Capa buffer de CdS	155
4.4.3.	Contactos de grafito	159
4.4.4.	Configuración superestrato	160
4.4.5.	Características J - V en condiciones de oscuridad y en iluminación	165
4.4.6.	Configuración tipo substrato Vidrio/Mo/CZTGS/CdS/Ag	182
5.	Resultados y discusión (teórico)	187
5.1.	Análisis del diagrama de bandas en equilibrio (oscuridad)	187
5.2.	Análisis del diagrama de bandas en estado estacionario (iluminación)	192
5.3.	Simulación de celda solar en SCAPS-1D	199
5.3.1.	Configuración superestrato	200
5.3.2.	Configuración substrato	207
6.	Conclusiones	211

Referencias	215
Apéndices	249
A. CZTS como Campo Superficial Posterior (BSF) en celdas solares de segunda generación	251
B. CZTGS como Capa Transportadora de Huecos (HTL) en celdas solares de perovskita	255
C. Infraestructura en el Laboratorio de Nanomateriales Fotovoltáicos y Fotoactivos	259

Índice de figuras

1.1.	Cronología detallada de las eficiencias de conversión de energía de diferentes tecnologías de celdas solares reportadas desde 1976 [3].	3
1.2.	Relación entre semiconductores binarios, ternarios y cuaternarios para formar al compuesto CZTS.	6
1.3.	Evolución en eficiencia récord en celdas solares basadas en CZTS en función de los años.	7
2.1.	Diferentes estructuras cristalinas que son posibles en CZTS, (a)-(d) kesterita, kesterita desordenada, estanita y PMCA, respectivamente. . . .	12
2.2.	Diagrama de fase ternario que muestra las fases secundarias esperadas a una temperatura de 450°C, reproducido de [27].	14
2.3.	Defectos calculados en CZTS reproducido de [25], los números de color corresponden a la carga del defecto.	17
2.4.	Diagrama de interacción molecular que ilustra esquemáticamente las energías atómicas de un electrón y la estructura de banda del CZTS, así como las bandas híbridas catión-S emergentes, por ejemplo, Sn-5s con S-3p. La hibridación de los estados Cu-4s, Zn-4s y Sn-5p da como resultado las combinaciones lineales de enlace marcadas con A y las combinaciones lineales de antienlace A* que constituyen la segunda banda de conducción. Los niveles atómicos no incluyen ningún cambio de potencial. Reproducido de [41].	19
2.5.	Elementos propuestos para el dopaje y aleación en la estructura kesterita, reproducido de [46].	22
2.6.	Ruta esquemática de la posible sustitución de cationes para llegar al material fotovoltaico ideal.	25
2.7.	Límite de SQ en función de la banda prohibida, mostrando las eficiencias de conversión obtenidas para varias celdas solares.	30
2.8.	Sección transversal de una celda solar de película delgada de (a) CIGS y (b) de CZTS en configuración sustrato. En ambas se muestran los componentes que conforman la celda solar [66, 67].	32
2.9.	Estructura de celda solar configuración tipo (a) sustrato y (b) superestrato.	32
2.10.	Diagrama de energía de bandas planas para dos semiconductores diferentes antes de realizar la unión n-p.	38

2.11. Diagrama de energía de heterounión n-p abrupta en el equilibrio; los niveles de Fermi se alinean y promueven el doblamiento de bandas debido a la presencia de un campo eléctrico interno.	40
2.12. Tipos de alineación en las bandas de conducción (a) tipo-I Spike, (b) tipo-II Cliff y (c) tipo de banda plana.	43
2.13. Tipos de uniones, metal-semiconductor tipo-p (a) tipo Schottky y (b) tipo óhmico.	44
2.14. Curva J - V característica de una unión n-p en oscuridad y en iluminación.	49
2.15. (a) Dispositivo electrónico llamado diodo, (b) diagrama de bandas simple para observar el sentido de la corriente, (c) modelo de diodo, (d) circuito equivalente de una celda solar simple y (d) circuito equivalente de una celda solar con R_S y R_{SH}	51
2.16. Simulación hecha en SCAPS-1D para una celda solar en configuración superestrato. Capa de color roja es el absorberdor tipo-p, la capa de color azul es el material tipo-n.	55
2.17. Esquema de discretización del dispositivo en mallas binarias (s , r), mostrando que la densidad de portadores la describe la malla s y la densidad de corriente y campo eléctrico la describen la malla r	57
2.18. Algoritmo implementado en SCAPS-1D.	59
3.1. Diagrama de flujo para la correcta limpieza de los sustratos de vidrio.	63
3.2. (a) Horno tubular para realizar tratamientos térmicos, mostrando cada uno de sus accesorios adicionales y (b) visualización en el interior del tubo mostrando el termopar y la colocación de la muestra a tratar.	65
3.3. Equipo de spin-coater para depositar películas delgadas de CZTS y CZTGS.	66
3.4. Ilustración del método de <i>drop-casting</i> para preparar una película. (a) La solución se deja caer sobre el centro de un sustrato en una placa caliente menor a 100°C, (b) la solución se esparce sobre el sustrato, (c) la solución deja de esparcirse, dando como resultado una película húmeda redonda, (d) el sustrato se transfiere a una placa caliente con una temperatura superior a 150°C, (e) el color de la película se vuelve negro, lo que indica la formación de la película y (f) forma de la película.	67
3.5. (a) Solución precursora de CZTS a base de DMSO, (b) horno tubular para tratamiento térmico y (c) fotografía de la película de CZTS después del tratamiento térmico.	69
3.6. (a) Autoclave de acero inoxidable, (b) revestimiento de teflón y (c) resorte.	71
3.7. Cambio de color en las soluciones (a) solución con las sales precursoras de Cu, Zn y Sn, (b) solución de CZTS puro, (c) solución de CZTGS con $x = 0.5$ y (d) solución de CZGS puro.	73
3.8. (a) Representación esquemática para la obtención de nanopartículas de CZTGS y (b) diagrama esquemático de la fabricación de películas CZTGS utilizando tinta de nanopartículas mediante el método de <i>Dr. Blade</i>	74

3.9.	Ruta para formular una tinta molecular precursora pr3tica, mostrando las capas consecutivas por spin-coating, mezcla y condiciones de secado.	78
3.10.	(a) Fotografías paso a paso para la elaboraci3n de la tinta molecular y (b) ilustraci3n esquemática del proceso de fabricaci3n de las películas de CZTGS con su tratamiento térmico.	80
3.11.	Procedimiento para obtener la capa ventana de TiO ₂ por dep3sito por spin-coating. (a) Preparaci3n de soluciones, (b) dep3sito por spin-coating, (c) secado, (d) tratamiento térmico y (e) película de TiO ₂	82
3.12.	Procedimiento para obtener la capa buffer de CdS por dep3sito por baño químico. (a) Preparaci3n de las soluciones, (b) baño químico, (c) tratamiento térmico y (d) películas delgadas de CdS.	84
4.1.	Rampas de calentamiento con una pausa en 350°C (a) para un tiempo de 30 min y (b) para un tiempo de 45 min a 450 y 500°C, respectivamente.	91
4.2.	(a)-(f) Imágenes SEM a diferentes escalas de magnitud de la muestra de CZTS usando la rampa de temperatura <i>R1</i> a 450°C.	92
4.3.	(a)-(f) Imágenes SEM a diferentes escalas de magnitud de la muestra de CZTS usando la rampa de temperatura <i>R2</i> a 450°C.	92
4.4.	(a)-(f) Imágenes SEM a diferentes escalas de magnitud de la muestra de CZTS usando la rampa de temperatura <i>R1</i> a 500°C.	93
4.5.	(a)-(f) Imágenes SEM a diferentes escalas de magnitud de la muestra de CZTS usando la rampa de temperatura <i>R2</i> a 500°C.	94
4.6.	Mapeos elementales EDS de Cu, Zn, Sn y S junto con su microestructura correspondiente para las películas de CZTS con: (a) 450°C (<i>R1</i>), (b) 450°C (<i>R2</i>), (c) 500°C (<i>R1</i>) y (d) 500°C (<i>R2</i>). Todos estos mapeos se realizaron con 500 s de tiempo de adquisici3n.	95
4.7.	Patrones XRD de películas CZTS recocidas en diferentes condiciones: (a) 500°C (<i>R2</i>), (b) 500°C (<i>R1</i>), (c) 450°C (<i>R2</i>) y (d) 450°C (<i>R1</i>).	98
4.8.	Espectros Raman de películas CZTS recocidas en diferentes condiciones: (a) 450°C (<i>R1</i>), (b) 450°C (<i>R2</i>), (c) 500°C (<i>R1</i>) y (d) 500°C (<i>R2</i>). . .	100
4.9.	Gráficas de $[F(R_{\infty})hv]^2$ vs. hv para estimar la banda prohibida de las películas de CZTS recocidas a 450 y 500°C durante (a) 30 min y (b) 45 min.	102
4.10.	(a) Patrones XRD de CZTGS NP con diferente relaci3n $\frac{[Ge]}{[Ge+Sn]}$ y (b) el desplazamiento del plano (112) con el incremento del contenido de Ge.	106
4.11.	Esquema de reacci3n para la formaci3n de nanopartículas de CZTGS que ilustra la transformaci3n de estructura tetragonal a ortorr3mbica por incorporaci3n de Ge.	108
4.12.	Espectros Raman de CZTGS NP para diferentes proporciones de $\frac{[Ge]}{[Ge+Sn]}$, incluidos los ajustes con curvas Lorentzianas.	109

4.13. Imágenes TEM de baja resolución de CZTGS NP para diferentes valores de x : (a) 0, (c) 0.25 y (e) 0.50. Imágenes HRTEM de las muestras: (b), (d) y (f) son imágenes TEM de alta resolución de CZTGS NP correspondientes a $x = 0, 0.25$ y 0.5 , respectivamente. Los recuadros de (b), (d) y (f) son los patrones de la transformada rápida de Fourier obtenidos de las respectivas imágenes de HRTEM.	112
4.14. Imágenes TEM de baja resolución de CZTGS NP para diferentes valores de x : (a) 0.75 y (c) 1.0. Imágenes HRTEM de las muestras: (b) y (d) son imágenes TEM de alta resolución de CZTGS NP correspondientes a $x = 0.75$ y 1.0 , respectivamente. Los recuadros de (b) y (d) son los patrones de la transformada rápida de Fourier obtenidos de las respectivas imágenes de HRTEM.	113
4.15. Composición elemental de CZTGS NP a diferentes relaciones de $\frac{[Ge]}{[Ge+Sn]}$.	114
4.16. (a) Espectros de reflectancia difusa de CZTGS NP que muestran un desplazamiento sistemático hacia el azul del borde de absorción con el aumento del contenido de Ge y (b) gráficas de $[F(R_\infty)hv]^2$ vs. hv para estimar la banda prohibida de las nanopartículas de CZTGS con diferentes $\frac{[Ge]}{[Ge+Sn]} = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ y 1.0	116
4.17. Banda prohibida en función del contenido de Ge, la línea continua representa el ajuste del modelo con un parámetro de ajuste b de 0.2 ± 0.01 eV.	118
4.18. (a) Patrones XRD de las películas delgadas de CZTGS con diferente razón $\frac{[Ge]}{[Ge+Sn]}$ y (b) el desplazamiento máximo del plano (112) con el incremento del contenido de Ge.	123
4.19. (a)-(e) Diagramas Williamson-Hall de películas delgadas de CZTGS con diferente relación $\frac{[Ge]}{[Ge+Sn]}$: (a) 0, (b) 0.1, (c) 0.15, (d) 0.2 y (e) 0.25. . .	124
4.20. (a) Tamaño de cristalito, (b) tensión y (c) $T_{C(hkl)}$ de los planos (112), (220) y (312) para las muestras de CZTGS con diferente contenido de Ge.	126
4.21. (a) Espectros Raman de las películas delgadas de CZTGS para diferentes relaciones $\frac{[Ge]}{[Ge+Sn]}$, incluidos los ajustes con curvas Lorentzianas, (b) variación de la posición máxima del modo A principal con diferente relación Ge/Sn. La línea sólida representa el ajuste lineal de los datos experimentales y (c) espectros Raman normalizados de películas de CZTGS. . . .	127
4.22. Imágenes FESEM de superficie de películas delgadas CZTGS con diferente contenido de Ge: (a) $x = 0$, (b) $x = 0.1$, (c) $x = 0.15$, (d) $x = 0.2$ y (e) $x = 0.25$	129
4.23. (a) Transmitancia y (b) espectros de reflectancia en las películas delgadas de CZTGS con diferente contenido de Ge. El diagrama insertado muestra una vista ampliada de los espectros de reflectancia en el rango espectral infrarrojo.	131

4.24. (a) Curvas de absorción óptica y (b) gráficos de Tauc para determinar la banda prohibida en las películas delgadas de CZTGS con diferente contenido de Ge.	132
4.25. Banda prohibida en función del contenido de Ge, la línea continua representa el ajuste definido por la ley de Vegard.	133
4.26. (a)-(e) Energía de Urbach de diferentes películas CZTGS aleadas con Ge ($x = 0-0.25$). Los valores de E_U se extrajeron de los espectros α_0 y (f) la variación de la banda prohibida frente a la energía de Urbach para películas delgadas CZTGS.	135
4.27. (a) Coeficiente de extinción y (b) índice de refracción en función de la energía del fotón de películas delgadas de CZTGS.	136
4.28. (a) Pérdida de reflexión y (b) polarizabilidad electrónica en función de la energía en las películas delgadas de CZTGS.	138
4.29. Gráfico $(n^2 - 1)^{-1}$ en función de $(h\nu)^2$	139
4.30. (a)-(b) Parte real e imaginaria de la constante dieléctrica y (c) pérdida dieléctrica en películas delgadas de CZTGS.	141
4.31. (a)-(b) Conductividad óptica y eléctrica en las películas delgadas de CZTGS.	142
4.32. Concentración de portadores (p), resistividad (ρ) y movilidad (μ) de las películas delgadas de CZTGS en función del contenido de Ge.	144
4.33. Espectro XPS completo de la película delgada de CZTGS con $x = 0.25$	145
4.34. Espectros XPS de alta resolución a nivel de núcleo para el (a) Cu($2p$), (b) Zn($2p$), (c) Sn($3d$) y (d) Ge($3d$) en las películas delgadas de CZTS con diferente aleación de Ge.	147
4.35. (a)-(d) Espectros XPS de alta resolución en el rango de S($2p$) muestran los picos de S $2p_{3/2}$ y S $2p_{1/2}$ para las dos especies diferentes de azufre presentes en las películas delgadas de CZTGS.	148
4.36. (a)-(f) Espectros XPS de alta resolución en el rango de Sn($3d$): estados Sn ⁺² y Sn ⁺⁴ para la película delgada de CZTGS.	149
4.37. Concentración atómica de las películas delgadas de CZTGS con diferente contenido de Ge.	150
4.38. (a) Espectros de la banda de valencia por XPS y (b) representación esquemática de la alineación de las bandas correspondiente a películas delgadas de CZTGS con diferente contenido de Ge. La flecha roja representa la distancia entre VBM y el nivel de energía de Fermi y la flecha dorada indica la banda prohibida obtenida a partir de mediciones ópticas.	152
4.39. Espectro Raman de la película de TiO ₂ por spin-coating, con 3 depósitos sobre vidrio tratada a 450°C por 3 h.	154
4.40. Transmitancia óptica y banda prohibida de la película de TiO ₂ por spin-coating, con 3 depósitos sobre vidrio tratada a 450°C por 3 h.	154
4.41. (a) Curvas de transmitancia, (b) coeficiente de absorción y (c) banda prohibida de las películas delgadas de CdS sobre vidrio con tratamiento térmico a diferentes temperaturas en aire durante 15 min.	156

4.42. (a) Difractograma y (b) gráfica de Halder-Wagner ($H-W$) de CdS por baño químico sobre vidrio tratado a 400°C por 15 min.	158
4.43. (a)-(c) Imágenes SEM a diferentes escalas de magnitud de la película de CdS por baño químico con temperatura de recocido a 400°C.	159
4.44. (a) Dimensiones de los contactos de grafito con diferente número de capas y (b) gráfica de cajas con un tratamiento térmico acumulado de 270°C <math><T < 300^\circ\text{C}</math>.	160
4.45. Metodología de preparación de celdas solares CdS/Cu ₂ ZnSn _{1-x} Ge _x S ₄ en configuración superestrato.	161
4.46. Espectros Micro-Raman de las heteroestructuras de CZTGS y sus ajustes Lorentzianos: (a) $x = 0$, (b) $x = 0.15$ y (c) $x = 0.25$	164
4.47. (a)-(c) Densidad de corriente semi-logarítmica $\ln(J)$ vs. V de FTO/TiO ₂ /CdS/CZTGS/grafito en oscuridad.	168
4.48. (a)-(c) Curvas $\frac{dV}{d\ln(J)}$ - J y (d)-(f) $H(J)$ - J de las heterouniones FTO/TiO ₂ /CdS/CZTGS/grafito con diferente contenido de Ge en condiciones de oscuridad.	171
4.49. (a)-(c) Curvas de Norde $F(V)$ vs. V y (d)-(f) gráficas $J_{\gamma 0}$ vs. $\gamma H(J)$ - J obtenidas a partir del mínimo de $F(V)$ de las heterouniones FTO/TiO ₂ /CdS/CZTGS/grafito con diferente contenido de Ge en condiciones de oscuridad.	174
4.50. Fotos de las mediciones $J-V$ en (a) oscuridad y (b) en iluminación de las celdas solares de FTO/TiO ₂ /CdS/CZTGS/grafito con diferente contenido de Ge.	177
4.51. Curvas $J-V$ en iluminación de celdas solares configuración superestrato: FTO/TiO ₂ /CdS/CZTGS/grafito con diferente contenido de Ge.	178
4.52. Gráficas de caja de los parámetros PV de las celdas solares en configuración superestrato: FTO/TiO ₂ /CdS/CZTS/grafito, sin Ge.	180
4.53. Gráficas de caja de los parámetros PV de las celdas solares en configuración superestrato: FTO/TiO ₂ /CdS/CZTGS/grafito, con $x = 0.15$ en contenido de Ge.	181
4.54. Gráficas de caja de los parámetros PV de las celdas solares en configuración superestrato: FTO/TiO ₂ /CdS/CZTS/grafito, con $x = 0.25$ en contenido de Ge.	181
4.55. (a) Esquema del contacto posterior triple capa de Mo y (b) fotografía del contacto de Mo de 2.5×2.5 cm.	183
4.56. Dispositivo terminado Vidrio/Mo/CZTGS/CdS/Ag con (a) $x = 0$, (b) $x = 0.15$ y (c) $x = 0.25$ en contenido de Ge.	184
4.57. Curvas $J-V$ en oscuridad de celdas solares configuración substrato: Vidrio/Mo/CZTGS/CdS/Ag con diferente contenido de Ge.	184
5.1. Diagrama de energía de heterounión para CdS/CZTGS equilibrio (oscuridad) con (a) $x = 0$, (b) $x = 0.15$ y (c) $x = 0.25$	192
5.2. Diagrama de energía de heterounión para CdS/CZTGS en estado estacionario (iluminación) con (a) $x = 0$, (b) $x = 0.15$ y (c) $x = 0.25$	196

5.3.	Diagrama de energía de heterounión para CdS/CZTGS en estado estacionario (iluminación) con (a) $x = 0$, (b) $x = 0.15$ y (c) $x = 0.25$, en circuito abierto.	198
5.4.	Diagrama de celda solar en configuración superestrato visualizado en SCAPS-1D.	200
5.5.	(a) Curvas $J-V$ y (b)-(d) diagrama de bandas de energía simuladas en SCAPS-1D para las diferentes celdas solares con diferente contenido de Ge en configuración superestrato.	205
5.6.	(a) Curvas de eficiencia cuántica para las celdas solares de CZTGS con (a) $x = 0$, (b) $x = 0.15$ y (c) $x = 0.25$ simuladas en SCAPS-1D.	206
5.7.	Diagrama de celda solar en configuración substrato visualizado en SCAPS-1D.	207
5.8.	(a) Curvas $J-V$ y (b)-(d) diagrama de bandas de energía simuladas en SCAPS-1D para las diferentes celdas solares con diferente contenido de Ge en configuración substrato.	208
5.9.	(a) Curvas de eficiencia cuántica para las celdas solares de CZTGS en configuración substrato con (a) $x = 0$, (b) $x = 0.15$ y (c) $x = 0.25$ simuladas en SCAPS-1D.	210
A.1.	(a) Diagrama de banda de energía con un espesor de 30 nm de la capa BSF que muestra un pequeño pico en la interfaz CZTS(p ⁺)/CZTS y (b) el campo eléctrico creado en la interfaz CZTS(p ⁺)/CZTS (p).	253
B.1.	(a) Esquema representativo de como la capa HTL inorgánica protege a la capa de perovskita ($CH(NH_2)_2SnI_3 = FASnI_3$) y (b) dispositivo representativo en la simulación.	256
C.1.	(a) Etapas en el proceso de depósito por spray pirólisis, mostrando el crecimiento de la película delgada y (b) componentes que integran un equipo de spray pirólisis.	262
C.2.	Equipo de spray pirólisis.	262
C.3.	(a) Imágen SEM de una película delgada de ZnO y (b) espectros de transmitancia óptica y su respectiva banda prohibida.	263

Índice de tablas

2.1.	Tipos de defectos complejos que pueden existir en CZTS, dadas diferentes condiciones de estequiometría, reproducido de [38].	18
3.1.	Propiedades de la pintura de grafito TED PELLA, INC. PELCO®.	85
4.1.	Composición elemental en las películas de CZTS preparadas en diferentes condiciones de recocido, utilizando las rampas <i>R1</i> y <i>R2</i>	96
4.2.	Planos, anchura media (<i>FWHM</i>), tamaño de cristalito y parámetros de red para las películas de CZTS utilizando las rampas de calentamiento <i>R1</i> y <i>R2</i> . *Los parámetros estimados incluyen errores: $a \pm 0.003 \text{ \AA}$; $c \pm 0.005 \text{ \AA}$; $V \pm 0.2 \text{ \AA}^3$ y $\eta \pm 0.001$	97
4.3.	Propiedades eléctricas de las películas CZTS obtenidas a partir de mediciones Hall. *Los parámetros estimados incluyen errores: $p \pm 0.001 \text{ cm}^{-3}$; $\rho \pm 0.05 \text{ } \Omega\text{cm}$; $\mu \pm 0.02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	103
4.4.	Propiedades eléctricas de las películas de CZTGS obtenidas a partir de mediciones Hall.	119
4.5.	Parámetros de red de las películas delgadas de CZTGS calculados a partir de los resultados de XRD. *Los parámetros estimados incluyen errores: $a \pm 0.003 \text{ \AA}$; $c \pm 0.005 \text{ \AA}$; $V \pm 0.2 \text{ \AA}^3$ y $\eta \pm 0.001$	122
4.6.	Valores de la banda prohibida mediante E_0 , energía de dispersión E_d , la fuerza del oscilador f , índice de refracción estático n_0 y constante dieléctrica estática ϵ_s	139
4.7.	Análisis en la composición por XPS de las películas delgadas de CZTS con diferente contenido de Ge.	151
4.8.	Masa efectiva de electrón y hueco, densidad efectiva de estados de conducción ($N_C \times 10^{19}$) y banda de valencia ($N_V \times 10^{19}$), densidad de portador intrínseco ($n_{i(p)} \times 10^6$) y nivel de energía de Fermi en las películas de CZTGS.	153
4.9.	Espesor y banda prohibida de las diferentes muestras de CdS con tratamiento térmico a diferentes temperaturas.	156
4.10.	Propiedades eléctricas de las películas CdS obtenidas a partir de mediciones Hall. *Los parámetros estimados incluyen errores: $n \pm 0.01 \text{ cm}^{-3}$; $\rho \pm 0.2 \text{ } \Omega\text{cm}$; $\mu \pm 0.15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	157

4.11. Parámetros eléctricos y de diodo de las heterouniones de CZTGS con el método de Rhoderick.	169
4.12. Parámetros de diodo: factor de idealidad, energía de la barrera Schottky y resistencia en serie extraídos mediante el uso de varios métodos en las heterouniones de CZTGS con diferente contenido de Ge.	175
4.13. Comparación de los parámetros fotovoltaicos del dispositivo en configuración superestrato para CZTS y su aleación con diferentes cantidades de Ge en condiciones de iluminación.	178
5.1. Cálculos de EI , AE y EN , EN_{comp} y χ de los elementos de interés tomados en la literatura [177].	189
5.2. Cálculos de la densidad de portadores intrínsecos con una $T = 300K$, para los semiconductores de CdS y CZTGS.	190
5.3. Cálculos del potencial interno de la heterounión y el ancho de la zona de agotamiento en equilibrio (oscuridad).	191
5.4. Cálculos del potencial interno de la heterounión y el ancho de la zona de agotamiento en estado estacionario (iluminado).	195
5.5. Cálculos longitud de difusión considerando un tiempo de vida de portadores minoritarios de 2 ns.	199
5.6. Parámetros experimentales y teóricos usados en nuestra simulación en SCAPS-1D, [75, 159]	202
5.7. Parámetros de defectos en bulto de cada capa usados en nuestra simulación en SCAPS-1D, [159, 179].	202
5.8. Parámetros de defectos en cada interface usados en nuestra simulación en SCAPS-1D, [159, 179].	203
5.9. Valores de la barrera de huecos y parámetros fotovoltaicos obtenidos de las curvas $J-V$ simuladas en SCAPS con nuestros datos experimentales, configuración superestrato.	204
5.10. Parámetros fotovoltaicos obtenidos de las curvas $J-V$ simuladas en SCAPS con nuestros datos experimentales en configuración substrato.	209
B.1. Descripción general de los parámetros fotovoltaicos de las celdas solares basadas en perovskita que utilizan CZTGS y Spiro-OMeTAD como HTL.	257

Capítulo 1

Introducción

En la actualidad la demanda y el consumo de energía en la sociedad se justifica por la necesidad de mantener en funcionamiento diversos sectores como el transporte, doméstico, comercial, industrial y agrícola para el desarrollo y progreso de un país [1]. Sin embargo, la generación de energía con fuentes convencionales (carbón, petróleo y gas natural), su volatilidad en los precios y su consumo desmedido forman parte del calentamiento global. Las predicciones de los expertos señalan que las emisiones de los gases de efecto invernadero seguirán aumentando en este siglo. Con base en lo anterior, existen razones económicas y ambientales para fomentar el uso de fuentes alternas de energía. A nivel mundial, el aprovechamiento de energías renovables ha crecido de manera exponencial en los últimos años. Cada año la generación de energía con fuentes renovables alcanza capacidades instaladas considerables, cercanas a los 1849 GW a nivel mundial [2].

Se han propuesto una variedad de fuentes renovables entre las que se incluyen la energía eólica, geotérmica, hidroeléctrica, mareomotriz, biomasa, biocarburantes, a base de hidrógeno, solar, etc. De todas estas alternativas la energía solar es la más grande promesa para disminuir la contaminación ambiental y crear los más grandes beneficios para completar la demanda energética a nivel mundial. Su capacidad instalada es la tercera más importante dentro de las energías renovables para la generación de potencia

eléctrica con 227 GW solo por debajo de la energía hidroeléctrica [2].

En los últimos años, la tecnología solar fotovoltaica ha experimentado un enorme avance tanto a nivel científico como tecnológico. El rendimiento de los diferentes tipos de celdas solares se incrementa año con año y desde el punto de vista de la innovación y progreso cuenta con tres generaciones de celdas solares desarrolladas (Figura 1.1). Las tecnologías solares más allá del silicio (Si) a menudo se clasifican en “generaciones”, en función de lo avanzadas que sean. Las celdas solares de silicio cristalino pertenecen a la “primera generación”. Las celdas de “segunda generación” son tecnologías de película delgada que a menudo están disponibles comercialmente, como $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ (CIGS), telururo de cadmio (CdTe), arseniuro de galio (GaAs), silicio amorfo (a-Si:H) y $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS). Las celdas de tercera generación son tecnologías emergentes menos avanzadas comercialmente. Esto incluye celdas orgánicas (OPV), celdas solares de perovskita, celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC) y celdas solares de puntos cuánticos [4]. En la mayoría de estas tecnologías la cantidad de energía en relación con los costos para la fabricación de paneles fotovoltaicos se han reducido en tal medida que la inversión se recupera fácilmente, la confiabilidad a posibles fallas y someterlas a condiciones extremas ambientales otorgan una vida útil de al menos 20 años [5]. Otro punto importante, es el reciclaje de estos paneles fotovoltaicos después de su vida útil para no dañar el medio ambiente [5]. Así, los costos de electricidad generada a partir de estos sistemas fotovoltaicos se han reducido de manera acelerada.

Hace ya muchos años, en algunos libros mencionaban que la tecnología fotovoltaica solo era viable para dar energía a satélites de comunicación fuera de nuestra corteza terrestre, pero hoy en día los mercados eléctricos adquieren cambios significativos, grandes bloques de energía e instalaciones para uso doméstico e industrial son posibles [6]. En este sentido, la energía solar fotovoltaica es un área tecnológica que ha creado un mercado activo que sigue en constante desarrollo para mejorar la eficiencia y disminuir

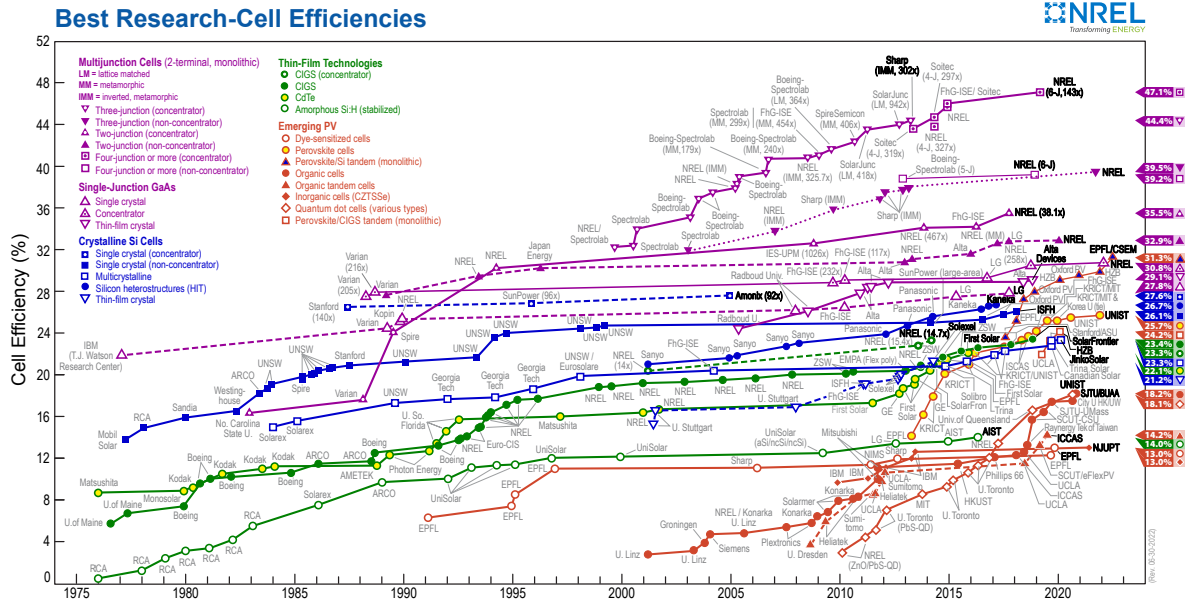


Figura 1.1: Cronología detallada de las eficiencias de conversión de energía de diferentes tecnologías de celdas solares reportadas desde 1976 [3].

los costos de producción y fabricación.

El indiscutible material de celdas solares es el silicio que es el material mejor comprendido, el dominio de la física y el procesamiento tecnológico del silicio ha permitido que la industria electrónica sea la más grande del mundo al utilizarlo para la mayoría de los componentes a un precio demasiado bajo. Las celdas solares basadas en silicio encabezan la lista del mercado actual con una participación nada despreciable del 85 %, se espera que este material continúe como líder en el desarrollo de tecnologías fotovoltaicas por lo menos durante la siguiente década. Las celdas solares de silicio monocristalino muestran eficiencias sustanciales entre 14 % y 24.7 %, mientras que las celdas de silicio policristalino van de 12 % a 20.3 % en condiciones normales [3]. Estas son tecnologías basadas principalmente en obleas, lo cual significa que se fabrica en forma de lingote y después se corta en finas láminas de 100 μm de espesor. Además, estas tecnologías podrían utilizarse en instalaciones en escalas de GW sin avances tecnológicos considerables, aunque todavía es posible incorporar mejoras en cuanto a su

eficiencia. Generalmente la investigación se centra en materiales que pueden fabricarse fácilmente utilizando técnicas baratas con menos consumo de materiales, de modo que las celdas puedan ser accesibles en un mercado más amplio alrededor del mundo.

1.1. Celdas solares basadas en $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)

Por ahora los más prometedores competidores directos de las celdas solares a base de silicio a una escala grande a nivel global son las tecnologías de película delgada. A diferencia del Si, no se cortan en trozos grandes, sino que forman una capa delgada o película sobre un material rígido o flexible que normalmente sirve como soporte llamado sustrato. Una serie de películas delgadas pueden ser depositadas una encima de otra para formar una celda solar. El más importante en esta configuración de apilamiento de capas es la capa absorbente, que puede ser de materiales que absorban una gran cantidad de radiación electromagnética. Entonces, la celda solar puede ser de solo un par de μm , demostrando que el consumo de material es muy poco.

Las tecnologías más avanzadas de esta segunda generación están basadas principalmente en materiales como el silicio cristalino, CdTe y el $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ (CIGS) alcanzando una eficiencia de 26.7, 21 y 22.9%, respectivamente [7]. Existen varias razones para el uso de celdas solares de segunda generación, solo por mencionar algunas: (i) la cantidad de material utilizado es casi 100 veces menor que la usada en los módulos de silicio, lo que representa una parte significativa en el costo final del módulo ya construido, (ii) los procesos involucrados para el correcto depósito de estos materiales son demasiado versátiles y se pueden llevar a una producción en masa, lo cual reduce el tiempo de producción y generación de módulos ya construidos, (iii) el vidrio y otros sustratos de bajo costo pueden utilizarse.

Las tecnologías relacionadas con el procesamiento en celdas solares basadas en CdTe

y CIGS se basan en compuestos formados por elementos químicos escasos (In, Ga, Te) y algunos formados por compuestos tóxicos y dañinos para el medio ambiente. Además, la abundancia en la corteza terrestre de estos elementos es limitado. Generalmente los elementos como el In y el Ga se utilizan en otros sectores industriales, sobre todo en tecnologías basadas en pantallas planas, computadoras, diodos y dispositivos optoelectrónicos, lo cual hace que su precio aumente considerablemente año con año, viéndose comprometido el sector energético basado en tecnologías solares.

Por tal motivo los compuestos semiconductores basados en Cu, Zn, Sn, etc., han despertado gran interés por tratarse de elementos abundantes en la tierra y con baja toxicidad. Las kesteritas resultan de sustituir en el CIGS dos átomos del elemento de la familia III (ya sea el In o Ga), por un átomo de la familia II (Zn) y un átomo de la familia IV (Ge, Si, Sn), como se muestran en la Figura 1.2. Entre estos compuestos llamados kesteritas los más atractivos como materiales absorbentes fotovoltaicos son el $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) y $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{SSe})_4$ (CZTSSe). Las principales propiedades que destacan en esos compuestos son:

- Conductividad intrínseca tipo-p.
- Brecha de banda prohibida (energía entre la banda de valencia y la banda de conducción) de 1 a 1.5 eV.
- Alto coeficiente de absorción de alrededor de 10^4 cm^{-1} .

Las celdas solares de CdTe y CIGS tienen más de 40 años a sus espaldas, es por esta razón que con esta gran historia no es de extrañarse que dominen el mercado fotovoltaico de película delgada. En 1966 tres investigadores crecieron exitosamente un monocristal de CZTS cuando estaban investigando una serie de calcogenuros cuaternarios del tipo $A_2^I B^{II} C^{IV} X_4$ utilizando el transporte de vapor de yodo [8]. Sin embargo, los pioneros de las celdas solares de CZTS fueron Kentaro Ito y Hironori Katagiri. Kentaro Ito fue

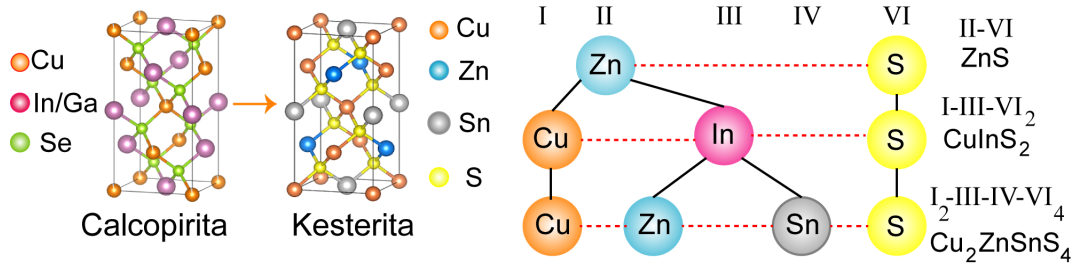


Figura 1.2: Relación entre semiconductores binarios, ternarios y cuaternarios para formar al compuesto CZTS.

el primero en reportar su exitosa síntesis como película delgada y sugerir su potencial aplicación fotovoltaica, por otro lado, Hironori Katagiri fue el primero en fabricar una celda solar de CZTS por evaporación, logrando una eficiencia de 0.66 % [9, 10]. En ese mismo año Friedlmeier y colaboradores prepararon películas delgadas de CZTS y CZTSe por evaporación térmica, consiguiendo una eficiencia de 2.3 % para CZTS y 0.6 % para CZTSe, que en ese tiempo era la primera celda solar informada para CZTSe [11]. Se establecieron nuevos récords en eficiencia cuando se optimizó el proceso de sulfuración en CZTS (5.74 %) [12] y se descubrió cómo eliminar algunas fases perjudiciales presentes en la superficie de la capa absorbente antes del tratamiento térmico (6.77 %) [13]. En 2013 Shin y su grupo de trabajo fabricaron una celda de CZTS mejorando su eficiencia aún más, alcanzando 8.4 % [14]. En 2009, la eficiencia de los dispositivos de CZTSe habían aumentado a un 3.2 % [15]. Esta tendencia siguió por muchos años, hasta que por primera vez se introdujo un mezcla de calcógenos formando una aleación de CZTSSe. Mitzi y su grupo en *International Business Machines Corporation* (IBM) informaron celdas solares de CZTSSe con una eficiencia de 9.66 % mediante el uso de un enfoque de solución de partículas híbridas [16]. En los dos años siguientes (2011-2012), Todorov et al. mejoró la eficiencia a 10.1 % y 11.1 % usando el método híbrido de solución de partículas [17]. En 2012 Repins et al. estableció un nuevo récord de CZTSe coevaporado (9.5 %) [18]. En 2013 Brammertz et al. y Kato et al. informaron nuevas mejoras para

CZTS puro (9.2 % usando co-pulverización) [19] y CZTSe (9.7 % usando co-evaporación) [20]. Hoy en día, el récord mundial en eficiencia de celdas solares de CZTSSe es del 12.6 % establecido en IBM [21]. La evolución de la eficiencia de las celdas solares a base de CZTS se resume en la Figura 1.3(a).

La Figura 1.3(b) muestra la historia de las celdas solares basadas en CZTS de 2011 a 2015 de los dos grandes fabricantes hoy en día: *IBM* y *Solar Frontier*. Estas se centran en procesos basados en soluciones para desarrollar celdas solares de CZTSSe con un alto rendimiento. La eficiencia se mejoró de 9.7 % a 12.7 % gracias a un nuevo método de depósito híbrido. Por otro lado, *Solar Frontier* también desarrolló submódulos basados en CZTS fabricados a través de un proceso basado en vacío, observando mejoras continuas en su eficiencia [22].

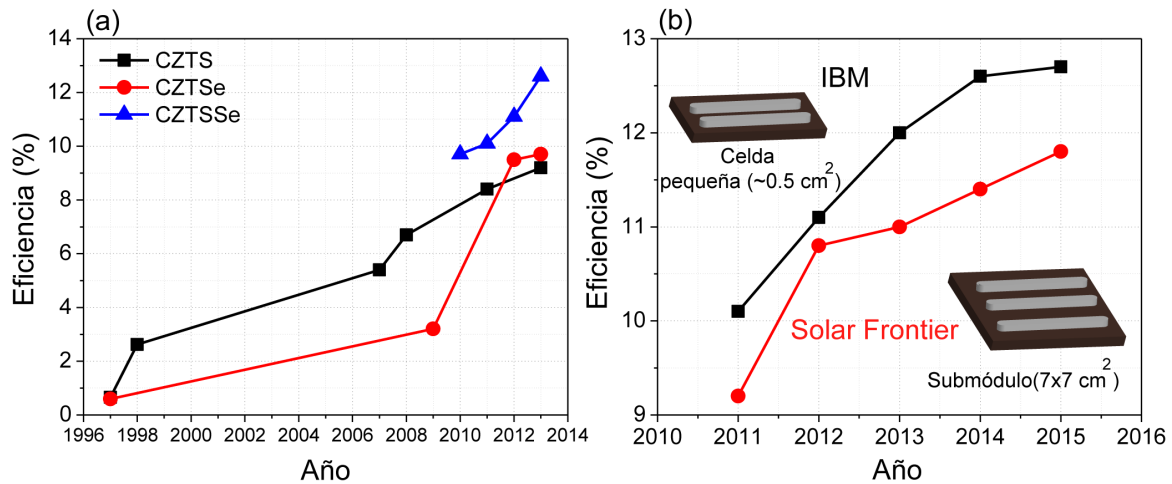


Figura 1.3: Evolución en eficiencia récord en celdas solares basadas en CZTS en función de los años.

1.2. Objetivo general

El objetivo general es estudiar sistemáticamente la síntesis y caracterizar la capa absorbente de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ puro y $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ ($x = 0-1$) para su posible aplicación

en dispositivos fotovoltaicos, considerando diferentes técnicas de depósito químicas. Estudiar los potenciales efectos y limitaciones que tienen las heterouniones:

- Mo/Cu₂ZnSn_{1-x}Ge_xS₄/CdS/ZnO/ZnO:Al/C(Grafito)-Ag.
- FTO/TiO₂/CdS/Cu₂ZnSn_{1-x}Ge_xS₄/C(Grafito)

Para cumplir con este objetivo general se plantean los siguientes objetivos específicos:

Objetivos específicos:

1. Sintetizar la capa absorbente de CZTS puro y Cu₂ZnSn_{1-x}Ge_xS₄ ($x = 0-1$) con técnicas de depósito químicas.
2. Caracterizar las capas absorbentes mencionadas en el primer punto, desde el punto de vista de su estructura, morfología, composición, propiedades ópticas y eléctricas.
3. Sintonizar las propiedades ópticas de la capa absorbente de Cu₂ZnSn_{1-x}Ge_xS₄ variando el porcentaje de dopaje y así obtener un valor de banda prohibida dentro del intervalo de 1.1-1.8 eV, con el cual se espera una mejor absorción de la luz visible.
4. Mejorar el espesor de la capa absorbente de Cu₂ZnSn_{1-x}Ge_xS₄ (alrededor de 1 μm).
5. Correlacionar los parámetros de síntesis de la capa absorbente de Cu₂ZnSn_{1-x}Ge_xS₄ con su información estructural, óptica y morfológica para incorporarla específicamente en dispositivos fotovoltaicos.
6. Desarrollar y caracterizar los posibles dispositivos fotovoltaicos, considerando las heterouniones:

- Mo/Cu₂ZnSn_{1-x}Ge_xS₄/CdS/ZnO/ZnO:Al/C(Grafito)-Ag.
- FTO/TiO₂/CdS/Cu₂ZnSn_{1-x}Ge_xS₄/C(Grafito)

utilizando diferentes técnicas de depósito.

7. Realizar estudios teóricos de las heterouniones por medio de un software especializado como SCAPS-1D (*Solar cell capacitance simulator in one dimension*) y proponer posibles mejoras en el diseño de las celdas solares.
8. Incorporar las propiedades obtenidas de las películas delgadas al software SCAPS-1D para realizar el estudio completo de la heterounión y presentar el diseño completo del dispositivo fotovoltaico.

Capítulo 2

Antecedentes y marco teórico

2.1. Propiedades del $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)

2.1.1. Estructura cristalina

El CZTS es un calcogenuro, esto significa que el anión es un calcógeno del grupo 16 en la Tabla Periódica que incluye al oxígeno, azufre, selenio, telurio o polonio. Este material existe en la naturaleza como un mineral llamado kesterita, del cual también se nombra su estructura cristalina. Este material tiene una estructura cristalina tetragonal que puede existir en tres diferentes estructuras, la estructura kesterita con el grupo espacial $I\bar{4}$, estructura cristalina estanita con grupo espacial $I\bar{4}2m$ o una estructura mixta primitiva CuAu (PMCA) con grupo espacial $P\bar{4}2m$, como se muestra en la Figura 2.1(a)-(d). Sin embargo, también puede existir como una estructura hexagonal wurzita a altas temperaturas [23, 24].

Como sabemos la celda unitaria cristalográfica es el bloque de construcción más pequeño y como se puede observar en la Figura 2.1(a)-(d), la estructura kesterita y estanita son diferentes. La diferencia radica en la posición del catión, donde la kesterita tiene Cu en cada plano, mientras que la estanita tiene Zn-Sn en el plano $z = 0$ y $z = 1/2$,

y Cu_2 en $z = 1/4$ y $z = 3/4$ ($z =$ coordenada fraccionaria a lo largo del eje c de la estructura). En ambas estructuras el Sn se encuentra en mismo sitio, según los cálculos teóricos de primeros principios, utilizando la teoría funcional de la densidad o DFT, han dado la energía total del sistema de CZTS para diferentes estructuras cristalinas y han demostrado que la estructura kesterita es la que tiene menor energía de formación, es decir, que esta estructura es la más fundamental, pero la estanita está a solo 2.8 meV/átomo por encima de ella. Esto significa que la estructura kesterita tiene una energía total por celda primitiva que es 50 meV más baja que la estanita y por lo tanto la estructura kesterita es ligeramente más estable. Sin embargo, la estructura kesterita se formará en condiciones específicas dependiendo de su síntesis, pero dado que la diferencia de energía es pequeña, ambas fases pueden coexistir tal y como observamos en la Figura 2.1(b) dando lugar a la kesterita desordenada, de ello se deduce que el desorden de la estructura cristalina indica la presencia inevitable de defectos puntuales de Cu_{Zn} y Zn_{Cu} (A_b aquí el elemento A sustituye al elemento b).

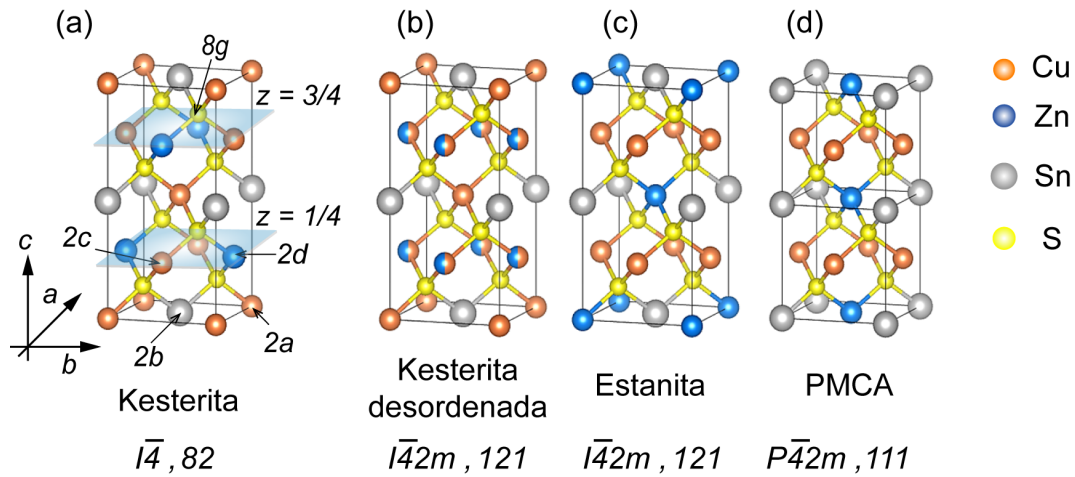


Figura 2.1: Diferentes estructuras cristalinas que son posibles en CZTS, (a)-(d) kesterita, kesterita desordenada, estanita y PMCA, respectivamente.

Las técnicas de caracterización comunes como difracción de rayos-X (XRD) no pueden dilucidar qué tipo de estructura cristalina se obtiene, la dificultad de esto radica en

la similitud de los tamaños de los cationes de Cu^+ y Zn^{+2} , simplemente observando la Tabla Periódica de los elementos podemos encontrar que estos elementos pertenecen al mismo periodo, es por eso que es difícil distinguir el tipo de estructura cristalina, pero los experimentos de difracción de neutrones han confirmado que la estructura kesterita es la dominante. Alternativamente, es posible evaluar este desorden utilizando el parámetro de distorsión tetragonal $\eta = \frac{c}{2a}$, este parámetro podría cambiar de valor para diferente simetría, si $\eta < 1$ el material presenta estructura kesterita, por otro lado, si $\eta > 1$ el material presenta estructura estanita [25].

2.1.2. Fases secundarias

Un diagrama de fases es una herramienta importante para estudiar las posibles fases de un material sintetizado, el CZTS generalmente se sintetiza a alta temperatura arriba de 450°C . En la Figura 2.2 se muestra el esquema del diagrama de fases ternario del material CZTS bajo presión estándar, se puede deducir que las variables involucradas en este proceso de crecimiento son la composición catiónica y aniónica, sin olvidar a la temperatura. Se requiere un buen control de la composición de nuestro material para obtener la fase CZTS en la estrecha región de fase indicada en el centro del diagrama de fases y como es de esperarse las fases secundarias son muy comunes. No siempre es seguro cómo una fase secundaria afecta a la capa absorbente y en el rendimiento de la celda solar, pero algunas propiedades físicas de las fases secundarias se cree están potencialmente relacionadas con su rendimiento y éstas se describirán a continuación.

El ZnS tiene una estructura de esfalerita o wurtzita con una banda prohibida en el rango de 3.54-3.68 eV, es un material aislante y actúa como una barrera resistiva para los portadores de carga, además de reducir un área activa para generar los pares electrón-hueco y la efectiva recolección y generación de corriente [26]. El Cu_2SnS_3 tiene una estructura cúbica y tetragonal con una banda prohibida de 0.98-1.35 eV, es un

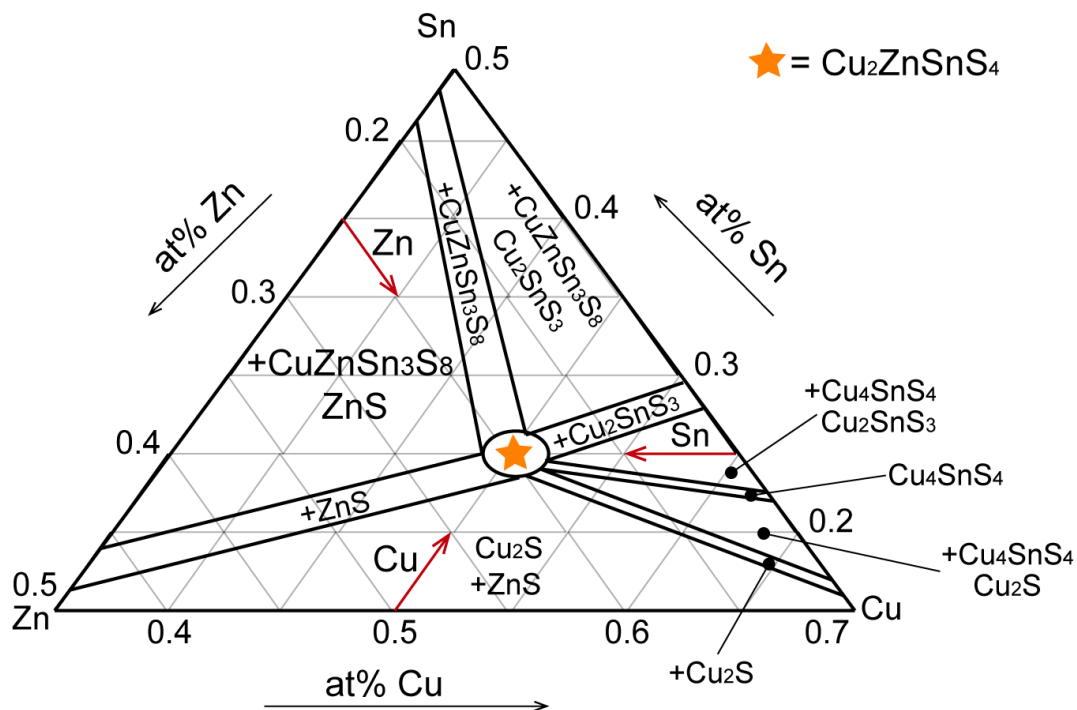


Figura 2.2: Diagrama de fase ternario que muestra las fases secundarias esperadas a una temperatura de 450°C, reproducido de [27].

semiconductor tipo-p. Ambas fases secundarias tiene una estructura similar a la del CZTS lo que hace difícil su correcta detección con XRD. Sin embargo, en condiciones ricas en Zn el CZTS comparte los límites con la fase secundaria de ZnS, mientras que en condiciones ricas en Cu compartirá con la fase secundaria de Cu_2SnS_3 [27].

El Cu_2S es un semiconductor tipo-p con una banda prohibida de 1.2 eV, este tiene un comportamiento metálico y siempre aparece en condiciones de crecimiento cuando la película es rica en Cu y pobre en Sn o pobre en Zn debido a su alta conductividad, provoca una pérdida de corriente por recombinación [28, 29]. Esta fase secundaria no deseada se puede eliminar con un tratamiento de limpieza superficial química utilizando KCN [30].

El SnS_2 es un semiconductor tipo-n con una estructura romboédrica y con una banda prohibida de 2.24 eV, regularmente aparece en condiciones de crecimiento pobres en Cu

y ricas en Sn. Hay reportes que consideran que forma un segundo diodo y actúa como una barrera para la recolección de portadores y reduce el rendimiento del dispositivo. En muchos reportes han informado acerca de otras fases secundarias relacionadas con Sn, como son el SnS y el Sn₂S₃ que también afectan al rendimiento del dispositivo [31, 32].

2.1.3. Defectos

Los defectos puntuales y los grupos de defectos son extremadamente importantes en celdas solares de CZTS. Los llamados defectos superficiales (“*shallow defect*”) determinan la densidad de dopaje en CZTS y causan su desorden estructural. Los defectos profundos (“*deep defects*”) causan la recombinación Shockley-Read-Hall (SRH) en el bulto y pueden estar aislados o pueden formar “*clusters*” que consisten en una combinación de aceptores y donadores con carga neta cero. En el caso de defectos del tipo aislado, por decirlo de alguna manera, forma niveles de energía, ya sean superficiales o profundos que pueden cambiar locamente las posiciones del borde de la banda del material, en consecuencia pueden modificar la banda prohibida, la afinidad electrónica y otras propiedades electrónicas en el material [25, 33, 34, 35, 36].

En algunos materiales semiconductores, por ejemplo el Si, se conoce tan bien este material que prácticamente se puede fabricar en condiciones perfectamente controladas que su estructura cristalina esta “libre” de defectos puntuales. La historia cambia cuando hablamos del CZTS, ya que es un material con muchos elementos constituyentes, el número de defectos puntuales incrementa considerablemente tomando simples reglas de permutación. Aquí nos podemos hacer la pregunta, ¿Por qué el CZTS es un semiconductor tipo-p?, bueno, para contestar esta pregunta debemos recordar que existe una clase de materiales que a menudo muestra un dopaje de tipo-p o n de manera “natural”, simplemente debido al efecto combinado de todos los defectos puntuales presentes in-

voluntariamente en el material sintetizado. Cuanto más cerca en energía se encuentra un defecto aceptor o donante con respecto a la banda de valencia o de conducción y considerando su densidad en volumen, más portadores libres llegan a posicionarse en la banda de valencia o de conducción y por lo tanto el nivel de Fermi se mueve y convierte al CZTS en un material semiconductor tipo-p, la densidad de dopaje efectiva se determina luego por el defecto neto de todos los defectos presentes en la red. Algo que hay que dejar bien claro es que los defectos ya sean aceptores o donadores dentro de un nivel de energía de 0.2 eV con respecto a la banda de valencia o de conducción se pueden etiquetar como defectos superficiales [25].

Existen muchos defectos en el material CZTS como se muestran en la Figura 2.3, pero son dos los defectos que son muy especiales en este material, uno de ellos es el defecto antisitio aceptor Cu_{Zn} , es uno de los defectos con la energía de formación más baja en CZTS de alrededor de 0.15 eV. Otro defecto son las vacancias de cobre V_{Cu} , es un defecto aceptor que está muy cerca de la banda de valencia, de alrededor de 0.05 eV, por lo tanto es de esperarse que estos dos defectos aceptores sean los responsables de la conductividad tipo-p en el material de CZTS. No es de extrañarse que cuando se sintetizó el CZTS se descubrió una regla empírica para poder promover este tipo de defectos en el material, Katagiri observó que una celda solar de CZTS presenta un mejor rendimiento cuando es rica en Zn y pobre en Cu, llegando años después a una de las condiciones es seguir la relación $\frac{Cu}{(Zn+Sn)} \approx 0.8$ y $\frac{Zn}{Sn} \approx 1.2$, bajo estas condiciones se predice que el defecto de V_{Cu} tiene incluso una energía de formación más baja que el defecto Cu_{Zn} , es por eso que se concluye que ambos defectos contribuyen a la conductividad intrínseca tipo-p del CZTS [13]. Cabe señalar que los defectos donantes tienen una energía de formación relativamente alta por lo que su contribución a la conductividad tipo-n es muy insignificante, llegando a la conclusión que el CZTS es “naturalmente” un material tipo-p independiente de las técnicas de síntesis [25, 33, 34,

35].

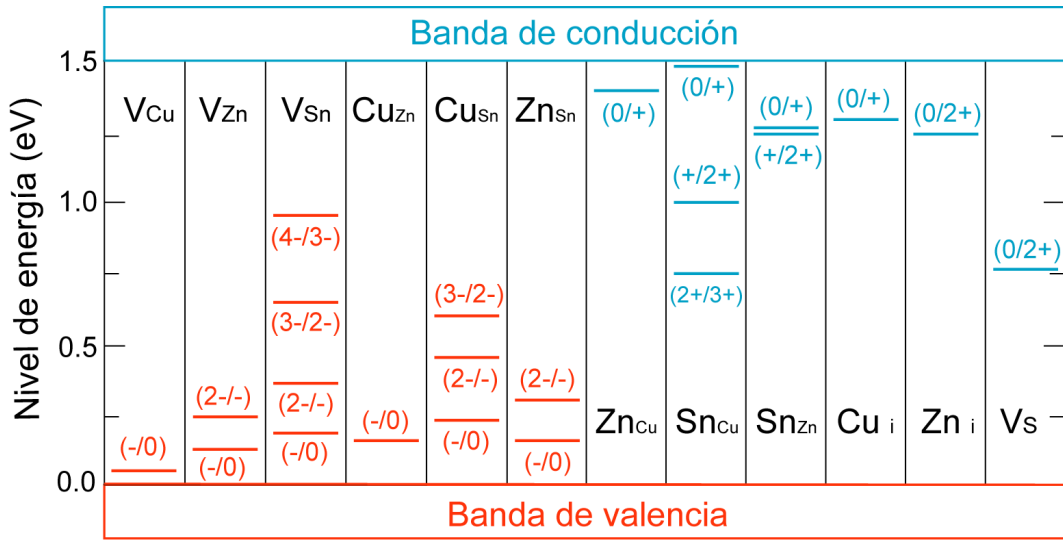


Figura 2.3: Defectos calculados en CZTS reproducido de [25], los números de color corresponden a la carga del defecto.

Los llamados defectos profundos que están cerca de la mitad de la banda prohibida, se consideran poco deseados porque la tasa de recombinación de SRH frente a la posición de energía del centro de recombinación tiene un máximo cuando la posición es igual a la mitad de la banda prohibida. La identificación de estos defectos es muy compleja, ya que la mayoría de estos defectos depende en gran medida de la estequiometría del CZTS [37] y son muy escurridizos, su caracterización es algo compleja. Sin embargo, hay algunas señales relacionadas a estos defectos detectados por técnicas de espectroscopia de admitancia [37].

Además de los defectos puntuales individuales, se han calculado varios defectos complejos llamados “clusters”, muchos de ellos con energía de formación relativamente baja debido a la atracción electrostática entre ellos, se han encontrado que los defectos complejos más comunes son $[Cu_{Zn}^- + Zn_{Cu}^+]$ y $[V_{Cu}^- + Zn_{Cu}^+]$. Varios de estos clusters se han observado para formar un orden a largo alcance en CZTS en la medida en que son principales responsables de los granos de fases discretas en CZTS con estequiometrías

particulares, estos defectos se describen en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1: Tipos de defectos complejos que pueden existir en CZTS, dadas diferentes condiciones de estequiometría, reproducido de [38].

CZTS tipo de defecto	Defecto “clusters”	Estequiometría
Tipo S	$[Cu_{Zn}^- + Zn_{Cu}^+]$	Estequiométrico
Tipo-A	$[V_{Cu}^- + Zn_{Cu}^+]$	Cu-pobre, Zn-rico
Tipo-B	$[Zn_{Sn}^{-2} + 2Zn_{Cu}^+]$	Cu-pobre, Zn-rico
Tipo-C	$[2Cu_{Zn}^- + Sn_{Zn}^{+2}]$	Cu-rico, Zn-pobre
Tipo-D	$[Cu_{Zn}^- + Cu_i^+]$	Cu-rico, Zn-pobre
Tipo-E	$[2V_{Cu}^- + Sn_{Zn}^{+2}]; [V_{Zn}^{-2} + V_{Cu}^- + Sn_{Cu}^{+3}]$	Cu-pobre, Sn-rico
Tipo-F	$[Zn_{Sn}^{-2} + 2Cu_i^+]; [Cu_{Sn}^{+3} + Zn_i^{+2} + Cu_i^+]$	Cu-rico, Sn-pobre

2.1.4. Propiedades ópticas

El CZTS es un material adecuado para aplicarlo en celdas solares de segunda generación, debido a su brecha de energía directa de 1.4 a 1.5 eV, que está muy cerca de la eficiencia óptima en el pico del espectro solar. Además, tiene un alto coeficiente de absorción de 10^4 cm^{-1} en la región visible. Es un material sorprendente, ya que cambiando su estequiometría podemos también cambiar su banda prohibida, pero, ¿de dónde viene esta banda prohibida? Todo tiene que ver con los orbitales moleculares que se forman en el mismo material, a lo largo de los años, se ha calculado que el borde superior de la banda de valencia está dominado por el acoplamiento de los orbitales híbridos Cu-*d* y S-*p*, mientras que el mínimo de la banda de conducción está gobernado por los orbitales híbridos antienlazantes Sn-*s* y S-*s* y -*p* [39, 40], como se muestra en la Figura 2.4. Sin

embargo, al intercambiar algún elemento en la estructura del CZTS, por ejemplo el S por Se, es posible ajustar la banda prohibida a 1 eV, no hay que limitarnos, pues también al realizar otras sustituciones, por ejemplo el Cu por Ag, Zn por Cd y Sn por Ge, se puede modificar la banda prohibida [39]. Todo esto debido generalmente a los diferentes tamaños de los átomos involucrados que modifican los estados de hibridación de los enlaces presentes [39].

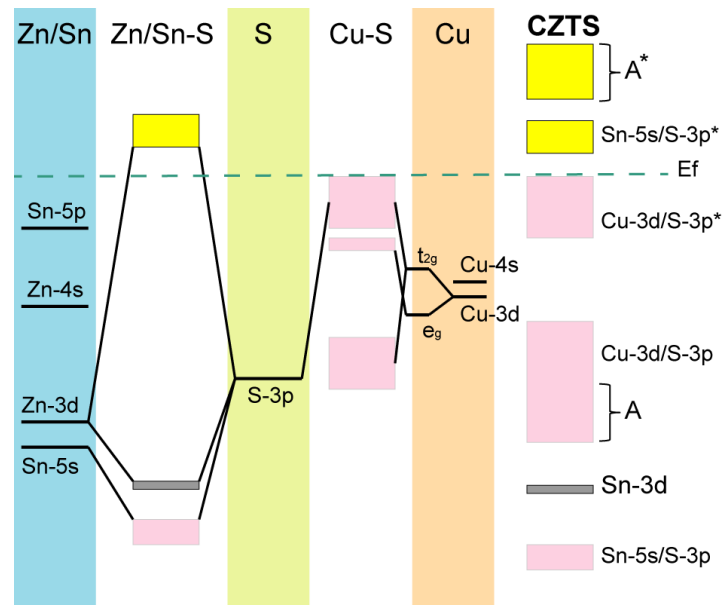


Figura 2.4: Diagrama de interacción molecular que ilustra esquemáticamente las energías atómicas de un electrón y la estructura de banda del CZTS, así como las bandas híbridas catión-S emergentes, por ejemplo, Sn-5s con S-3p. La hibridación de los estados Cu-4s, Zn-4s y Sn-5p da como resultado las combinaciones lineales de enlace marcadas con A y las combinaciones lineales de antienlace A* que constituyen la segunda banda de conducción. Los niveles atómicos no incluyen ningún cambio de potencial. Reproducido de [41].

2.1.5. Ingeniería de defectos en $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$: ¿Cómo aumentar la eficiencia en $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$?

Cuando se estudian a profundidad las propiedades del material CZTS, es inevitable quedar fascinado, el material puede llegar a sorprender en muchos sentidos. Al ser un

material prometedor para aplicaciones fotovoltaicas, hay ciertos obstáculos que vencer. El principal problema al que se enfrenta las celdas solares a base de kesterita es el gran déficit de voltaje de circuito abierto $V_{OC,deficit} = (\frac{E_g}{q} - V_{OC})$, esta relación define la diferencia de voltaje de circuito abierto con respecto al límite SQ [42], que informan en una variedad extensa de artículos [43, 44, 45]. Incluso las celdas solares con el mejor rendimiento sufren de esta condición, por ejemplo, la celda solar con el mejor rendimiento reportada de CZTSSe es de 12.6 %, que sin embargo, sigue siendo muy baja en comparación con una celda de CIGS [21]. Si calculamos el déficit de voltaje de circuito abierto tenemos una diferencia de 344 mV para la celda de CZTSSe y 104 mV para una celda de CIGS, es de notar que la diferencia es muy grande. Hay una serie de hipótesis para explicar el déficit de V_{OC} y se pueden dividir (aunque no es la única) en tres grandes categorías [43]:

1. Un contacto eléctrico posterior o frontal no óhmico, generalmente Mo/CZTS o C (grafito)/CZTS, lo que resulta en una recombinación muy alta.
2. Una interfaz sub-optimizada entre la capa absorbente y la capa buffer, que también puede resultar en una recombinación muy alta de electrones y de huecos.
3. Grandes cantidades de defectos y desorden en la capa absorbente, limitando la vida útil de los portadores de carga minoritarios y donde los procesos de recombinación son muy grandes.

Cuando revisamos los posibles defectos en CZTS, encontramos que la principal causa de su formación es la similitud de los radios iónicos comparables de Cu^+ y Zn^{+2} , esto por la cercanía de estos elementos en la Tabla Periódica, así como los estados de oxidación multinarios del Sn (Sn^{+2} y Sn^{+4}). Una variedad de defectos perjudiciales y los grupos de defectos compensados por carga pueden coexistir en la red de kesterita debido a sus energías de formación relativamente bajas en comparación con las de los

defectos superficiales electrónicamente benignos, como lo sugieren los cálculos avanzados de primeros principios [25, 44].

Teniendo en cuenta los problemas mencionados anteriormente de los materiales a base de kesterita y aprendiendo de las celdas solares de CIGS, se proponen algunas estrategias para superar el límite actual de V_{OC} en los dispositivos de CZTS: (*i*) suprimir el desorden de cationes Cu/Zn y los defectos asociados por la sustitución catiónica isoelectrónica y (*ii*) optimizar el desplazamiento de la banda de conducción de la interfaz de la unión y diseñar una banda prohibida similar a las celdas solares de película delgada de CIGS. La sustitución de cationes isoelectrónicos adecuada en la estructura del CZTS es uno de los métodos más prometedores para lograr todos los objetivos anteriores. En los últimos años, se han realizado muchos esfuerzos para encontrar un método de sustitución de cationes efectivo para abordar problemas particulares. Por lo tanto, se necesita un análisis exhaustivo entre los diversos métodos de sustitución de cationes para descubrir piezas clave y superar los obstáculos actuales para las celdas solares de kesterita y seguir avanzando en su eficiencia [45].

Primero hay que revisar y entender cuál es la diferencia entre dopaje y aleación. En la Figura 2.5 se ilustra los posibles elementos extrínsecos para dopar o alea la estructura kesterita. Los elementos dopantes están marcados en verde y los elementos que pueden formar aleaciones de sustitución se muestran en color rojo. Para algunos elementos, como el Li o el Ge, se consideran tanto en dopaje como en aleación. Muchas veces nos hemos encontrado con estos términos, el término “aleación” a menudo se reserva solo para aleaciones metálicas, mientras que el “dopaje” generalmente se refiere a un cambio en la densidad o el tipo del portador de carga mediante la introducción de estados aceptores o donantes, pero ambos términos han sido ampliamente adoptados por la comunidad fotovoltaica. Pero, el propósito del dopaje es cambiar las propiedades electrónicas, eléctricas, de transporte de carga y de interfaz sin cambiar la estructu-

del portador de carga [25]. Como he citado anteriormente, los defectos puntuales son muy escurridizos y observarlos de manera experimental es algo complejo. Sin embargo, Mirjana Dimitrievska, una investigadora dedicada a este tipo de problemáticas junto con su equipo de investigación tienen muchos experimentos muy bien elaborados con espectroscopia Raman, aquí ellos identifican de manera experimental posibles defectos complejos tipo cluster en la estructura kesterita e informando que la posible pérdida en V_{OC} es por la concentración de grupos de defectos como $[2Cu_{Zn} + Sn_{Zn}]$ [47, 48, 49]. En su mayoría los defectos poco deseados son los defectos profundos, recientemente Kim y colaboradores identificaron el defecto intrínseco Sn_{Zn} como un defecto puntual perjudicial, ya que este es responsable de la captura y emisión de electrones en el material de CZTS, debido a la multivalencia del Sn [36]. Es importante este punto, el múltiple estado de oxidación del Sn en el compuesto de CZTS, recordemos que el Sn tiene dos estados de oxidación +2 y +4, estos pueden aparecer por las condiciones de depósito y de crecimiento del material, se ha informado directamente que la reducción de Sn^{+4} a Sn^{+2} es una posible fuente de defectos profundos y debido a esto generalmente se reporta un déficit en el V_{OC} [36].

Es a partir de estas investigaciones como el Ge surgió como un elemento dopante/aleante que muestra propiedades interesantes, en muchos de ellos podemos encontrar que hay una mejora en el V_{OC} después de la incorporación correcta del Ge o mediante la sustitución completa del Sn por Ge. ¿Pero cómo es que el Ge suprime los defectos profundos?, para contestar a esto podemos recurrir a muchos artículos de investigación donde se discute más a fondo este tema, lo que puedo decir es que al introducir Ge en CZTS es estabilizado el estado de oxidación múltiple del Sn por uno más estable que es el del Ge^{+4} [44, 46].

Existen dos estudios teóricos que describen a la perfección que es lo que pasa cuando se introduce Ge en la estructura kesterita, estos son los reportados por Waxler y Ratz

[50, 51]. Los puntos más importantes a rescatar en estos dos maravillosos artículos de investigación son los siguientes:

1. Cuando se sustituye Sn por Ge, hay una disminución en la energía de formación del defecto V_{Cu} , debido su entalpía de disociación del enlace diatómico del Ge-S (5.54 eV) es sustancialmente mayor que la del Sn-S (4.84 eV), al reemplazar los enlaces Sn-S con Ge-S más fuertes, el Ge debilita efectivamente los enlaces Cu-S, como consecuencia se requiere menos energía para romper los enlaces de Cu-S y por lo tanto, favorecer la formación de las V_{Cu} . Su baja formación puede mitigar el déficit del V_{OC} .
2. Para el defecto complejo $[2Cu_{Zn} + Sn_{Zn}]$, reportan una disminución considerable en su formación, debido al estable estado de oxidación Ge^{+4} atribuido por su energía de Gibbs positiva de los compuestos que se pueden formar como el GeS_2 . Aunado a esto, se reporta que la sustitución completa de Sn por Ge acaba con el defecto $[2Cu_{Zn} + Sn_{Zn}]$ y mientras haya Sn existirá este defecto en la estructura kesterita.
3. La identificación de Ge_{Sn} como un defecto neutro espontáneo es una clara indicación de que el dopaje o aleación del Ge dentro de la estructura kesterita ocurre precisamente a través de la sustitución del Sn.
4. Se identificó otro defecto puntual, el Ge_{Zn} como centro de recombinación, sin embargo, este defecto es menos perjudicial que su contraparte Sn_{Zn} , debido a que se observa una reducción en la tasa de recombinación.

Una observación de manera experimental fue la que reportó Deng et al., aquí demostró que al introducir el estado de oxidación estable del Ge^{+4} en CZTSSe puede suprimir los defectos puntuales de Sn_{Zn} , lo que da como resultado una tasa de recombinación más lenta y una vida útil más prolongada del portador de carga [52].

A pesar de que el valor de E_g para las capas absorbentes de CZTS y CZTSe parecen ser las ideales para aplicaciones fotovoltaicas y como se ha visto la formación de defectos puntuales se reducen significativamente por la sustitución parcial y controlada de Sn por Ge, se realizó un diagrama que contempla una posible ruta para la búsqueda de un material fotovoltaico que cumpla con estas características, como se muestra en la Figura 2.6. “Estamos aquí”, esta es la frase con la se que marca en donde nos encontramos actualmente en nuestro laboratorio de investigación. Se muestra como el origen al CZTS y conforme se hace la correcta sustitución de Sn por Ge en la estructura kesterita se puede apreciar que la banda prohibida aumenta y la cantidad de defectos disminuye. Se observa que hay dos cajas antes de llegar al material fotovoltaico ideal, cajas por llenar probando la correcta sustitución de otros cationes en la estructura kesterita, un reto que sin duda alguna se puede lograr.

Banda prohibida

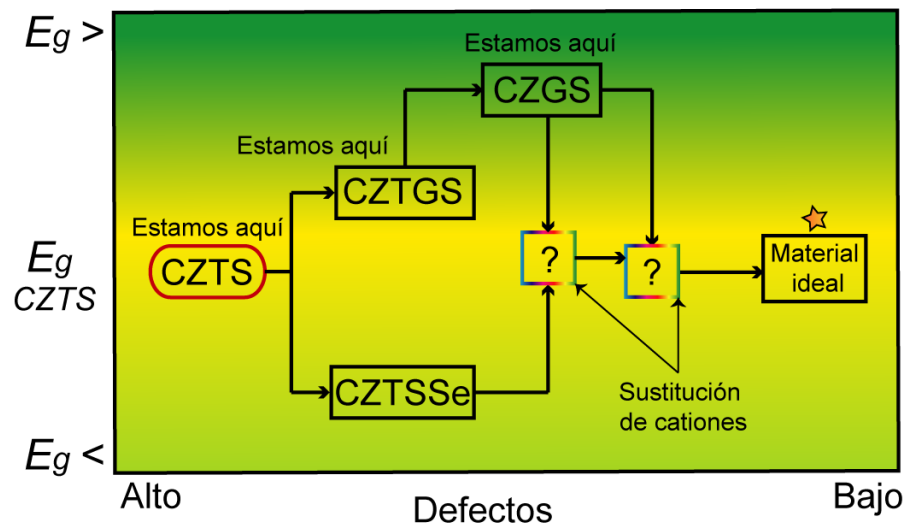


Figura 2.6: Ruta esquemática de la posible sustitución de cationes para llegar al material fotovoltaico ideal.

A continuación se revisaran algunos artículos de investigación acerca de cómo incorporar Ge en la estructura kesterita. Pero primero se debe entender que cuando se reemplazan átomos de Sn por átomos más pequeños de Ge, aumenta la repulsión entre

orbitales $s-s$ y $s-p$ entre los átomos de Ge y S, por lo tanto, se desplaza el mínimo de la banda de conducción antienlazante hacia mayor energía. Esto quiere decir que, la variación de la banda prohibida se atribuye a los diferentes tamaños atómicos del Ge y Sn [44].

Morihama y sus colaboradores verificaron que la banda prohibida aumenta linealmente de 0.99 eV (CZTSe puro) a 1.35 eV (CZGSe), medido por espectroscopia NIR/vis/UV, estos resultados se observaron cuando en el compuesto principal de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_4$ se hace variar x de 0 a 1 con pasos de 0.2 [53]. Khadka y Kim encontraron que el intervalo de banda de las películas delgadas de CZGTS está en el rango de 1.51 ± 0.05 a 1.91 ± 0.05 eV, cuya proporción de dopaje de Ge es de 11.23 %, mientras que el de las películas delgadas de CZGTSe está en los rangos de 1.07 ± 0.05 a 1.44 ± 0.05 eV, cuya proporción de dopaje de Ge es de 9.82 %, esta proporción de dopaje está caracterizada por la técnica de depósito empleada principalmente por la post-sulfurización y por la post-selenización de las películas delgadas obtenidas por este grupo de investigación. El intervalo de banda de este último es más adecuado para la aplicación en celdas solares de unión única [54]. En los últimos años, se han realizado muchos esfuerzos para investigar la influencia de la incorporación de Ge en el rendimiento del dispositivo fotovoltaico de la kesterita en celdas solares de película delgada [55, 56, 57]. En 2012, Guo y colaboradores obtuvieron una celda solar de CZTGeSSe con un 8.4 % de eficiencia con $\frac{Ge}{(Ge+Sn)} = 0.17$ mediante un método basado en nanopartículas con un precursor que contiene Ge [40]. Los parámetros fotovoltaicos V_{OC} , FF y la eficiencia del dispositivo CZTGeSSe mejoraron significativamente debido a la incorporación del Ge. Mitzi y sus colaboradores obtuvieron una celda solar de $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{Se}_4$ de eficiencia de 9.14 % con una sustitución de Ge del 40 % por un proceso de solución a base de hidracina [56]. En comparación con el dispositivo CZTSe puro fabricado con un proceso análogo, el intervalo de la banda prohibida del dispositivo sustituido con Ge al 40 % se mejora de

1.08 a 1.15 eV. Mientras que el V_{OC} se mejora de 0.423 a 0.476 V [56]. El déficit de V_{OC} del dispositivo incorporado de Ge es de 0.674 V, que aumenta en comparación con el del dispositivo sin dopaje (0.657 V). En este estudio se obtiene poca mejora de la eficiencia de conversión de potencia (PCE) mediante la sustitución del Ge, que puede atribuirse a la pérdida de Ge durante el procesamiento a alta temperatura.

Durante el proceso de selenización a altas temperaturas el Ge se convierte en fases de $GeSe_2$ volátiles y conduce a su pérdida gradual, lo que deteriora el rendimiento de la celda solar [54]. Al cambiar la fuente de Ge usualmente utilizada de $GeCl_4$ a GeI_4 , Hages y colaboradores redujeron significativamente las pérdidas de Ge y mejoraron el PCE de las celdas solares de película delgada de CZTGeSSe en un 9.4% [58]. Kim y colaboradores prepararon las películas delgadas de CZTGSe mediante un método de coevaporación [57]. Suprimieron con éxito la pérdida de Ge y Sn introduciendo pastillas de $GeSe_2$, $SnSe_2$ y Se en el horno durante la selenización. El V_{OC} de las capas absorbentes de CZTGSe aumenta de 0.44 a 0.58 V a medida que el intervalo de banda aumenta de 1.1 a 1.25 eV. Un dispositivo de eficiencia del 10% con $E_g = 1.19$ eV, $V_{OC} = 0.543$ V y déficit de $V_{OC} = 0.647$ V fue fabricado por este método. Posteriormente, Kim y colaboradores mejoraron aún más la eficiencia del dispositivo basado en CZTGSe hasta 12.3% con $E_g = 1.11$ eV, $V_{OC} = 527$ mV, $FF = 0.727$ por el mismo método [59]. El dispositivo récord en CZTGSe exhibe un V_{OC} mejorado de 0.583 V, que se beneficia a través del control preciso de la relación $\frac{Ge}{(Ge+Sn)}$. Collord y Hillhouse usaron $Cu_2Zn(Sn, Ge)(S, Se)_4$ basado en tinta molecular simple que abarcaba 0-90% $\frac{Ge}{(Ge+Sn)}$ para fabricar una celda solar, los dispositivos de mayor eficiencia están en proporciones $\frac{Ge}{(Ge+Sn)}$ cercanas a 0.25 [60].

Otro efecto significativo de la incorporación de Ge se encuentra en el trabajo reportado por Giraldo [61]. Los precursores de CZTSe dopados con Ge se prepararon mediante pulverización catódica de Cu/Sn/Cu/Zn y luego se depositaron nanocapas de

Ge con diferentes espesores por el método de evaporación térmica. El rendimiento de los dispositivos CZTSe fue impulsado desde 7 % a 10.1 % con solo el 4 % de la sustitución de Ge. El V_{OC} de las celdas solares de película delgada de CZTSe con capa de Ge de 10 nm de espesor aumentó significativamente de 408 a 453 mV en comparación con la del dispositivo referencia de CZTSe reportada en el trabajo de Giraldo. En consecuencia, el déficit de voltaje se reduce de 632 a 587 mV. Los datos de Eficiencia Cuántica Externa (EQE) y los espectros de fotoluminiscencia (PL) indican que la banda prohibida de las capas absorbentes de CZTSe dopadas con Ge son independientes de una cantidad tan pequeña de sustitución de Ge. Este aumento significativo del rendimiento del dispositivo se atribuye a la calidad cristalina mejorada de la capa absorbente porque se forma una fase líquida de Ge_xSe_y (≈ 85 % de Se) durante la selenización, que puede ayudar de manera efectiva al crecimiento del cristal CZTSe [61]. En 2016, Shen y sus colaboradores también prepararon películas delgadas de CZTSSe-Ge mediante un método de pulverización catódica [62]. Los autores observaron que una pequeña cantidad de sustitución de Ge podría reducir las imperfecciones en la superficie y suprimir la recombinación en masa de la capa absorbente CZTSSe. También se realizaron estudios exhaustivos sobre películas delgadas de $Cu_2Zn(Sn_{1-x}Ge_x)Se_4$ mediante otros métodos, como la deposición electroquímica, la deposición por láser de pulso (PLD) y por spray pirólisis [54, 63, 64]. El valor de E_g en $Cu_2Zn(Sn_{1-x}Ge_x)(S, Se)_4$ puede sintonizarse controlando la proporción de $\frac{Ge}{(Ge+Sn)}$ desde los precursores. Sin embargo, además del intervalo de la banda prohibida del absorbente, el rendimiento del dispositivo depende en gran medida de los procesos de fabricación del mismo como se mencionó anteriormente. Todavía se necesitan más esfuerzos para comprender mejor el mecanismo de crecimiento y mejorar el proceso de preparación de la película delgada de $Cu_2ZnSn_{1-x}Ge_xS_4$.

2.1.6. CZTS y el límite Shockley-Queisser (SQ)

William Bradford Shockley (sí, el mismo que invento el transistor) y su alumno de posdoctorado Hans J. Queisser, publicaron un artículo en 1961 donde por primera vez se calculó de manera teórica, la máxima eficiencia que puede alcanzar una celda solar de unión sencilla [42, 65], es decir, una celda cuya configuración es la unión simple de un semiconductor tipo-p y un semiconductor tipo-n. Shockley y Queisser calcularon este límite basándose en la segunda ley de la termodinámica que establece que la máxima eficiencia de un motor térmico está en función de la temperatura del depósito caliente, en nuestro caso es el Sol y la de un depósito frío que en nuestro caso la es la celda solar; teniendo los siguientes supuestos: (i) la celda solar no hace uso de todo el espectro solar, lo que significa que parte de la radiación que incide sobre la celda solar se transforma sistemáticamente en calor y (ii) que la luz del sol no se concentra con ningún accesorio extra como son espejos o lentes. Ellos también asumieron que en una celda solar ideal, la única ruta de recombinación que no puede reducirse a cero es la recombinación radiativa, que define el límite superior para la vida útil de los portadores minoritarios y para la generación de pares electrón-hueco supusieron que los fotones con una energía por debajo de la banda prohibida no interactúan con la celda solar, mientras que los fotones con una energía por encima de la banda prohibida se convierten en pares electrón-hueco con una eficiencia cuántica del 100 %.

En la Figura 2.7 se muestra la famosa curva obtenida por Shockley-Queisser, la eficiencia teórica máxima para la conversión de luz a energía eléctrica en celdas de unión simple considerando un espectro de iluminación AM1.5G (100 mW/cm^2). La curva no es suave en su totalidad, mostrando dos picos máximos de 32.82 % en 1.13 eV (1097 nm) y 33.26 % en 1.35 eV (918 nm). Con esta gráfica se puede observar que el material CZTS encaja perfectamente con los dos picos máximos, en el rango óptimo de la curva de Shockley-Queisser. Además, es esencial que el absorbedor tenga una banda

prohibida directa y un coeficiente de absorción grande (10^4 cm^{-1}). De hecho, el número de fotones en el absorbente disminuye exponencialmente con el coeficiente de absorción y con el espesor de la película, lo que se conoce como ley de Beer-Lambert. Por lo tanto, el coeficiente de absorción debe ser lo más grande posible para evitar pérdidas en el absorbedor.

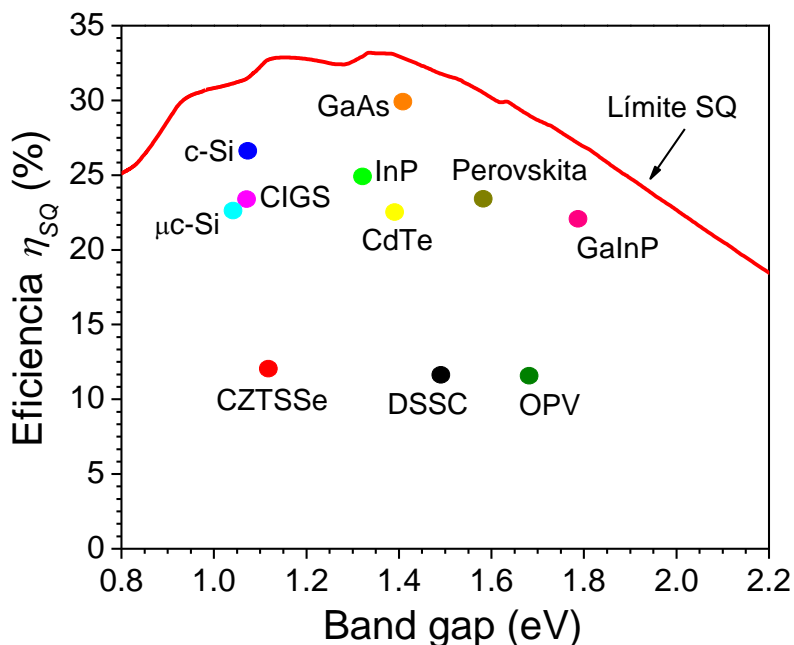


Figura 2.7: Límite de SQ en función de la banda prohibida, mostrando las eficiencias de conversión obtenidas para varias celdas solares.

Desde 1993 Progress in Photovoltaics ha publicado seis listas mensuales de las eficiencias más altas confirmadas para una variedad de tecnologías de módulos y celdas fotovoltaicas. Estas tablas de eficiencias publicadas por lo regular cada medio año por el profesor Martin A. Green y su equipo de trabajo se han ido actualizando y en algunos casos se pone a votación la inclusión de nuevas celdas y módulos fotovoltaicos. Sin embargo, como lo mencionan los autores se debe de fomentar a los investigadores una búsqueda independiente sobre una base estandarizada, muchas empresas y compañías se dedican a caracterizar celdas y los módulos fotovoltaicos bajo un estándar.

En este sentido, en la Figura 2.7 se muestra un acercamiento a la curva del límite SQ con las eficiencias reportadas actualmente por el profesor Green en función de su banda prohibida, cabe señalar que la banda prohibida de los materiales absorbentes en los dispositivos fotovoltaicos dependen mucho de sus métodos de preparación. En esta gráfica es posible observar que en la actualidad no hay una celda solar de unión simple que supere dicho límite teórico descrito por Shockley y Queisser. Además, se demuestra que si nosotros queremos obtener una eficiencia (η) teórica mayor al 20 %, debemos utilizar un material absorbente cuyo E_g se encuentre entre 0.9 y 1.8 eV [7].

2.2. Estructura y características del dispositivo (Celda Solar)

Las celdas solares a base de kesterita se rigen principalmente por la misma estructura característica que los dispositivos de calcopirita, en la Figura 2.8(a)-(b) se muestra la sección transversal obtenida por SEM en configuración “substrato”, el esquema de funcionamiento es el mismo, sin embargo, pueden existir dos tipos de configuraciones, la configuración “superestrato” y “substrato” (Figura 2.9). En la configuración “substrato”, como se muestra en la Figura 2.9(a), la luz del sol pasa a través de las capas activas hasta llegar al contacto de Mo, generalmente el sustrato de vidrio sirve como soporte de todas las capas activas. Por otro lado en la configuración “superestrato”, como se ilustra en la Figura 2.9(b) la luz del sol pasa a través del sustrato, comúnmente vidrio, sobre las cuales las capas activas son depositadas, como se puede observar el sustrato está por encima de las capas activas.

Cada una de estas configuraciones tiene sus ventajas y desventajas a la hora de hacer el correcto depósito de cada una de las capas activas. En este caso se describen cada una de estas capas para la configuración sustrato.

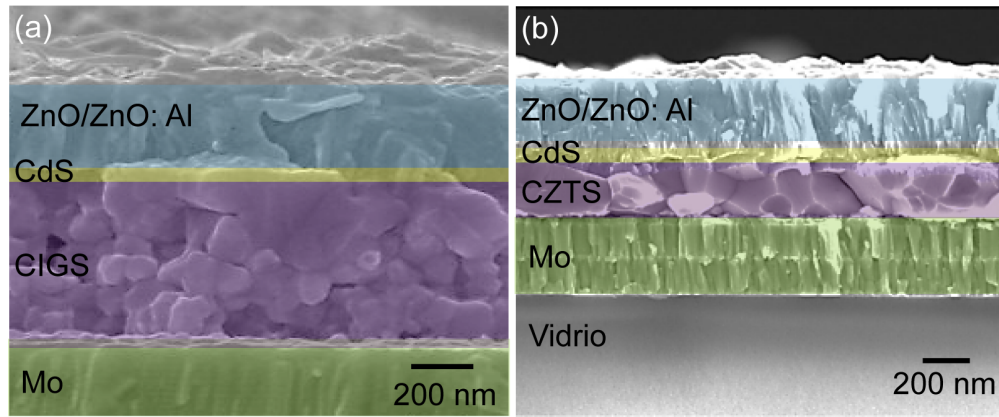


Figura 2.8: Sección transversal de una celda solar de película delgada de (a) CIGS y (b) de CZTS en configuración sustrato. En ambas se muestran los componentes que conforman la celda solar [66, 67].

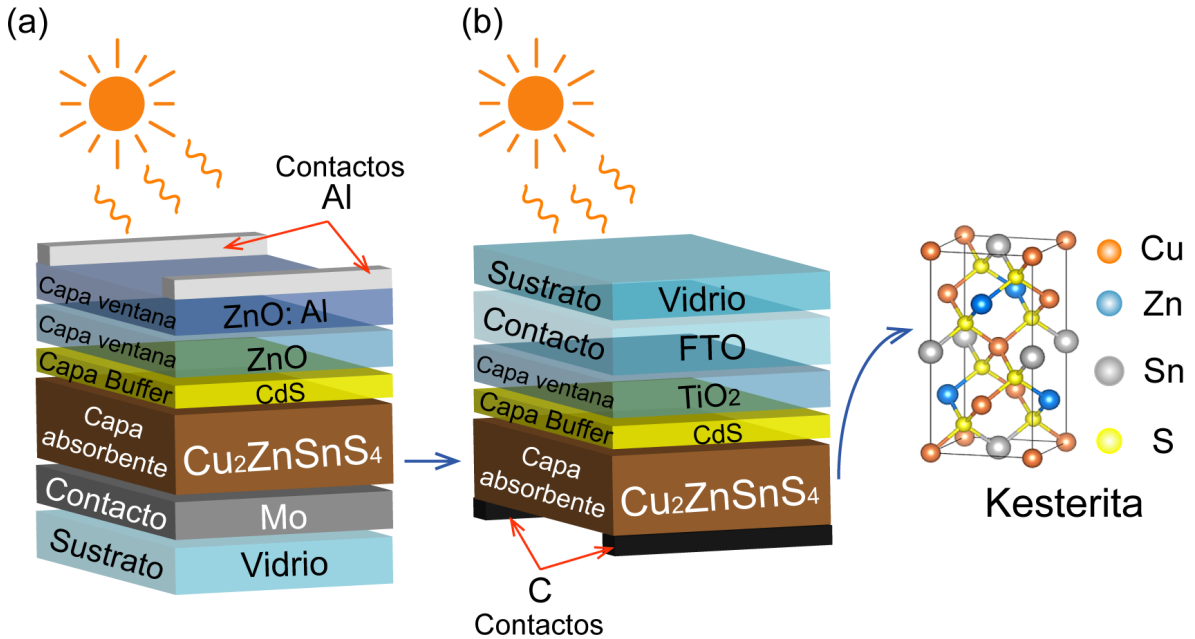


Figura 2.9: Estructura de celda solar configuración tipo (a) sustrato y (b) superestrato.

1. *Capa ventana de ZnO: Al (AZO)*: A primera vista, parece que la capa ventana de ZnO: Al es la única realmente necesaria, dicha capa es equivalente de alguna manera al “emisor” en celdas solares de homounión a base de Si, es decir, que esta capa es altamente dopada lo que permite la correcta formación de uniones n-p y el transporte de portadores de carga hacia el contacto. Si vemos el nivel de Fermi

de cualquier óxido conductor transparente altamente dopado, observaremos que el nivel de Fermi está por encima del máximo de la banda de conducción, esto es beneficioso para la celda solar porque maximiza el potencial interno de la unión aumentando el voltaje de circuito abierto [68]. Generalmente esta capa en celdas solares a base de kesterita presentan un espesor de 450 nm, aproximadamente.

2. *Capa ventana de ZnO*: Esta capa ventana se denomina “sin dopar” o “intrínseca”, en realidad el dopaje puede fácilmente oscilar entre 10^{20} cm⁻³, su conductividad también puede ser alta y puede ser tan buena como la capa de AZO, dadas estas características podemos prescindir de ella. Entonces, ¿cuál es el papel de esta capa ventana?, se puede decir que este es el resultado de imitar la misma arquitectura de una celda solar a base de CIGS y se han encontrado algunas explicaciones del porqué de esta capa:

a) Protección y reproducibilidad. Esta capa protege de posibles cortos en la celda solar, con un espesor promedio a los 80 nm, si bien al principio parece que no tiene alguna relevancia esta capa, muchos autores han encontrado que la inclusión de esta capa mejora la reproducibilidad del rendimiento de la celda solar, es por eso que algunos investigadores sugieren que se puede omitir esta capa, pero los investigadores que se dedican a fabricar dispositivos fotovoltaicos insisten en su inclusión [68, 69, 70].

b) Sirve como semilla para el depósito de AZO. Al depositar AZO en ZnO, se pueden mejorar sus propiedades eléctricas, esto se debe a que el crecimiento de AZO en un sustrato “extraño” da como resultado una capa de AZO muy rica en Al que deterioran poco a poco las propiedades eléctricas de la película [71]. Esto es un factor importante en el rendimiento del dispositivo solar, hoy en día no existe un artículo que demuestre la disminución de la resistencia

en la capa de AZO cuando está depositada sobre ZnO.

3. *Capa buffer de CdS*: Esta capa es una de las más importantes, aparte de la capa absorbente, si por alguna razón se llega a omitir, el dispositivo diseñado fallará rotundamente. De hecho, el correcto depósito de esta capa buffer es uno de los grandes hitos clave en el desarrollo de celdas solares a base de CIGS cerca de los años 80. Pero, ¿cuál es su papel en este tipo de configuración?, bueno para contestar esta pregunta primero debemos decir que el CdS es un semiconductor tipo-n “natural” con una banda prohibida directa de 2.4 a 2.6 eV. Su densidad de portadores depende en gran medida de las condiciones de depósito y de la presencia o ausencia de iluminación. La elección de esta capa en celdas solares a base de kesterita se debe a su éxito en celdas solares a base de CIGS, por lo tanto, hay muchas explicaciones para contestar cuál es su papel en esta configuración. Tenemos que:

- a) Protección contra posibles cortos. Si hay un defecto áspero en la capa absorbente como una imperfección o cualquier desperfecto similar, la capa buffer evitará el contacto directo entre el contacto posterior de Mo y el contacto frontal transparente de AZO, de lo contrario, la resistencia en paralelo disminuye comprometiendo el rendimiento de la celda solar [69].
- b) Barrera protectora. La técnica estándar por excelencia para depositar las capas ventana de ZnO y AZO es por pulverización catódica, que es un método por decirlo de una manera “suave”, pero no exenta de que dañe la capa absorbente. Como existe un bombardeo constante de iones de alta energía, se pueden también crear iones de oxígeno perjudiciales para la superficie de la capa absorbente [72].
- c) Barrera de difusión. Se ha demostrado que la inclusión de la capa buffer

suprime la difusión del Al o cualquier otro elemento proveniente de las capas ventana hacia el absorbedor. Sin embargo, hoy en día no está claro cómo repercute esto en el rendimiento del dispositivo [73].

- d)* Formación de una interfaz de alta calidad con el absorbedor. Todo tiene que ver con el acoplamiento de red entre ambas estructuras cristalinas, hay muchos factores que determinan la densidad de defectos en una interfaz, se esperaría que con una diferencia pequeña entre el acoplamiento de redes entre estos dos materiales la densidad de defectos se reduzca. Por ejemplo, el desajuste de red entre CdS y CIGS es del 1.5 %, caso contrario con CZTS, cuyo desajuste de red aumenta hasta un 7 % [74].
- e)* Formación de una zona de agotamiento. La formación de la zona de agotamiento es fundamental para el correcto funcionamiento de una celda solar, esto también minimiza la recombinación por “tunneling”, se ha demostrado que la total ausencia o el espesor no adecuado en la capa buffer está asociada con la tunelización. En celdas solares de CIGS se llega a apreciar un voltaje de ruptura mucho más bajo en un tipo de polarización inversa, debido a esta tunelización. Otra cuestión es el correcto dopaje de esta capa que no debe ser mayor a la capa absorbente, esto para asegurar que la zona de agotamiento se dirija hacia el material tipo-p y no hacia la capa buffer y se pueda tener un dispositivo limitado en su rendimiento [75].
- f)* Ganancia óptica. Se ha demostrado que si se añade una capa buffer entre la capa ventana de ZnO y la capa absorbente, la fracción de luz que se refleja antes de llegar al absorbedor disminuye considerablemente, siempre y cuando la capa buffer no supere por mucho los 100 nm de espesor [76].
- g)* Alineación de la banda de conducción en la interfaz. Otro punto muy importante es este, es bien sabido que la eficiencia de un dispositivo solar de

heterounión se maximiza cuando la alineación de la banda de conducción del absorbedor y de la capa buffer se encuentra aproximadamente de 0 a 0.4 eV en valores positivos o negativos, dependiendo mucho de qué tipo de banda se obtenga, esto se describirá en la siguiente subsección [77].

h) Eliminación de óxido. Se ha demostrado que al depositar la capa buffer de CdS por baño químico sobre la capa absorbente de CIGS puede eliminar la capa nativa de óxido en la superficie, debido a la tendencia del hidróxido de amonio a atacar los óxidos metálicos [78]. Sin embargo, en CZTS puede que exista el mismo comportamiento, se ha reportado el mismo mecanismo cuando la capa de CZTS es pobre en S, hoy en día no se conoce algún otro reporte que confirme esto.

2.2.1. Análisis de heterounión: unión *n-p*

La conversión de energía fotovoltaica es el resultado de la generación de carga, separación de carga y el transporte de carga. Como se sabe, la separación de carga requiere algún tipo de fuerza impulsora, esta fuerza impulsora es la clave para la conversión de energía fotovoltaica. La fuerza impulsora puede equipararse a un gradiente inducido por la luz en los cuasi-niveles de Fermi para electrones y huecos. Por lo tanto, la luz produce una separación de cargas, esta separación de cargas da lugar a una fotocorriente (en corto circuito) o un fotovoltaje (en circuito abierto). En este sentido, una celda solar es un dispositivo diseñado para transformar la radiación solar en energía eléctrica y la configuración más común está formada por un diodo de unión simple *n-p*. Una unión está formada por dos materiales semiconductores con diferentes bandas prohibidas, a este término se le conoce como heterounión. Si el tipo de conductividad es la misma en los dos semiconductores, esta unión es llamada heterounión isotópica, por lo tanto, una heterounión anisotópica es aquella en la que el tipo de conductividad

de los semiconductores involucrados es diferente. En muchos libros de texto y artículos de investigación mencionan algunos requerimientos para la correcta formación de una heterounión, las más sobresalientes son: (i) los parámetros de red de los dos materiales deben ser cercanos, (ii) las afinidades electrónicas deben ser compatibles y (iii) los coeficientes de expansión térmica deben ser cercanos. Sin embargo, en la aplicación real no se consiguen estos requerimientos, ya que el acoplamiento de red y los coeficientes de expansión térmica diferentes conduce a dislocaciones en la heterounión cerca de las interfaces, aumentando los centros de recombinación. Por otro lado, la diferencia en afinidades electrónicas puede resultar en discontinuidades de energía y formar barreras de potencial en las interfaces limitando el correcto transporte de los portadores de carga.

A partir de aquí vamos a seguir lo reportado (de manera un poco extensa) en el libro *III-V Compound Semiconductors and Devices An Introduction to Fundamentals* de Keh Yung Cheng para entender que sucede en la unión n-p [79]. En la Figura 2.10 muestra un diagrama de bandas planas para dos semiconductores que se encuentran separados. Aquí se asume diferente brecha de energía E_g , permitividad dieléctrica relativa (ϵ_r), función de trabajo (Φ) y afinidad electrónica (χ). La afinidad electrónica se define como la energía necesaria para poder mover un electrón de la banda de conducción hacia el nivel vacío. La función de trabajo es la energía necesaria para promover un electrón desde el nivel de Fermi (E_f) al exterior del material, o sea al nivel de vacío. La diferencia de energía en banda de conducción y de valencia está representada por ΔE_C y ΔE_V , respectivamente. Para calcular el valor de ΔE_C , recordemos que se define como la diferencia de afinidades electrónicas entre los dos semiconductores, como lo muestra la ecuación (2.1):

$$\Delta E_C = \chi_p - \chi_n , \quad (2.1)$$

Para obtener el valor de ΔE_V es necesario incluir los valores de $\Delta E_g = E_{g(n)} - E_{g(p)}$

y $\Delta E_V = E_{V(n)} - E_{V(p)}$ lo que nos da la ecuación (2.2):

$$\Delta E_V = E_{g(n)} + q\chi_n - E_{g(p)} + q\chi_p = \Delta E_g - \Delta E_C, \quad (2.2)$$

donde q es la carga elemental. La ecuación (2.1) nos muestra una de las reglas más importantes para el diseño de celdas solares, la diferencia en las bandas de conducción y de valencia permanecen al realizar la heterounión. Como se mencionó, la diferencia entre afinidades electrónicas debe ser casi compatibles, siguiendo esta regla, en la literatura se considera $\Delta E_C < 0.3$ eV un valor aceptable, mayor a este valor la barrera de potencial formada opondrá resistencia al flujo de electrones cuando la celda solar se encuentre en operación [77, 80].

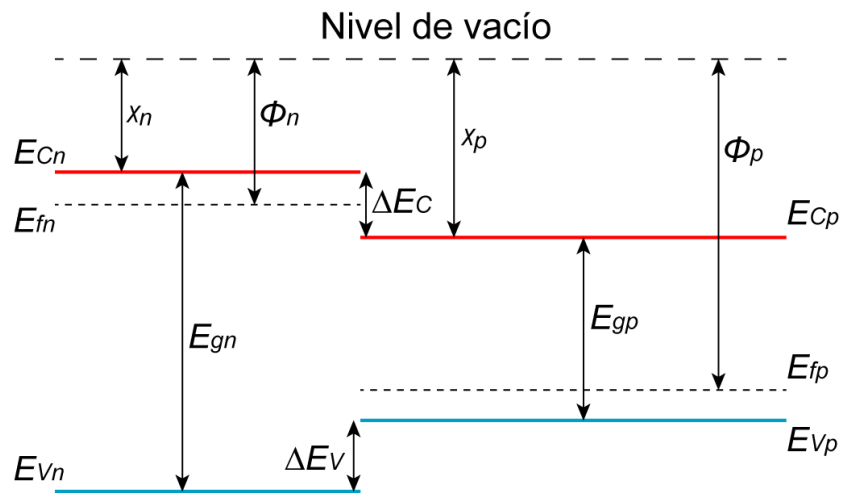


Figura 2.10: Diagrama de energía de bandas planas para dos semiconductores diferentes antes de realizar la unión n-p.

En la Figura 2.11 se muestra el diagrama de bandas de energía de una heterounión abrupta en equilibrio. Para describir el diagrama se considera que los defectos puntuales del material están totalmente ionizados a temperatura ambiente ($T = 300\text{K}$), por lo tanto el material tipo-n tiene un densidad de electrones (n_{no}) equivalente a la densidad de defectos donadores (N_D). Para el material tipo-p la densidad de huecos (p_{po}) equivale

a la densidad de defectos aceptores (N_A). En el diagrama se asume una interface ($x = 0$) libre de trampas o centros de recombinación.

El proceso llevado a cabo para llegar al equilibrio entre dos semiconductores de una heterounión n-p es el siguiente:

- Al realizar la unión entre el semiconductor tipo-p y tipo-n, la densidad de portadores mayoritarios n_{no} del semiconductor tipo-n difunde hacia la región con menor densidad de portadores minoritarios p_{po} del material tipo-p, fenómeno de transporte conocido como difusión.
- Al realizar la difusión de electrones y huecos entre ambos materiales se empieza a formar una región denominada zona de agotamiento donde los portadores de carga presentan una densidad de carga intrínseca característica de cada material semiconductor.
- En la zona de agotamiento del material tipo-n, o sea en la región definida como $x_n < x < 0$, la densidad de defectos N_D queda cargada positivamente. Por otro lado, en la región del semiconductor tipo-p, definida como $0 < x < x_p$, la densidad de aceptores N_A queda cargada negativamente.
- Debido a la presencia de cargas positivas y cargas negativas se crea un campo eléctrico interno el cual permite que los electrones del lado p sean arrastrados hacia el material tipo-n y los huecos del material tipo-n sean arrastrados hacia el material tipo-p. Cuando el transporte de cargas debido a la difusión y el arrastre se igualan se dice que se ha llegado al estado estacionario y por lo tanto la heterounión se encuentra en equilibrio.
- La heterounión en equilibrio se presenta en el diagrama de energía de la Figura 2.11 y se caracteriza por la alineación de los niveles de Fermi. Una consecuencia

del alineamiento de los niveles de Fermi es el doblamiento de bandas y por lo tanto la formación del campo eléctrico interno. Este campo eléctrico interno o zona de agotamiento (W) se caracteriza por estar libre de portadores de carga mayoritarios y presentar un potencial denominado voltaje interno de la unión V_{bi} .

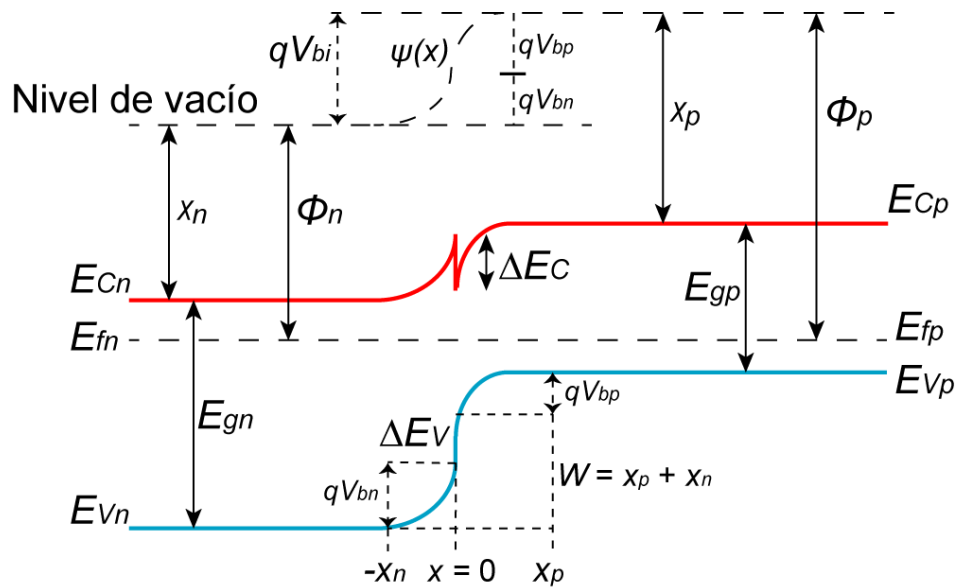


Figura 2.11: Diagrama de energía de heterounión n-p abrupta en el equilibrio; los niveles de Fermi se alinean y promueven el doblamiento de bandas debido a la presencia de un campo eléctrico interno.

Una de las condiciones que se debe cumplir para realizar la aproximación es que el potencial eléctrico $\psi(x)$ sea continuo en la interfaz de la heterounión. Para obtener esta función continua dentro del campo eléctrico, es necesario utilizar la condición de frontera en $x = 0$, la continuidad de desplazamiento eléctrico: $\epsilon_n \vec{E}_n = \epsilon_p \vec{E}_p$.

Los valores de x_n y x_p son el ancho de la zona de agotamiento en el material semiconductor tipo-n y tipo-p, respectivamente. En este sentido nosotros podemos definir a la zona de agotamiento W como la suma de las zonas de agotamiento individuales en cada material semiconductor y se define como (2.3):

$$\begin{aligned}
W &= x_n + x_p \\
x_n &= \left(\frac{2\epsilon_p\epsilon_n N_A (V_{bi} - V)}{qN_D(\epsilon_n N_D + \epsilon_p N_A)} \right)^{1/2} \\
x_p &= \left(\frac{2\epsilon_p\epsilon_n N_D (V_{bi} - V)}{qN_A(\epsilon_n N_D + \epsilon_p N_A)} \right)^{1/2} ,
\end{aligned} \tag{2.3}$$

donde ϵ_p y ϵ_n son las permitividades relativas de los semiconductores tipo-p y tipo-n respectivamente, V es el voltaje aplicado y V_{bi} es el potencial interno de la unión. V_{bi} puede calcularse con la ayuda de la expresión (2.4):

$$qV_{bi} = \Delta E_{CBO} + \frac{E_{g(p)} - E_{g(n)}}{2} + \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{n_{no} p_{po}}{n_{i(p)} n_{i(n)}} \right) , \tag{2.4}$$

donde ΔE_{CBO} es el valor equivalente a ΔE_C definido por la ecuación (2.1), $E_{g(p)}$ y $E_{g(n)}$ son las bandas prohibidas de los semiconductores tipo-p y tipo-n, respectivamente, k_B la constante de Boltzmann, T la temperatura, q la carga fundamental, p_{po} y n_{no} es la concentración de portadores en los semiconductores tipo-p y tipo-n, respectivamente, $n_{i(p)}$ y $n_{i(n)}$ son las concentraciones de portadores intrínsecas en los semiconductores tipo-p y tipo-n, respectivamente, definida por la ecuación (2.5).

$$n_{no} p_{po} = n_i^2 = N_V N_C \exp \left(\frac{E_V - E_C}{k_B T} \right) = N_V N_C \exp \left(-\frac{E_g}{k_B T} \right) , \tag{2.5}$$

donde N_C y N_V son las densidades efectivas en la banda de conducción y en la banda de valencia, respectivamente, definidas como (2.6) y (2.7):

$$N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} , \tag{2.6}$$

$$N_V = 2 \left(\frac{2\pi m_h^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2}, \quad (2.7)$$

Otra manera de determinar el potencial interno de la unión V_{bi} es por la diferencia de funciones de trabajo entre los dos semiconductores, simplemente observando la Figura 2.11 podemos deducir la expresión (2.8):

$$qV_{bi} = \Phi_p - \Phi_n, \quad (2.8)$$

Las funciones trabajo de los semiconductores involucrados también se pueden determinar observando el diagrama de bandas de la Figura 2.11, las funciones de trabajo involucran a las bandas prohibidas, las afinidades electrónicas y los niveles de Fermi, definidas como (2.9):

$$\begin{aligned} \Phi_p &= \chi_p + E_{g(p)} - E_{f(p)} \\ \Phi_n &= \chi_n + E_{g(n)} - E_{f(n)}, \end{aligned} \quad (2.9)$$

Los niveles de Fermi se pueden determinar con (2.10):

$$\begin{aligned} E_{f(p)} &= \frac{E_{g(p)}}{2} - \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{p_{po}}{n_{i(p)}} \right) \rightarrow \text{tipo } - p \\ E_{f(n)} &= \frac{E_{g(n)}}{2} + \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{n_{no}}{n_{i(n)}} \right) \rightarrow \text{tipo } - n, \end{aligned} \quad (2.10)$$

En la Figura 2.11 se presenta una discontinuidad en el borde de la banda de conducción y valencia debido al cambio en la banda prohibida de los materiales involucrados, además podemos ver que esta discontinuidad dependerá de la diferencia entre afinidades electrónicas (χ) y de las funciones de trabajo (Φ) de los materiales. En este sentido,

la alineación de las bandas de conducción mínima (*CBM*) y de la banda de valencia máxima (*VBM*) participan y son muy importantes para el transporte de carga en celdas solares. Existen tres formas generales de cómo se pueden alinear las bandas de conducción en la interfaz, como se ilustra en la Figura 2.12.

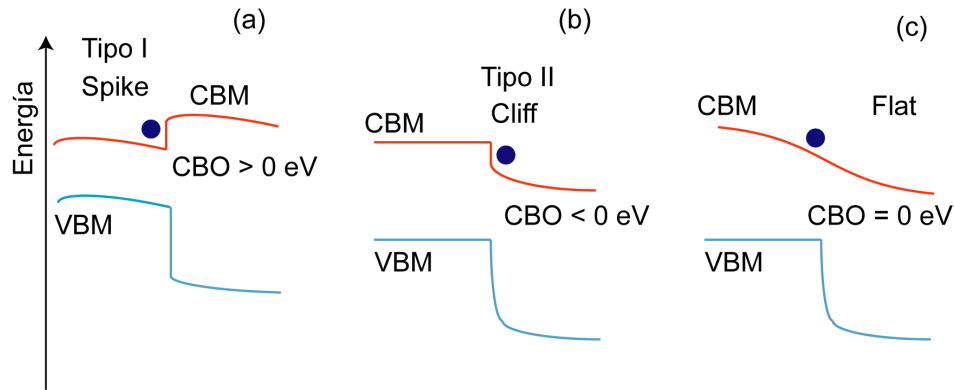


Figura 2.12: Tipos de alineación en las bandas de conducción (a) tipo-I Spike, (b) tipo-II Cliff y (c) tipo de banda plana.

En la Figura 2.12(a) se muestra un tipo de alineación en la banda de conducción, llamado tipo-I o tipo “spike”, esta barrera de potencial está dirigida hacia arriba, este tipo de banda no es beneficioso en celdas solares, ya que si esta barrera tiene una altura dominante impide el correcto transporte de electrones en la interfaz. Este valor positivo (*band offset*) se obtiene cuando la afinidad electrónica del material tipo-p es mayor que la del material tipo-n (debe ser menor a $\Delta E_C < 0.3$ eV). Mientras que en el tipo-II o tipo “cliff”, la barrera de potencial está dirigida hacia abajo por la diferencia entre afinidades electrónicas de los dos materiales semiconductores, en este caso la afinidad electrónica del material tipo-n es mayor que la del tipo-p (debe ser menor a $\Delta E_C < 0.3$ eV), esta alineación como se muestra en la Figura 2.12(b) es también indeseable en celdas solares porque reduce la barrera de recombinación en la interfaz condicionando la eficiencia del dispositivo [81]. Por último, un punto medio entre estos tipos de alineación de bandas existe un tipo llamado “flat” o alineación plana como se muestra en la Figura

2.12(c), esta alineación se obtiene cuando las afinidades electrónicas de los materiales semiconductores son iguales, dando mejores resultados en la eficiencia del dispositivo.

Otra interface común que podemos encontrar en celdas solares es la unión metal-semiconductor, el cual depende mucho de la función trabajo tanto del material semiconductor y del metal. Existen dos posibles combinaciones a la hora de discutir qué tipo de interfaz se está consiguiendo, es decir, que nosotros podemos encontrar contactos con un semiconductor tipo-p con un metal o un semiconductor tipo-n con un metal. En este caso nosotros vamos a evaluar el tipo de contacto de un semiconductor tipo-p y un metal (Figura 2.13).

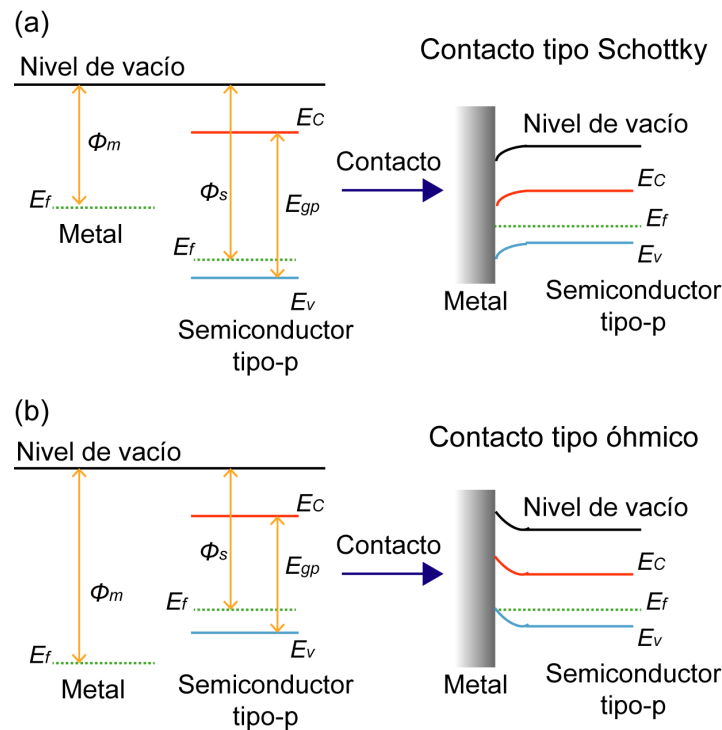


Figura 2.13: Tipos de uniones, metal-semiconductor tipo-p (a) tipo Schottky y (b) tipo óhmico.

Cuando el metal entra en contacto con el material semiconductor tipo-p, si la función de trabajo del metal es menor que la función de trabajo del semiconductor se consigue una unión tipo Schottky, como se muestra en la Figura 2.13(a). Por lo tanto,

los huecos se difunden al metal hasta que el nivel de Fermi se alinea, dejando atrás a los portadores de carga negativa y se crea una región de empobrecimiento en la región del semiconductor, en este caso el hueco se tendrá que enfrentar a una barrera de potencial llamada barrera de Schottky que les impide cruzar al metal. La unión óhmica, se crea cuando la función de trabajo del metal es mayor que la del semiconductor tipo-p, por lo tanto, los huecos en el semiconductor se moverán libremente porque no enfrentan ninguna barrera como se muestra en la Figura 2.13(b) [82].

2.2.2. Unión *n-p* bajo iluminación

Anteriormente se asumió que la celda solar estaba en equilibrio, pero que pasa si el sistema ya no está en equilibrio, esto sucede cuando se aplica un voltaje externo o se ilumina la unión n-p (funcionamiento normal de una celda solar). Cuando un semiconductor es iluminado por luz (fotones) que tienen una energía más grande que su brecha de energía, la luz es absorbida por el semiconductor y los pares electrón-hueco son generados. Si tales fotones son absorbidos dentro de la zona de agotamiento, el campo eléctrico interno separa los pares electrón-hueco. Los electrones se mueven hacia el lado n y los huecos hacia el lado p. Si durante la absorción de luz, los pares electrón-hueco son creados fuera de la zona de agotamiento dentro del lado n o p ellos deben ser capaces de llegar a la zona de agotamiento por mecanismos de difusión debido a movimientos térmicos. Los portadores minoritarios son colectados por el campo eléctrico en la región de la zona cargada y son transferidos al lado opuesto para ser colectados por los contactos de la celda solar hacia un circuito externo creando una corriente eléctrica. Los electrones minoritarios del lado p se moverán hacia el lado n dejando atrás una carga positiva (hueco) y los huecos minoritarios del lado n se moverán hacia el lado p dejando una carga negativa (electrón). De esta manera habrá un incremento de cargas positivas del lado p y un incremento de cargas negativas del lado n, este aumento de

cargas causa una diferencia de potencial que aparece a través de la unión n-p, debido a la iluminación, generando un fotovoltaje. No todos los portadores minoritarios que son generados fuera de la zona de agotamiento cruzaran la unión, ellos deben viajar una distancia característica antes de recombinarse, esta distancia es llamada longitud de difusión para electrones y huecos (L_n y L_p). Los portadores minoritarios que se recombinan antes de llegar a la zona cargada no participan en el efecto fotovoltaico.

Cuando se aplica un voltaje externo V_a a la unión n-p, la diferencia de potencial entre las regiones n y p cambiará y el potencial electrostático en la región de carga espacial será $V_{bi} - V_a$. Recordando que, en el equilibrio el potencial incorporado es negativo en la región p con respecto a la región n, si el voltaje externo aplicado es negativo con respecto al potencial de la región p, el voltaje aumentará la diferencia de potencial en la unión n-p. Esta situación hace referencia a que la unión n-p está en polarización inversa, por lo tanto, la barrera de potencial a través de la unión aumenta con el voltaje de polarización inversa, lo que da como resultado una región de carga espacial más amplia, es decir, que la zona de agotamiento se hace más ancha. Por otro lado, cuando el voltaje externo aplicado es positivo con respecto al potencial de la región p, el voltaje aplicado disminuirá la diferencia de potencial a través de la unión n-p, en este caso nos referimos a un tipo de polarización directa. La barrera de potencial a través de la unión disminuye bajo el voltaje de polarización directa y la región de carga espacial, es decir, la zona de agotamiento se vuelve más estrecha. Una reducción en la zona de agotamiento conduce a una mayor concentración de portadores mayoritarios en los límites de la zona de agotamiento en comparación con la situación en el equilibrio, donde el gradiente de difusión y de arrastre son iguales.

Para la deducción de la relación de corriente-voltaje para una unión ideal n-p, se consideran las siguientes suposiciones: (i) se considera la unión abrupta en la zona de agotamiento, (ii) las relaciones de Boltzmann son válidas en toda la zona de agota-

miento, (iii) se considera una inyección baja, es decir, las densidades de los portadores minoritarios inyectados son pequeñas en comparación con las densidades de portadores mayoritarios y (iv) no existen corrientes de generación en la zona de agotamiento y las corrientes de electrones y de huecos son constantes en toda esta zona. Con estas aproximaciones, se asume que la difusión de los portadores minoritarios en la región fuera de la zona de agotamiento provoca la denominada densidad de corriente de recombinación J_{Rec} , ya que los portadores minoritarios que se difunden se recombinan con los portadores mayoritarios en el bulbo. La corriente de recombinación es compensada con la corriente de generación J_{gen} , que es provocada por el arrastre de los portadores minoritarios. Estas corrientes están presentes en la región n y p, a través de la unión. La densidad de corriente de recombinación y de generación tienen contribuciones de electrones y de huecos, y cuando no se aplica voltaje en la unión n-p, esta se encuentra en equilibrio entre las densidades de corriente de recombinación y de generación.

$$J = J_{Rec} - J_{gen} = 0; \rightarrow V_a = 0V , \quad (2.11)$$

Cuando se aplica un voltaje de polarización directa moderado a la unión, la densidad de corriente de recombinación aumenta con el factor de Boltzmann $\exp\left(\frac{qV_a}{k_B T}\right)$, un análisis más exhaustivo lo hace Chopra en su libro *Thin Film Solar Cells* [83], por lo tanto se puede definir (2.12):

$$J_{Rec}(V_a) = J_{rec}(V_a = 0) \exp\left(\frac{qV_a}{k_B T}\right) , \quad (2.12)$$

La densidad de corriente de generación, por otro lado, es casi independiente de la barrera de potencial a través de la unión y está determinada por la disponibilidad de los portadores minoritarios generados térmicamente en las regiones dopadas (2.13):

$$J_{gen}(V_a) \approx J_{gen}(V_a = 0) , \quad (2.13)$$

Al final se puede deducir que la corriente neta puede ser expresada como (2.14):

$$J(V_a) = J_{Rec}(V_a) - J_{gen}(V_a) = J_0 \exp\left(\frac{qV_a}{k_B T}\right) , \quad (2.14)$$

donde J_o es la corriente de saturación de la unión n-p.

La ecuación (2.15) se le conoce como ecuación de Shockley y describe el comportamiento de corriente-voltaje de un diodo n-p ideal. Es una ecuación fundamental para la física de dispositivos electrónicos, a este parámetro de corriente de saturación se le conoce también como corriente en oscuridad del diodo y viene dada por (2.15):

$$J_o = qn_i^2 \left(\frac{D_n}{L_n N_A} + \frac{D_p}{L_p N_D} \right) , \quad (2.15)$$

La densidad de corriente de saturación depende de manera compleja de los parámetros fundamentales del semiconductor. Idealmente, la densidad de corriente de saturación debería ser lo más baja posible y esto requiere un diseño óptimo y equilibrado de las propiedades de los semiconductores tipo-p y tipo-n.

De lo anteriormente dicho, cuando se ilumina una unión n-p, se generan pares electrón-hueco adicionales en el semiconductor. La concentración de portadores minoritarios (electrones en la región de tipo-p y huecos en la región de tipo-n) aumenta considerablemente, lo que lleva a un flujo de portadores minoritarios a través de la región de agotamiento hacia las regiones cuasi-neutrales (fuera de la zona de agotamiento). Los electrones fluyen desde el tipo-p hacia la región de tipo-n y los huecos desde el tipo-n hacia la región tipo-p. El flujo de los portadores fotogenerados provoca la denominada densidad de corriente de fotogeneración J_{ph} . Ahora bien, si se conecta una carga entre los electrodos de la unión n-p iluminada, solo una fracción de la corriente fotogenerada

fluirá a través del circuito externo. En la llamada aproximación de superposición, la corriente neta que fluye a través de la carga se determina como la suma de corrientes en oscuridad y en iluminación, por lo tanto, la ecuación (2.16) describe el comportamiento de la unión bajo un estímulo externo en este caso, la unión n-p esta iluminada.

$$J = J_o = \left(\frac{qV_a}{k_B T} - 1 \right) - J_{SC} , \quad (2.16)$$

Tanto las características de corriente-voltaje ($J-V$) en oscuridad y en iluminación de la unión n-p se representan en la Figura 2.14, se puede notar que se refleja el principio de superposición, es decir, que la curva en iluminación es la misma que la curva en oscuridad, pero se desplaza hacia abajo por la densidad de corriente fotogenerada.

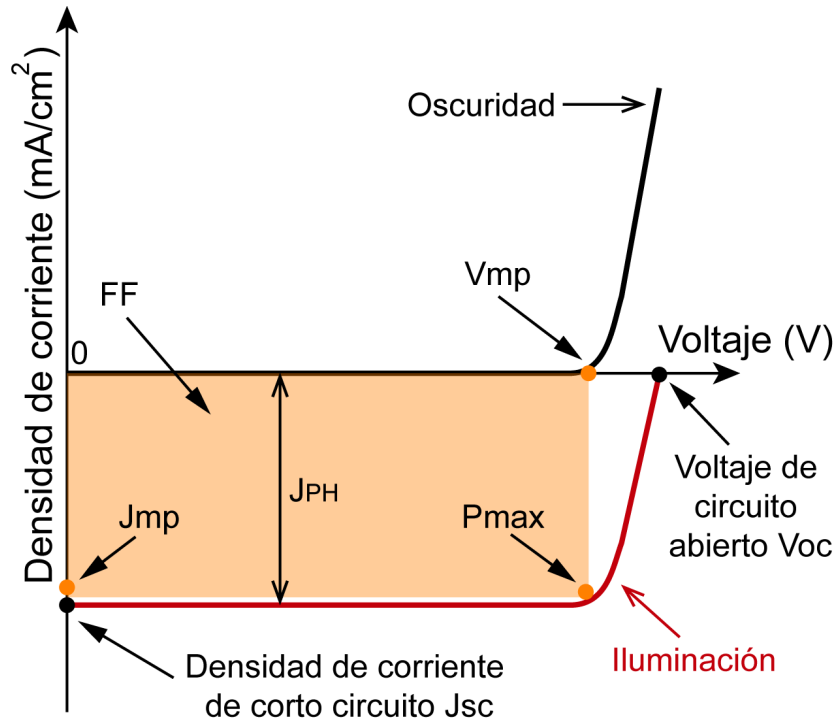


Figura 2.14: Curva $J-V$ característica de una unión n-p en oscuridad y en iluminación.

La densidad de corriente de corto circuito J_{SC} es la corriente máxima que fluye en una celda solar cuando sus terminales están en corto circuito, lo que implica un voltaje

cero entre los contactos. Por otro lado, el voltaje de circuito abierto V_{OC} es el voltaje máximo generado a través de los contactos cuando el circuito externo está abierto. Con la ayuda de las definiciones J_{SC} y V_{OC} , se puede definir el factor de llenado, FF (2.17):

$$FF = \frac{V_{mp}J_{mp}}{V_{OC}J_{SC}}, \quad (2.17)$$

donde V_{mp} y J_{mp} representan los valores de voltaje y corriente en el punto de máximo mostrados en la Figura 2.14. De hecho, el FF describe la “cuadratura” de la curva $J-V$ y cuanto mayor sea el FF , mejor será el desempeño la celda solar.

La eficiencia de conversión de energía (PCE) de una celda solar se define por la densidad de potencia máxima dividida por la densidad de potencia incidente (P_{Sun}) (2.18):

$$PCE = \frac{V_{mp}J_{mp}}{P_{Sun}} = \frac{V_{OC}J_{SC}FF}{P_{Sun}}, \quad (2.18)$$

Para comparar las eficiencias en las celdas solares se deben medir y caracterizar en condiciones de funcionamiento estándar, generalmente se mide a 25°C bajo una iluminación equivalente a un espectro AM1.5G. La PCE , J_{SC} , V_{OC} y FF son los parámetros básicos de las celdas solares que caracterizan a un dispositivo. Para analizar más a fondo una celda solar, se deben tener en cuenta las pérdidas del circuito y para hacerlo, las curvas $J-V$ deben ajustarse a un modelo o circuito equivalente.

2.2.3. Circuito equivalente

Para entender el principio de funcionamiento de una celda solar, es apropiado hacer un modelo que sea eléctricamente equivalente. En la Figura 2.15(a) se muestra un dispositivo electrónico llamado diodo, equivalente a una celda solar, al hacer la unión n-p y si esta se ilumina se crean pares electrón-hueco y por la difusión y arrastre

de portadores minoritarios en cada lado de la unión se crea un campo eléctrico y se presenta la llamada corriente de fotogeneración I_{ph} que va en la misma dirección que el campo eléctrico como se muestra en la Figura 2.15(b). Si a un diodo lo iluminamos podemos relacionarlo con la Figura 2.15(c) y como la corriente de fotogeneración va en sentido contrario con la corriente de diodo (I_D) se puede representar un circuito equivalente, el modelo más simple en este caso es una fuente de corriente constante con un diodo conectado en paralelo como se ilustra en la Figura 2.15(d). La fuente de corriente constante funciona como un generador para empujar a los electrones al circuito externo, la fotocorriente I_{ph} se genera debido al efecto fotovoltaico, además depende de la intensidad de la luz solar disponible, es decir, que esta fuente de corriente es directamente proporcional a la radiación solar.

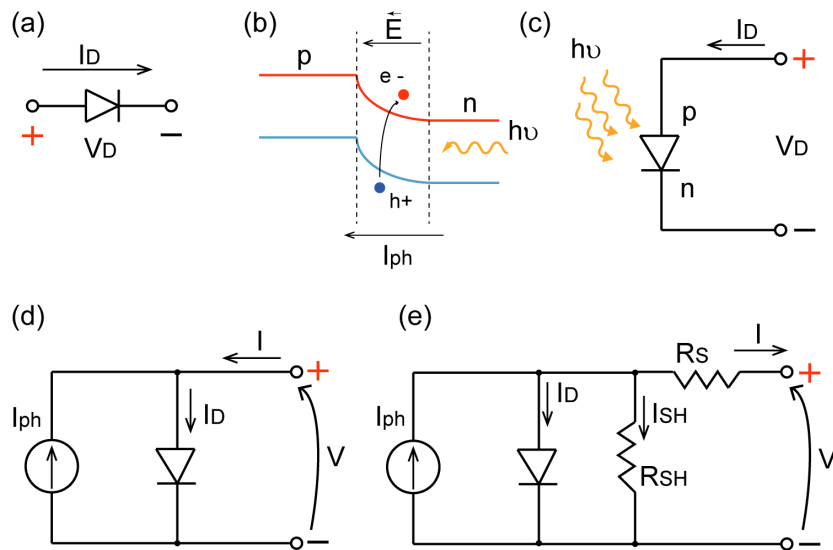


Figura 2.15: (a) Dispositivo electrónico llamado diodo, (b) diagrama de bandas simple para observar el sentido de la corriente, (c) modelo de diodo, (d) circuito equivalente de una celda solar simple y (e) circuito equivalente de una celda solar con R_S y R_{SH} .

Ahora bien, si se aplica las leyes de Kirchoff, en particular la ley de voltajes (*LVK*) en el circuito equivalente de la 2.15(d) se puede encontrar las ecuaciones que describen dicho circuito. Utilizando cualquier convención de sentido de corriente encontramos que

(2.19):

$$I_{ph} + I - I_D = 0 \rightarrow I = I_D - I_{ph} \leftrightarrow I = I_o \left[\exp \left(\frac{qV_a}{k_B T} \right) - 1 \right], \quad (2.19)$$

El voltaje máximo en una celda solar se le conoce como voltaje de circuito abierto (V_{OC}), cuando una celda solar tiene un circuito abierto y no hay carga conectada a través de esta, la corriente estará en su valor mínimo mientras que el voltaje estará en su valor máximo, para determinar el voltaje de circuito abierto tomamos la ecuación (2.19) y decimos que $I = 0$ y que V_a sea igual a V_{OC} , por lo tanto se tiene (2.20):

$$\begin{aligned} I &= I_o \left[\exp \left(\frac{qV_a}{k_B T} \right) - 1 \right] - I_{ph} \\ \rightarrow 0 &= I_o \left[\exp \left(\frac{qV_a}{k_B T} \right) - 1 \right] - I_{ph} \\ \rightarrow \frac{I_L}{I_o} &= \exp \left(\frac{qV_{OC}}{k_B T} \right) - 1 \rightarrow \ln \left(\frac{I_{ph}}{I_o} + 1 \right) = \frac{qV_{OC}}{k_B T} \\ \rightarrow V_{OC} &= \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{I_{ph}}{I_o} + 1 \right), \end{aligned} \quad (2.20)$$

De la ecuación (2.20) se puede observar que el voltaje de circuito abierto depende de la corriente de saturación y de la fotocorriente.

El flujo máximo de corriente a través de la celda solar en condiciones de carga cero o en corto circuito se conoce como corriente de corto circuito. Para determinar esta condición se toma la ecuación (2.20) y se aplica que $I_{SC} = I$ y que V_a sea igual a cero, por lo tanto se tiene (2.21):

$$\begin{aligned}
I_{SC} &= I_o \left[\exp \left(\frac{qV_a}{k_B T} \right) - 1 \right] - I_{ph} \\
\rightarrow I_{SC} &= I_o \left[\exp \left(\frac{q(0)}{k_B T} \right) - 1 \right] - I_{ph} \\
&\rightarrow I_{SC} = -I_{ph},
\end{aligned} \tag{2.21}$$

De esta ecuación (2.21), se puede observar que el flujo de I_{SC} se debe a la recolección y generación de portadores de luz generados. Depende principalmente de la cantidad de fotones incidentes, así como del espectro, el área de la celda solar, las propiedades ópticas y la probabilidad de recolección de los portadores de luz generados.

En la realidad las celdas solares no son ideales, entonces los componentes de resistencia en serie (R_S) y paralelo (R_{SH}) se agregan al circuito equivalente para describir dichas pérdidas como se muestra en la Figura 2.15(e). Aplicando de nuevo *LVK* en el circuito equivalente se puede determinar la siguiente ecuación de corrientes (2.22):

$$I_{ph} - I_D - I_{SH} - I = 0, \tag{2.22}$$

Para determinar I_{SH} se debe escribir una ecuación que relacione la caída de potencial entre las terminales del circuito equivalente, por lo tanto, se puede escribir (2.23):

$$V = I_{SH} R_{SH} - R_S I, \tag{2.23}$$

recordando que la corriente de diodo está dada por $I_D = I_o \left[\exp \left(\frac{qV_a}{k_B T} \right) - 1 \right]$ y que el voltaje a través del diodo es $V_a = V + R_S I$ se puede escribir (2.24):

$$I = I_{ph} - I_o \left[\exp \left(\frac{q(V + R_S I)}{k_B T} \right) - 1 \right] - \left(\frac{R_S I + V}{R_{SH}} \right), \tag{2.24}$$

La resistencia en serie describe la resistencia del contacto frontal y posterior, la re-

sistencia de contacto entre las capas que constituyen nuestra celda solar, esta resistencia en serie reduce principalmente el factor de forma (FF) y puede minimizar la corriente de corto circuito (J_{SC}). La resistencia en paralelo modela generalmente defectos de fabricación en la celda solar. Para un rendimiento óptimo del dispositivo, se debe de minimizar R_S y maximizar R_{SH} .

2.3. Simulación numérica por SCAPS-1D

La simulación de la celda solar de heterounión se puede realizar mediante el software SCAPS-1D (*Solar cell capacitance simulator in one dimension*) desarrollado en el departamento de Electrónica y Sistemas de la Información (ELIS) de la Universidad de Gent, Bélgica, bajo la dirección de Marc Burgelman [84]. SCAPS se diseñó originalmente para analizar celdas solares de CdTe y CuInSe₂ y tiene la capacidad de calcular el diagrama de bandas de energía, la concentración de portadores de carga, la curva característica densidad de corriente voltaje ($J-V$), las curvas capacitancia voltaje ($C-V$), respuesta espectral, entre otras. El programa está disponible gratuitamente para toda la comunidad de investigación dedicada a desarrollar o conocer el campo fotovoltaico, este programa se ejecuta en PC con Windows 95, 98, NT, 2000, XP, Vista, Windows 7 y recientemente Windows 10. El programa se puede descargar libremente contactando al Dr. Burgelman.

Como se muestra en la Figura 2.16, SCAPS-1D sugiere utilizar el material absorbedor tipo-p a la izquierda, este programa se encuentra optimizado para uniones p-n y se puede distinguir el color diferente en cada capa, dependiendo del tipo de portador que sea.

Para modelar una celda solar, este programa utiliza un enfoque unidimensional (1D) para resolver de manera adecuada las ecuaciones de continuidad y Poisson. La ecuación

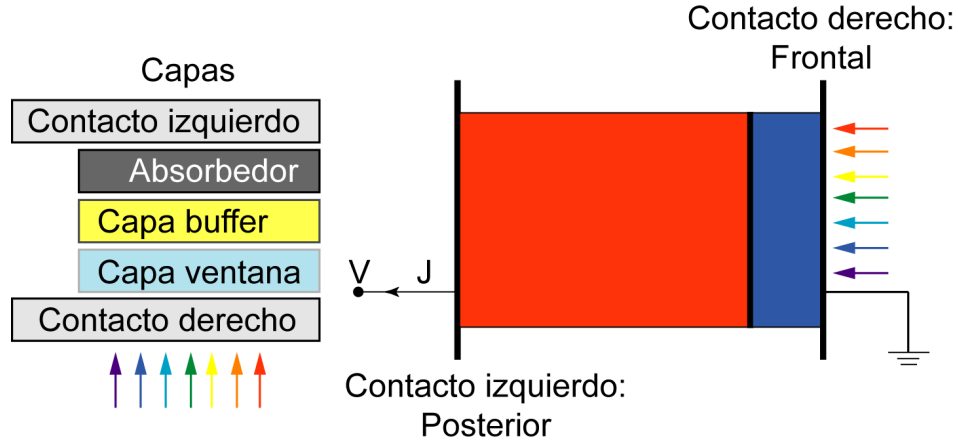


Figura 2.16: Simulación hecha en SCAPS-1D para una celda solar en configuración superestrato. Capa de color roja es el absorbedor tipo-p, la capa de color azul es el material tipo-n.

de continuidad y la ecuación de Poisson son la base para establecer el modelo de muchos dispositivos electrónicos. La ecuación de continuidad (2.25) describe las restricciones de la ley física para asegurar la conservación de partículas, por otro lado la ecuación de Poisson (2.26) describe la respuesta eléctrica correcta del dispositivo cuando los portadores de carga actuales están presentes.

$$\frac{\partial N_{n(p)}}{\partial t}(x, t) \mp \frac{1}{q} \frac{\partial J_{n(p)}}{\partial x}(x, t) = G(x, t) - R(x, t) , \quad (2.25)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial \psi}{\partial x}(x, t) \right] = -\frac{q}{\epsilon_o \epsilon_r} [N_p(x, t) - N_n(x, t)] , \quad (2.26)$$

donde $N_p(x, t)$, $N_n(x, t)$ es la densidad de portadores libres de huecos y electrones, $J_p(x, t)$, $J_n(x, t)$ es la densidad de corriente, $\psi(x, t)$ es el potencial electrostático, $G(x, t)$ y $R(x, t)$ son la tasa de generación y recombinación, respectivamente. Todas estas variables son dependientes de la coordenada x , con ϵ_o y ϵ_r como las constantes dieléctricas involucradas.

Cuando se alcanza el estado estacionario, las cantidades físicas no cambian con el

tiempo y la ecuación de continuidad de los portadores de carga se puede escribir como (2.27):

$$\mp \frac{1}{q} \frac{\partial J_{n(p)}}{\partial x}(x, t) = G(x, t) - R(x, t), \quad (2.27)$$

$G(x, t)$, $R(x, t)$ y las condiciones de contorno decididas por los procesos físicos involucrados en celdas solares siempre están especificadas en cada simulación, esto quiere decir que los elementos de recombinación pueden ser un tipo de recombinación molecular única, una recombinación bimolecular o una recombinación superficial o en el bulto del material.

La ecuación que describe la difusión y el arrastre de los portadores de carga, generalmente se escribe como (2.28):

$$J_{n(p)}(x, t) = \mu_{n(p)} \left[q \frac{\partial V(x)}{\partial x} \pm k_B T \frac{\partial N_{n(p)}(x)}{\partial x} \right], \quad (2.28)$$

donde $\mu_{n(p)}$ son la movilidad de los electrones y huecos, k_B la constante de Boltzmann, T la temperatura. En presencia de trampas, la ecuación (2.28) se considera inválida y la transferencia del portador de carga entre el estado de la trampa y la banda de conducción dificulta el movimiento de este. Se han desarrollado muchas posibles soluciones, Sokel et al. dividió al portador de carga en dos, el portador libre y los portadores de carga en las trampa, estas consideraciones se pueden escribir según el tipo de trampas que estén en cada capa que conforma nuestro modelo de celda solar [85], esto se puede encontrar más a detalle en el manual de SCAPS.

La ruta de cálculo es primero hacer el mallado, para resolver estas ecuaciones es necesario especificar las condiciones de contorno en el contacto y en la interfaz entre las capas adyacentes que conforman nuestro modelo de celda solar. Esto logra una posible solución autoconsistente del sistema analizado, las condiciones de contorno de la

densidad del portador de carga y las condiciones de contorno de la corriente superficial se utilizan en el modelo general. El método de diferencias finitas se utiliza para resolver las ecuaciones no lineales acopladas en un sistema en particular, en nuestro caso el modelo de una celda solar [86]. El primer paso es discretizar el dispositivo en mallas espaciales. Por lo general, son cuadritos binarios que se fusionan con (r) mallas que se especificaron para derivadas espaciales y (s) mallas que se especificaron para derivadas temporales. En pocas palabras, la densidad de portadores de carga y la densidad de trampas son definidas en (s) mallas, mientras que la densidad de corriente y de campo eléctrico se definen en (r) mallas [87]. Mediante este método, todas las derivadas espaciales se reemplazan por diferencias entre estos cuadritos como se ilustra en la Figura 2.17.

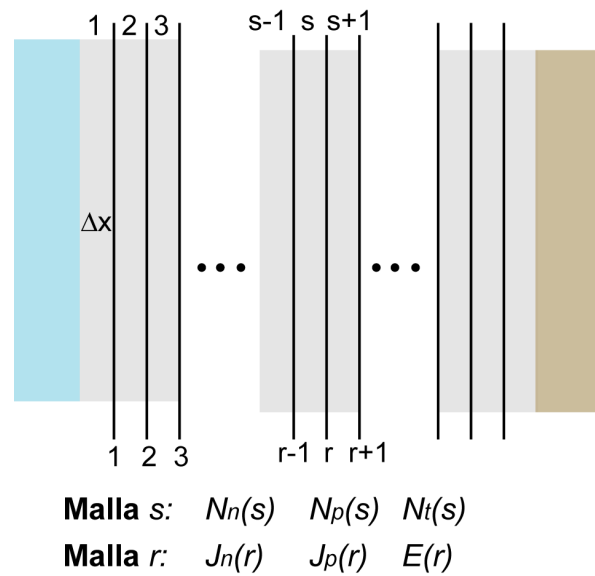


Figura 2.17: Esquema de discretización del dispositivo en mallas binarias (s , r), mostrando que la densidad de portadores la describe la malla s y la densidad de corriente y campo eléctrico la describen la malla r .

Cuando se discretiza la estructura, SCAPS proporciona:

1. Mallado grueso en medio de una capa.
2. Un mallado más fino cerca de las interfaces y contactos.

3. Dos puntos de discretización (coordenadas espaciales idénticas) para cada interfaz.
4. La malla se puede optimizar durante el cálculo.

El algoritmo de cálculo básico está diseñado para proporcionar muchos puntos en regiones donde las propiedades experimentan grandes variaciones (cerca de las interfaces/contactos) y menos puntos donde se espera que las propiedades permanezcan constantes de manera general.

Al calcular la densidad de corriente de electrones $J_n(r)$, se debe incluir la densidad de electrones $N_n(s)$, $N_n(s - 1)$ del punto más cercano. Sin embargo, Scharfetter y Gummel han demostrado que si se usa una densidad electrónica promediada de $N_n(s)$, $N_n(s-1)$, la variación rápida de la densidad de portadores entre mallas desencadena una inestabilidad numérica [87, 88]. En muchos de sus artículos de investigación resuelven el problema proponiendo una variación exponencial de la densidad de portadores con la red de mallas, mientras que el campo eléctrico se mantiene fijo y la densidad de corriente tiende a ser constante [87, 88]. En este procedimiento la ecuación se integra analíticamente y su forma de diferencias finitas cambia a la siguiente, como se describe en (2.29):

$$\frac{dN_n(t)}{dt} = \frac{J_n(r + 1) - J_n(r)}{q\Delta x} + G(r) - R(r) , \quad (2.29)$$

Este procedimiento elude de manera eficaz la inestabilidad y fue seguido por muchos otros simuladores. Habiendo formulado las ecuaciones del modelo en la forma anterior, el siguiente problema es cómo implementar la solución numérica. Se utilizan varios algoritmos o programas para abordar las ecuaciones que se expresaron anteriormente. El método de Gear, los códigos de MATLAB o el método de Runge-Kutta se adaptan para integrar hacia adelante en el tiempo, y el método de Fourier, los algoritmos de iteración de Newton-Raphson y los métodos de Newton y Gummel se utilizan para

resolver el sistema en equilibrio.

En este caso SCAPS-1D, cuando hace cálculos el sistema lo resuelve numéricamente, usando un esquema de iteración de Gummel con subpasos de Newton-Raphson [87]. Cuando construimos nuestro modelo de celda solar SCAPS no pide una suposición inicial al usuario, sino que calcula varias situaciones para llegar a una solución en las circunstancias del punto de trabajo y en el primer punto de medición, es por eso que se debe tener mucho cuidado cuando la suposición difiere mucho de la solución del sistema. En lo particular se maneja una estrategia para evitar la no convergencia del cálculo como se muestra en la Figura 2.18.

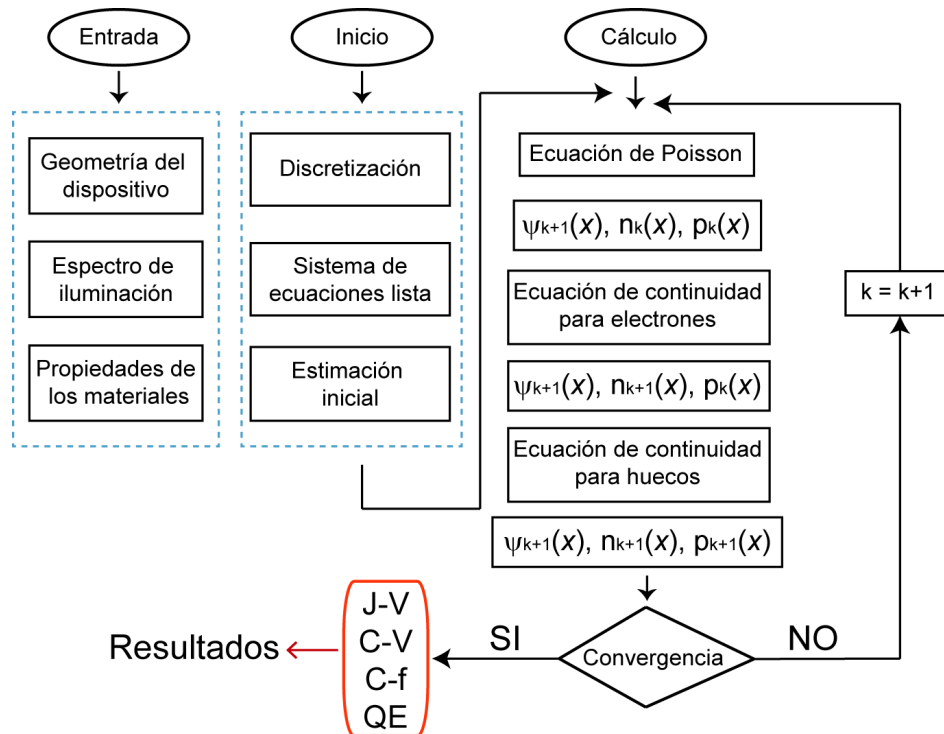


Figura 2.18: Algoritmo implementado en SCAPS-1D.

El cálculo comienza en el punto de inicio, en esta situación muy simple, se supone que los cuasi-niveles de Fermi son cero en toda la estructura y que no haya una caída de potencial en las terminales de la estructura, esto se usa como suposición inicial para llegar a la situación de equilibrio (sin iluminación y sin voltaje aplicado). Cuando las

condiciones del punto de trabajo están en oscuridad, esta condición de equilibrio se utiliza como estimación inicial para calcular la solución en condiciones del punto de trabajo. Sin embargo, cuando la estructura está en iluminación, la cantidad de corto circuito se calcula en un paso intermedio que sirve como la siguiente suposición inicial y es así como SCAPS-1D puede determinar todas estas interesantes propiedades que se mencionaron anteriormente.

Capítulo 3

Materiales y métodos experimentales

La obtención de la capa absorbente de CZTS y su incorporación con Ge se exploró con diferentes métodos de síntesis: la elaboración de una tinta precursora y la obtención de nanopartículas por el método solvotérmal, además del depósito en forma de película por *drop-casting*, *Dr. Blade* y *spin-coating*. Con este procedimiento y observando cual método nos da una película uniforme que reúna los requisitos como capa absorbente, se pudieron fabricar dispositivos fotovoltaicos, utilizando CdS como capa buffer, TiO₂ como capa ventana bloqueadora de huecos y contactos de grafito como contactos posteriores. En este capítulo se describirán los procedimientos experimentales que se realizaron en este trabajo de investigación.

3.1. Limpieza y preparación de sustratos de vidrio

La correcta limpieza de los sustratos de vidrio es fundamental, esto con la finalidad de que el depósito del material sea el adecuado. Otra cosa importante es el uso correcto de los guantes de nitrilo, esto ayuda a que nuestro sustrato esté libre de contaminación. Los sustratos que se utilizaron son portaobjetos Corning[®] están hechos de vidrio sódico-cálcico, los cuales tienen 7.5 cm de largo, 2.5 cm de ancho y 1.10 mm de grosor. A

continuación, se describe cuál es el procedimiento estándar para la correcta limpieza de los sustratos de vidrio.

1. Se deben manipular los sustratos de vidrio desde los extremos, tener listo jabón líquido alcalino y una esponja suave. Se frota la superficie de ambos lados del sustrato en un solo sentido con la esponja, una vez terminado, se enjuaga con agua del grifo para quitar el jabón y posteriormente se enjuaga con abundante agua desionizada (18.1 M Ω). Se colocan de manera vertical en un vaso limpio y se deja secar a temperatura ambiente.
2. Cuando los sustratos están secos, se dejan en mezcla crómica por 24 h con la ayuda de una caja coplin de vidrio, es importante que la mezcla crómica (a base de ácido sulfúrico) “moje” ambas superficies del sustrato.
3. Una vez pasadas las 24 h, se sacan de la mezcla crómica uno por uno y se enjuagan con abundante agua desionizada, esto con el objetivo de quitar toda la mezcla crómica de las superficies.
4. Cuando se hayan enjuagado muy bien y no haya mezcla crómica, se colocan de nuevo en la caja coplin, esta vez con agua desionizada y se ponen en un baño ultrasónico por 10 min.
5. Se repite el mismo procedimiento pero esta vez con acetona.
6. Cuando hayan pasado los 10 min en el baño ultrasónico con acetona, se sacan uno por uno y se enjuagan bien con etanol. Después se colocan en la caja coplin con etanol y se ponen en un baño ultrasónico por 10 min.
7. Para su correcto almacenamiento se prepara un vaso limpio con etanol y se sumergen uno a uno los sustratos de vidrio.

8. Finalmente para utilizarlos, se enjuagan aparte con etanol y se secan empleando una pistola de N₂.

Todo este procedimiento se puede ver de manera resumida en la Figura 3.1.

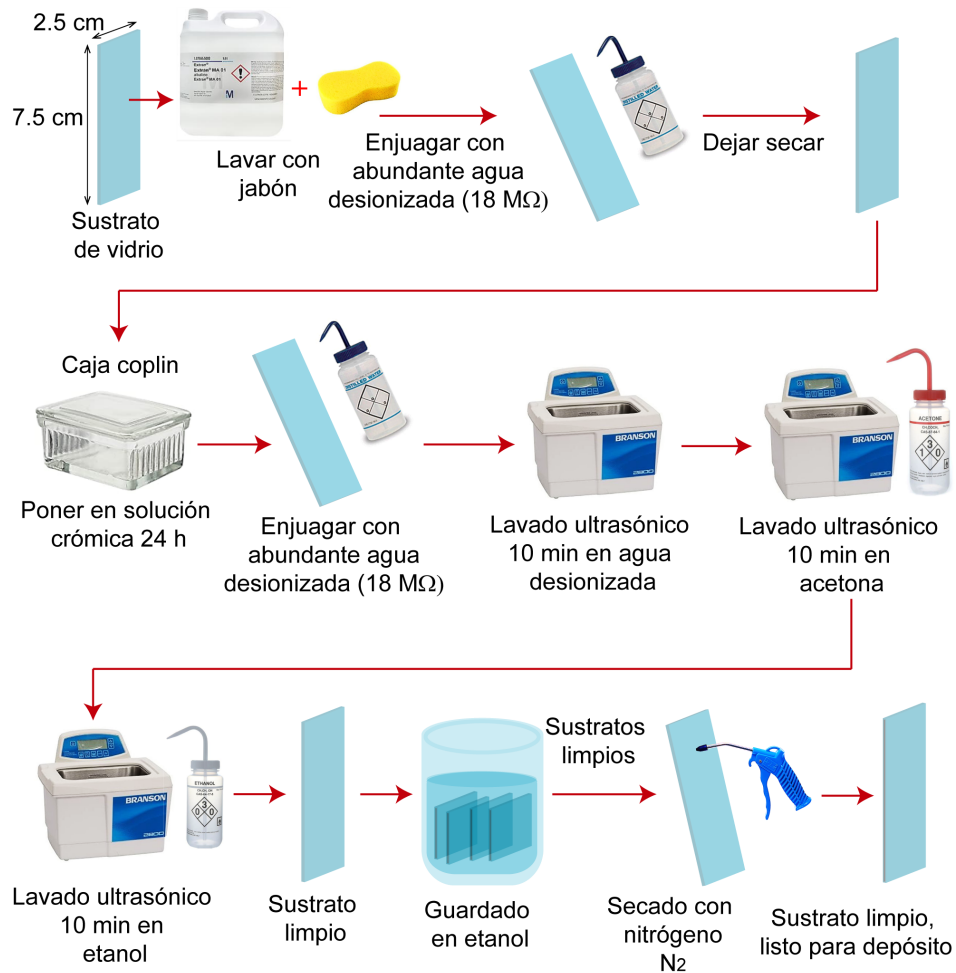


Figura 3.1: Diagrama de flujo para la correcta limpieza de los sustratos de vidrio.

Algo que hay que resaltar son las dimensiones del sustrato, a lo largo de este trabajo de investigación, nos encontraremos que las dimensiones correctas del sustrato para hacer depósito por baño químico o por spin-coating varían. Se tienen sustratos cuyas dimensiones son 2.5×2.5 cm y 7.5×2.5 cm. Si se necesitan sustratos de 2.5×2.5 cm, se deben cortar con la ayuda de un cortador de vidrio, quitar cualquier rastro de vidrio con

la ayuda de una pistola de aire comprimido, enjuagarlo con etanol y secarlo empleando una pistola de N₂.

Por otro lado, también empleamos sustrato de vidrio con óxido de estaño dopado con flúor (FTO, Pilkington, TEC 15). Se sigue el siguiente procedimiento:

1. Se identifica primero el lado conductor con la ayuda de un multímetro.
2. Se lava con jabón ALCONOX[®] y se frota esta superficie en una sola dirección, se enjuaga con agua desionizada y se somete al mismo procedimiento antes descrito para sustratos de vidrio. La única diferencia es eliminar de este proceso el paso de sumergirlo en la mezcla crómica, ya que la película de FTO se dañaría.

3.2. Tratamiento térmico en un horno tubular

En la Figura 3.2(a) se muestran los componentes que conforman el equipo empleado para el proceso de tratamiento térmico en las diferentes muestras que se obtuvieron en este trabajo de investigación. El tubo de cuarzo es donde se introduce la muestra, tiene un diámetro de 2 pulgadas resistente a altas temperaturas, que según el fabricante es de 1200°C. El horno consta de dos placas paralelas curvadas, carcadas sólidas de acero que se acoplan perfectamente con el tubo de cuarzo, en su interior tiene un termopar que ayuda a monitorear la temperatura interna del tubo, el modelo es 1-2"1250C Compact Split Tube Furnace with 8"heating Zone & Programmable Controller-OTF-1200X-S-NT-LD (Figura 3.2(b)). El equipo tiene acoplado un medidor de presión que ayuda a controlar y monitorear este importante parámetro. Y por último se muestra una bomba mecánica para extraer los gases que hay en el interior del tubo.

El uso correcto para utilizar el equipo se realiza en tres etapas: *(i)* la introducción de la muestra ya sea en forma de película o en polvo, *(ii)* la programación de la rampa de calentamiento y *(iii)* la depuración del sistema. La programación del equipo viene

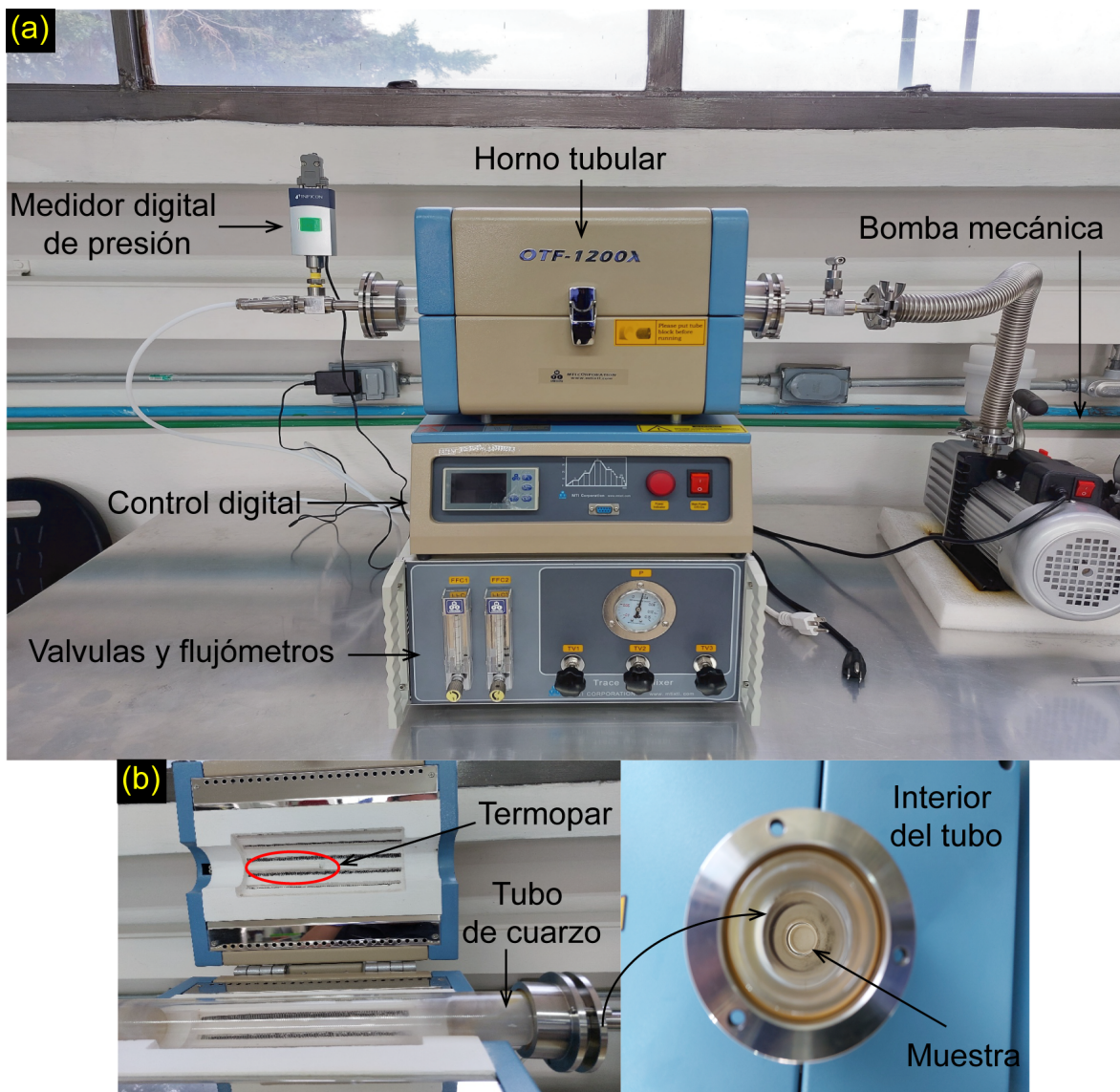


Figura 3.2: (a) Horno tubular para realizar tratamientos térmicos, mostrando cada uno de sus accesorios adicionales y (b) visualización en el interior del tubo mostrando el termopar y la colocación de la muestra a tratar.

explicada en el manual del fabricante. Por otro lado, la depuración del sistema consiste en la extracción de gases en el interior del tubo y alcanzar una presión de 5×10^{-2} Torr, para extraer o arrastrar efectivamente los gases que están presentes en el aire (CO_2 , O_2 , H_2O , etc.) se necesita la introducción de un gas inerte (N_2) en el tubo hasta llegar a la presión inicial para luego realizar todo el proceso nuevamente, en este caso se pueden

hacer de 2 hasta 3 veces este procedimiento.

3.3. Equipo de Spin-coater para el depósito de películas delgadas

Para depositar el material de CZTS y CZTGS como películas delgadas, se emplea un equipo de spin-coater, modelo Programmable Vacuum Chuck Spin Coater (500-6000 rpm, 8" Max) w/ Optional Heating Cover-VTC100, como se muestra en la Figura 3.3. Como su nombre lo especifica, es un spin-coater a vacío con una velocidad de giro mínima de 500 rpm y máxima de 6000 rpm. Es un equipo programable a dos rampas de velocidad con su respectivo tiempo de giro. Entre sus accesorios adicionales, cuenta con tres placas o "chucks" de 1, 2 y 4 pulgadas, dependiendo del tamaño del sustrato.

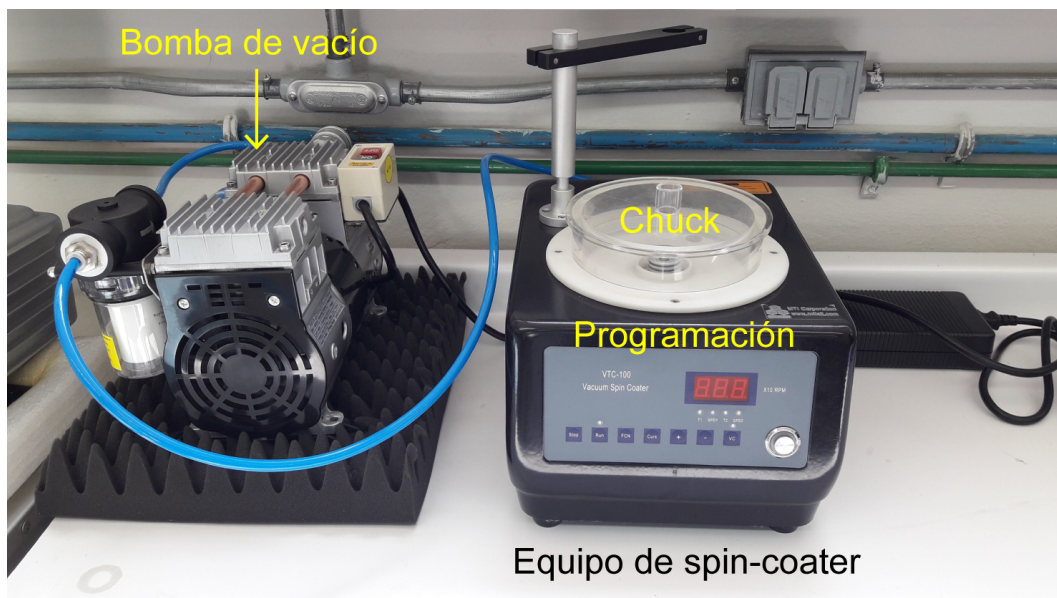


Figura 3.3: Equipo de spin-coater para depositar películas delgadas de CZTS y CZTGS.

3.4. Síntesis y depósito de películas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) por *Drop-casting*

Drop-casting es un método básico y de bajo costo para la producción de algunas celdas solares o dispositivos fotovoltaicos. Esta técnica es similar al recubrimiento por rotación, pero la principal diferencia es que no se requiere la rotación del sustrato. Además, el espesor y las propiedades de la película dependen del volumen de la dispersión y la concentración. Otras variables que afectan la estructura de la película son la humectación del sustrato, la tasa de evaporación y el proceso de secado, como se muestra en la Figura 3.4.

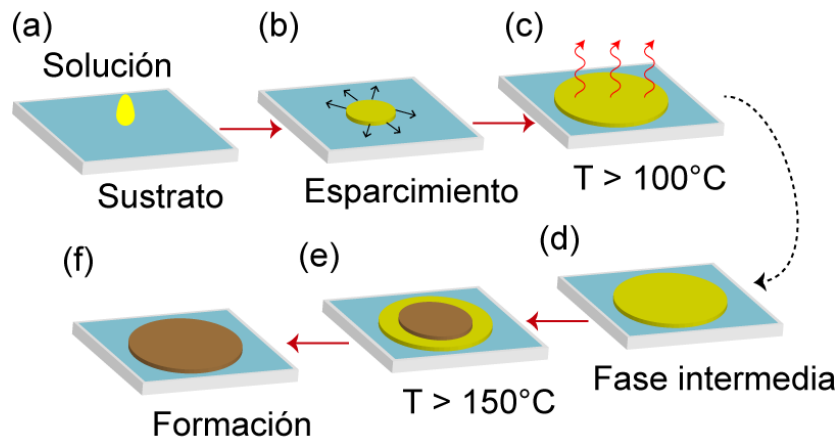


Figura 3.4: Ilustración del método de *drop-casting* para preparar una película. (a) La solución se deja caer sobre el centro de un sustrato en una placa caliente menor a 100°C , (b) la solución se esparce sobre el sustrato, (c) la solución deja de esparcirse, dando como resultado una película húmeda redonda, (d) el sustrato se transfiere a una placa caliente con una temperatura superior a 150°C , (e) el color de la película se vuelve negro, lo que indica la formación de la película y (f) forma de la película.

Generalmente se prefieren los solventes volátiles para esta técnica que pueden humedecer el sustrato. Una de las ventajas sobre el recubrimiento por rotación es el menor desperdicio de material. Por otro lado, existen varias deficiencias de este método, incluida la dificultad para controlar el espesor de la película y la formación de una película no

uniforme en sustratos de gran tamaño, causado por tensión superficial desequilibrada de las interfaces solución/sustrato, solución/aire y aire/sustrato. Además de conservar tiempo y materiales, este método en principio es mucho más parecido a un proceso de recubrimiento. La similitud en la dinámica de fluidos y la cinética de secado de las películas producidas mediante el uso de este método a partir de una solución precursora dada significa que el comportamiento de la formación de la película es muy compleja.

3.4.1. Detalles experimentales

La tinta molecular a base de DMSO fue preparada añadiendo 1.7 mmol de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99 %), 1.0 mmol de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99 % , J.T. Baker), 0.9 mmol de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 98 %) y 5 mmol de tiourea (J. T. Baker, 98 %) en 20 mL de dimetilsulfóxido (DMSO, Aldrich, 99.9 %). Todas las sales se pusieron en un vial de vidrio, se agito magnéticamente por 2 h consiguiendo una solución de color amarillo transparente, como se muestra en la Figura 3.5(a). Las sales precursoras después de este tiempo se lograron disolver sin ningún problema. Si hay algo que resaltar, es que la solución es estable a temperatura ambiente, después de dos meses se pueden apreciar algunos precipitados que se pueden eliminar con agitación magnética y a la par utilizando también agitación ultrasónica.

Para depositar la película de CZTS, los sustratos de vidrio ya deben de estar listos y limpios. El sustrato se colocó en la parrilla previamente caliente a 150°C y con la ayuda de una micropipeta la solución precursora se depositó directamente sobre la superficie. El sustrato revestido se secó a esta temperatura durante 10 min y se deja enfriar a temperatura ambiente. Al final se obtuvo un recubrimiento suave y uniforme. Después de varias pruebas, hemos encontrado que una cantidad de $400 \mu\text{L}$ de la solución precursora podría cubrir efectivamente un área de $2.5 \times 2.5 \text{ cm}$. Para promover la fase deseada del material, las películas precursoras se recoció en una atmósfera de

nitrógeno (N_2) a 450°C - 500°C durante 30 y 45 min en un horno tubular de vacío a una presión de 5.97×10^2 Torr utilizando una rampa de calentamiento que se describirá en la sección de resultados y discusión (Figura 3.5(b)). Finalmente la Figura 3.5(c) muestra las primeras películas de CZTS obtenidas, podemos observar que estas películas son en su totalidad de color negro, no presentan ninguna irregularidad a simple vista y se adhieren bien al sustrato.

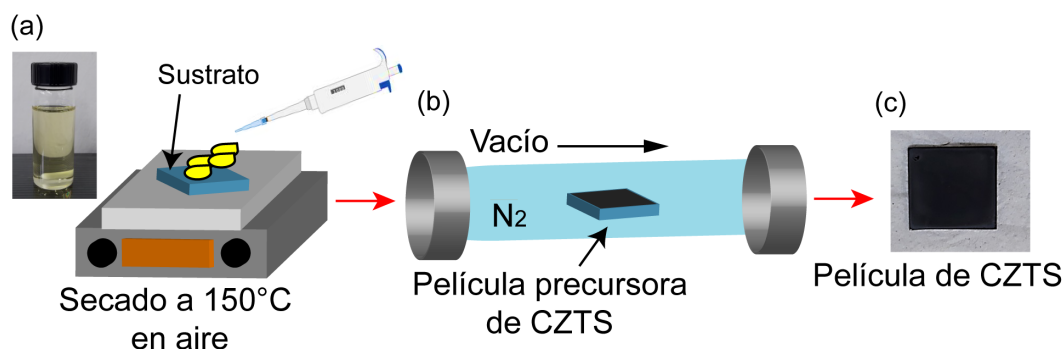


Figura 3.5: (a) Solución precursora de CZTS a base de DMSO, (b) horno tubular para tratamiento térmico y (c) fotografía de la película de CZTS después del tratamiento térmico.

3.5. Síntesis de nanopartículas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) y $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ (CZTGS) por el método solvotermal y su depósito como películas

El término nanopartículas se definen habitualmente como partículas en el rango de tamaño entre 1 nm y 100 nm. Para estos sistemas, las propiedades de la superficie se vuelven importantes en comparación con sus contrapartes en bulto, ya que la relación superficie-volumen es $3/r$, donde r es el radio. Cuando el tamaño de las nanopartículas disminuye, las propiedades ópticas y electrónicas del sistema coloidal pueden cambiar. Por ejemplo, la banda prohibida cambia cuando el tamaño de partícula está por debajo

del radio de Bohr del excitón. Para el caso del CZTS, el radio de Bohr del excitón se estima en 2.5-3.3 nm [89], que está muy por debajo del rango de tamaño que se logró sintetizar. Por lo tanto, no se espera que las propiedades electrónicas de las nanopartículas dependan del tamaño.

La síntesis de nanopartículas se puede realizar en fase líquida, fase gaseosa o fase sólida [90]. Las nanopartículas de CZTS se han sintetizado con muchos métodos diferentes. Por mencionar algunos, del estado sólido hay reacciones de molienda [91, 92] y solución sólida [93]. La fase líquida es la más utilizada para la síntesis, ya que permite el mejor control de la reacción y sirve como medio para la dispersión de nanopartículas después de la síntesis. Las rutas de síntesis en fase líquida incluyen la precipitación detenida [94], el enfoque solvotérmico (o hidrotérmico) [95, 96, 97, 98, 99, 100], la síntesis asistida por microondas [101, 102] y la ruta de reducción de precursores organometálicos (que incluye el método de inyección en caliente) [103, 104].

A lo largo de estas décadas, se han realizado numerosos estudios sobre la influencia de las condiciones de reacción para la síntesis de nanopartículas de CZTS. Por lo tanto, se describirán algunos hallazgos relevantes, en particular presentarán algunos efectos sobre la temperatura de síntesis, el tiempo de síntesis, la concentración de precursores y el tipo de solvente que se usa. Todos estos estudios o trabajos se refieren al método solvotermal.

- La temperatura de reacción está limitada por el punto de ebullición del solvente y a una temperatura elevada debería de proporcionar una energía térmica más alta, relevante para que cada átomo encuentre su posición adecuada en la red. Algo que hay que mencionar es que las fases y crecimiento evolucionan a diferentes temperaturas, sin embargo, la fase deseada de CZTS se formará a medida que las partículas binarias y ternarias se disuelvan o fusionen.

- La influencia de tiempo de reacción es muy importante para la formación de la fase deseada.
- La concentración de las sales precursoras puede influir mucho en el tipo de fase que se obtenga.
- La elección del solvente puede afectar la tasa de crecimiento y se ha visto que utilizando diferentes solventes los picos en XRD son más nítidos.

El proceso completo de síntesis de nanopartículas depende de una amplia gama de parámetros, como las moléculas de surfactante, los precursores y el solvente, y esto aún no se comprende por completo [105]. Una descripción teórica más detallada se puede encontrar en [90].

La síntesis solvotermal generalmente se lleva a cabo en una autoclave, que normalmente consta de una carcasa de acero inoxidable con un revestimiento de teflón, como se muestra en la Figura 3.6.



Figura 3.6: (a) Autoclave de acero inoxidable, (b) revestimiento de teflón y (c) resorte.

La función de una autoclave es resistir las presiones internas desarrolladas durante el proceso solvotermal, mientras que el revestimiento inerte se utiliza para proteger la cubierta exterior de acero inoxidable de los reactivos corrosivos utilizados en la síntesis.

Las autoclaves mejor diseñadas emplean un resorte entre la tapa de acero inoxidable y el recipiente de teflón, para mejorar la seguridad de la reacción solvotermal. El resorte flexible cumple la función de liberar la presión si la presión generada dentro del recipiente de reacción (revestimiento de teflón) supera el límite sostenible de la autoclave, lo que reduce el riesgo de explosión. En condiciones de reacción solvotérmica, se encuentra que la presión dentro del recipiente de reacción sellado aumenta dramáticamente con la temperatura. Varias propiedades fundamentales del solvente utilizado se ven muy afectadas por la presión y la temperatura.

3.5.1. Detalles experimentales

Los materiales que se usaron para la síntesis de estas nanopartículas son: CuCl (Aldrich, > 99 %), Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O (99 % , J. T. Baker), SnCl₄ · 5H₂O (Aldrich, 98 %), metóxido de Ge (IV) (Aldrich, > 99 %), azufre elemental en polvo (Alfa-Aeser, > 99.7 %) y etilendiamina (EDA, J. T. Baker > 98 %). Se utilizó tolueno (J. T. Baker > 99.7 %) como disolvente para la preparación de una pasta o tinta de CZTGS utilizada para el depósito de películas.

Para hacer nanopartículas de Cu₂ZnSn_{1-x}Ge_xS₄ (CZTGS), se preparó una solución precursora agregando 1.85 mmol de CuCl, 1.2 mmol de Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O, las cantidades requeridas de SnCl₄ · 5H₂O y metóxido de germanio (IV) y finalmente 8 mmol de azufre en 25 mL de etilendiamina (EDA). En el caso de CZTGS con $x = 0$ (Cu₂ZnSnS₄ puro), se agregaron 1.02 mmol de SnCl₄ a la solución, mientras que para CZTGS con $x = 1.0$ (Cu₂ZnGeS₄ puro), se agregó 1.0 mmol de metóxido de germanio en lugar de SnCl₄. En total, se prepararon 5 lotes de la solución precursora utilizando diferentes fracciones molares de metóxido de Ge (IV) y cloruro de Sn (IV) con $x = \frac{[Ge]}{[Ge+Sn]} = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ y 1.0. Primero, las sales metálicas de CuCl, Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O y SnCl₄ · 5H₂O se disolvieron en 25 mL de EDA con agitación magnética y ultrasonificación consiguiendo

una solución de color azul como se muestra en la Figura 3.7(a). Posteriormente se añade el metóxido de germanio (IV) y por último el azufre en polvo consiguiendo una mezcla homogénea de color verde como se muestra en la Figura 3.7(b), después de 20 o 25 min. El cambio de color es notorio cuando se añade la cantidad necesaria de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ o de metóxido de germanio (IV), por lo tanto, cuando la cantidad de la sal de estaño es menor, es más intenso el color verde de la solución (Figura 3.7(c)), por otro lado, cuando no existe la sal de estaño, es decir, cuando es CZGS puro la solución se torna color marrón como se puede observar en la Figura 3.7(d).

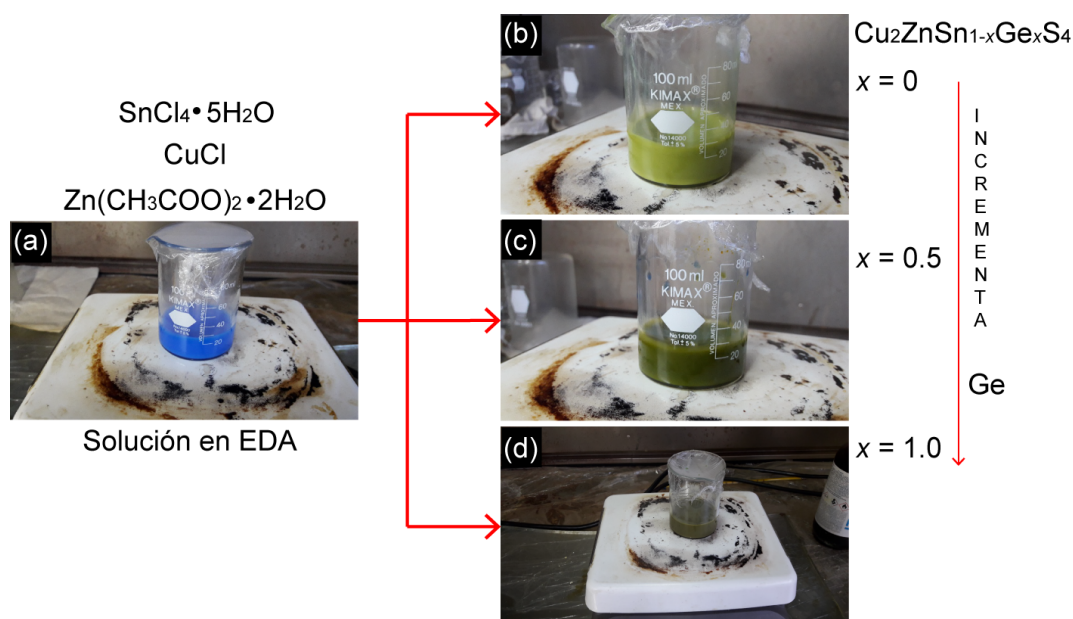


Figura 3.7: Cambio de color en las soluciones (a) solución con las sales precursoras de Cu, Zn y Sn, (b) solución de CZTS puro, (c) solución de CZTGS con $x = 0.5$ y (d) solución de CZGS puro.

La solución homogeneizada resultante se transfirió a una autoclave de acero inoxidable revestido de teflón que se selló y mantuvo a 180°C durante 24 h en un horno eléctrico usando una rampa de calentamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$. Después de que la autoclave se enfriara naturalmente a temperatura ambiente, los precipitados se separaron por centrifugación a una velocidad de 9000 rpm por 15 min, se lavaron cuatro veces con etanol

a una temperatura de 18°C y se secaron durante la noche a temperatura ambiente para obtener muestras de polvo de CZTGS, en cada síntesis se obtienen alrededor de 656 a 703 mg de polvo de nanopartículas. Es importante mencionar que el metóxido de germanio, el cual es un compuesto organometálico se ha mantenido a 10°C antes de su uso ya que a baja temperatura es menos reactivo con la humedad. Las nanopartículas de CZTGS se sometieron a un tratamiento térmico adicional a 500°C usando un bote de cuarzo en el horno tubular bajo una atmósfera inerte de N₂ con una cantidad de azufre de 5 mg durante 30 min bajo una presión de 5.97×10^2 Torr. Todo este procedimiento se resume en la Figura 3.8(a).

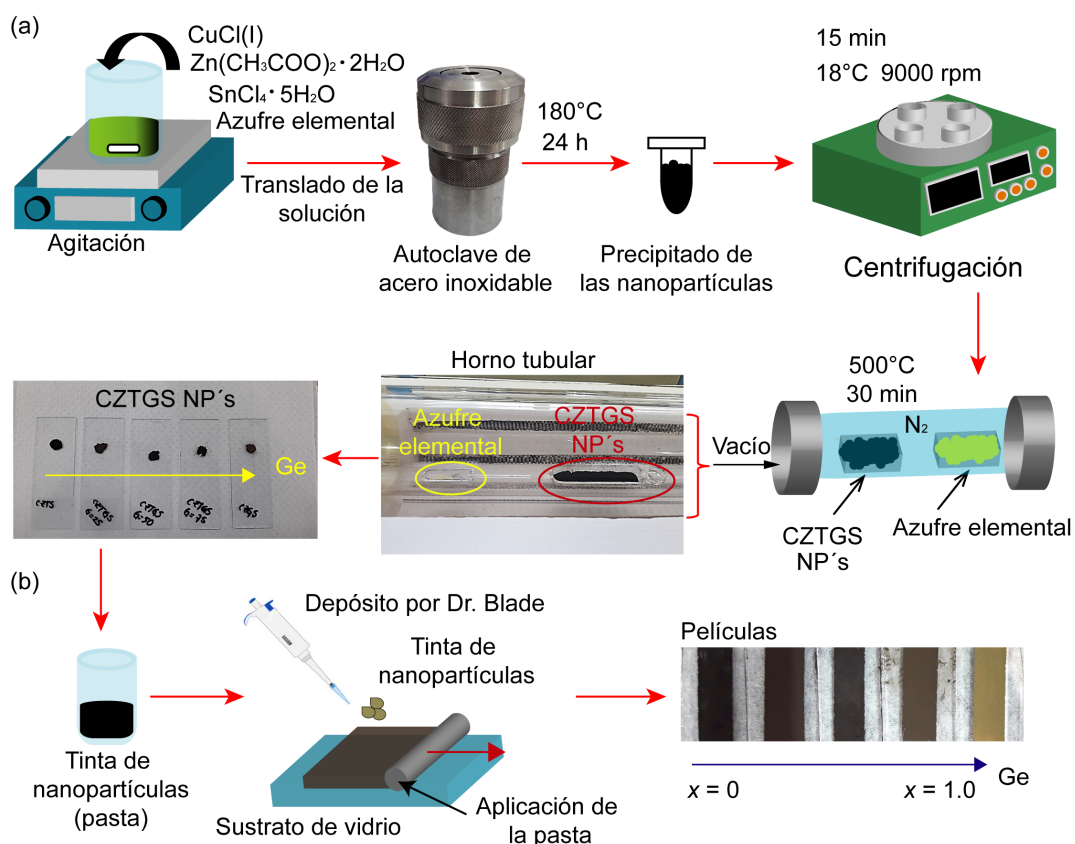


Figura 3.8: (a) Representación esquemática para la obtención de nanopartículas de CZTGS y (b) diagrama esquemático de la fabricación de películas CZTGS utilizando tinta de nanopartículas mediante el método de *Dr. Blade*.

Se utilizaron estas nanopartículas de CZTGS para depositar películas sobre sus-

tratos microscópicos de vidrio (Corning) mediante el método de *Dr. Blade*. Para ello, los sustratos (2.5×2.5 cm) se limpiaron siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente. Las nanopartículas de CZTGS se trituraron primero durante 15 min en un mortero de ágata; a continuación, se disolvieron 200 mg de nanopartículas finas de CZTGS en 1 mL de tolueno y se sonicaron durante 30 min para obtener la pasta precursora de CZTGS. La pasta se depositó sobre sustratos de vidrio previamente limpios mediante el método de *Dr. Blade* para formar una película densa y uniforme. Después de secar a temperatura ambiente, las películas se recocieron en atmósfera de nitrógeno a 300°C durante 30 min en un horno tubular a una presión de 5.97×10^2 Torr utilizando una rampa de calentamiento de $3\text{-}5^\circ\text{C}/\text{min}$, como se ilustra en la Figura 3.8(b), esto con el objetivo de eliminar cualquier compuesto secundario del solvente utilizado, obteniendo finalmente películas uniformes que se adhieren bien al sustrato.

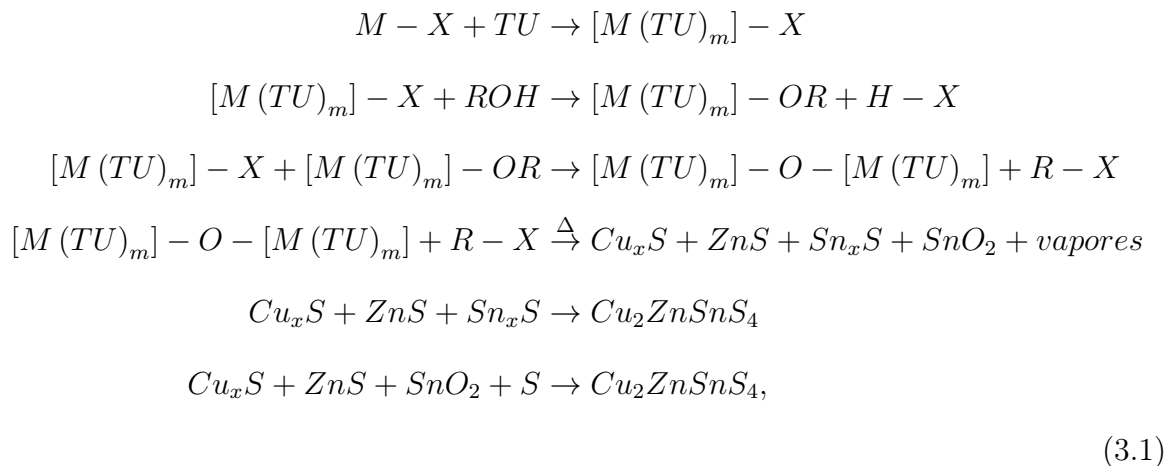
3.6. Depósito de películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) y $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ (CZTGS) por *spin-coating*

El desarrollo constante en diferentes métodos de depósito ha llevado a procesos de depósito más baratos, versátiles y escalables, surgiendo así la implementación de un proceso de fabricación a base de soluciones o tintas, amigables con el medio ambiente. Las tintas moleculares son soluciones homogéneas monofásicas, distintas a las mezclas heterogéneas como es el caso de suspensiones o dispersiones coloidales. El protagonista de estas tintas precursoras o moleculares es el solvente, hay una gran variedad de ellos, los cuales incluyen cuatro familias: (i) hidracina, (ii) solventes apróticos polares, como el dimetilsulfóxido y dimetilformamida (DMSO y DMF), (iii) los solventes próticos polares, como son el agua y alcoholes (H_2O , CH_3OH , metoxietanol), y (iv) soluciones orgánicas a base de aminas y tiol.

Al utilizar un solvente como la hidracina se tendrá muy buenos resultados en el dispositivo final. Esto se debe a que la hidracina es un acomplejante muy poderoso y disuelve muy bien las especies químicas, generalmente cloruros y acetatos, es decir, este solvente es un agente reductor muy potente, lo cual forma complejos de metales solubles y proporciona enlaces metal-calcógeno deseados que, al descomponerse a temperaturas relativamente bajas, produce capas cristalinas con un control de pureza deseado. Esto permitió que en 2013 el grupo de investigación en *International Business Machines Corporation* (IBM) consiguiera una eficiencia record del 12.6 %, demostrando sus potenciales aplicaciones en el campo de investigación fotovoltaica [21]. Sin embargo, la hidracina es altamente tóxica y reactiva, debe manipularse utilizando el equipo de protección adecuado para evitar a toda costa el contacto físico de la humedad que se encuentra en el ambiente, ya que sin esto explotaría. Por lo tanto, utilizar este solvente es muy peligroso quedando descartado en este trabajo de investigación.

Cuando se utiliza un solvente prótico se dice que estamos utilizando el método sol-gel. El método sol-gel es una técnica de síntesis basada en una solución en la que primero se forma una suspensión coloidal de partículas sólidas (*sol*), que luego se gelifica (*gel*). El gel resultante es una red continua de partículas de fase sólida conectadas en una fase continua secundaria, generalmente un líquido, los mecanismos de reacción predominantes son hidrólisis y la policondensación. Generalmente, en los procesos sol-gel las sales metálicas reaccionan con los alcoholes para formar alcóxidos metálicos. Luego, se forman nanopartículas con un tamaño promedio de varios nanómetros después de la alcoholólisis y policondensación entre la sal metálica y los alcóxidos metálicos. Se han propuesto muchos solventes próticos, pero el más común es 2-Metoxietanol. Por lo regular diversos reportes en síntesis sol-gel el exceso de TU reacciona primero con los iones metálicos para formar complejos de TU-metal, a su vez estos complejos se someten posteriormente a reacciones de alcoholólisis y condensación con el solvente 2-metoxietanol

para formar nanopartículas de CZTS. Las ecuaciones de reacción detalladas se muestran a continuación (3.1):



Los símbolos que se utilizaron en estas ecuaciones son: $M = Cu^{+2}, Zn^{+2}, Sn^{+2}$; $X = CH_3COO$ o Cl y $R =$ cadenas orgánicas del 2-Metoxietanol. Los compuestos CS_2 , CO_2 , NO_2 , SO_2 , H_2O y NH_4Cl son generalmente materia volátil generada durante el proceso de secado o durante el tratamiento térmico. La ecuación (3.1) muestra el proceso de complejación entre la TU y los iones metálicos. Ya sea en solventes acuosos u orgánicos, los complejos de TU-metal se generan fácilmente a partir de TU e iones metálicos, como el $Cu(II)$, $Zn(II)$ y $Sn(II)$. Dentro de los complejos TU-metal, los compuestos $S=C(NH_2)_2$ se coordinan con el átomo metálico a través del átomo de azufre. En la segunda y tercera parte de la ecuación (3.1) son los procesos de alcoholisis y policondensación entre los complejos de TU-metal y 2-metoxietanol. En los métodos de síntesis por sol-gel, el oxígeno en la formación de un enlace metal-oxígeno-metal lo proporciona el solvente o el componente orgánico del precursor. Siendo un poco más específicos el complejo TU-metal, los enlaces metal-O, metal-S y O-metal-S coexisten en la tinta precursora, que se puede convertir en sulfuros mediante un proceso de recocido a

altas temperaturas. Para eliminar los residuos orgánicos es necesaria la descomposición térmica de los complejos TU-metal-O (cuarta parte de la ecuación (3.1)) que describe la formación de sulfuros y óxidos metálicos binarios para la formación de pequeños cristales de CZTS (última parte de la ecuación (3.1)).

Una parte importante de la fabricación de una celda solar procesada en solución, es transformar la tinta precursora en una película sólida y es fundamental comprender los factores que contribuyen a la estequiometría, la fase y la morfología finales de la capa absorbente, esto es válido para cualquier tipo de solvente. Un método de depósito sencillo es por spin-coating (recubrimiento por giro), en general las tintas moleculares se convierten en películas precursoras durante un proceso de secado, donde las pequeñas nanopartículas crecen gradualmente hasta convertirse en grupos grandes de nanopartículas y finalmente forman una red tridimensional en forma de película. Para eliminar los residuos orgánicos y obtener una película delgada densa, esta debe recocerse previamente a baja temperatura. El último paso es un tratamiento térmico a alta temperatura y es ahí cuando los precursores se descomponen dando lugar a la formación del material deseado, para promover la cristalización del material absorbente. Los pasos generales de este proceso se ilustran en la Figura 3.9.

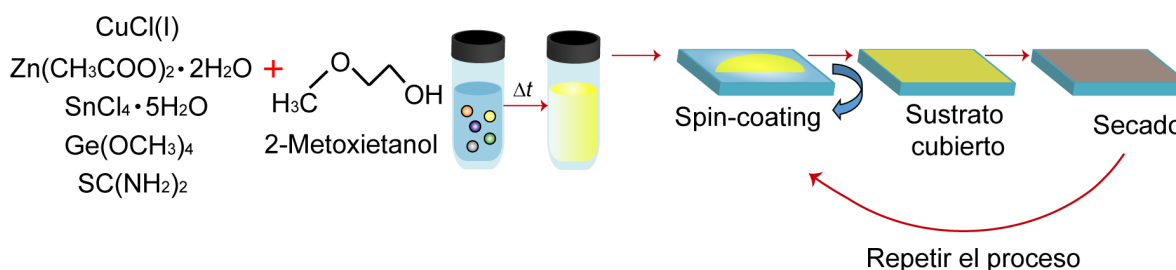


Figura 3.9: Ruta para formular una tinta molecular precursora prótica, mostrando las capas consecutivas por spin-coating, mezcla y condiciones de secado.

3.6.1. Detalles experimentales

La solución precursora a base de 2-Metoxietanol fue preparada añadiendo 1.7 mmol de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99 %), 0.9 mmol de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 98 %), 1.0 mmol de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99 % , J.T. Baker) y 5 mmol de tiourea (TU) (J. T. Baker, 98 %) en 20 mL de 2-Metoxietanol (Aldrich, > 99.9 %). Se decidió a disolver las sales precursoras en esta secuencia u orden específico. Vemos cambios significativos cuando alguna especie química se está oxidando o reduciendo, el cambio de color de la solución es algo característico de este comportamiento. Este último enfoque se muestra en la Figura 3.10(a), en que el precursor de Cu(II) experimenta una reacción redox con la presencia de Sn(IV) cuando se agregan a la solución de 2-Metoxietanol sin estar presente la TU, como lo indica la transición de una solución teñida de verde oscuro debido a Cu(II) a una solución de color amarilla, indicativa de Cu(I). El cloruro de Sn(IV) y la incorporación del acetato de Zn tiene un efecto beneficioso al permitir la formación de un anión de cloruro de cobre soluble en 2-Metoxietanol, formando una solución verde transparente y finalmente al agregar TU a la tinta, el Cu(I) forma un complejo con la TU produciendo una tinta molecular estable, de un color café a una solución amarilla transparente, indicando que la reacción está completa y la tinta molecular esta lista para usarse.

Al ser una tinta precursora estable, el siguiente paso es incorporar el precursor de Ge, en este caso un alcóxido metálico, el tetrametóxido de Germanio (IV) (Aldrich, > 99 %) a la solución de 2-Metoxietanol. Al incorporar Ge a la solución precursora, no hay ningún cambio significativo, a decir verdad no hay un cambio de color notorio. En este caso se decidió incorporar Ge después de agregar el acetato de Zn y tener una razón definida $\frac{[\text{Ge}]}{[\text{Ge}+\text{Sn}]}$ de 0.0, 0.1, 0.15, 0.2 y 0.25. Al incorporar Ge a la solución de 2-Metoxietanol, se encontró que es muy difícil su solubilidad cuando la razón $\frac{[\text{Ge}]}{[\text{Ge}+\text{Sn}]}$ es superior a 0.5, el precursor de Ge rápidamente se precipita y se empieza a formar

una especie de “gelatina” en la solución. El procedimiento completo para depositar las películas delgadas de CZTGS se muestra en la Figura 3.10(a) y (b), en este caso se utilizaron 5 mg de azufre en polvo para determinar si hay alguna diferencia en su morfología.

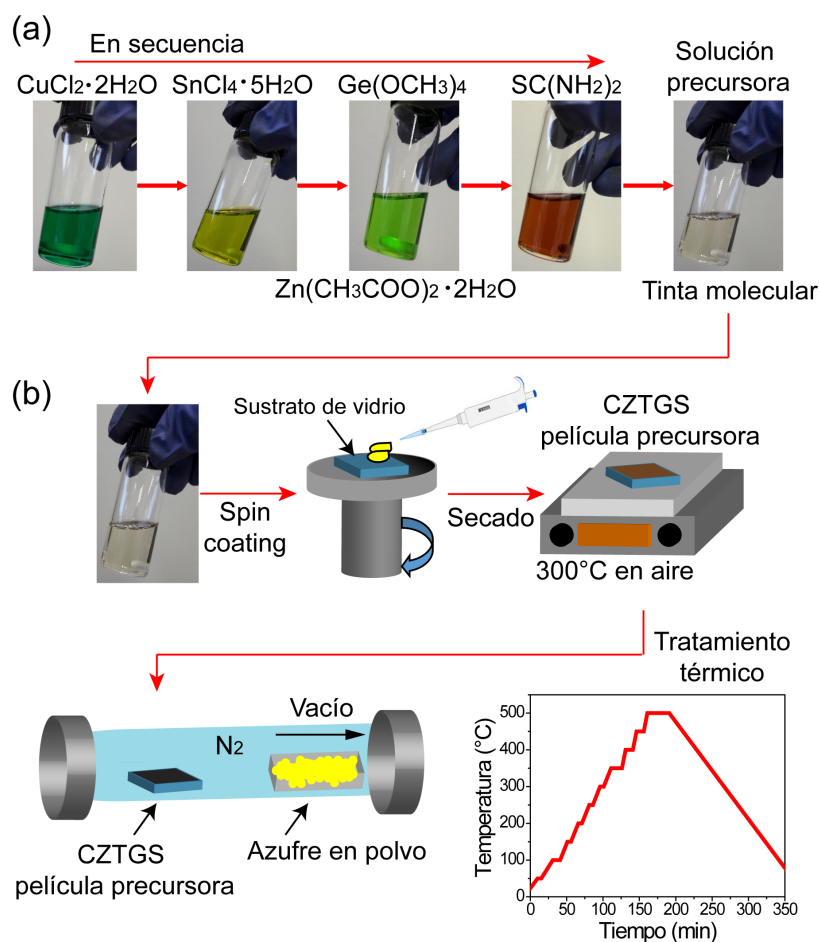


Figura 3.10: (a) Fotografías paso a paso para la elaboración de la tinta molecular y (b) ilustración esquemática del proceso de fabricación de las películas de CZTGS con su tratamiento térmico.

Para el correcto depósito de las películas de CZTS y CZTGS sobre sustratos de vidrio con el método de spin-coating, se utilizó una cantidad de $200 \mu\text{L}$, esta cantidad de solución fue la óptima para garantizar el perfecto recubrimiento del sustrato, cuyas dimensiones son de $2.5 \times 2.5 \text{ cm}$. Después de varios intentos se logró conseguir que la

película fuera uniforme a simple vista, esto se consiguió con dos rampas de giro y 10 capas. La primera rampa de giro fue a 1500 rpm por 10 s, la segunda rampa de giro fue a 3000 rpm por 30 s, esto garantiza la correcta uniformidad de la película sobre el sustrato. Por último, fue turno de la temperatura y tiempo de secado. Los primeros intentos fueron con una temperatura de secado de 160 a 300°C en un tiempo de 1 a 5 min. Después de varios intentos se encontró que el tiempo y la temperatura de secado óptimo son de 2 min a 300°C, respectivamente. Para promover la fase deseada en el material, las películas precursoras se recocieron en una atmósfera de nitrógeno (N₂) a 500°C durante 30 min en un horno tubular de vacío a una presión de 5.97×10^2 Torr.

3.7. Síntesis y depósito de la capa ventana bloqueadora de huecos (TiO₂)

3.7.1. Materiales y detalles experimentales

Para sintetizar y preparar las películas de TiO₂ se utilizaron isopropóxido de titanio (IV) (Aldrich, 97 %), ácido fluorhídrico (HF, J. T. Baker, 48-51 %) y alcohol etílico absoluto (ET, J. T. Baker, 99.91 %). Se adaptó de un procedimiento informado por Cruz-Gómez et al. [106]. Se prepararon por separado dos soluciones diferentes. En primer lugar, se añadieron gota a gota 0.117 mL de HF en 14.2 mL de etanol. Luego, se preparó una segunda solución utilizando 4 mL de isopropóxido de Ti(IV), esta solución se agregó lentamente a 14.2 mL de etanol. Finalmente, la solución de HF se añadió gota a gota en la solución de isopropóxido de Ti(IV) con agitación magnética durante 5 min. La capa de TiO₂ se depositó sobre sustratos de vidrio de 2.5×2.5 cm mediante spin-coating para su caracterización y posteriormente sobre FTO para fabricar celdas solares. Para alcanzar un espesor deseado la solución precursora se diluyó 1:4 *vol.* con

etanol anhidro, esta solución se depositó sobre el sustrato de FTO a 4500 rpm por 90 s, seguido de un secado en aire en una parrilla caliente a 150°C por 2 min, este procedimiento se repitió 3 veces, esta capa bloqueadora de huecos alcanzó un espesor de 100 nm aproximadamente después del tratamiento térmico. Finalmente, la película precursora se sometió a un tratamiento térmico en aire a 450°C durante 3 h. Todo este procedimiento se muestra en la Figura 3.11.

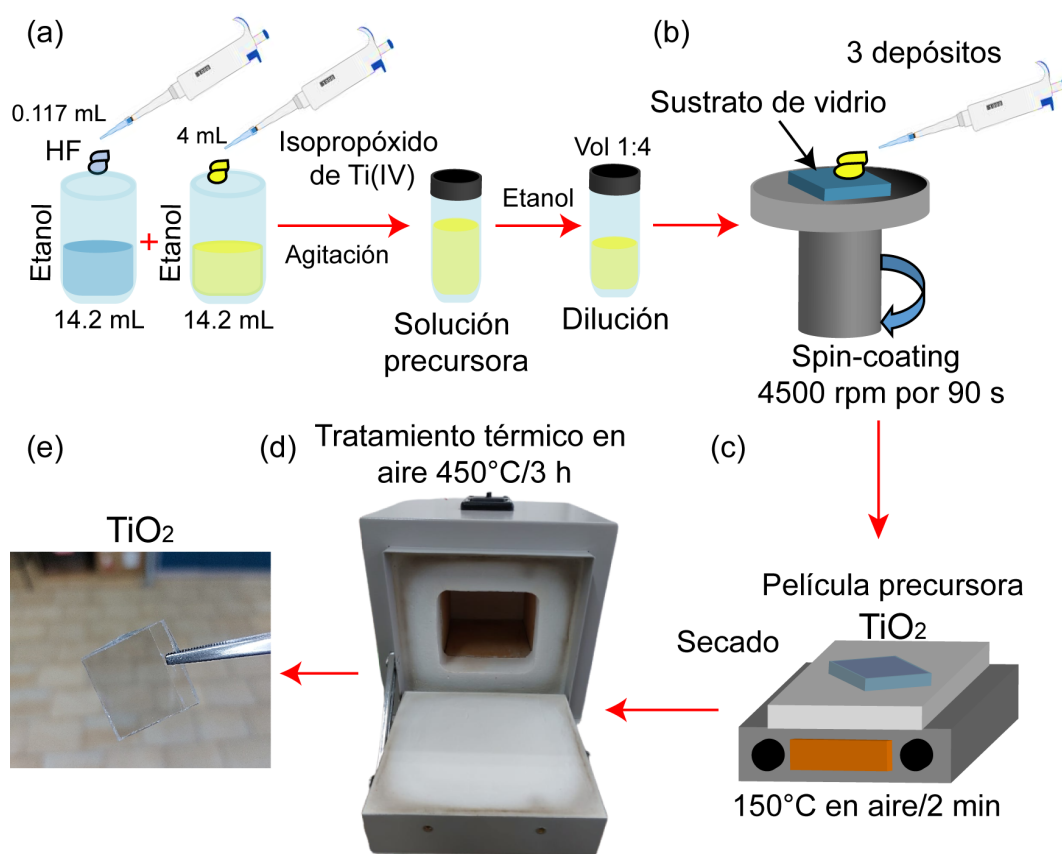


Figura 3.11: Procedimiento para obtener la capa ventana de TiO₂ por depósito por spin-coating. (a) Preparación de soluciones, (b) depósito por spin-coating, (c) secado, (d) tratamiento térmico y (e) película de TiO₂.

3.8. Síntesis y depósito de la capa de la capa buffer (CdS)

3.8.1. Materiales y detalles experimentales

Para sintetizar y preparar las películas de CdS se utilizaron $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, > 98 %), citrato de sodio $\text{HOC}(\text{COONa})(\text{CH}_2\text{COONa})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, > 99 %) y una solución de NH_4OH , 28.0-30.0 % (J. T. Baker). La capa buffer de CdS se depositó primero sobre sustratos de vidrio de 7.5×2.5 cm a 60°C durante 2 h mediante depósito por baño químico (CBD). Se preparó un volumen total de 80 mL mediante la adición secuencial de las siguientes sales precursoras: $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.1 M (5 mL), $\text{HOC}(\text{COONa})(\text{CH}_2\text{COONa})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1 M (12 mL), NH_4OH (1.6 mL), tiourea 1 M (4 mL) y 57.4 mL de H_2O desionizada para completar los 80 mL del baño químico. Esta secuencia asegura una liberación lenta de iones Cd^{+2} en la solución. Los sustratos de vidrio se sumergieron verticalmente en la solución, cuando se completó el tiempo de depósito, la muestra se enjuagó con agua desionizada y se secó con gas nitrógeno a temperatura ambiente. La película era suave y uniforme en toda el área de la porción sumergida del sustrato. Para el tratamiento térmico después del depósito se obtuvieron películas delgadas de aproximadamente 80 nm de espesor en una atmósfera rica en oxígeno (O_2). Se hizo una serie de películas con un tratamiento térmico a diferentes temperaturas en una mufla durante 15 min. El cambio de color es notable, primero apreciamos el color amarillo de la película, luego cuando aplicamos temperatura el color de la película se torna anaranjado, atribuido al crecimiento de un CdO en la superficie, al enfriarse la película vuelve a presentar un color amarillo. Todo este procedimiento se muestra en la Figura 3.12.

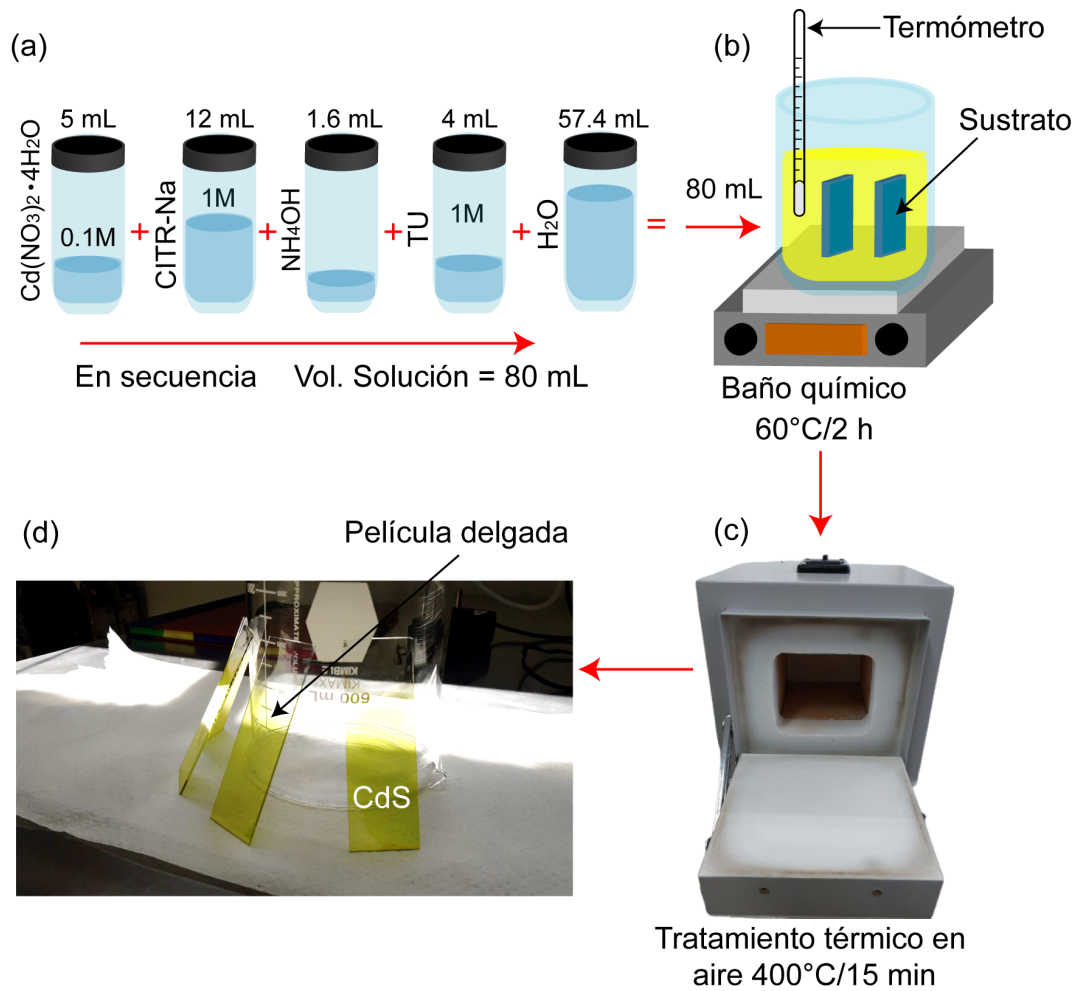


Figura 3.12: Procedimiento para obtener la capa buffer de CdS por depósito por baño químico. (a) Preparación de las soluciones, (b) baño químico, (c) tratamiento térmico y (d) películas delgadas de CdS.

3.9. Contactos de grafito

3.9.1. Materiales y detalles experimentales

Los contactos posteriores propuestos para este trabajo son contactos de grafito conductor a base de isopropanol de la marca TED PELLA, INC. PELCO[®]. En este caso se propuso contactos posteriores de grafito conductor debido a que la función trabajo del carbono en forma de grafito es aproximadamente 5 eV, similar a la del oro (Au).

En general la pintura de grafito se provee en forma concentrada, se decidió a diluirla y agitarla en 2-propanol antes de su uso y aplicación. En este caso se encontró que la relación que asegura una buena uniformidad en los contactos posteriores es usando 1 parte de pintura de grafito conductor por 3 de 2-propanol (1:3 *vol.*). Al aplicarla en un sustrato, el solvente se evapora a los pocos segundos a temperatura ambiente, la pintura se encuentra seca y lista para usarse. Para obtener una calidad óptima en un menor periodo de tiempo, recomiendo curar la pintura de grafito a una temperatura establecida. En la Tabla 3.1 se muestra las propiedades de la pintura de grafito en forma de suspensión, tal y como se encuentra en el frasco.

Tabla 3.1: Propiedades de la pintura de grafito TED PELLA, INC. PELCO®.

Propiedades	Características
Color:	Negro
Pigmento:	Grafito coloidal $20 \pm 0.2\%$ en peso 10 % en volumen
Aglutinante:	Resina termoplástica
Solvente:	Propanol
Consistencia:	Gel tixotrópico
Densidad:	0.90 kg/l
Punto de inflamabilidad:	11°C (52°F)
VOC (<i>Volatile Organic Compound</i>):	710 g/l (5.9 lb/gal)
Cobertura teórica:	9.3 m ² /kg 25 μm (340 ft ² /gal 1 mil)
Duración:	12 meses a partir de la fecha de envío bajo el sello original

3.10. Técnicas de caracterización

Existen diversos tipos de técnicas de caracterización, las cuales nos permiten conocer la morfología de los materiales, la composición química, estructura, propiedades eléctricas, electrónicas, ópticas, entre otras. A continuación se dará a conocer las características de los equipos empleados para la caracterización de los diferentes materiales que se sintetizaron.

El patrón de difracción de rayos-X de las películas se obtuvo en un difractómetro de rayos-X Empyrean-Panalytical que funciona a 40 kV y 40 mA usando radiación CuK_{α} . Los datos XRD se recogieron en el rango $2\theta = 10-90^{\circ}$ con un ángulo de incidencia rasante de 0.5° y una velocidad de exploración de $0.02^{\circ}/seg$. El grosor de las películas recocidas se determinó con un perfilómetro de superficie Bruker Dektak 150. Las mediciones de Raman se realizaron en el modo de retrodispersión usando un Jobin Yvon LabRAM HR800 equipado con un microscopio Olympus BX41 y un detector de dispositivo de carga acoplada. Se utilizó como fuente de excitación un láser de He-Ne con una longitud de onda de 632.8 nm. Se utilizó un filtro de densidad neutral para atenuar la intensidad del láser y evitar así cualquier evolución estructural provocada por el calentamiento del láser. Se empleó una distancia de lente objetivo de $100\times$ para la medición Raman. La calibración del equipo se verificó mediante la adquisición de espectros Raman de una oblea de silicio estándar. La morfología superficial y la composición de las muestras se analizaron utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (JEOL JSM-7800F) equipado con un espectrómetro de rayos-X dispersivo de energía Oxford Instrument X-Max conectado al FESEM a un voltaje de aceleración de 15 kV. El límite de detección del análisis EDS fue $\leq 0.4\%$ at. Se tomaron imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y TEM de alta resolución (HRTEM) en un microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-2200FS con un voltaje de aceleración de 200 kV. Las imágenes se adquirieron dispersando las nanopar-

tículas en etanol y puestas en rejillas de níquel recubiertas de carbono de malla 200. La espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X (XPS) se realizó por medio de un espectrómetro de fotoelectrones de rayos-X Thermo Scientific K-Alpha. Todos los espectros se recogieron con una radiación Al $K\alpha$ monocromatizada ($h\nu = 1486.88$ eV). La escala de energía de enlace se calibró estableciendo el componente principal del pico C1 s en 284.6 eV. Los espectros UV-Vis se registraron en un espectrofotómetro UV-Vis-NIR (Agilent, Cary 5000) con accesorio de reflectancia difusa (DRA-CA-30I). La muestra se molió en polvo fino y se colocó en una portamuestra. La reflectancia de la muestra se midió con respecto a la reflectancia de un estándar (teflón) en el rango de longitud de onda de 250 a 1500 nm. La transmitancia óptica a incidencia normal (%T) y los espectros de reflectancia especular (%R) de las películas delgadas se registraron con un espectrofotómetro UV-Vis-NIR (Agilent, Cary 5000), en el rango de longitud de onda de 300 a 2000 nm. Las características eléctricas de las muestras se determinaron mediante medidas de efecto Hall del sistema Ecopia HMS-5000 utilizando un campo magnético de 0.5 T en una configuración de Van der Pauw con contactos de puntos plateados a temperatura ambiente. Los datos J - V se obtuvieron utilizando un equipo trazador de curvas Keithley 2400-SCS, todas las mediciones se realizaron en modo de polarización directa e inversa, el potencial aplicado a la celda solar hace un barrido en voltajes negativos y positivos de -1 V a 1 V, con pasos de 0.001 V.

Capítulo 4

Resultados y discusión (experimentales)

En este capítulo se presentarán los resultados obtenidos por las técnicas de caracterización antes mencionadas y una discusión a profundidad a lo observado en este trabajo de investigación. El objetivo del primer método de síntesis y de depósito de películas de CZTS por *Drop-casting* fue la obtención de este material, su comportamiento y su química en una solución a base de DMSO. Todo esto se reporta en *Solar Energy* **199** 246-255 (2020) [107]. Por otro lado, se tiene otro método de síntesis llamado método solvotérmal para explorar y observar el efecto de la correcta aleación con Ge. Así como hacer una tinta a base de nanopartículas y depositarla en forma de película por el método de *Dr. Blade*, todo esto se reporta en *Materials Chemistry and Physics* **257** 123764 (2021) [108]. Por último, se presenta un método de síntesis basado en *sol-gel* y de depósito por *spin-coating* para obtener películas de CZTS y CZTGS. Se logró una buena calidad de película por este método de depósito, aplicables para fabricar celdas solares. Todo este estudio se presenta en *Journal of Alloys and Compounds* **921** 166184 (2022) [109].

Con lo aprendido y con la constante capacitación en el Laboratorio de Nanomateriales Fotovoltáicos y Fotoactivos para sintetizar y depositar películas de CdS y TiO₂, se fabricaron celdas solares de CZTGS con Ge ($x = 0, 0.15$ y 0.25) en configuración superestrato y substrato. Demostrando que una celda solar puede ser procesada completamente en solución.

4.1. Estudio de las películas de Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) por *Drop-casting*

Como se mencionó en los antecedentes, existen muchos métodos de depósito y los de particular interés son aquellos donde no exista métodos de alto vacío de gran potencial. Un enfoque especial es el depósito de películas a base de soluciones. Si se piensa bien, el agua es el disolvente más económico y seguro, sin embargo, muy pocos grupos de investigación han logrado preparar películas de CZTS con solventes amigables con el medio ambiente [110]. Uno de los solventes que se utilizó en este trabajo de investigación es dimetilsulfóxido (DMSO), solvente mucho más respetuoso con el medio ambiente que las soluciones a base de hidracina.

El CZTS al ser un material incongruente, es decir, que la mayoría de sus componentes tienen diferentes puntos de fusión, se propuso dos rampas de calentamiento. Un tratamiento térmico con un tiempo de 30 y 45 min y a una temperatura de recocido 450 y 500°C, con una pausa de 350°C antes de llegar a la temperatura de recocido final, esto con el objetivo de densificar la superficie de la película.

Las rampas de recocido (*R1* y *R2*) se muestran en la Figura 4.1(a) y (b), respectivamente. Se puede apreciar que las condiciones iniciales son las mismas y se aprecia una pausa en 350°C de 15 min, para posteriormente seguir con las mismas rampas a 5°C/min.

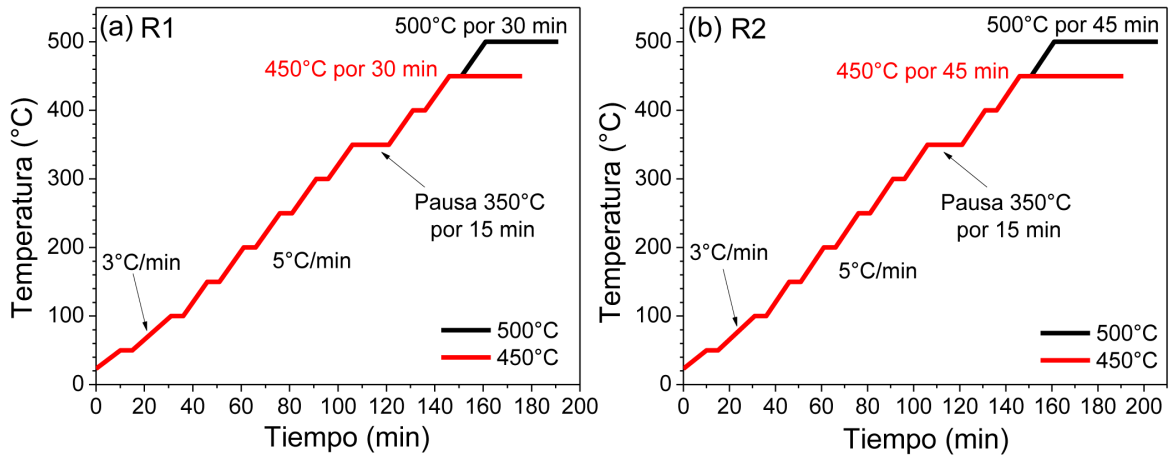


Figura 4.1: Rampas de calentamiento con una pausa en 350°C (a) para un tiempo de 30 min y (b) para un tiempo de 45 min a 450 y 500°C, respectivamente.

4.1.1. Morfología y composición elemental

En las Figuras 4.2-4.3(a)-(f) se muestran las imágenes de SEM a diferentes escalas de magnitud para las muestras de CZTS utilizando las rampas de calentamiento *R1* y *R2* a 450°C. Se observa que haciendo un acercamiento en cada una de estas placas con una rampa de calentamiento *R1*, se puede observar una textura granular, compuesta de granos esféricos, uniformes y compactos. Caso contrario para la muestra donde se utilizó la rampa *R2*, que con el aumento de tiempo estas esferas comienzan a fusionarse entre sí, mostrando una red interconectada con algunos orificios visibles en su superficie.

En las Figuras 4.4-4.5(a)-(f) se muestran las imágenes de SEM a diferentes escalas de magnitud para las muestras de CZTS utilizando las rampas de calentamiento *R1* y *R2* ahora con una temperatura de 500°C. En este caso cuando el tiempo de recocido es menor, se pueden notar unas placas más compactas con un número menor de huecos, sin embargo, los espacios o las grietas que separan a estas placas aun es notoria. Igual que la muestra a 450°C por 45 min, se pueden ver granos finos con forma esférica que de manera similar con el aumento de temperatura estas pequeñas esferas se fusionan mostrando

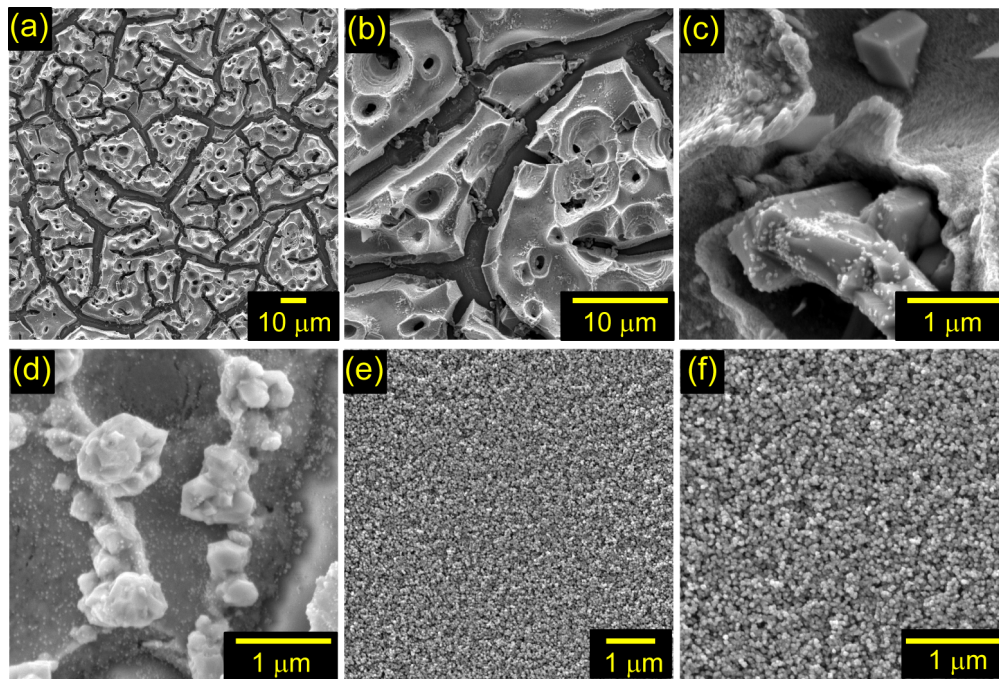


Figura 4.2: (a)-(f) Imágenes SEM a diferentes escalas de magnitud de la muestra de CZTS usando la rampa de temperatura *R1* a 450°C.

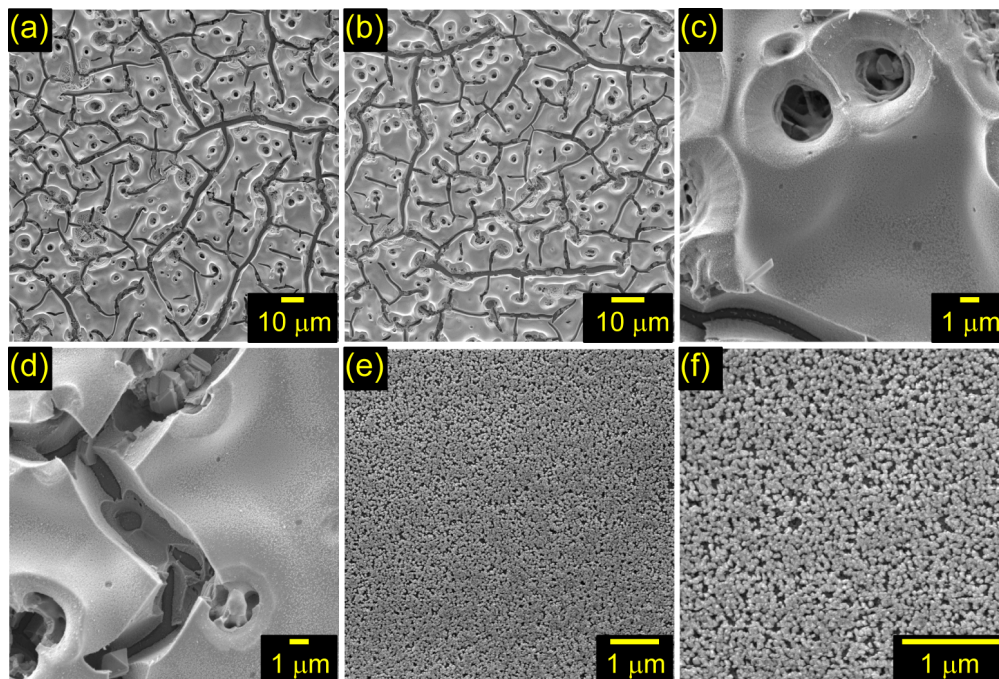


Figura 4.3: (a)-(f) Imágenes SEM a diferentes escalas de magnitud de la muestra de CZTS usando la rampa de temperatura *R2* a 450°C.

una red interconectada entre ellas pero con algunos pequeños orificios visibles.

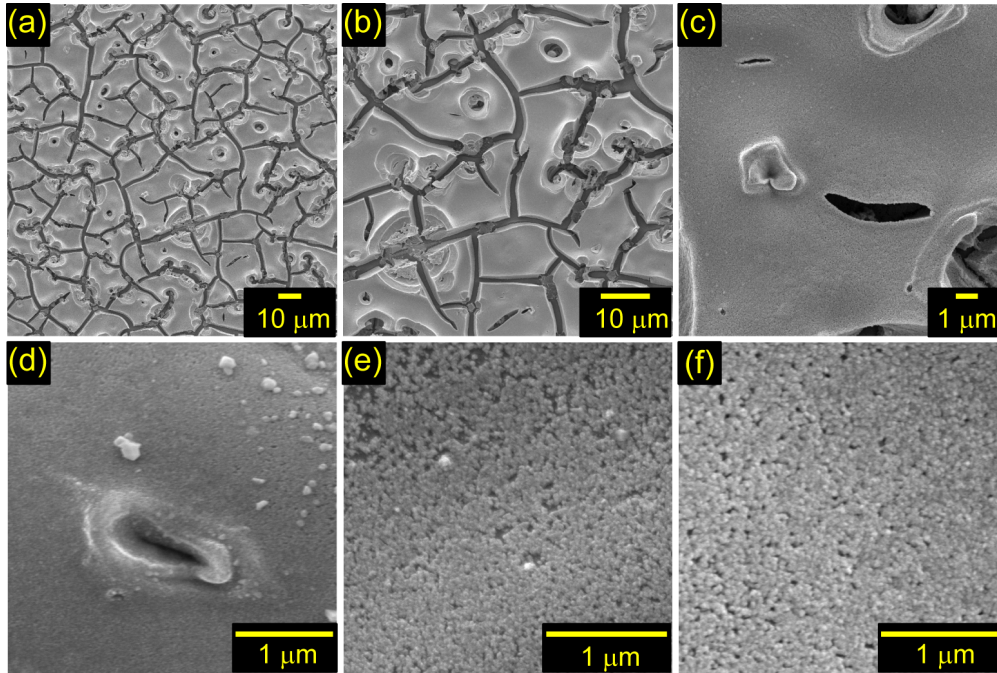


Figura 4.4: (a)-(f) Imágenes SEM a diferentes escalas de magnitud de la muestra de CZTS usando la rampa de temperatura *R1* a 500°C.

Para verificar la distribución homogénea de los cuatro elementos principales en el compuesto de CZTS, se realizó un mapeo elemental SEM-EDS utilizando las rampas de calentamiento *R1* y *R2*. En las Figuras 4.6(a)-(d) muestran estos mapeos para las muestras de 450°C (*R1*), 450°C (*R2*), 500°C (*R1*) y 500°C (*R2*), respectivamente. El análisis EDS sugiere que los cuatro elementos constituyentes Cu, Zn, Sn y S están distribuidos uniformemente a lo largo de las películas.

La composición química de la película de CZTS tiene una gran influencia en el rendimiento del dispositivo. Una de las características comunes de las celdas solares de CZTS con parámetros fotovoltaicos mejorados es su composición no estequiométrica; la proporción ideal de Cu: Zn: Sn: S en CZTS es 2:1:1:4, con $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn}) = 1$, $\text{Zn}/\text{Sn} = 1$ y $\text{S}/(\text{Cu} + \text{Zn} + \text{Sn}) = 1$. Sin embargo, la mayoría de las celdas solares a base de kesterita con una relación $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn})$ entre 0.75 y 1, y una relación Zn/Sn en

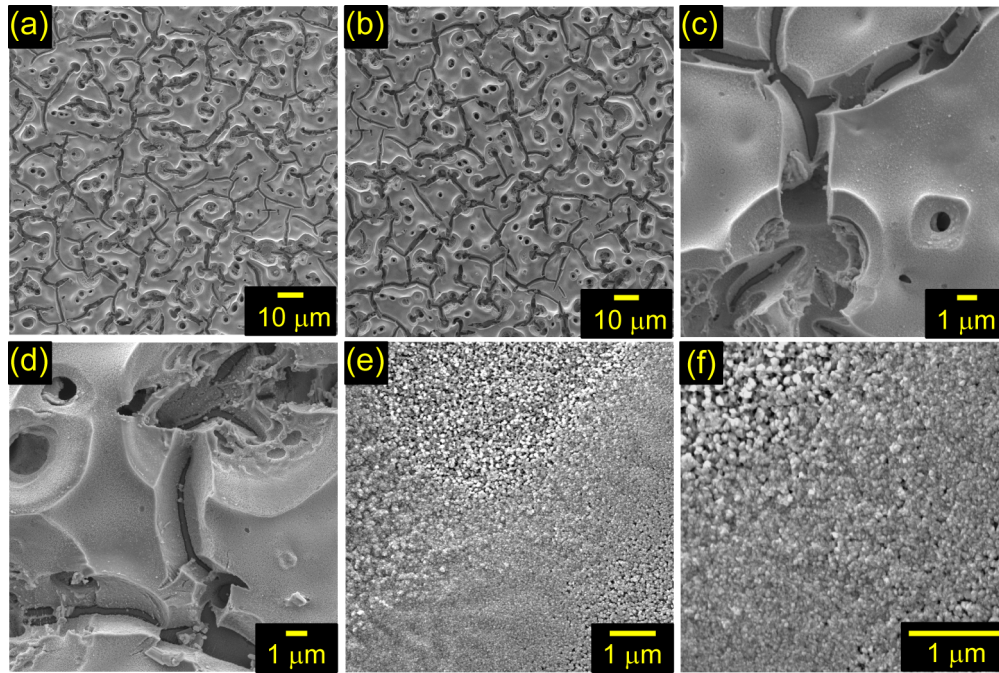


Figura 4.5: (a)-(f) Imágenes SEM a diferentes escalas de magnitud de la muestra de CZTS usando la rampa de temperatura *R2* a 500°C.

el rango de 1 a 1.25 mostraron un rendimiento mejorado con eficiencias superiores al 8% [111, 25]. La dificultad para hacer una composición pobre en Cu y rica en Zn es la estrecha estabilidad de fase en la región deficiente en Cu y la tendencia a formar fases secundarias que se complican aún más por la naturaleza volátil del Sn durante la síntesis de CZTS pobres en Cu [112]. Como se puede apreciar, todas las muestras exhiben una composición ligeramente rica en Cu y también rica en Zn, como se resume en la Tabla 4.1. Vale la pena señalar que las muestras recocidas a 450°C mostraron una relación de $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn}) < 1$ y $\text{Zn}/\text{Sn} > 1$ mientras que para el recocido a 500°C, esta relación es ligeramente superior a 1. En todas las muestras, la relación S/metal < 1 debido a la naturaleza volátil del S, además, recordemos que en este depósito y tratamiento térmico no se realizó en una atmósfera rica en S.

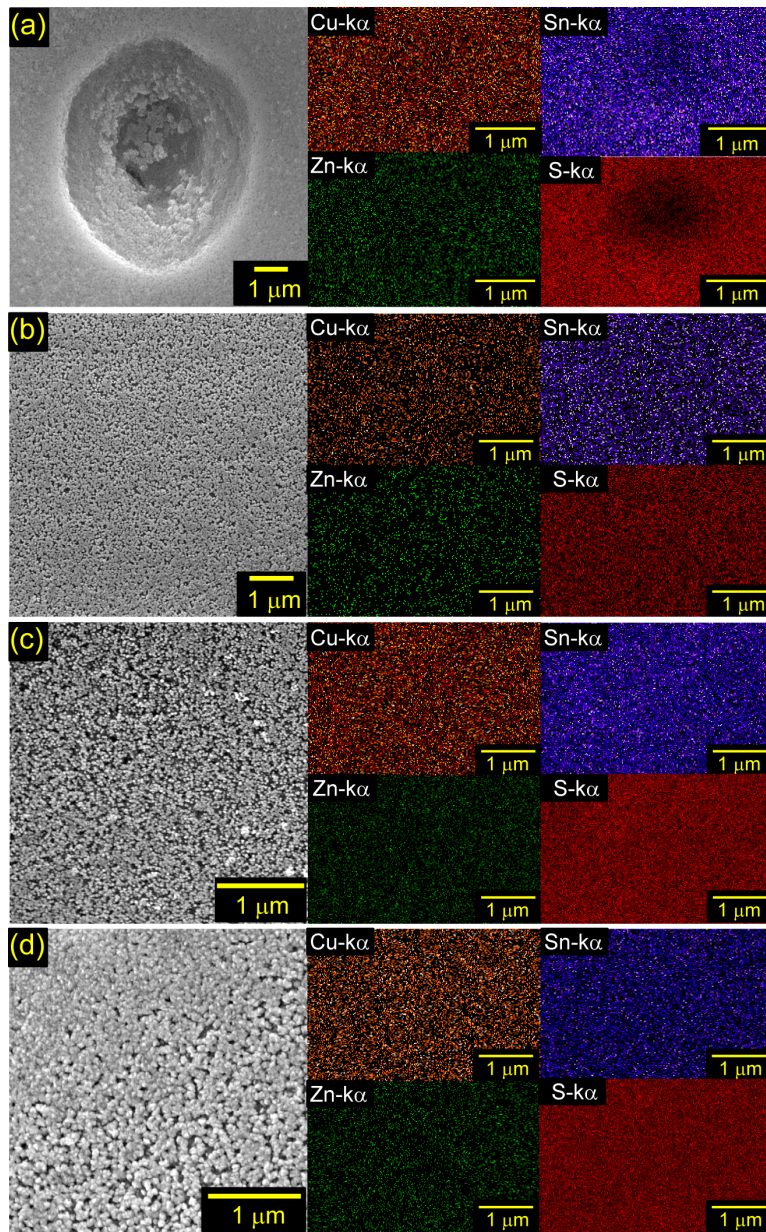


Figura 4.6: Mapeos elementales EDS de Cu, Zn, Sn y S junto con su microestructura correspondiente para las películas de CZTS con: (a) 450°C (*R1*), (b) 450°C (*R2*), (c) 500°C (*R1*) y (d) 500°C (*R2*). Todos estos mapeos se realizaron con 500 s de tiempo de adquisición.

4.1.2. Análisis de difracción de rayos-X (XRD)

En la Figura 4.7 se muestran los patrones XRD de películas de CZTS recocidas a 450 y 500°C durante 30 y 45 min, es decir, utilizando las rampas de calentamiento

Tabla 4.1: Composición elemental en las películas de CZTS preparadas en diferentes condiciones de recocido, utilizando las rampas *R1* y *R2*.

Muestra	Concentración atómica						
	Cu	Zn	Sn	S	Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn	S/metal
450°C(<i>R2</i>)	28.10	17.98	13.49	40.43	0.89	1.33	0.68
450°C(<i>R3</i>)	27.35	16.59	13.21	42.85	0.91	1.25	0.74
500°C(<i>R2</i>)	29.71	13.73	13.41	43.15	1.09	1.02	0.75
500°C(<i>R3</i>)	28.18	16.14	11.78	43.9	1.00	1.37	0.78

R1 y *R2*. En la Tabla 4.2, se resumen los picos de difracción obtenidos, la anchura a media altura (*FWHM*) y el tamaño de cristalito promedio (*D*) utilizando la ecuación de Scherrer (4.1):

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (4.1)$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos-X (para la radiación CuK_{α} $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), β es la máxima anchura a media altura (*FWHM*) y θ es el ángulo de difracción. Además de determinar el tamaño de cristalito utilizando la ecuación (4.1), también podemos determinar los parámetros de red utilizando la ecuación (4.2), $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ y el volumen de la red.

$$d_{(hkl)} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}}, \quad (4.2)$$

aquí, $d_{(hkl)}$ es la distancia interplanar entre planos (*hkl*).

Estos picos de difracción corresponden a los planos (112), (200), (220) y (312) de la estructura kesterita Cu_2ZnSnS_4 (JCPDS #26-0575) con orientación preferida a lo largo del plano (112). A una temperatura de recocido de 500°C, los picos son más estrechos en comparación con 450°C, lo que podría estar asociado con una cristalinidad

Tabla 4.2: Planos, anchura media ($FWHM$), tamaño de cristalito y parámetros de red para las películas de CZTS utilizando las rampas de calentamiento $R1$ y $R2$. *Los parámetros estimados incluyen errores: $a \pm 0.003 \text{ \AA}$; $c \pm 0.005 \text{ \AA}$; $V \pm 0.2 \text{ \AA}^3$ y $\eta \pm 0.001$

Muestra 450°C ($R1$)					
Planos	$2\theta(^{\circ})$	$FWHM(^{\circ})$	$D(\text{nm})$	Parámetros de red, volumen y η	
(112)	28.450	1.112	7.368	$a = b(\text{Å})$	5.417
(200)	—	—	—	$c(\text{Å})$	10.919
(220)	47.432	1.146	7.566	$V(\text{Å}^3)$	320.429
(312)	56.137	0.934	9.630	$\eta = \frac{c}{2a}$	1.007
Muestra 450°C ($R2$)					
Planos	$2\theta(^{\circ})$	$FWHM(^{\circ})$	$D(\text{nm})$	Parámetros de red, volumen y η	
(112)	28.442	1.320	6.206	$a = b(\text{Å})$	5.426
(200)	32.657	0.653	12.668	$c(\text{Å})$	10.882
(220)	47.354	1.522	5.698	$V(\text{Å}^3)$	320.420
(312)	56.162	1.283	7.014	$\eta = \frac{c}{2a}$	1.002
Muestra 500°C ($R1$)					
Planos	$2\theta(^{\circ})$	$FWHM(^{\circ})$	$D(\text{nm})$	Parámetros de red, volumen y η	
(112)	28.486	0.466	17.561	$a = b(\text{Å})$	5.420
(200)	33.015	0.405	20.456	$c(\text{Å})$	10.858
(220)	47.406	0.604	14.360	$V(\text{Å}^3)$	319.007
(312)	57.267	0.720	12.557	$\eta = \frac{c}{2a}$	1.001
Muestra 500°C ($R2$)					
Planos	$2\theta(^{\circ})$	$FWHM(^{\circ})$	$D(\text{nm})$	Parámetros de red, volumen y η	
(112)	28.494	0.538	15.230	$a = b(\text{Å})$	5.421
(200)	32.878	1.2544	6.603	$c(\text{Å})$	10.854
(220)	47.397	0.557	15.573	$V(\text{Å}^3)$	319.007
(312)	56.222	0.572	15.729	$\eta = \frac{c}{2a}$	1.001

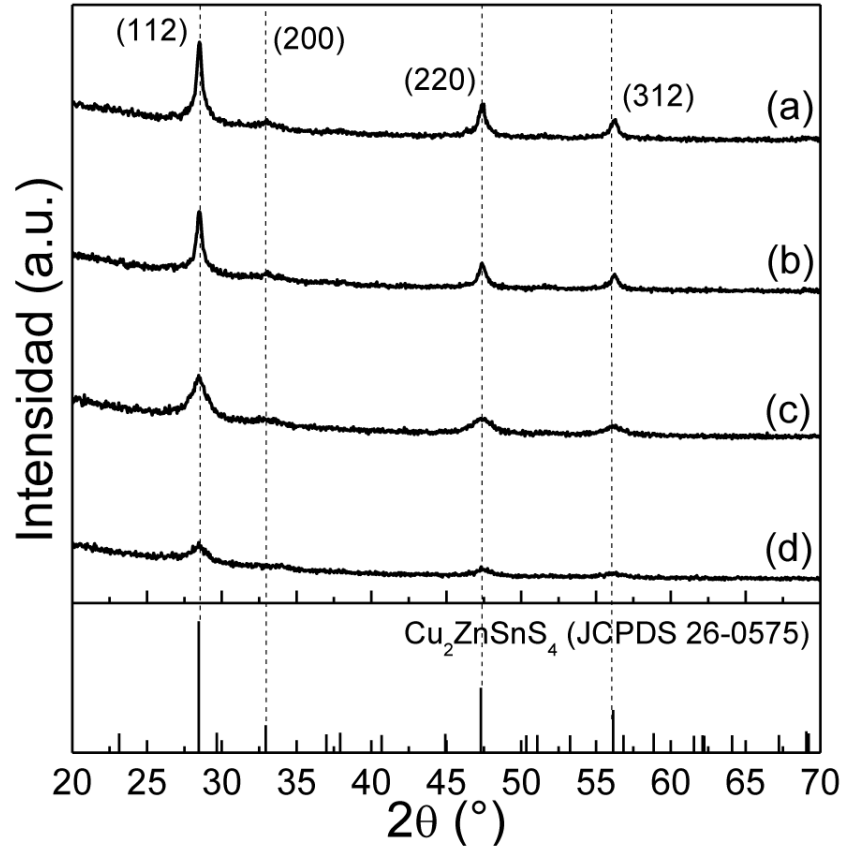


Figura 4.7: Patrones XRD de películas CZTS recocidas en diferentes condiciones: (a) 500°C (*R2*), (b) 500°C (*R1*), (c) 450°C (*R2*) y (d) 450°C (*R1*).

mejorada y un aumento en el tamaño de los cristalitas a temperaturas más altas, tal y como lo demuestra nuestros cálculos resumidos en la Tabla 4.2. Los parámetros de red corresponden bien a los reportados en [113]. Sin embargo, para saber en realidad qué tipo de estructura se obtiene muchos reportes sugieren un parámetro de distorsión η , este parámetro cambia de valor para diferentes simetrías, como se describió en capítulos anteriores. Al observar la Tabla 4.2, podemos notar que el parámetro de distorsión es mayor a 1 para todos los casos y su valor se reduce para temperaturas de 500°C, demostrando que por encima de los 450°C se presenta un mejor orden en su estructura cristalina. Por lo tanto, nuestro material presenta un tipo de estructura kesterita desordenada o estructura estanita.

4.1.3. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman ha sido reconocida como una de las herramientas más sensibles para estudiar las propiedades estructurales de los sulfuros y óxidos metálicos. Ligeras diferencias en las densidades fonónicas entre las fases secundarias se pueden distinguir fácilmente con esta técnica. En el caso de CZTS, la formación de fases secundarias como Cu_2SnS_3 tetragonal (CTS) y ZnS cúbico tiene lugar frecuentemente durante la síntesis. Aunque la técnica de difracción de rayos-X es la principal herramienta para la identificación de fases, en el caso de CZTS no es muy eficaz ya que el Cu_2SnS_3 tetragonal (JCPDS #89-4714) y el ZnS cúbico (JCPDS #5-0566) comparten patrones de XRD muy similares. Por lo tanto, es necesaria una combinación de la técnica de XRD junto con la espectroscopia Raman para obtener información completa sobre la fase de CZTS. La Figura 4.8(a)-(d) muestra los espectros Raman de películas CZTS recocidas a 450 y 500°C durante 30 y 45 min, respectivamente.

En las Figuras 4.8(a) y (b) muestran la deconvolución con un ajuste Lorentziano de los espectros para 450°C, para observar claramente los picos. La formación de la fase de kesterita se confirmó por la presencia de un pico intenso a 334/337 cm^{-1} y dos picos débiles a 289 y 367 cm^{-1} [114]. El pico principal en 334 cm^{-1} se atribuye a la simetría A_1 de CZTS relacionada con la vibración de los átomos de S [115], mientras que los picos menores en 289 y 367 cm^{-1} están asociados con los componentes LO del modo de simetría E [113, 116]. El pico 289 está relacionado con la vibración de los átomos de Zn y S con alguna contribución de los átomos de Cu en la red CZTS [117]. Además, es evidente que el principal pico Raman se desplazó de 334 a 337 cm^{-1} con el aumento de la temperatura de recocido. Este cambio posiblemente esté asociado con el contenido de Cu de las películas. En el CZTS estequiométrico, este pico se ubica entre 337 y 338 cm^{-1} , mientras que para la composición pobre en Cu, el pico se desplaza hacia una frecuencia más baja debido a la presencia de una fase de kesterita desordenada [118, 119], como

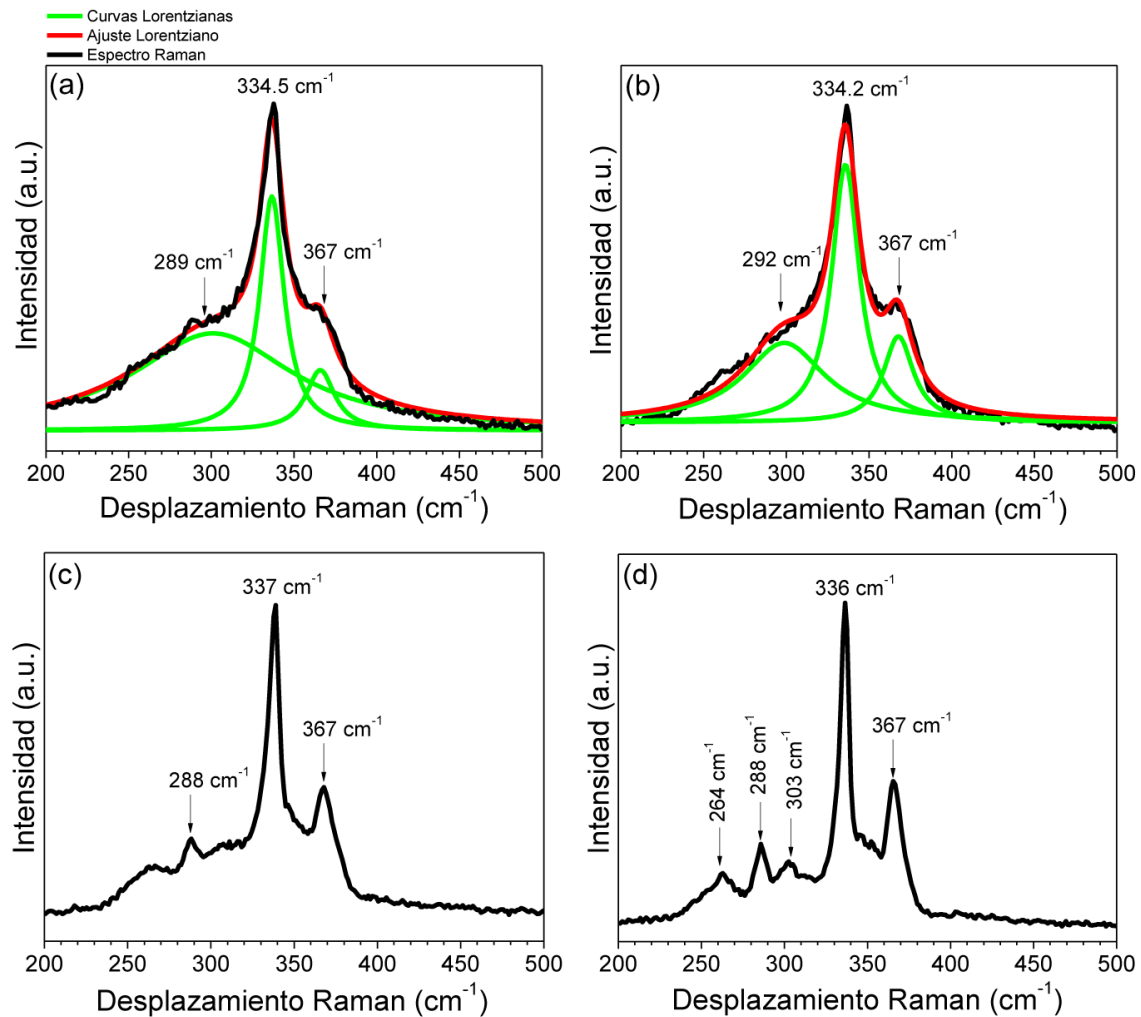


Figura 4.8: Espectros Raman de películas CZTS recocidas en diferentes condiciones: (a) 450°C (*R1*), (b) 450°C (*R2*), (c) 500°C (*R1*) y (d) 500°C (*R2*).

se pudo deducir a partir del parámetro η en XRD. El cambio de pico observado está de acuerdo con las composiciones elementales de las muestras según lo revelado por las mediciones de EDS. En el caso de la película de CZTS recocida a 500°C durante 45 min, además de los modos de vibración correspondientes a la kesterita CZTS, se presenta un pequeño pico a 303 cm^{-1} que se puede asignar a Cu_2SnS_3 cúbico como se informa en la literatura (Figura 4.8(d)) [120]. Los resultados anteriores sugieren que se puede conseguir de manera efectiva el material de CZTS en forma de película mediante

la técnica de *drop-casting* usando una tinta molecular.

4.1.4. Propiedades ópticas

La capacidad de absorción de las películas de CZTS se determinó a partir del espectro de reflectancia difusa registrado en el rango de longitud de onda de 200 a 1600 nm. Al no permitir tomar un espectro en modo de transmitancia, se tomó esta opción debido a que las películas que se obtuvieron son muy gruesas y rugosas. La Figura 4.9(a) y (b) muestran los gráficos de Tauc $[F(R_\infty)hv]^2$ vs. hv para las películas de 450°C y 500°C usando la rampa R1 y R2, respectivamente. Los datos de reflectancia fueron tratados usando el formalismo de Kubelka-Munk, para convertirlos en función de Kubelka-Munk o coeficiente de absorción equivalente $F(R_\infty)$, se siguió la siguiente ecuación (4.3):

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{s}, \quad (4.3)$$

donde k es el coeficiente de absorción efectivo y s es el coeficiente de dispersión efectivo de la muestra. Se supone que el coeficiente de dispersión es constante en la región de longitud de onda medida y, por lo tanto, es un factor de escala. En el presente trabajo hemos utilizado teflón como referencia $R_\alpha = \frac{R_{sample}}{R_{reference}}$. La función Kubelka-Munk es directamente proporcional al coeficiente de absorción α . La banda prohibida para la transición directa permitida se puede estimar a partir de $[F(R_\infty)hv]^2$ usando la siguiente ecuación (4.4):

$$F(R_\infty)^2 = A(hv - E_g), \quad (4.4)$$

donde A es una constante, hv es la energía del fotón y E_g es la banda prohibida.

La banda prohibida se dedujo extrapolando la porción lineal al trazar el eje de energía del fotón y cuyos valores son 1.37 y 1.41 eV para las películas recocidas a 450 y

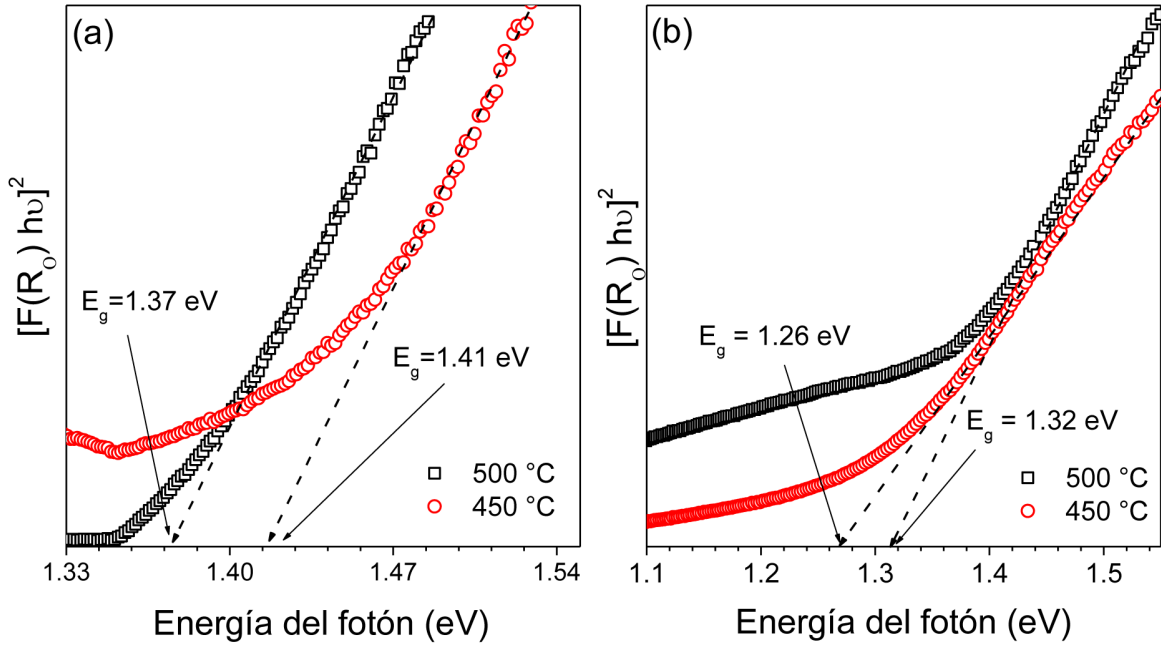


Figura 4.9: Gráficas de $[F(R_\infty)hv]^2$ vs. hv para estimar la banda prohibida de las películas de CZTS recocidas a 450 y 500°C durante (a) 30 min y (b) 45 min.

500°C durante 30 min, mientras que la banda prohibida es de 1.26 y 1.32 eV con una temperatura de recocido de 450 y 500°C durante 45 min, respectivamente. Los valores obtenidos concuerdan con los valores informados anteriormente para películas de CZTS [24].

4.1.5. Propiedades eléctricas

Para evaluar las propiedades eléctricas de las películas de CZTS, se realizaron mediciones de efecto Hall y los parámetros obtenidos, como la resistividad (ρ), la concentración de portadores (p) y la movilidad (μ), se resumen en la Tabla 4.3.

Todas las muestras exhiben conductividad tipo-p determinada a partir del voltaje Hall. La resistividad varió de 7.38 a 190 Ωcm , lo que se encontró es que este parámetro depende en gran medida del contenido de Cu en las muestras. Como puede verse, la resistividad se redujo gradualmente con el aumento de la concentración de Cu. La

concentración de portador en las películas recocidas a 450°C está en el rango de 10^{16} - 10^{17} cm^{-3} con una movilidad relativamente baja, mientras que para las muestras recocidas a 500°C, la concentración aparente varía entre 10^{17} - 10^{19} cm^{-3} con mayor movilidad de los portadores. Los valores obtenidos aquí caen en el rango de valores informados anteriormente para películas de CZTS depositadas a partir de una tinta molecular [121]. Como se describió anteriormente el tipo de conductividad tipo-p en el CZTS se debe al defecto antisitio Cu_{Zn} . Para la estequiometría rica en Cu, como es el caso de nuestras películas de CZTS recocidas a 500°C, una concentración relativamente más alta de defecto antisitio de Cu_{Zn} produce una mayor concentración de portadores de huecos, así como un exceso de electrones atrapados de $[2\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Sn}_{\text{Zn}}]$ (portadores minoritarios) que pueden limitar la eficiencia de las celdas solares con la composición rica en Cu [25].

Tabla 4.3: Propiedades eléctricas de las películas CZTS obtenidas a partir de mediciones Hall. *Los parámetros estimados incluyen errores: $p \pm 0.001 \text{ cm}^{-3}$; $\rho \pm 0.05 \Omega\text{cm}$; $\mu \pm 0.02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Muestra	Concentración de portadores (cm^{-3})	Resistividad (Ωcm)	Conductividad (Ωcm) ⁻¹	Movilidad (cm^2/Vs)
450°C(R2)	2.58×10^{17}	6.08×10^1	1.71×10^{-2}	1.41
500°C(R2)	1.73×10^{19}	7.38	1.36×10^{-1}	5.28
450°C(R3)	6.65×10^{16}	1.9×10^2	1.6×10^{-2}	10.6
500°C(R3)	8.72×10^{17}	18.6	5.5×10^{-2}	19.4

4.2. Nanopartículas de CZTS y CZTGS por el método solvotermal y su depósito como películas

El propósito de las nanopartículas de CZTGS sintetizadas aquí es que se utilicen como material de partida para su correcto depósito en forma de películas y observar como las cantidades de Ge pueden sintonizar sus propiedades ópticas y eléctricas.

4.2.1. Análisis estructural por XRD y espectroscopia Raman

La estructura cristalina de las nanopartículas (NP) obtenidas fueron caracterizadas por XRD y espectroscopía Raman. La Figura 4.10(a) muestra los patrones de difracción de las muestras de CZTGS con diferente contenido de Ge, relaciones definidas por $\frac{[Ge]}{[Ge+Sn]}$. El patrón de difracción del CZTGS ($x = 0$; CZTS NP) muestra picos bien definidos en $2\theta = 18.3^\circ, 28.66^\circ, 33.11^\circ, 47.46^\circ, 56.56^\circ, 58.87^\circ, 69.54^\circ$ y 76.66° , que corresponden bien a los planos (101), (112), (200), (220), (312), (224), (008) y (332), con la ficha del Cu_2ZnSnS_4 tetragonal (JCPDS #26-0575). No se detectó ninguna otra fase en la muestra, lo que indica una alta pureza del material. Los parámetros de red se calcularon de acuerdo con la ecuación (4.2), los resultados calculados para CZTS son $a = b = 0.5390$ nm y $c = 1.0664$ nm, los cuales concuerdan bien con los parámetros de red reportados según se informa en el archivo de difracción de polvo JCPDS #26-0575. Ahora se puede decir que la muestra de CZTS tiene una estructura kesterita tetragonal y no ortorrómbica, dada la relación $\eta = \frac{c}{2a}$. Se confirma que este parámetro tiene un valor de 0.9892, valor menor a la unidad (valor mayor a la unidad corresponde a una fase kesterita desordenada o fase estanita), por lo tanto se alcanzó la fase tetragonal deseada.

Las cosas se vuelven un poco particulares en este punto, como se describirá a continuación cuando se incorpora Ge. En el caso del CZTS NP con Ge incorporado (para x

= 0.25, 0.5 y 0.75), las fases cristalinas se pueden describir con mayor precisión como la contribución de las fases CZTS tetragonal y CZGS ortorrómbica, como se puede observar en la Figura 4.10(b). Con el aumento de la relación $\frac{[Ge]}{[Ge+Sn]}$, los principales picos de difracción del CZTS tetragonal se han desplazado hacia ángulos de Bragg más altos, lo que indica una compresión de la celda unitaria. El radio iónico efectivo de Ge^{+4} es de 0.53 Å, que es mucho más pequeño que el de Sn^{+4} con 0.69 Å. Como resultado, el reemplazo de átomos de Sn (IV) más grandes por Ge (IV) más pequeños provoca una reducción en los parámetros de la red. Además, la presencia de picos XRD característicos pertenecientes a CZGS ortorrómbicos es cada vez más prominente con el aumento del contenido de Ge (JCPDS #26-0572). Finalmente, en $x = 1.0$ (CZGS puro), el patrón XRD concuerda bien con los datos de referencia de JCPDS para la fase CZGS ortorrómbica (JCPDS #26-0572). Sin embargo, la intensidad relativa y la posición del pico más intenso en $2\theta = 29.07^\circ$ pueden superponerse con el plano (112) del CZGS tetragonal, lo que sugiere la posibilidad de la formación del CZGS tetragonal en menor cantidad [122]. Se ha informado en la literatura que es más probable que el CZGS se sintetice en fase tetragonal pura o como una mezcla de fases tetragonal y ortorrómbica, mientras que el CZTS puede sintetizarse con éxito en fase pura tetragonal u ortorrómbica [123]. La formación de fases mixtas en el CZGS se ha asociado con la menor diferencia de energía entre las fases ortorrómbica y tetragonal del CZGS en comparación con la del CZTS [124, 125, 126]. El desplazamiento gradual del plano (112) en 28.66° ($x = 0$) a 29.07° ($x = 1.0$) se destaca en el patrón XRD ampliado (Figura 1.60(b)); la tendencia observada concuerda bien con los resultados informados por Chen et al. [127]. Estos resultados indican que con el aumento de la relación $\frac{[Ge]}{[Ge+Sn]}$, la estructura cristalina de CZTS se transforma gradualmente de una estructura tetragonal de fase pura a una fase ortorrómbica dominante de CZGS bajo las mismas condiciones experimentales.

Pero, ¿por qué cuando se incorpora Ge existe un cambio de fase, de fase tetrago-

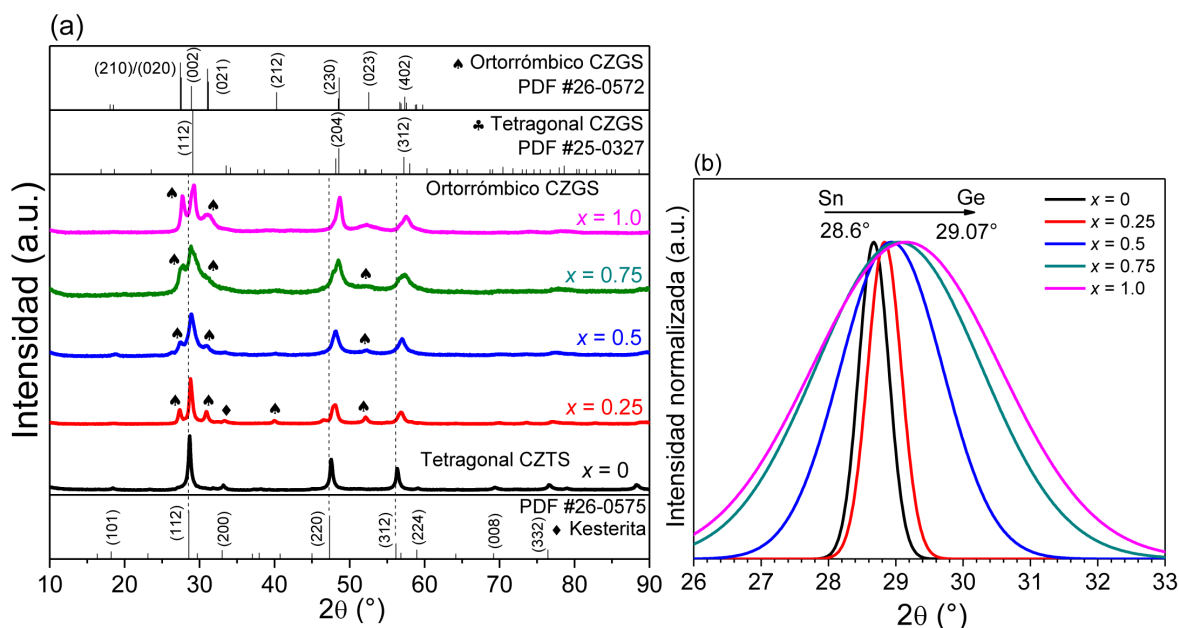


Figura 4.10: (a) Patrones XRD de CZTGS NP con diferente relación $\frac{[Ge]}{[Ge+Sn]}$ y (b) el desplazamiento del plano (112) con el incremento del contenido de Ge.

nal a ortorrómbica?. La respuesta está en las sales precursoras y el solvente utilizado [128, 129]. La formación exitosa del CZTGS NP depende en gran medida del uso de etilendiamina (EDA), que desempeña funciones versátiles durante todo el proceso químico. Al ser un buen solvente del azufre, la EDA lo disuelve inmediatamente dando como resultado una solución homogénea. Además, la EDA es bien conocido como ligando quelante debido a la presencia de dos grupos amino primarios ($-NH_2$) por molécula y también actúa como agente reductor. En base a estas propiedades, se puede presentar un posible mecanismo de formación del CZTGS NP de la siguiente manera. Como ligando, la EDA forma enlaces coordinados con los iones Cu^+ , Zn^{+2} y Sn^{+4} y/o Ge^{+4} para formar una estructura de anillo quelado de cinco miembros. Simultáneamente, el azufre elemental se reduce a iones S^{-2} por la EDA y reacciona con un complejo quelado cargado positivamente para formar CZTGS NP [128, 129]. Se ha demostrado previamente que la estructura cristalina de los núcleos de sulfuro de cobre formados

inicialmente (Cu_xS) juegan un papel importante en la determinación de la fase cristalina del producto cuaternario final [130]. Generalmente, los sulfuros de cobre binarios (Cu_xS) existen en una variedad de fases cristalinas, que pueden verse fuertemente influenciadas por la coordinación de los solventes utilizados en la síntesis [131]. Estudios experimentales realizados por Jiang et al. demostraron que la EDA juega un papel clave en la formación de la estructura ortorrómbica [124]. Además, se considera que el tipo de precursores metálicos utilizados en la reacción es importante en la evolución de cierta fase cristalina en las nanopartículas de CZTGS resultantes. Fan et al. observó que cuando se usa $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (precursor organometálico) como fuente de Zn en lugar de ZnCl_2 (compuesto iónico), los iones Zn^{+2} se forman más fácilmente en comparación con ZnCl_2 , lo que conduce a una incorporación más rápida de Zn^{+2} en los núcleos de Cu_xS obteniendo CZTGS ortorrómbico [123]. Por lo tanto, clave principal es la difusión rápida de iones metálicos en los núcleos en crecimiento, necesaria para la formación preferencial de las nanopartículas de CZTGS ortorrómbicas; mientras tanto, el uso de precursores de cloruros metálicos suele conducir a la formación de una estructura tetragonal, con las mismas condiciones experimentales. En este trabajo, los precursores de Zn y Ge son organometálicos, lo que facilita la rápida difusión de los iones Zn^{+2} y Ge^{+4} en los núcleos de Cu_xS obteniendo una fase ortorrómbica predominante en este caso. En la Figura 4.11 resume el esquema de reacción para la formación de las nanopartículas de CZTGS que aclara la transformación de la estructura tetragonal a ortorrómbica inducida por la incorporación de Ge, mostrando la incorporación rápida de los iones Zn^{+2} y Ge^{+4} .

Para confirmar la identificación de la fase sin ambigüedad, se utilizó la espectroscopia Raman porque algunas de las fases secundarias, como ZnS , Cu_2S y Cu-Sn-S , no se pueden distinguir de la estructura kesterita del CZTS o la tetragonal y/u ortorrómbica del CZGS únicamente mediante un análisis XRD [125]. La Figura 4.12 muestra los

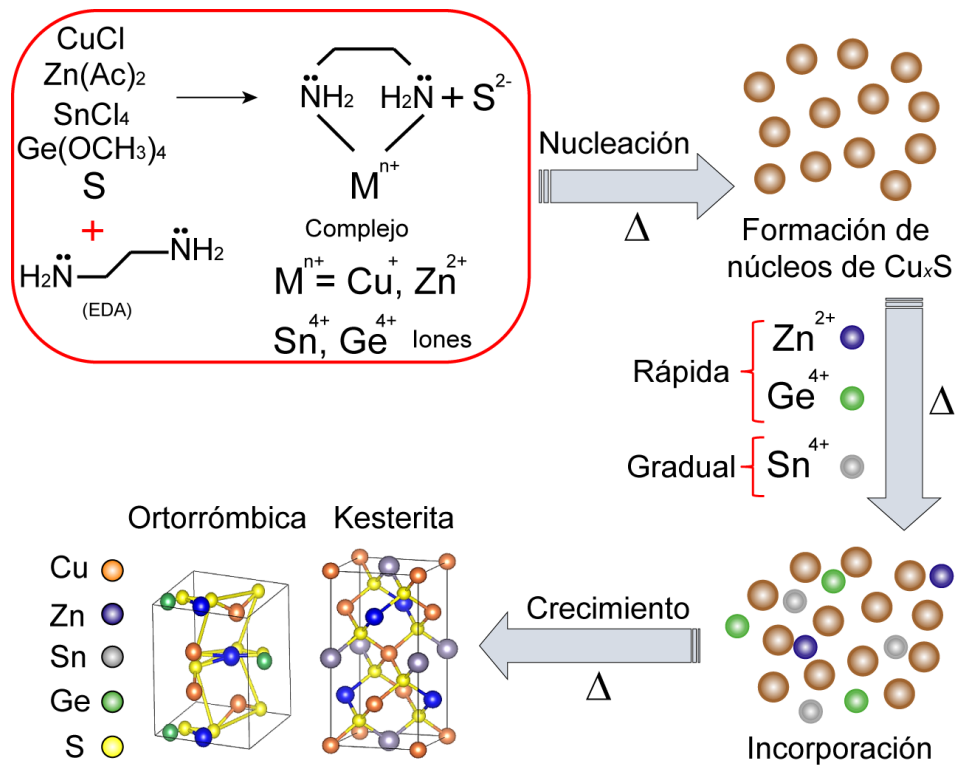


Figura 4.11: Esquema de reacción para la formación de nanopartículas de CZTGS que ilustra la transformación de estructura tetragonal a ortorrómbica por incorporación de Ge.

espectros Raman de las nanopartículas de CZTGS con diferentes contenidos de Ge. Los espectros se ajustaron con una función Lorentziana para determinar adecuadamente las posiciones de los picos con mayor precisión.

El espectro del CZTS puro ($x = 0$) se caracteriza por la presencia de un pico dominante en 333 cm^{-1} y un pico en 365 cm^{-1} correspondientes a los modos de simetría A1 y E de la fase kesterita pura, respectivamente [107]. En el caso del CZTGS NP con $x = 0.25$ y 0.5 , el pico principal de la kesterita (A1) se ha desplazado a una frecuencia más alta de 333 cm^{-1} a 343 cm^{-1} , lo que está asociado con el cambio en las vibraciones de la red después de la incorporación de Ge en la estructura del CZTS [113, 127]. El modo A1 característico se origina a partir de la vibración de los átomos de calcógeno puro. Esta vibración se ve afectada por el cambio de las constantes de fuerza cuando

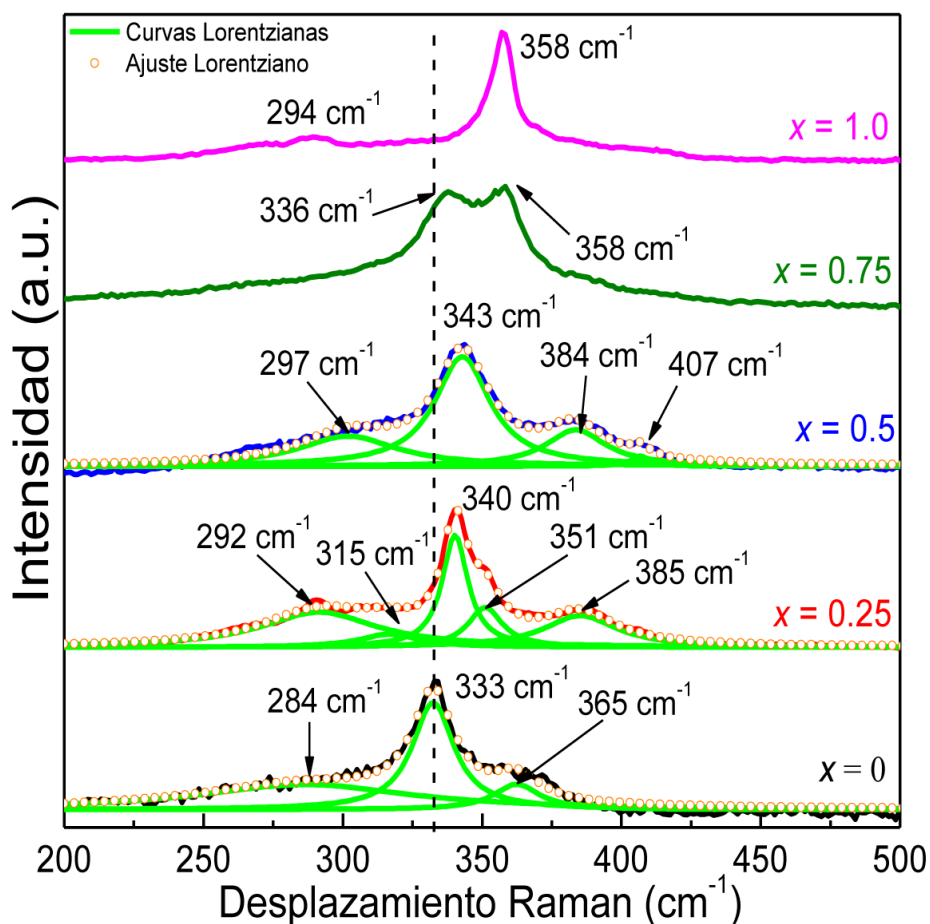


Figura 4.12: Espectros Raman de CZTGS NP para diferentes proporciones de $\frac{[Ge]}{[Ge+Sn]}$, incluidos los ajustes con curvas Lorentzianas.

los enlaces Sn-S se reemplazan parcialmente por enlaces Ge-S. El Ge al tener una masa atómica de 72.64 u más pequeña en comparación con la del Sn de 118.71 u, se espera que la masa efectiva y la fuerza de enlace alrededor de los aniones de S sean diferentes cuando los átomos de Ge ocupan las posiciones del Sn. En consecuencia, se espera que el modo A1 se desplace hacia una frecuencia más alta [113]. Además, se encuentra que aparecen otros picos menores en 292/297 (A2), 315 (B1; en $x = 0.25$), 385 (B (TO)) y 407 cm^{-1} (E) modo) que están relacionados con la fase ortorrómbica del CZGS [132]. En el caso del CZTGS NP con $x = 0.25$, se puede observar un pico posicionado en 351 cm^{-1} asociado con el modo vibracional del CZTS [133]. Por lo tanto, los espectros

Raman del CZTGS NP con $x = 0.25$ y 0.5 exhiben una combinación de características espectrales que corresponden tanto a la fase kesterita CZTS como a la fase ortorrómbica del CZGS. El espectro Raman para la muestra con $x = 0.75$ aparecen dos picos bien definidos centrados en 336 y 358 cm^{-1} que se atribuyen al modo de simetría A1 de la kesterita del CZTS y la fase ortorrómbica del CZGS, respectivamente. Este pico se debe a la reordenación del modo de vibración A1 y como se ha demostrado es intrínseco a la solución sólida del CZTGS [134, 135]. En un estudio detallado reportado por Cano-Torres y colaboradores, asociaron este comportamiento de dos modos con una vibración mejorada del tetraedro Ge-Sn₄ debido al incremento en el contenido de Ge y pudieron reproducir de manera exitosa los espectros Raman utilizando modelos teóricos [136]. Por otro lado, el artículo reportado por Caballero y sus colaboradores llama mucho la atención debido a que este comportamiento de dos picos en espectros Raman del CZTGS lo pudo observar cuando $x = 0.5$, encontrando que las fases kesterita y ortorrómbica pueden coexistir [134]. Finalmente, para el CZGS puro ($x = 1.0$), los picos principales se ubican en 294 y en 358 cm^{-1} correspondientes a la estructura ortorrómbica del CZGS [137]. Además, se observa una forma asimétrica del pico con una anchura notoria, debido a un desorden catiónico cuando existe un aumento significativo en el contenido de Ge [54].

4.2.2. Morfología y composición elemental

Las imágenes por microscopía electrónica de transmisión (TEM) del CZTGS NP con diferente contenido de Ge se muestran en la Figura 4.13(a)-(f) y Figura 4.14(a)-(d). Las imágenes TEM de baja resolución de las nanopartículas de CZTGS (Figura 4.13(a), (c), (e) y Figura 4.14(a), (c)) presentan un tamaño nanométrico. En una inspección rápida, podemos observar que las muestras con $x = 0$, 0.25 y $x = 0.5$ (Figura 4.13(a), (c) y (e)) son partículas conglomeradas con forma cuasi esférica que tienen un tamaño de

partícula promedio de aproximadamente 17.5, 32 y 35 nm, respectivamente. Cuando $x = 0.75$, la imagen TEM (Figura 4.14(a)) muestra la presencia de dos morfologías diferentes, partículas aglomeradas semiesféricas con un diámetro promedio de 32 nm y estructuras en forma de varilla o barra que presentan una longitud de 80 a 140 nm, esta micrografía sugiere la formación de fases mixtas, confirmando lo anteriormente visto por XRD y espectroscopia Raman. Finalmente, en $x = 1.0$ (Figura 4.14(c)), la morfología de las partículas son alargadas en forma de barra con un ancho promedio de 42 nm y con una longitud que oscila entre los 280 y 500 nm, como se muestra en el recuadro de esta figura. Las imágenes de alta resolución HRTEM (Figura 4.13(b), (d), (f) y Figura 4.14(b) y (d)) revelan los planos interatómicos bien definidos, lo que sugiere una buena cristalinidad de las muestras. Cuando $x = 0$, la distancia interplanar d es de 0.318 nm, esta distancia se le atribuye al plano (112) de la fase kesterita en CZTS. El patrón de la transformada rápida de Fourier (FFT) es calculado a partir de las imágenes de alta resolución, consistente con la estructura kesterita tetragonal. A medida que aumenta x , el espaciado interplanar aumenta o disminuye según el plano de la red en particular. Para $x = 0.25$, la distancia interplanar d es de 0.323 nm, correspondiente al plano (020) del CZGS ortorrómbico derivado de la estructura hexagonal wurtzita. Para $x = 0.5$, el valor d es de 0.307 nm, concuerda bien con los planos atómicos (002) de la estructura ortorrómbica. Por otro lado, cuando la cantidad de Ge es de 0.75, el espaciado se estima en 0.288 nm correspondiente a los planos (021) en CZGS ortorrómbico de igual manera. Siguiendo esta descripción podemos observar que para CZGS puro d es de 0.306 nm, asignado para el plano (002) de dicha estructura ortorrómbica.

La composición química de las nanopartículas de CZTGS sintetizadas según lo estimado por mediciones EDS se muestra en la Figura 4.15. Se encuentra que todas las muestras tienen una composición ligeramente pobre en Cu y rica en Zn, ideal para aplicaciones fotovoltaicas, ya que se observó que la estequiometría deficiente en Cu muestra

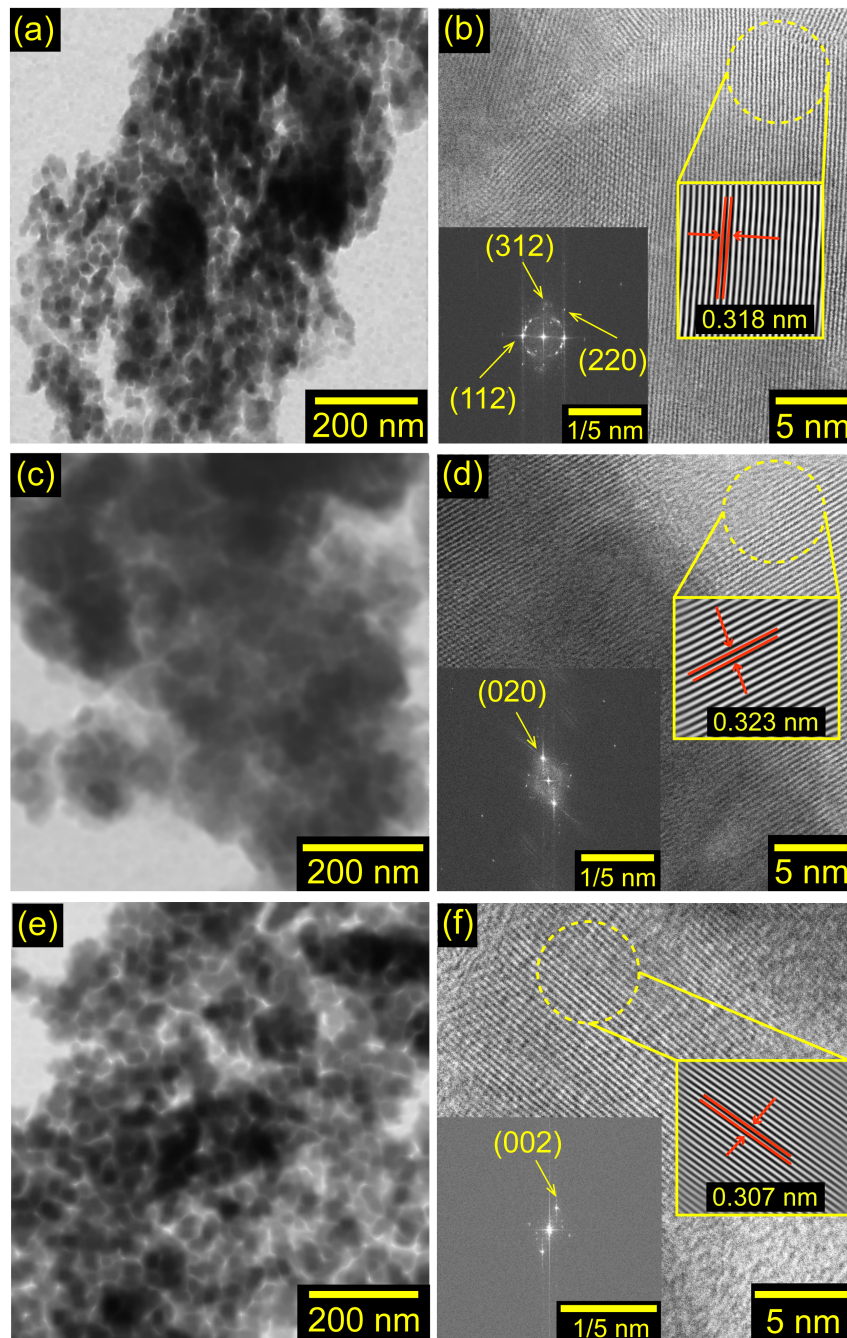


Figura 4.13: Imágenes TEM de baja resolución de CZTGS NP para diferentes valores de x : (a) 0, (c) 0.25 y (e) 0.50. Imágenes HRTEM de las muestras: (b), (d) y (f) son imágenes TEM de alta resolución de CZTGS NP correspondientes a $x = 0, 0.25$ y 0.5 , respectivamente. Los recuadros de (b), (d) y (f) son los patrones de la transformada rápida de Fourier obtenidos de las respectivas imágenes de HRTEM.

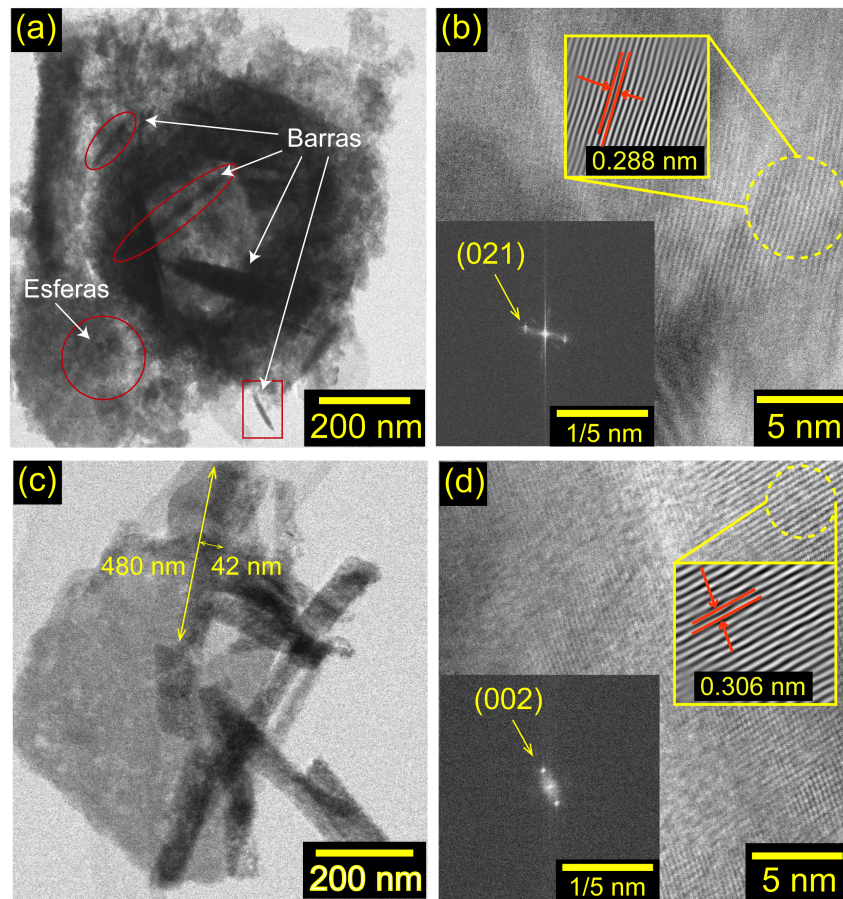


Figura 4.14: Imágenes TEM de baja resolución de CZTGS NP para diferentes valores de x : (a) 0.75 y (c) 1.0. Imágenes HRTEM de las muestras: (b) y (d) son imágenes TEM de alta resolución de CZTGS NP correspondientes a $x = 0.75$ y 1.0, respectivamente. Los recuadros de (b) y (d) son los patrones de la transformada rápida de Fourier obtenidos de las respectivas imágenes de HRTEM.

la densidad de portadores, resistividad y movilidad satisfactoria para el transporte de carga a través de la heterounión n/p [25]. Al aumentar la relación $\frac{[Ge]}{[Ge+Sn]}$, podemos observar un incremento gradual del porcentaje atómico de Ge acompañado de una disminución simultánea en el porcentaje de Sn, lo que indica que los átomos de Sn son reemplazados preferentemente por Ge. Como revela el análisis EDS, existe un menor grado de incorporación de Ge que Sn en los compuestos aleados con respecto a las proporciones iniciales de precursores de Ge y Sn durante la síntesis. Esto se debe a la mayor

reactividad química del Sn(IV) que del Ge(IV) hacia la formación de los compuestos de CZTGS. El porcentaje atómico del azufre en todas las muestras se acerca a la estequiometría esperada. Aunque la pérdida de S en el material de calcogenuro es muy común durante el tratamiento térmico a altas temperaturas, el uso de una atmósfera de N₂-S evita la pérdida gradual de azufre.

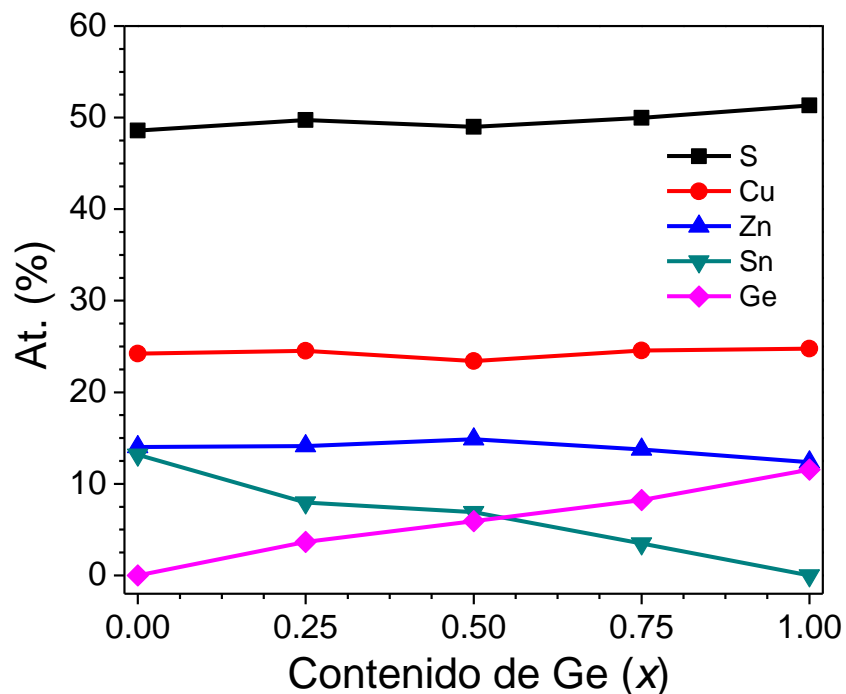


Figura 4.15: Composición elemental de CZTGS NP a diferentes relaciones de $\frac{[Ge]}{[Ge+Sn]}$.

A partir del análisis EDS, la fórmula molecular se estima como:

- $x = 0$: $Cu_{1.96}Zn_{1.12}Sn_{1.05}S_{3.88}$
- $x = 0.25$: $Cu_{1.96}Zn_{1.13}Sn_{0.69}Ge_{0.31}S_{3.98}$
- $x = 0.5$: $Cu_{1.87}Zn_{1.18}Sn_{0.55}Ge_{0.45}S_{3.92}$
- $x = 0.75$: $Cu_{1.96}Zn_{1.09}Sn_{0.35}Ge_{0.65}S_4$
- $x = 1.0$: $Cu_{1.98}Zn_{1.0}Ge_{0.92}S_{4.10}$

4.2.3. Propiedades ópticas

Como se demuestra en el límite de SQ [42], cuando una capa absorbente presenta una banda prohibida mayor a 2 eV exhibe una absorción muy estrecha y la densidad de corriente disminuye considerablemente, por otro lado, teniendo una banda prohibida de este valor da como resultado un voltaje de circuito abierto favorable. Con esto quiero decir que la banda prohibida en la capa absorbente determina en gran medida las propiedades eléctricas finales del dispositivo. Esto nos pone un reto importante, lograr un perfecto equilibrio entre la corriente de corto circuito y el voltaje de circuito abierto, sintonizando la banda prohibida del material absorbente. Por lo tanto, una banda prohibida gradual tiene sus beneficios y esto se puede lograr con la incorporación de Ge. La Figura 4.16(a) muestra los espectros de reflectancia difusa de CZTGS NP con diferente cantidad de Ge. Todas las muestras exhiben su capacidad de absorción de luz en la región visible e infrarroja cercana. Se puede observar un desplazamiento sistemático del borde de absorción al azul al aumentar el contenido de Ge de $\lambda = 980$ nm para CZTS NP ($x = 0$) a 700 nm para la muestra de CZGS ($x = 1.0$). En el caso del CZTGS con $x = 0.75$, se evidencia la presencia de dos pendientes espectrales centradas en 780 y 600 nm indicando la presencia de dos fases diferentes en la muestra. Vale la pena señalar que el espectro Raman de la misma muestra reveló la división del pico del modo de simetría A1 perteneciente a la kesterita del CZTS y la fase ortorrómbica del CZGS. Los espectros de reflectancia difusa se convierten en espectros de absorción equivalentes utilizando el formalismo de Kubelka-Munk, siguiendo las mismas ecuaciones (4.3) y (4.4). En la Figura 4.16(b) se muestra el gráfico de Tauc $[F(R_\infty)hv]^2$ vs. hv para las nanopartículas de CZTGS.

La parte lineal del gráfico se extrapoló al eje de energía del fotón (eje x) y el punto de intersección con el eje x da la banda prohibida del material. Se encontró que la banda prohibida de las nanopartículas del CZTGS derivadas de la gráfica de Tauc es

1.37, 1.45, 1.60 y 1.96 eV para $x = 0$ (CZTS), 0.25, 0.5 y 1.0 (CZGS), respectivamente. En el caso de $x = 0.75$, podemos observar dos porciones lineales de la gráfica que, tras la extrapolación al eje x , arrojaron dos valores de E_g diferentes de 1.50 y 1.96 eV, como se muestran las líneas en color rojo, lo que indica la existencia de dos fases, como la kesterita CZTS y la de tipo wurtzita del CZGS ortorrómbico, respectivamente. Se observa que la banda prohibida aumenta con el contenido de Ge, además se encuentra que la absorción óptica de las nanopartículas se ve afectada por su estructura cristalina. Por lo tanto, se observa que la banda prohibida es ajustable en el rango de 1.37 a 1.96 eV con el efecto combinatorio de la relación de $\frac{[Ge]}{[Ge+Sn]}$ y por su fase cristalina.

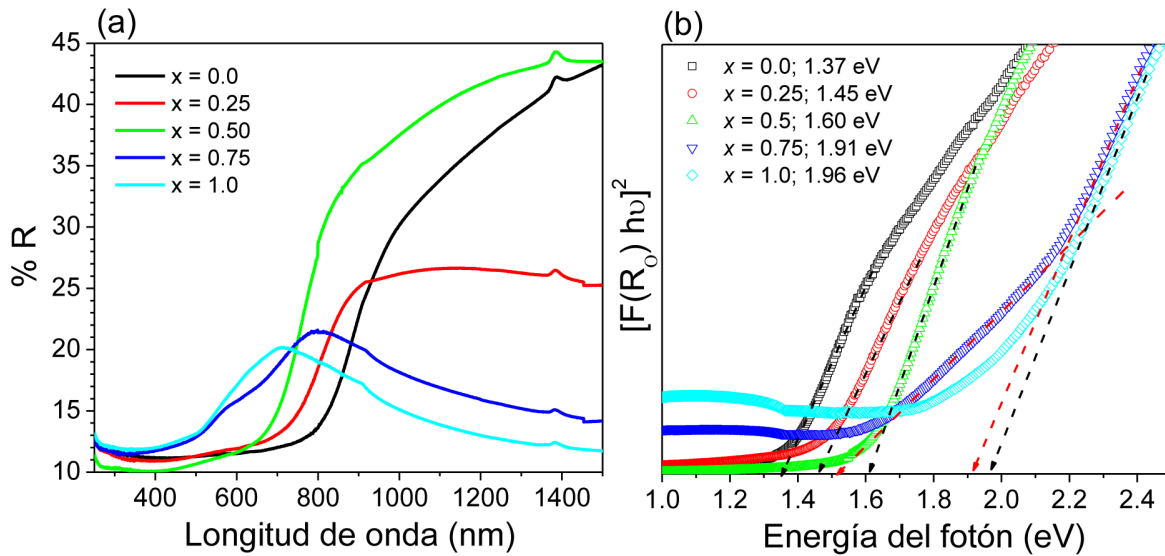


Figura 4.16: (a) Espectros de reflectancia difusa de CZTGS NP que muestran un desplazamiento sistemático hacia el azul del borde de absorción con el aumento del contenido de Ge y (b) gráficas de $[F(R_\infty)hv]^2$ vs. hv para estimar la banda prohibida de las nanopartículas de CZTGS con diferentes $\frac{[Ge]}{[Ge+Sn]} = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ y 1.0.

Cuando se quiere ver la dependencia de la banda prohibida con la relación $\frac{[Ge]}{[Ge+Sn]}$, muchos reportes han sugerido la ley de Vegard [54, 113]. ¿Pero, esta ley es una relación fundamental o simplemente una aproximación de una regla empírica? Para empezar un problema fundamental en la teoría y la práctica en la formación de aleaciones (solu-

ciones sólidas), dependen principalmente de las propiedades atómicas, químicas y las concentraciones relativas de los elementos constituyentes. Su primer reporte fue por observaciones directas en experimentos con difracción de rayos-X al analizar varias estructuras cristalinas. Vegard observó que muchas aleaciones de sales iónicas mantenían una relación lineal, a temperatura constante, entre la red cristalina y la concentración. Desde entonces, esta regla empírica se conoce como “Ley de Vegard”, aunque muchas veces se han encontrado resultados negativos que no obedecen esta ley. Como una revisión crítica de este concepto se ha encontrado algunos reportes que mencionan una revisión sistemática cuando se aplica en ciencia de materiales. Algo que se puede rescatar de estos reportes es que hay algunos factores físicos que afectan a las estructuras cristalinas en forma de aleación, estas incluyen (i) los tamaños atómicos relativos de los elementos, (ii) los efectos de la zona de Brillouin y (iii) las diferentes electronegatividades entre los elementos. Sin embargo, lo más notorio en estos reportes es que el parámetro de red está controlado por el tamaño relativo de los átomos o las especies intercambiadas siguiendo una relación lineal, pero no limitado solo a los parámetros de red, extendiéndose a otras propiedades como son la sintonización la banda prohibida, la afinidad electrónica, propiedades termodinámicas, etc. [54, 113].

Siguiendo lo anteriormente expuesto, la dependencia de la banda prohibida con la relación $\frac{[Ge]}{[Ge+Sn]}$ obedece a la siguiente relación empírica (4.5):

$$E_g^{CZTGS}(x) = (1 - x)E_g^{CZTS} + xE_g^{CZGS} - bx(1 - x) , \quad (4.5)$$

donde E_g^{CZTS} y E_g^{CZGS} son las bandas prohibidas de los compuestos de CZTS y CZGS respectivamente, x es la relación $\frac{[Ge]}{[Ge+Sn]}$ y $b \sim 0.2 \text{ eV} \pm 0.01 \text{ eV}$, conocido como parámetro de ajuste, que describe el grado de no linealidad. Un valor pequeño en este parámetro representa que la banda prohibida aumenta linealmente con un aumento en el contenido de Ge. La Figura 4.17 muestra un gráfico de la relación $\frac{[Ge]}{[Ge+Sn]}$ en función

de la banda prohibida. Se encuentra que la banda prohibida de las nanopartículas de CZTGS aumenta linealmente con el aumento de la relación $\frac{[Ge]}{[Ge+Sn]}$, lo cual es consistente con los resultados teóricos y experimentales informados previamente [54, 113, 138]. Sin embargo, para las nanopartículas de CZTGS con $x = 0.75$, el valor estimado de la brecha de banda no se ajusta muy bien a la ecuación (6.7), lo que podría deberse a la presencia de fases mixtas tetragonal y ortorrómbica, como se reveló en el análisis estructural por Raman y XRD.

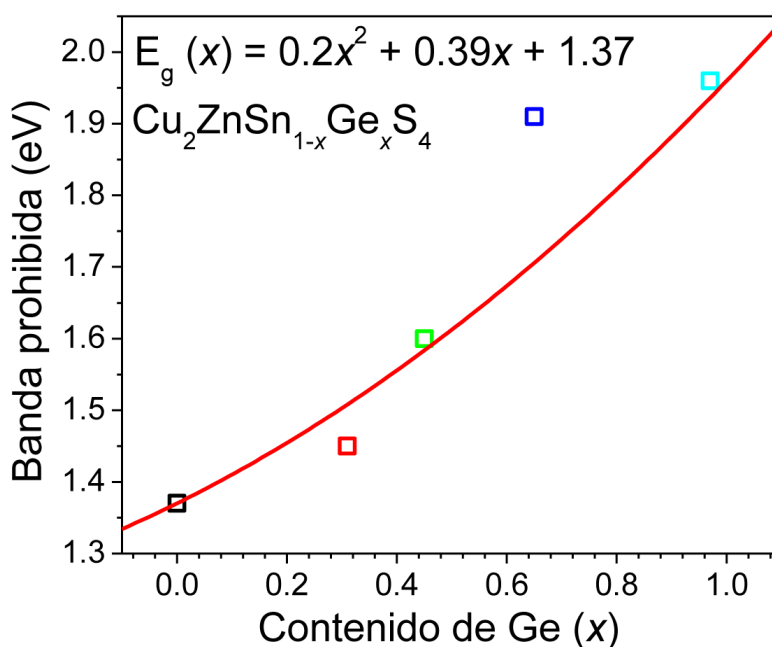


Figura 4.17: Banda prohibida en función del contenido de Ge, la línea continua representa el ajuste del modelo con un parámetro de ajuste b de 0.2 ± 0.01 eV.

4.2.4. Propiedades eléctricas de las nanopartículas de CZTGS en forma de película

Una ventaja es que en las nanopartículas de CZTGS se pueden dispersar en algún solvente consiguiendo sistemas coloidales por la dispersión de solventes no polares como el tolueno, para poder depositarlos en forma de película. En los materiales se-

miconductores, además de la resistividad eléctrica (ρ), la concentración de portadores (p) y la movilidad de los portadores (μ) son parámetros cruciales para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos. Se empleó la medición por efecto Hall utilizando el método de van der Pauw con películas CZTGS depositadas por *Dr. Blade* para determinar los parámetros eléctricos y los valores se resumen en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4: Propiedades eléctricas de las películas de CZTGS obtenidas a partir de mediciones Hall.

Muestra	Concentración de portadores (cm^{-3})	Resistividad (Ωcm)	Conductividad ($\Omega\text{cm})^{-1}$	Movilidad (cm^2/Vs)
$x = 0$	2.36×10^{15}	5.09×10^3	1.97×10^{-4}	25.4
$x = 0.25$	2.23×10^{16}	2.89×10^2	3.46×10^{-3}	20.7
$x = 0.5$	1.44×10^{16}	1.43×10^2	6.98×10^{-3}	1.54
$x = 0.75$	1.8×10^{16}	4.48×10^3	2.23×10^{-4}	10.2
$x = 1.0$	8.15×10^{17}	4.88×10^2	2.05×10^{-3}	0.148

El espesor promedio de las películas se extiende en el rango de 5.5 a 7 μm . Todas las películas exhiben conductividad de tipo-p como lo revela el signo positivo del voltaje Hall. Esta conductividad tipo-p se debe a la alta población de defectos antisitio de Cu_{Zn} y vacancias de Cu [25]. La película de CZTS pura muestra una concentración de portadores relativamente baja de $2.36 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, una alta resistividad eléctrica de $5.09 \times 10^3 \Omega\text{cm}$ y una alta movilidad de $25.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, lo que es consistente con un estudio previo por Li y colaboradores [131]. Al sustituir Ge por Sn, llegando a $x = 0.5$, se encuentra que la concentración de portadores aumenta, mientras que la resistividad y la movilidad de los huecos disminuyen. Como se puede observar en la Tabla 4.4, la concentración de portadores aumenta de 10^{15} a 10^{16} cm^{-3} , la resistividad se reduce en un orden de magnitud y la movilidad se reduce de 25.4 en CZTS puro a $1.54 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ en $x = 0.5$. Para $x = 0.75$, la tendencia es opuesta; aunque la concentración de huecos

permanece en el mismo orden de magnitud, la resistividad aumenta hasta $4.48 \times 10^3 \Omega\text{cm}$, que es comparable al CZTS puro y la movilidad es considerablemente mayor ($10.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) que el CZTGS con $x = 0.5$. Esta anomalía posiblemente se deba a la existencia de fases mixtas de kesterita CZTS y ortorrómbica en CZGS como lo revelan los resultados de la caracterización estructural y óptica. Para CZGS puro, ($x = 1.0$), la movilidad es extremadamente baja y la concentración de portadores alcanza un valor máximo del orden de 10^{17} cm^{-3} , que concuerda con resultados reportados [139]. Las propiedades eléctricas están estrechamente relacionadas con los posibles defectos de la red tales como vacantes, intersticiales y antisitios, y estas tienen un impacto directo en la generación, separación y recombinación de pares electrón-hueco. En CZTS no estequiométricos (pobres en Cu y ricos en Zn), hay una alta densidad de defectos intrínsecos que incluyen vacantes de Cu, Zn, Sn o S, intersticiales de Cu, Zn, Sn o S y defectos antisitio (Cu_{Zn} , Zn_{Cu} , Zn_{Sn} , Sn_{Zn} , etc.). En el defecto de antisitio de Cu_{Zn} , Zn^{+2} se sustituye por Cu^+ , lo que conduce a un incremento en la concentración de huecos y, en consecuencia, a un incremento en la conductividad eléctrica. Es por eso que la conductividad eléctrica en el CZTS no estequiométrico es mayor que en la composición estequiométrica. Por otro lado, los defectos de antisitio de Sn_{Zn} (el sitio Zn^{+2} está ocupado por Sn^{+4}) crea estados de defecto dentro de la banda prohibida debido a la transición de Sn del estado de oxidación +4 a +2, lo que reduce la concentración de portadores, lo que afecta negativamente a la fotoconductividad y la eficiencia del dispositivo fotovoltaico [122]. Mediante la sustitución gradual de Sn por Ge, los defectos de anisitio de Sn_{Zn} se reducen y los defectos de Ge_{Zn} no son energéticamente favorables. El efecto neto es una mejora en la conductividad de tipo-p al aumentar la relación Ge/Sn que se puede observar claramente en nuestro estudio (Tabla 4.4). Además, debido a la diferencia en las características de enlace de Sn-S y Ge-S, la red del CZTS puede distorsionarse, lo que resulta en un desajuste entre los centros de cargas positivas y

negativas que promueve la separación de los huecos y de los electrones.

4.3. Películas delgadas de CZTS y CZTGS por spin-coating

El propósito de obtener películas delgadas de CZTS y CZTGS con características estructurales, ópticas y eléctricas necesarias es para su directa aplicación en celdas solares de película delgada. A continuación se discuten los resultados obtenidos.

4.3.1. Propiedades estructurales: XRD y espectroscopia Raman

Los patrones XRD de las películas delgadas de CZTGS con diferentes razones $\frac{[Ge]}{[Ge+Sn]}$, se muestran en la Figura 4.18(a). Para todas las películas, se observan picos bien definidos en 2θ a 28.5° , 47.3° y 56.2° que coinciden bien con los planos (112), (220) y (312) correspondientes a la estructura tetragonal kesterita CZTS (JCPDS #26-0575; Grupo espacial $I\bar{4}$). Además, se pueden apreciar otros picos con menor intensidad pertenecientes a los planos (200), (136) y (228) de la estructura kesterita tetragonal, lo que confirma la pureza de la fase. Parece que una cantidad relativamente baja de aleación con Ge no altera la estructura tetragonal deseada en las películas delgadas de kesterita. No se detectaron otras fases binarias o ternarias en los patrones XRD, lo que demuestra el potencial del método basado en soluciones para obtener capas de CZTGS. Como se muestra en la Figura 4.18(b), el pico de difracción principal del CZTGS tetragonal se ha desplazado hacia un ángulo de Bragg más alto por el incremento en el contenido de Ge, lo que implica una compresión de la celda unitaria. Dado que el radio iónico efectivo del Ge^{+4} (0.53 \AA) es mucho más pequeño que el del Sn^{+4} (0.69 \AA), la sustitución de átomos de Sn (IV) por Ge (IV) isoelectrónico provoca una reducción en los parámetros de red [113, 127, 107]. Para investigar el efecto de la aleación de Ge en las estructuras

crystalinas, hemos calculado los parámetros de red ($a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ para el sistema tetragonal) de las películas de CZTGS de acuerdo con la ecuación (4.2) cuyos valores se muestran en la Tabla 4.5.

En la Tabla 4.5, podemos ver que los parámetros de red se reducen efectivamente con el aumento de la relación $\frac{[Ge]}{[Ge+Sn]}$. El CZTS con aleación de Ge tienen propiedades estructurales y electrónicas más complejas que el CZTS sin aleación alguna. Para aclarar la conservación de la estructura de kesterita tetragonal después de la aleación con Ge, hemos calculado el parámetro de distorsión tetragonal ($\eta = \frac{c}{2a}$) en las películas de CZTS y CZTGS. Los cálculos de los primeros principios afirman que el parámetro η tiene un valor diferente con la simetría, es decir, $\eta < 1$ para la estructura kesterita, mientras que $\eta > 1$ para la estructura estanita [39]. En este caso, se encuentra que el valor de η es menor a la unidad para todas las películas de CZTGS (Tabla 4.5.), lo que confirma la existencia de una estructura de kesterita pura. Se observa una disminución sistemática en los parámetros de red y en el volumen de la celda unidad con el aumento en la cantidad de Ge, lo cual es consistente con informes anteriores [113, 127].

Tabla 4.5: Parámetros de red de las películas delgadas de CZTGS calculados a partir de los resultados de XRD. *Los parámetros estimados incluyen errores: $a \pm 0.003 \text{ \AA}$; $c \pm 0.005 \text{ \AA}$; $V \pm 0.2 \text{ \AA}^3$ y $\eta \pm 0.001$

Contenido de Ge (x)	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$	$\eta = \frac{c}{2a}$
0	5.411	10.820	316.8	0.9998
0.1	5.395	10.794	314.1	0.9990
0.15	5.389	10.758	312.4	0.9981
0.2	5.376	10.713	309.6	0.9963
0.25	5.373	10.696	308.7	0.9953

El tamaño de los cristalitos y la micro-tensión de la red en las películas de CZTS con aleación de Ge se calcularon utilizando la ecuación de Williamson-Hall (4.6):

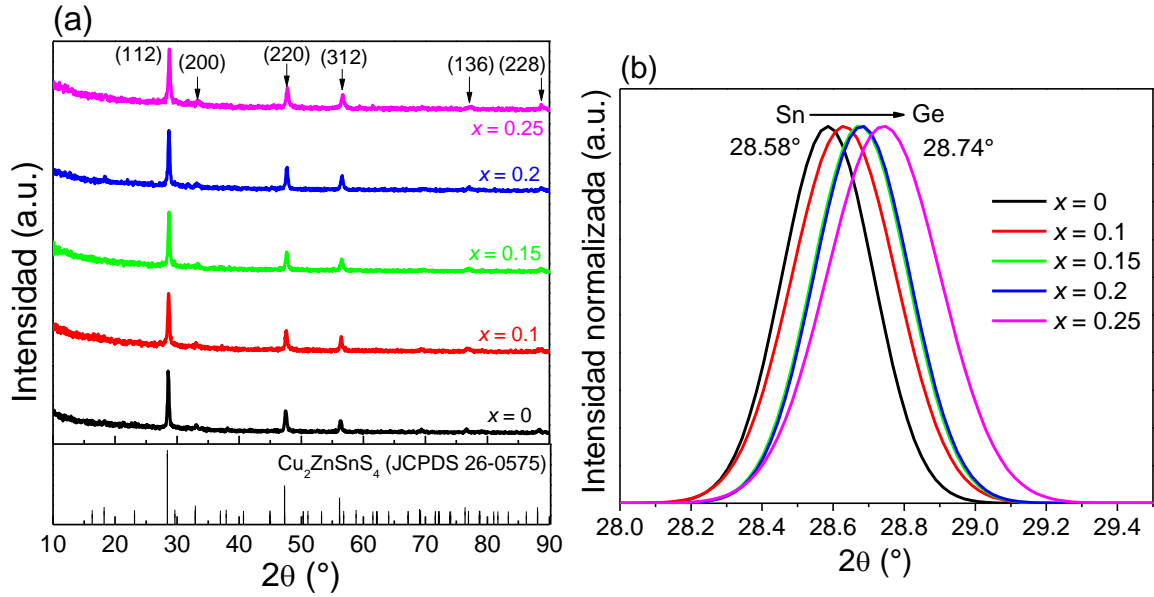


Figura 4.18: (a) Patrones XRD de las películas delgadas de CZTGS con diferente razón $\frac{[Ge]}{[Ge+Sn]}$ y (b) el desplazamiento máximo del plano (112) con el incremento del contenido de Ge.

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta, \quad (4.6)$$

donde β_{hkl} es la anchura a media altura en radianes, θ es el ángulo de difracción de Bragg en grados, k es el factor de forma (se supone que es 0.9 para granos esféricos), $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ para la radiación $CuK\alpha$, D es el tamaño del cristalito en nanómetros y ϵ es la tensión de red. Primero, calculamos la anchura a media altura (β_{hkl}) para todas las muestras utilizando los tres picos principales del CZTGS y la corrección de β_{hkl} se realizó de acuerdo con la ecuación (4.7) [140, 141]:

$$\beta_{hkl} = [(\beta_{(hkl)medida})^2 - (\beta_{(hkl)instrumento})^2]^{1/2}, \quad (4.7)$$

Los efectos de tamaño y deformación se pueden separar graficando $\beta_{hkl} \cos \theta$ vs. $4 \sin \theta$, donde la intersección del eje y da el valor del tamaño del cristalito y la pendiente

es igual a la deformación de la red. Los diagramas de Williamson-Hall de las muestras de CZTGS con diferente contenido de Ge se muestran en la Figura 4.19(a)-(e), mientras que la dependencia del tamaño cristalino y la tensión frente a la relación Ge/Sn se muestran en la Figura 4.20(a) y (b). El tamaño de los cristalitas aumenta de ~ 21 nm para $x = 0$ a ~ 32 nm para $x = 0.25$, lo que indica que la incorporación de Ge es beneficiosa para mejorar el tamaño de los cristalitas en las películas delgadas de CZTS. La micro-tensión aumenta de 0.27×10^{-3} a 1.67×10^{-3} al aumentar la relación Ge/Sn de 0 a 0.2, pero cuando se llega a $x = 0.25$ se observa una disminución en la micro-tensión de la red debido a las microfisuras observadas en las imágenes SEM. El aumento de la tensión con Ge posiblemente esté asociado con diferentes expansiones térmicas y desajustes de la red entre el sustrato de vidrio amorfo y el CZTGS cristalino.

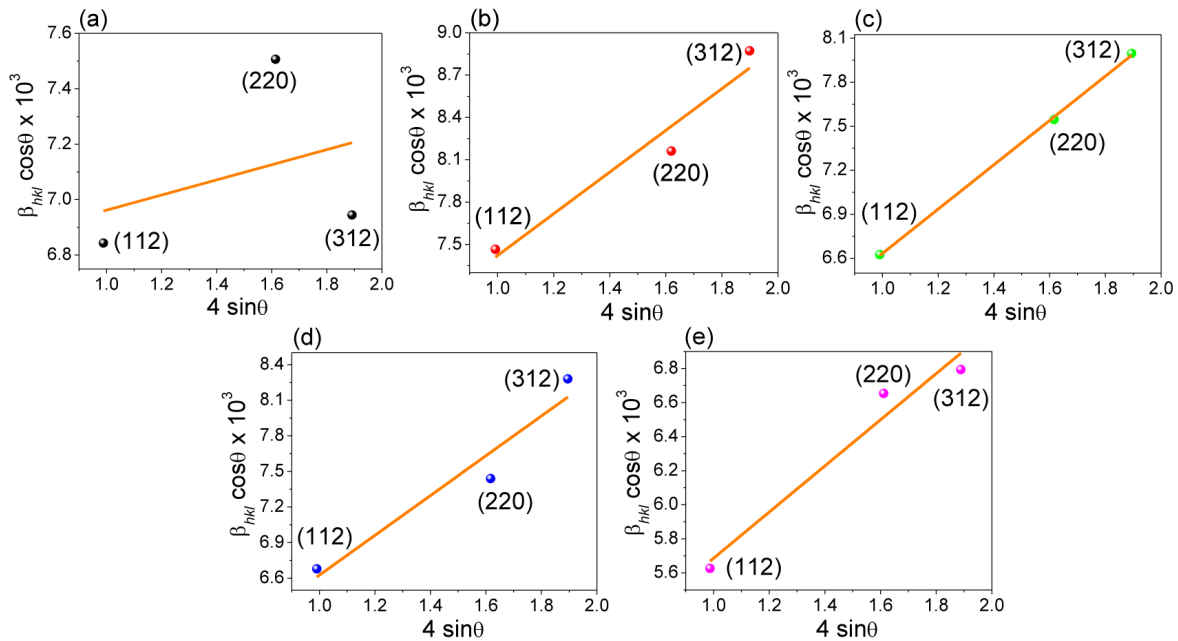


Figura 4.19: (a)-(e) Diagramas Williamson-Hall de películas delgadas de CZTGS con diferente relación $\frac{[Ge]}{[Ge+Sn]}$: (a) 0, (b) 0.1, (c) 0.15, (d) 0.2 y (e) 0.25.

La textura está relacionada con los aspectos de orientación en la red cristalina en agregados policristalinos. La Figura 4.20(c) muestra la variación del coeficiente de tex-

tura ($T_{C(hkl)}$) con el aumento del contenido de Ge. $T_{C(hkl)}$ da la medida de la orientación de cada reflexión (hkl) en comparación con una muestra orientada completamente al azar. Un valor de T_C igual a 1 representa una orientación aleatoria, mientras que un valor superior a 1 implica el caso máximo de distribución no aleatoria de los cristalitos en esa dirección particular; eso significa que hay más granos orientados en cada dirección dada (hkl). $T_{C(hkl)}$ para el plano (hkl) se calculó utilizando la relación (4.8):

$$T_{C(hkl)} = \left(\frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}} \right) \left(\frac{1}{N} \sum_N^i \frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}} \right)^{-1}, \quad (4.8)$$

donde $I_{(hkl)}$ es la intensidad medida para el plano (hkl), $I_{0(hkl)}$ es la intensidad integrada estándar del plano (hkl) tomada de los datos JCPDS y N es el número de reflexiones consideradas en el análisis. Como se muestra en la Figura 4.20(c), $T_{C(112)}$ aumenta para todos los valores de x y es mayor que 1 en comparación con T_C a lo largo de los planos (220) y (312). Los resultados anteriores sugieren que la aleación de Ge en películas de CZTS induce un crecimiento de grano en forma de columnas altamente orientadas a lo largo del plano (112).

La espectroscopia Raman mide las vibraciones características en la red (fonones) de una molécula, a su vez depende de la masa de los átomos que vibran y la naturaleza de los enlaces con sus átomos vecinos, dándonos a conocer que la longitud del enlace y la fuerza del mismo son variantes importantes. Por lo tanto, es de suma importancia emplear dispersión Raman para el análisis de la fase cristalina que nos ayuda a conocer si los átomos de Ge se incorporaron correctamente en la red kesterita. En la Figura 4.21(a) se muestran los espectros Raman de las películas delgadas de CZTGS con diferente contenido de Ge.

Para CZTS ($x = 0$), los modos A más intensos aparecen en 335.7 y 285 cm^{-1} . La presencia del pico en 285 cm^{-1} indica la correcta simetría $I\bar{4}$ en la red cristalina y la alta calidad del material [48, 142, 143]. El pico intenso ubicado en 335.7 cm^{-1} está

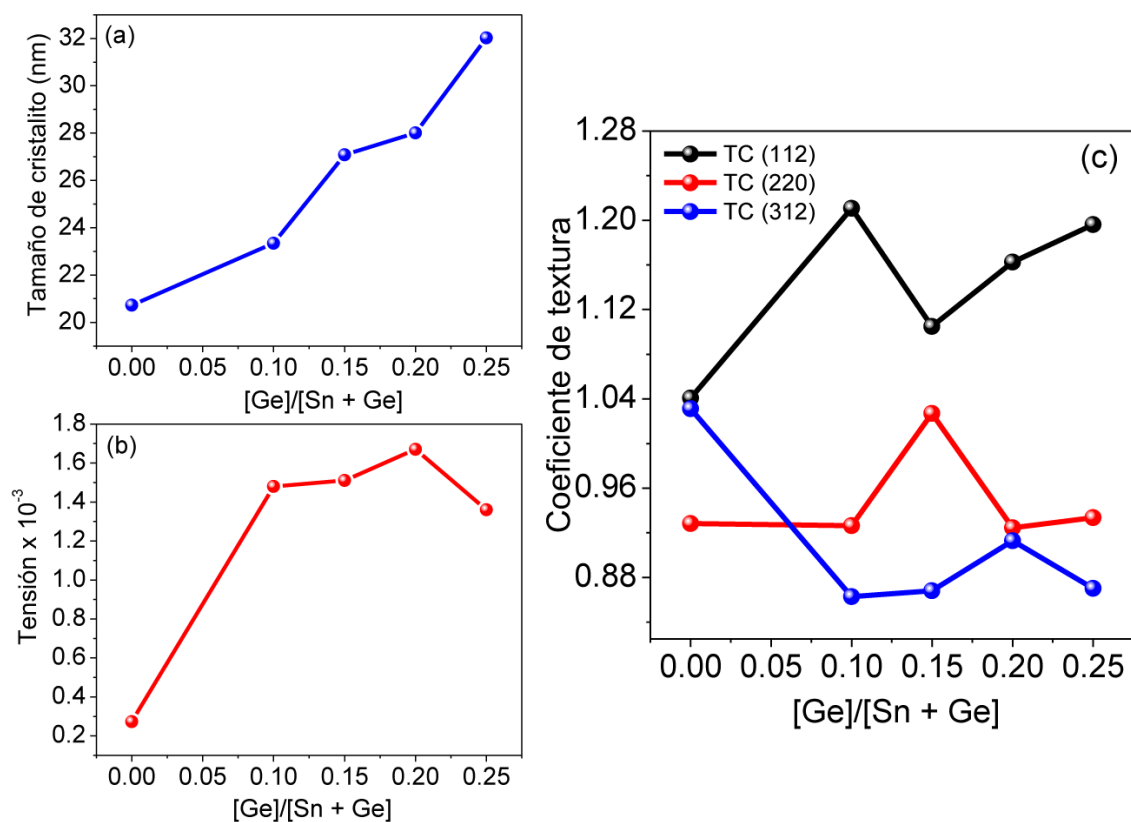


Figura 4.20: (a) Tamaño de cristalito, (b) tensión y (c) $T_{C(hkl)}$ de los planos (112), (220) y (312) para las muestras de CZTGS con diferente contenido de Ge.

relacionado con la vibración de los átomos de S, mientras que los átomos de Cu, Zn y Sn permanecen estacionarios. Además, se observa un pico bien definido en 303 cm^{-1} que puede identificarse como el tercer modo de simetría A para la estructura kesterita CZTS. También se observan otros picos menos intensos en 261 cm^{-1} (B) y 365 cm^{-1} (E) [143], que implican principalmente vibraciones catiónicas. Con el aumento del contenido de Ge, el pico Raman principal cambia ligeramente de 335 cm^{-1} a 339 cm^{-1} . Este desplazamiento hacia el azul se atribuye a las diferencias en las masas locales alrededor de los átomos de S. Como el Ge tiene una masa atómica y un tamaño más pequeños que el Sn, la sustitución de Sn por átomos de Ge más pequeños cambia la masa efectiva y la fuerza de enlace alrededor de los átomos de azufre, lo que a su vez aumenta la frecuencia del modo A1 [113]. La Figura 4.21(b) muestra la variación de la posición del pico Raman

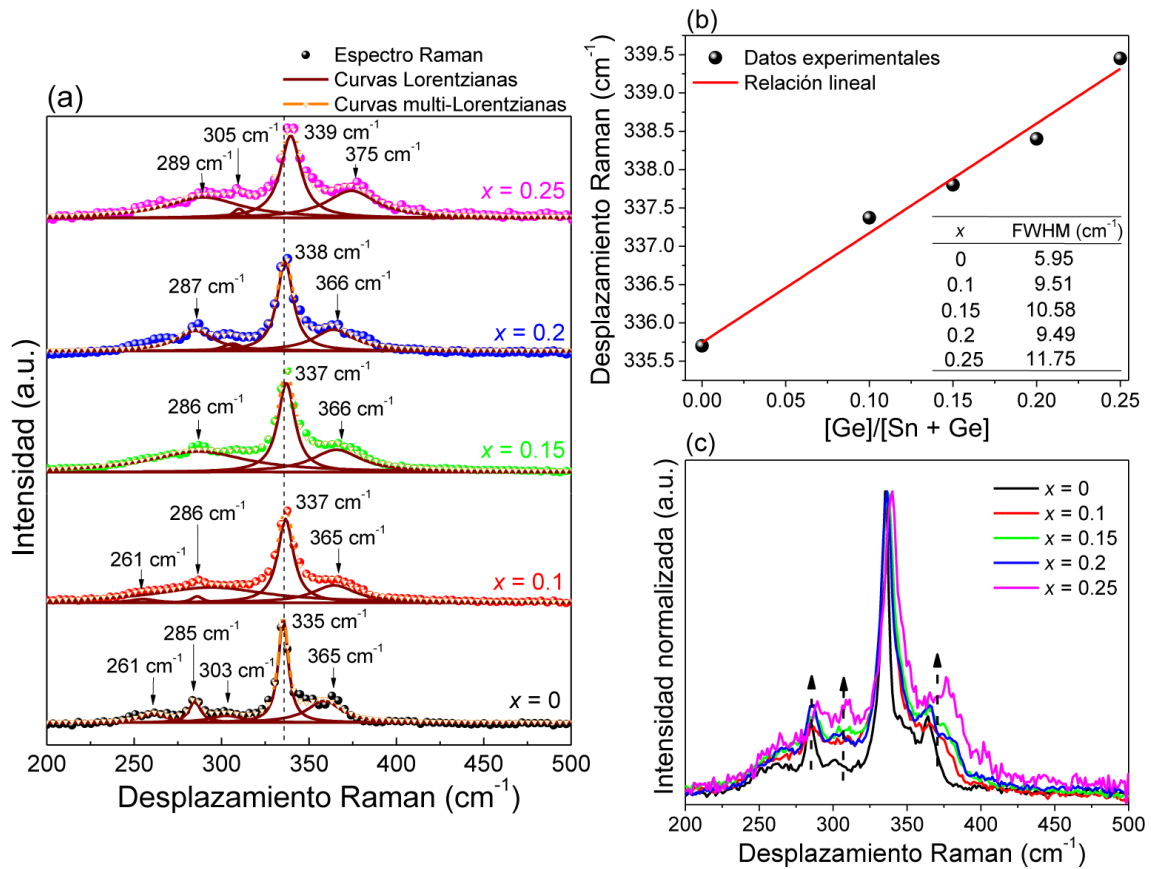


Figura 4.21: (a) Espectros Raman de las películas delgadas de CZTGS para diferentes relaciones $\frac{[Ge]}{[Ge+Sn]}$, incluidos los ajustes con curvas Lorentzianas, (b) variación de la posición máxima del modo A principal con diferente relación Ge/Sn. La línea sólida representa el ajuste lineal de los datos experimentales y (c) espectros Raman normalizados de películas de CZTGS.

(modo A) en función de la concentración de Ge, que se puede ver como una relación lineal [113, 134, 135, 136, 144]. Esta tendencia lineal no es exclusiva de este modo de vibración, se pueden observar que los demás modos de vibración siguen esta tendencia, lo que sugiere una correcta incorporación de Ge en la red kesterita de CZTS.

El impacto de los defectos inducidos por la composición en las propiedades vibratorias del CZTGS se puede observar con los espectros Raman normalizados como se muestra en la Figura 4.21(c). Al aumentar la relación Ge/Sn, aumenta el *FWHM* del pico Raman principal alrededor de 335-339 cm⁻¹, lo que sugiere un posible incremento

en el desorden catiónico, que se origina a partir de las fluctuaciones de potencial inducidas por defectos al reemplazar los enlaces Sn-S con Ge-S más fuertes [50]. Además, la sustitución de Ge en CZTS es ventajoso ya que debilita los enlaces Cu-S, crea vacantes de Cu y mejora la conductividad tipo-p en el material. También es evidente a partir de la Figura 4.21(c) que las intensidades de los modos vibratorios A(1) (285 cm^{-1}) y E (365 cm^{-1}) aumentan al aumentar la relación Ge/Sn. El cambio de intensidad puede ocurrir debido al cambio en el enlace químico entre los átomos de la molécula. La incorporación de Ge conduce a la ruptura parcial de los enlaces Sn-S y a la formación de nuevos enlaces Ge-S. Como resultado, la polarizabilidad de la molécula cambia, lo que lleva a un cambio en la intensidad de los picos correspondientes que involucran estos enlaces [47, 145].

4.3.2. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

La morfología de las películas delgadas de CZTGS se examinaron mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM). Las Figuras 4.22(a)-(e) muestran las imágenes de las superficies de las películas delgadas de CZTGS con diferente contenido de Ge.

Se encuentra que la morfología de la película depende del contenido de Ge. La película con $\frac{[Ge]}{[Ge+Sn]} = 0$ (CZTS puro; Figura 4.22(a)) presenta una textura compacta, densa y uniforme con varias partículas brillantes dispersas en la superficie, lo que posiblemente esté asociado con una composición rica en Zn [107]. Para la película de CZTGS con $x = 0.1$, la morfología es algo similar a la anterior con una superficie ligeramente rugosa (Figura 4.22(b)). Para $x = 0.15$, la película exhibe una textura superficial uniforme y compacta (Figura 4.22(c)) con una coalescencia de grano mejorada, lo que lleva a una morfología continua e interconectada. La superficie en CZTGS con $x = 0.2$ (Fi-

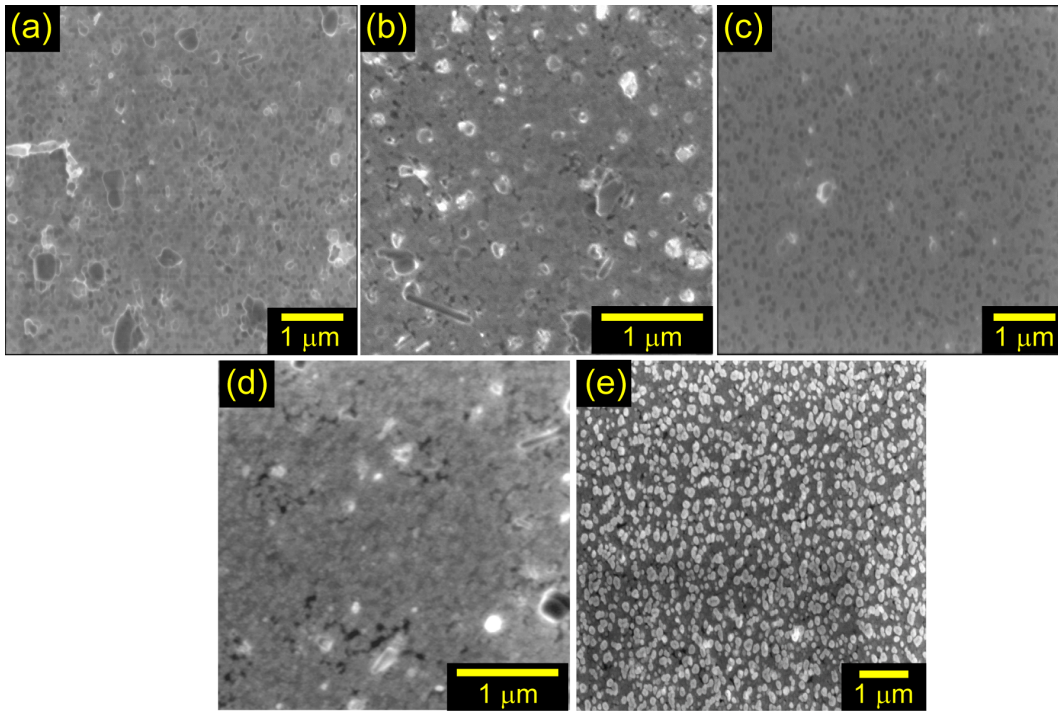


Figura 4.22: Imágenes FESEM de superficie de películas delgadas CZTGS con diferente contenido de Ge: (a) $x = 0$, (b) $x = 0.1$, (c) $x = 0.15$, (d) $x = 0.2$ y (e) $x = 0.25$.

Figura 4.22(d)) muestra una distribución uniforme y compacta de pequeños granos que están densamente empaquetados y distribuidos por toda la superficie. Finalmente, en $x = 0.25$, la película presenta una superficie rugosa con morfología granular (Figura 4.22(e)). La presencia de pequeños huecos o microfisuras se puede observar en todas las películas, pero es más notoria cuando $x = 0.25$. Las microfisuras en las películas pueden originarse por la diferencia del coeficiente de expansión térmica entre las películas delgadas de CZTGS cristalino y los sustratos de vidrio amorfo. Además, se puede encontrar una gran cantidad de manchas blancas en la película CZTGS con $x = 0.25$, que se pueden asociar con dos morfologías diferentes que contienen una capa compacta y densa en la parte inferior junto con los granos o manchas blancas distribuidas en la parte superior. Estos puntos blancos dispersos al azar también están presentes en otras películas. Consideramos que con el aumento de la concentración de Ge, el mecanismo

de recristalización cambia. En este caso, con la mayor concentración de Ge ($x = 0.25$), la coalescencia de los granos no se produjo de manera uniforme en toda la superficie, dejando parches en la superficie (lo que provocó cambios morfológicos). Otra razón podría ser la estequiometría de las películas. Al aumentar x de 0 a 0.25, la relación Zn/Sn en las películas CZTGS aumenta de 1.065 a 1.55, como se observa en la Tabla 4.7 de la sección 4.3.5 correspondientes a las caracterizaciones por XPS. Estas regiones ricas en Zn podrían aparecer como puntos blancos en la micrografía.

4.3.3. Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas de las películas delgadas de CZTGS se estudiaron haciendo la medición de transmitancia (%T) y de reflectancia (%R) mediante espectroscopia UV-Vis-NIR. Las variaciones de %T y %R en función de la longitud de onda para películas delgadas de CZTGS se presentan en la Figura 4.23(a) y (b), respectivamente. Todas las películas muestran una alta absorbancia en la región espectral visible con una baja transmitancia y una reflectividad de luz insignificante (por debajo del 5%). En la Figura 4.23(a), podemos ver que el inicio de la absorción fundamental se ha desplazado gradualmente hacia el azul de 850 nm a 770 nm al aumentar la concentración de Ge de 0 a 0.25. Se encuentra que la transmitancia en la región del infrarrojo cercano es sensible con el espesor de la película; se observa una disminución esperada en la transmitancia con el aumento del espesor de 487 ($x = 0$) a 637 nm ($x = 0.25$).

El coeficiente de absorción α (Figura 4.23(a)) se calculó utilizando los datos de transmitancia y reflectancia de acuerdo con la ecuación (4.9):

$$\alpha(\lambda) = -\frac{1}{d} \ln \left[\frac{\sqrt{(1-R)^4 + 4T^2R^2} - (1-R)^2}{2TR^2} \right], \quad (4.9)$$

donde d es el espesor, T es la transmitancia y R es la reflectancia. El gráfico de α en

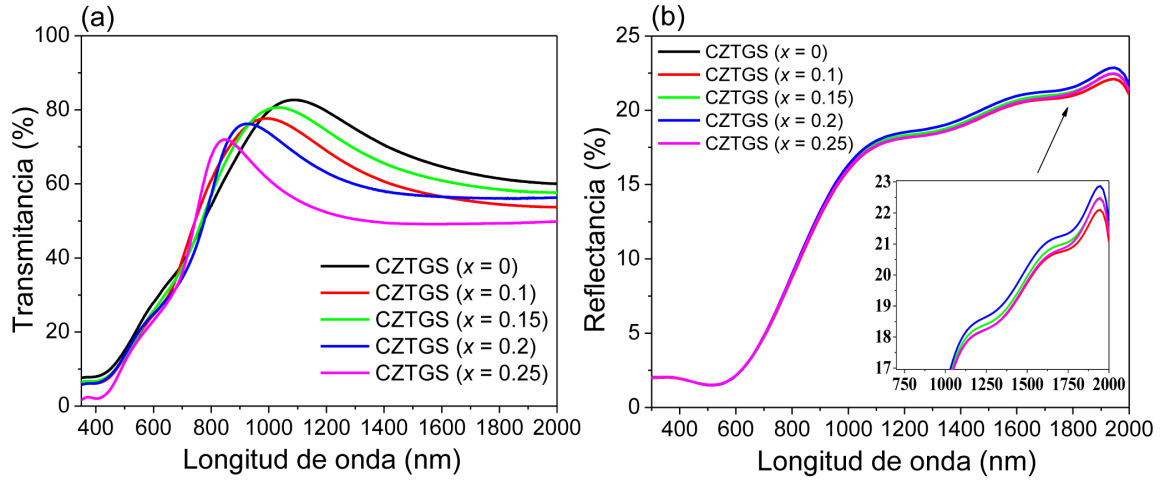


Figura 4.23: (a) Transmitancia y (b) espectros de reflectancia en las películas delgadas de CZTGS con diferente contenido de Ge. El diagrama insertado muestra una vista ampliada de los espectros de reflectancia en el rango espectral infrarrojo.

función de la energía del fotón para películas de CZTGS se muestra en la Figura 4.24(a), que revela un alto coeficiente de absorción ($> 10^4 \text{ cm}^{-1}$). Se nota un desplazamiento al azul en la energía de los fotones y un aumento en el coeficiente de absorción con el aumento en la cantidad de Ge. La banda prohibida directa de las muestras se estimó por el método de banda prohibida utilizando la ecuación de Tauc (4.10):

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (4.10)$$

donde h es la constante de Planck, C es una constante y ν es la frecuencia del fotón. La Figura 4.24(b) muestra las gráficas de Tauc de $(\alpha h\nu)^2$ en función de la energía del fotón ($h\nu$). La banda prohibida de las diferentes películas delgadas de CZTGS se determinó con precisión extrapolando la porción lineal de las gráficas al eje de energía fotónica horizontal. Se encuentra que los valores estimados de la banda prohibida aumentan gradualmente al aumentar el contenido de Ge, siendo 1.46, 1.50, 1.51, 1.57 y 1.61 eV para $x = 0, 0.1, 0.15, 0.2$ y 0.25 , respectivamente. El aumento de la banda prohibida

con la sustitución de Ge se rige principalmente por la diferencia de electronegatividad entre el Sn y el Ge, además del cambio en la posición de los niveles electrónicos. En CZTS, el máximo de la banda de valencia está dominado por el acoplamiento de los orbitales híbridos Cu-*d* y S-*p*, mientras que el mínimo de la banda de conducción está gobernado por los orbitales híbridos antienlazantes Sn-*s* y S-*s* y -*p*. Por lo tanto, el reemplazo de Sn por átomos de Ge más pequeños fortalece la repulsión de los orbitales *s-s* y *s-p* entre los átomos de Ge y S, lo que provoca un aumento en la energía de la banda de conducción de antienlace mínimo que conduce a un incremento en la banda prohibida del CZTS aleados con Ge con respecto al CZTS puro [146].

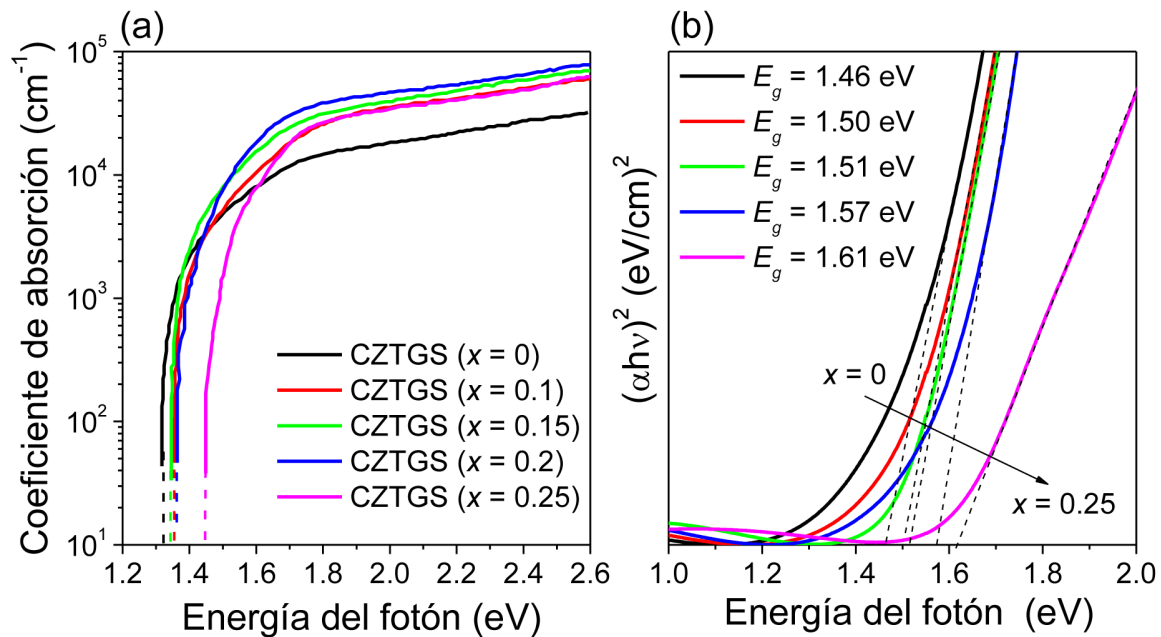


Figura 4.24: (a) Curvas de absorción óptica y (b) gráficos de Tauc para determinar la banda prohibida en las películas delgadas de CZTGS con diferente contenido de Ge.

Para las distintas aleaciones en materiales semiconductores, como se pudo observar en las nanopartículas de CZTGS, la banda prohibida depende del contenido de Ge y existe la misma relación empírica de Vegard definida por la relación (4.5). En la Figura 4.25 se ilustra la variación de la banda prohibida de las películas delgadas de CZTGS

con diferente contenido de Ge, lo que muestra que las bandas prohibidas aumentan casi linealmente con el aumento de la sustitución de Ge. El pequeño parámetro de ajuste indica la buena miscibilidad de la aleación en las películas de CZTGS.

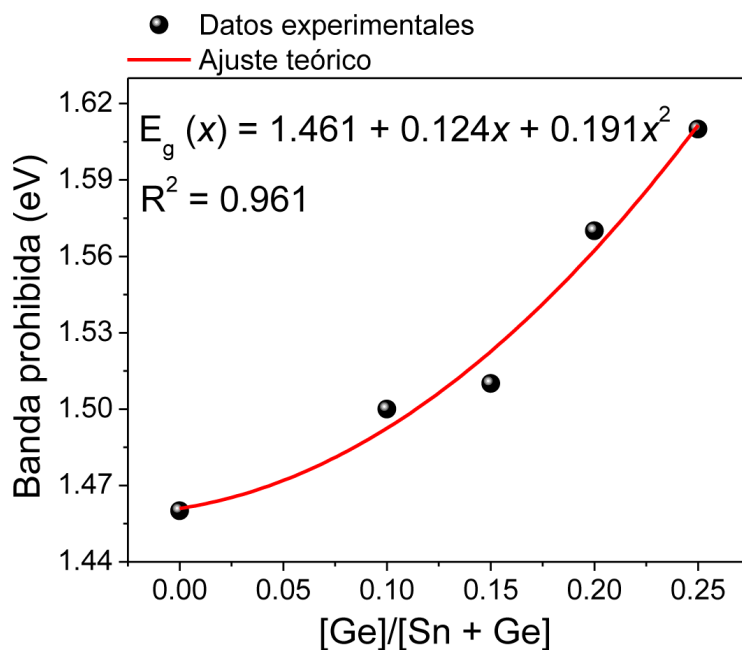


Figura 4.25: Banda prohibida en función del contenido de Ge, la línea continua representa el ajuste definido por la ley de Vegard.

El material kesterita CZTS y sus aleaciones presentan una cola de bandas relacionada con el desorden estructural y su alta densidad de defectos. La aleación de Ge puede adaptar eficazmente la brecha de banda prohibida, que se atribuye al desplazamiento del borde de absorción óptica desde el infrarrojo cercano a la región visible y la reducción de estados de defectos localizados en el material de CZTS [147]. La energía de Urbach (E_U) se define como el ancho de estas colas de banda, aportado por los estados de defectos localizados dentro de la banda prohibida. Bajo iluminación, estos estados defectuosos atrapan los electrones excitados, impidiendo su transición directa a la banda de conducción [148]. Estos defectos están asociados con la energía de Urbach (E_U), dada por la ecuación (4.11):

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right), \quad (4.11)$$

donde α_0 es una constante y E_U es el ancho de la cola de banda de los estados localizados. La energía de Urbach se calcula trazando una curva de $\ln(\alpha)$ en función de $h\nu$ y el recíproco de las pendientes de la parte lineal por debajo de la brecha de banda óptica da el valor de E_U . La Figura 4.26(a)-(e) representa el gráfico de $\ln(\alpha)$ frente a la energía del fotón para las películas de CZTS con diferente relación $\frac{[Ge]}{[Ge+Sn]}$. Para la película de CZTS ($x = 0$) la E_U es de 351.4 meV, que disminuye gradualmente hasta un E_U considerablemente bajo de 221.9 meV para la película de CZTGS con $x = 0.25$. Las energías de Urbach más grandes para $x = 0$ y $x = 0.1$ pueden originarse a partir de la presencia de una alta población de grupos de defectos dominantes como $[V_{Cu} + Zn_{Cu}]$, $[Zn_{Sn} + 2Zn_{Cu}]$ y $[2Cu_{Zn} + Sn_{Zn}]$ [148], mientras que la densidad de dicho defecto complejo se reduce para las muestras de CZTGS cuando $x = 0.15-0.25$. El equipo de trabajo de Rey, que por cierto tiene una excelente publicación donde determinan por fotoluminiscencia los posibles defectos en la estructura kesterita, revelaron que el principal factor responsable de estas colas de banda en la estructura kesterita corresponde al defecto complejo $[2Cu_{Zn} + Sn_{Zn}]$ [148]. Como se muestra en la Figura 4.26(f), la magnitud de la energía de Urbach disminuye a medida que aumenta la banda prohibida, lo que posiblemente esté asociado con la disminución del defecto complejo $[2Cu_{Zn} + Sn_{Zn}]$ a través de la sustitución Sn/Ge. Según Wexler et al., la incorporación de Ge suprime la formación de grupos de antisitio $[2Cu_{Zn} + Sn_{Zn}]$ debido al efecto del par inerte [50]. En CZTS, el Sn^{+4} se reduce fácilmente a Sn^{+2} y se estabiliza en el sitio Zn^{+2} . Mientras que Ge es estable en el estado +4 porque su reducción de +4 a +2 es termodinámicamente desfavorable, involucrando energía libre de Gibbs positiva [50].

Las constantes ópticas como el coeficiente de extinción, el índice de refracción y la constante dieléctrica de un material describen su comportamiento óptico, que son de

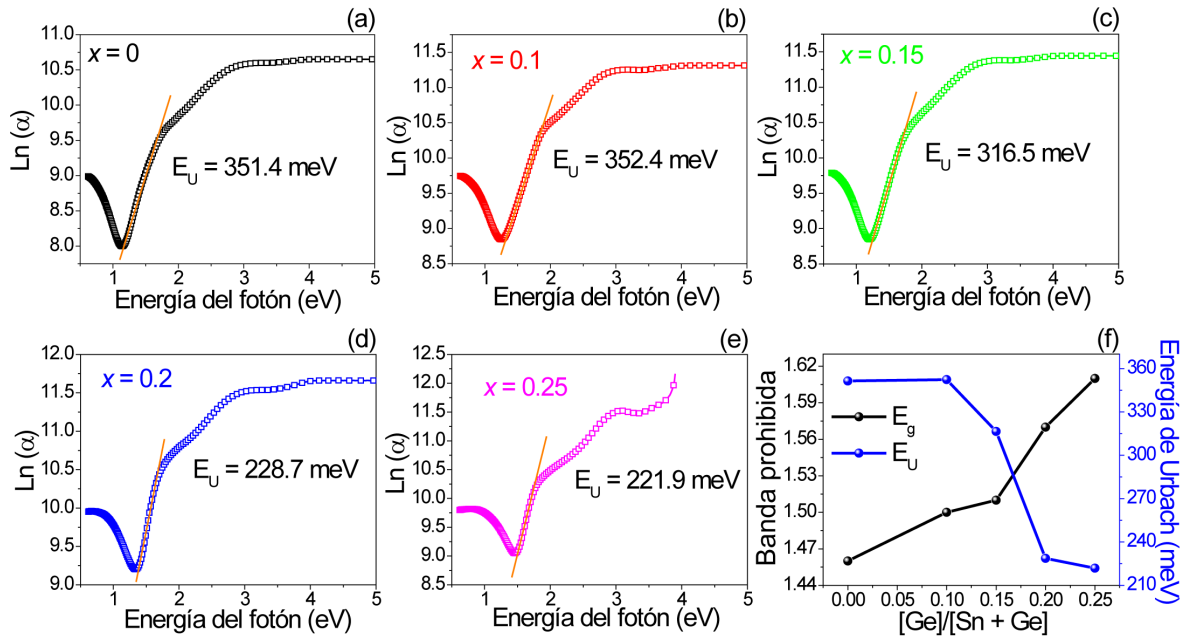


Figura 4.26: (a)-(e) Energía de Urbach de diferentes películas CZTGS aleadas con Ge ($x = 0-0.25$). Los valores de E_U se extrajeron de los espectros α_0 y (f) la variación de la banda prohibida frente a la energía de Urbach para películas delgadas CZTGS.

gran relevancia para las aplicaciones en celdas solares. El coeficiente de extinción (κ) es una medida de la fracción de luz perdida debido a la dispersión y absorción en el medio de penetración, esta se puede determinar a partir de α usando la relación (4.12):

$$\kappa = \frac{\alpha \lambda}{4\pi}, \quad (4.12)$$

La variación del coeficiente de extinción de películas delgadas de CZTGS en función de la energía se muestra en la Figura 4.27(a). El coeficiente de extinción disminuye cerca del borde de absorción en el intervalo de 1.0 a 1.5 eV y luego aumenta gradualmente de 1.5 a 2.5 eV. El valor de κ aumenta con el incremento de la relación Ge/Sn, lo que posiblemente se deba a la fuerte absorción en las películas de CZTGS con mayor espesor. Los valores de κ oscilan en el rango de 0.12 a 0.30 en el rango de energía del fotón de 1 a 2.5 eV y son más altos que los resultados informados [149]. El índice

de refracción (n) está relacionado con la polarizabilidad electrónica de iones y campo local dentro del material, que se puede deducir de la reflectancia (R) y el coeficiente de extinción usando la ecuación (4.13) [150]:

$$n = \frac{1 + R}{1 - R} + \left[\frac{4R}{(1 - R)^2} - \kappa^2 \right]^{1/2}, \quad (4.13)$$

La Figura 4.27(b) muestra la variación en n de las películas delgadas de CZTGS en función de la energía del fotón. El índice de refracción aumenta al aumentar la concentración de Ge, lo que se debe a la alta cristalinidad, la densificación de la película y la mejora del espesor, tal como lo pudimos observar en los análisis XRD y FESEM. Los valores de n varían de 2.58 a 1.13 en el rango de 1 a 2.5 eV y se mantienen constantes a mayor energía.

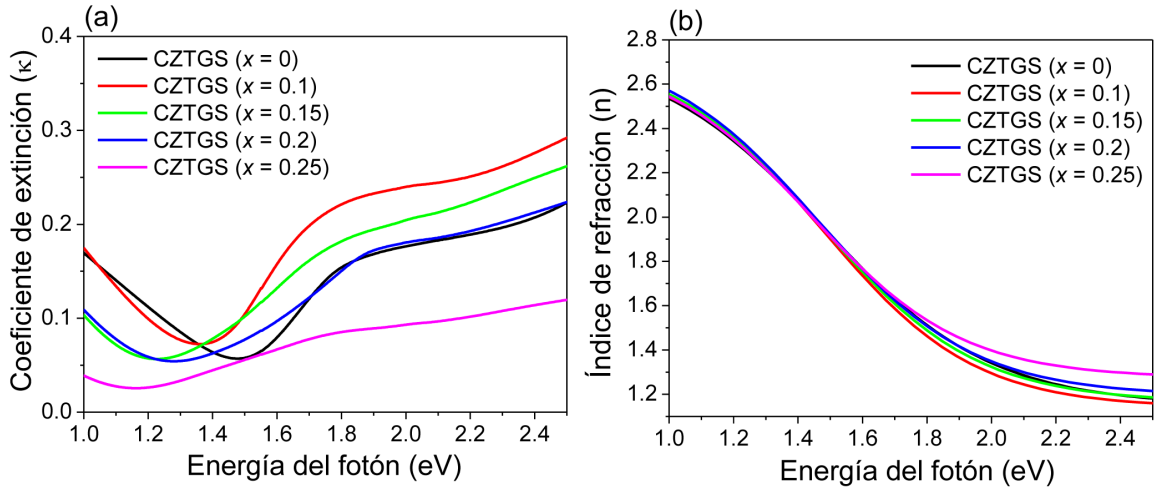


Figura 4.27: (a) Coeficiente de extinción y (b) índice de refracción en función de la energía del fotón de películas delgadas de CZTGS.

El aumento de n con el incremento de la concentración de Ge se ha explicado con más detalle en función de su dependencia de la polarizabilidad (α_P). La α_P podría determinarse usando la ecuación de Lorentz-Lorenz y el modelo de Clausius-Mosotti de la polarización del campo local usando la ecuación (4.14) [151, 152]:

$$\frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} = \frac{4\pi N\rho}{3M}\alpha_P, \quad (4.14)$$

donde N es el número de Avogadro, M es el peso molecular, ρ es la densidad relativa de las películas delgadas de CZTGS que puede determinarse mediante $\rho = \left(\frac{n_f^2-1}{n_f^2+1}\right) \left(\frac{n_b^2+1}{n_b^2-1}\right)$ [153]. Aquí, n_f y n_b representan el índice de refracción de películas delgadas de CZTGS y el material CZTS en bulto ($n_b = 2.56$ [75]), mientras que la relación $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)$ representa la pérdida por reflexión, que se puede determinar a partir de las intersecciones del eje y de las líneas rectas a energías más altas como se muestra en la Figura 4.28(a). El incremento de α_P puede atribuirse al radio atómico y la masa del átomo de Ge, que es más corta que la del átomo de Sn y, por lo tanto, conduce al aumento en el volumen de los espacios electrónicos. La polarizabilidad determina la distorsión de la nube de electrones del sistema ligado en un campo eléctrico alterno externo. Como se muestra en la Figura 4.28(b), el aumento en el contenido de Ge conduce a un aumento en la polarizabilidad electrónica que posiblemente esté asociado con la morfología de superficie compacta y densa de las películas de CZTGS con un espesor mejorado [152].

La dispersión del índice de refracción por debajo del borde de absorción entre bandas se ha analizado utilizando el concepto del modelo de oscilador único de Wemple y DiDomenico (*WDD*) utilizando la ecuación (4.15):

$$(n^2 - 1)^{-1} = \frac{E_0}{E_d} + \frac{1}{E_0 E_d} (h\nu)^2, \quad (4.15)$$

donde E_d es la energía de dispersión relacionada con la fuerza promedio de las transiciones ópticas entre bandas y E_0 es la brecha de banda de energía promedio relacionada con la energía de enlace de los diferentes enlaces químicos presentes en el material. La gráfica de $(n^2 - 1)^{-1}$ en función de $(h\nu)^2$ produce una línea recta, que

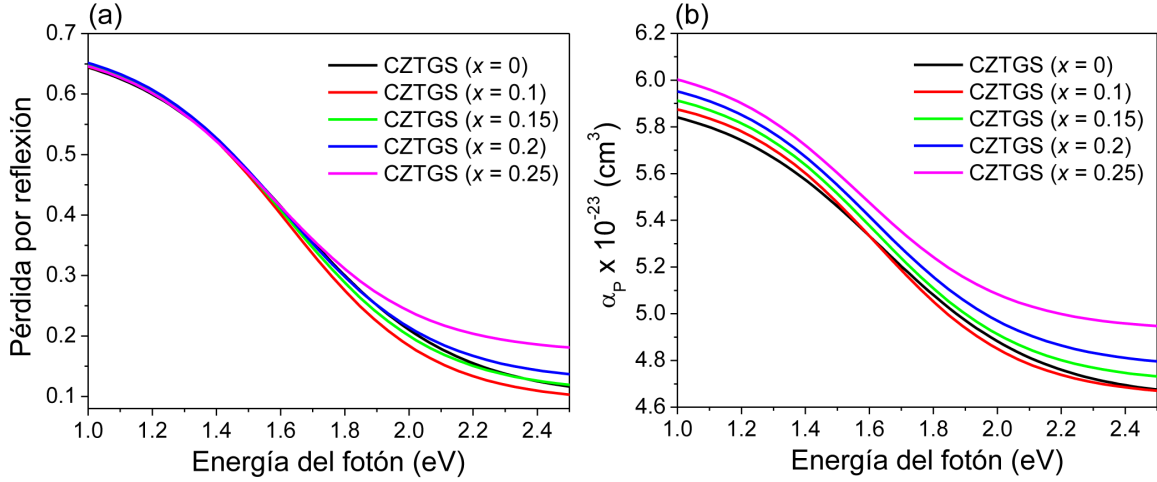


Figura 4.28: (a) Pérdida de reflexión y (b) polarizabilidad electrónica en función de la energía en las películas delgadas de CZTGS.

da los valores de E_d y E_0 como se ilustra en la 4.29, la pendiente de la recta da el valor de $(E_0 E_d)^{-1}$, mientras que la intersección da el parámetro E_0/E_d . El índice de refracción estático se define por $n_0 = \sqrt{1 + \frac{E_d}{E_0}}$, la fuerza del oscilador se puede definir como $f = E_d E_0$ y la constante dieléctrica estática como $\epsilon_s = n_0^2$

En la Tabla 4.6, podemos ver que E_0 aumenta de 2.77 eV a 2.86 eV para las películas de CZTGS cuando la relación $\frac{[Ge]}{[Ge+Sn]}$ aumenta de $x = 0$ a 0.25. Se puede obtener un valor aproximado de la banda prohibida a partir del modelo de oscilador único de Wemple y DiDomenico (*WDD*), utilizando la relación $E_g = \frac{E_0}{2}$, que concuerda bien con la relación de Tauc. Un aumento lineal en los valores de E_d de 4.71 eV para $x = 0$ a 4.93 eV para $x = 0.25$, está asociado con el cambio en el número de coordinación del catión vecino más cercano al anión debido al reemplazo parcial de Ge por Sn. Adicionalmente, podemos observar el mayor valor de E_d para $x = 0.25$, lo que indica la reducción del desorden estructural en el material. La fuerza del oscilador aumenta con el contenido de Ge, debido al reemplazo de Sn por Ge. El índice de refracción estático está relacionado con la constante dieléctrica estática del material y su incremento con Ge confirma la

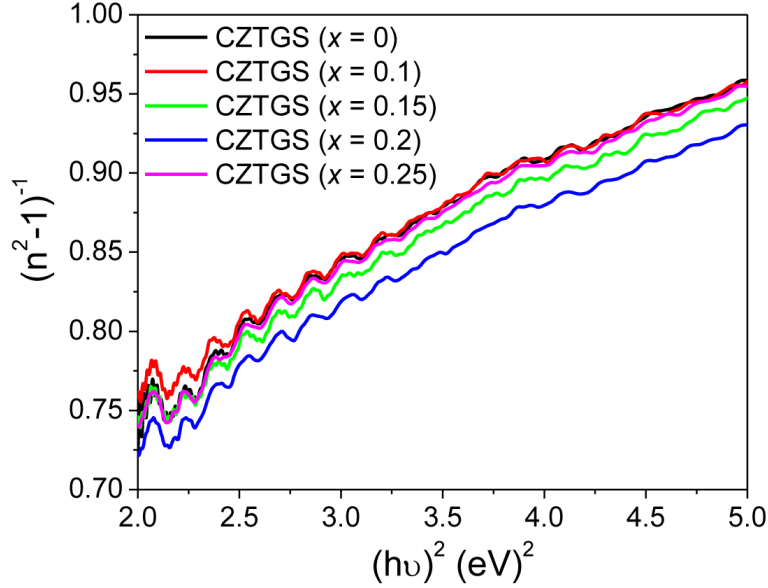


Figura 4.29: Gráfico $(n^2 - 1)^{-1}$ en función de $(h\nu)^2$.

mejora de la microestructura cristalina de las películas delgadas.

Tabla 4.6: Valores de la banda prohibida mediante E_0 , energía de dispersión E_d , la fuerza del oscilador f , índice de refracción estático n_0 y constante dieléctrica estática ϵ_s .

Muestra	$E_0(\text{eV})$	$E_d(\text{eV})$	$f(\text{eV})$	n_0	ϵ_s
0	2.77	4.71	13.04	1.64	2.78
0.1	2.79	4.72	13.16	1.64	2.78
0.15	2.83	4.74	13.41	1.63	2.65
0.2	2.82	4.82	13.59	1.65	2.72
0.25	2.86	4.93	14.10	1.65	2.72

La constante dieléctrica es una propiedad intrínseca del material y puede deducirse de n y κ . La constante dieléctrica compleja tiene dos partes: la parte real (ϵ_r) y la parte imaginaria (ϵ_i). La parte real describe la reducción de la velocidad de la luz cuando interactúa con el material y la parte imaginaria está relacionada con la interacción del campo eléctrico local con el material debido al momento dipolar [152]. Las constantes

dieléctricas reales e imaginarias se pueden calcular utilizando las ecuaciones (4.16):

$$\begin{aligned}\epsilon_r &= n^2 - \kappa^2 \\ \epsilon_i &= 2n\kappa ,\end{aligned}\tag{4.16}$$

La variación de ϵ_r e ϵ_i para diferentes películas delgadas con diferente contenido de Ge en función de la energía se muestran en la Figura 4.30(a) y (b). Los valores de la parte real son superiores a la parte imaginaria de las constantes dieléctricas. La parte real disminuye de 6.5 a 1.25 cuando la energía del fotón aumenta de 1.0 a 2.5 eV, lo que sugiere la desaceleración de la velocidad de la luz incidente en las películas de CZTGS. En una aplicación adecuada, una constante dieléctrica más alta (~ 6 para CZTS) conduce a fuerzas de atracción más pequeñas entre los pares electrón-hueco generados para evitar la recombinación cerca de la zona de agotamiento [154]. Por otro lado, similar al coeficiente de extinción, la parte imaginaria exhibe un comportamiento oscilatorio en la región de luz visible. ϵ_i es menor para CZTGS con $x = 0.25$ en comparación con la película de CZTS pura. La variación de las constantes dieléctricas con la energía del fotón incidente indica que existe alguna interacción entre los fotones incidentes y las películas delgadas, la cual está definida por el factor de disipación llamado pérdida dieléctrica, $\tan \delta$. Esta pérdida dieléctrica es energía que va en forma de calor en un material dieléctrico en un campo eléctrico variable y se representa por: $\tan \delta = \frac{\epsilon_i}{\epsilon_r}$ [155]. La variación en $\tan \delta$ en las películas de CZTGS con la energía incidente en forma de luz se muestra en la Figura 4.30(c). La pérdida dieléctrica disminuye en el rango de 1.0 a 1.5 eV y luego aumenta al alcanzar un punto constante por encima de 1.8 eV. Es interesante observar que $\tan \delta$ disminuye con el aumento de la relación Ge/Sn cerca de la banda prohibida y aumenta a partir de entonces a mayor energía. Para todas las películas, el valor de $\tan \delta$ se encuentra por debajo de 1, lo que indica que la aleación de

Ge reduce las pérdidas de energía en forma de calor. La película con $x = 0.25$ muestra una pérdida dieléctrica mínima en comparación con otras películas, lo que sugiere que esta relación de aleación en particular posee una buena calidad óptica.

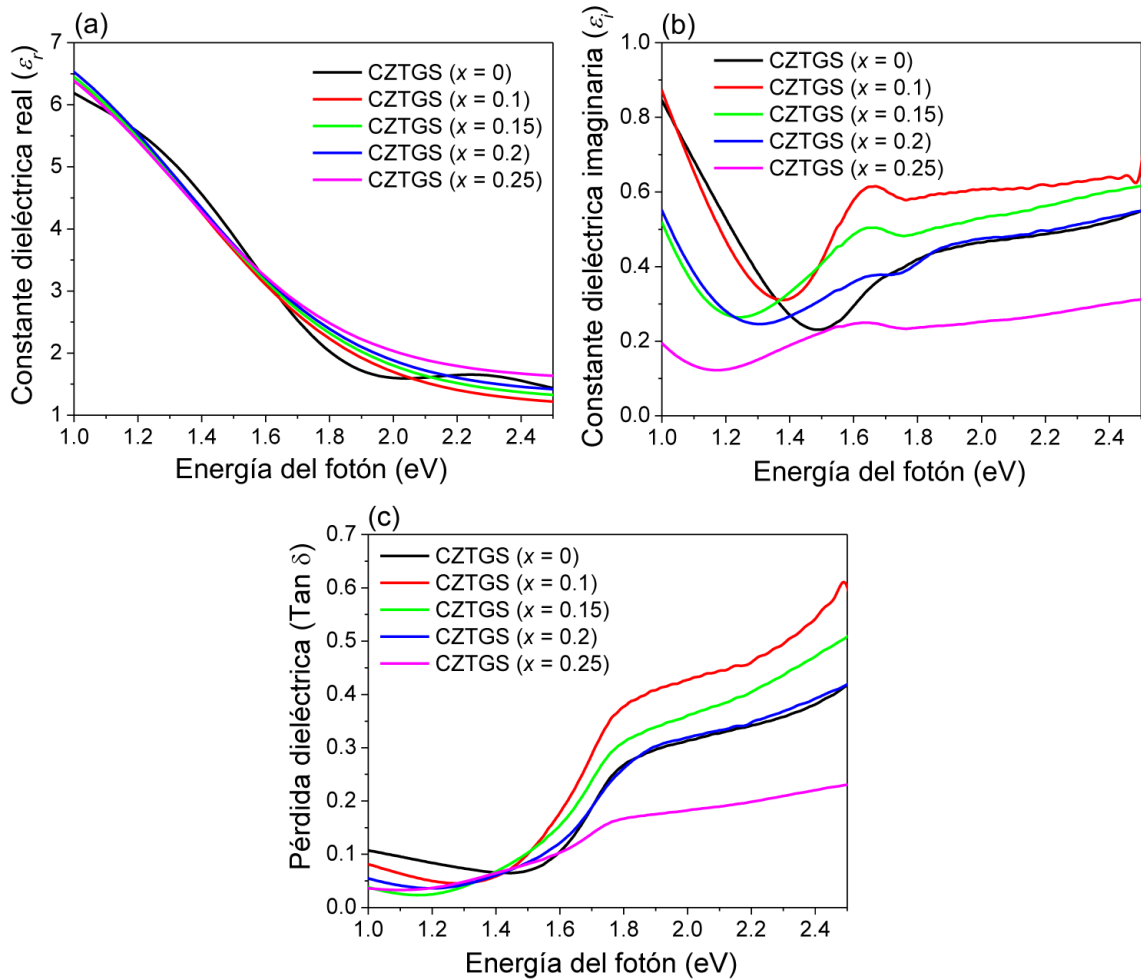


Figura 4.30: (a)-(b) Parte real e imaginaria de la constante dieléctrica y (c) pérdida dieléctrica en películas delgadas de CZTGS.

La conductividad óptica (σ_{opt}) es una medida a la respuesta de frecuencia de un material cuando se expone a la radiación electromagnética. Este parámetro es muy relevante para un material absorbente ya que mide la conductancia de cargas eléctricas bajo excitaciones ópticas. La conductividad óptica está relacionada con el índice de refracción y el coeficiente de absorción a través de la siguiente relación (4.17) [152]:

$$\sigma_{opt} = \frac{\alpha n c}{4\pi}, \quad (4.17)$$

donde c es la velocidad de la luz en el vacío.

En la Figura 4.31(a) se observa que las películas muestran una mayor conductividad óptica del orden de 10^{13} a 10^{14} s^{-1} y aumenta con el aumento en la concentración de Ge. Para $x = 0.25$, la conductividad óptica se reduce ligeramente, posiblemente debido a la morfología de la superficie granular. Todas las películas manifiestan alta σ_{opt} en la región de mayor energía. Esto puede deberse a la alta fotorrespuesta, ya que la tasa de excitación de los electrones aumenta con el incremento de la energía del fotón.

La conductividad eléctrica (σ_{Elect}) se puede calcular usando la ecuación (4.18) [152]:

$$\sigma_{Elect} = \frac{2\lambda\sigma_{opt}}{\alpha}, \quad (4.18)$$

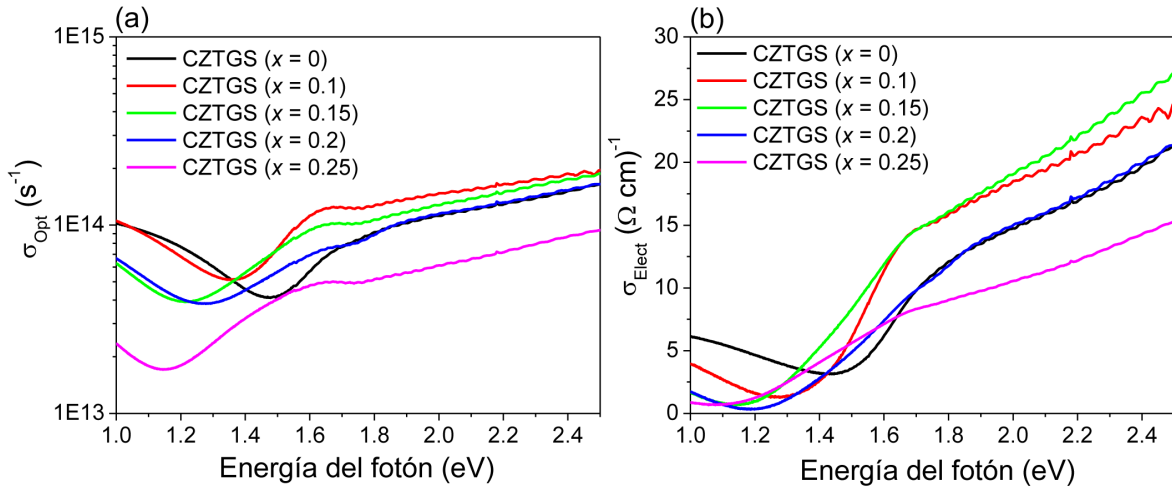


Figura 4.31: (a)-(b) Conductividad óptica y eléctrica en las películas delgadas de CZTGS.

La variación de la conductividad eléctrica en función de la energía del fotón para las películas delgadas de CZTGS se muestra en la Figura 4.31(b). Similar a la conductividad

óptica, la conductividad eléctrica aumenta con el aumento del contenido de Ge, excepto para la película con $x = 0.25$. La conductividad eléctrica para todas las películas es del orden de $10^1 (\Omega\text{cm})^{-1}$ cerca de la banda prohibida. Esperamos y especulamos que estas constantes ópticas determinadas experimentalmente para películas delgadas de CZTGS sean útiles como parámetros de entrada en un modelo numérico para predecir el rendimiento del dispositivo de una manera más precisa.

4.3.4. Propiedades eléctricas

Las propiedades eléctricas de las películas de CZTGS se obtuvieron mediante mediciones de efecto Hall en configuración de Van der Pauw y los resultados se muestran en la Figura 4.32. Para mayor precisión, realizamos la medición en cuatro regiones diferentes para cada muestra, y el error fue inferior al 5%. Todas las películas exhiben conductividad de tipo-p como lo revela el signo positivo del voltaje de Hall. Esta conductividad tipo-p se debe a la alta población de los defectos antisitio de Cu_{Zn} y V_{Cu} [148, 156]. La concentración de huecos aumenta gradualmente con el aumento del contenido de Ge. Para $x = 0$, la concentración de portadores (p) y la movilidad (μ) fueron $7.69 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ y $26.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, respectivamente. La movilidad de nuestra película de CZTS es particularmente mayor en comparación con más valores publicados, lo que sugiere una morfología superficial uniforme y compacta [127]. Para $x = 0.1$, la concentración de portadores y la movilidad no cambiaron mucho, sin embargo, cuando el contenido de Ge aumenta de $x = 0.15$ - 0.25 , la concentración de portadores aumentó en un orden de magnitud ($\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) y la movilidad presenta la tendencia contraria al bajar de 26.7 en CZTS puro a $3.11 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ en $x = 0.25$. Los resultados de conductividad eléctrica de las películas delgadas de CZTGS fueron 6.35 , 0.786 , 0.63 , 0.439 y $0.185 (\Omega\text{cm})^{-1}$ al aumentar x de 0 a 0.25 .

Las propiedades eléctricas están estrechamente relacionadas con los posibles defectos

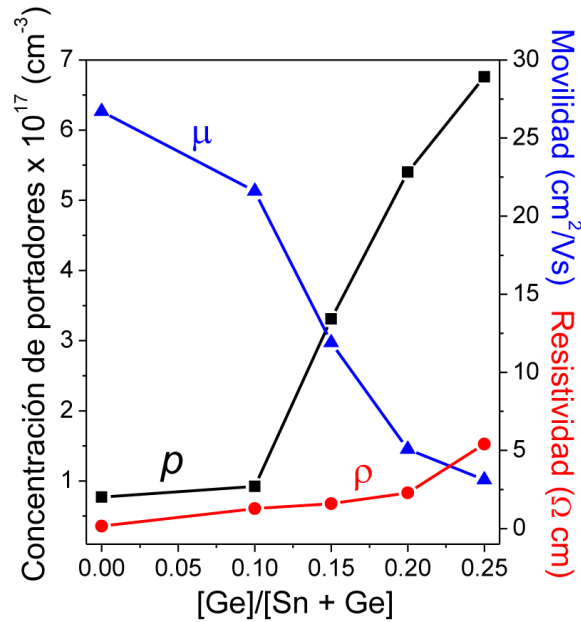


Figura 4.32: Concentración de portadores (p), resistividad (ρ) y movilidad (μ) de las películas delgadas de CZTGS en función del contenido de Ge.

como vacantes, intersticios y antisitios, ya que tienen un impacto directo en la generación, separación y recombinación de los pares electrón-hueco. La energía de Urbach se puede correlacionar con las propiedades eléctricas ya que los posibles defectos puntuales se redujeron por la ocupación preferencial del Ge en el sitio de Sn. El efecto neto es una mejora en la conductividad tipo-p al aumentar la relación Ge/Sn que se observa claramente en nuestro estudio. Además, debido a la diferencia en las características del enlace Sn-S y Ge-S, la red de CZTS podría distorsionarse, lo que daría como resultado un posible desajuste entre los centros de cargas positivas y negativas que promueve una separación eficiente de los pares electrón-hueco [113, 157]. Sin embargo, no se recomienda una aleación pesada de Ge, ya que conduce a una banda prohibida más grande y a una fotocorriente más baja [122]. Este déficit puede ser compensado utilizando una estrategia llamada gradiente de la banda prohibida [158, 159].

4.3.5. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS)

Los estados de oxidación de los elementos constituyentes y la composición de la superficie de las películas delgadas de CZTGS con diferente contenido de Ge se estudiaron mediante XPS. La Figura 4.33 se muestra el espectro XPS calibrado de la película de CZTGS con aleación de Ge, donde la limpieza superficial con iones de argón es importante para realizar las mediciones. El espectro completo revela los elementos constituyentes presentes en la película de CZTS, que son carbono, oxígeno, azufre, cobre, zinc y estaño.

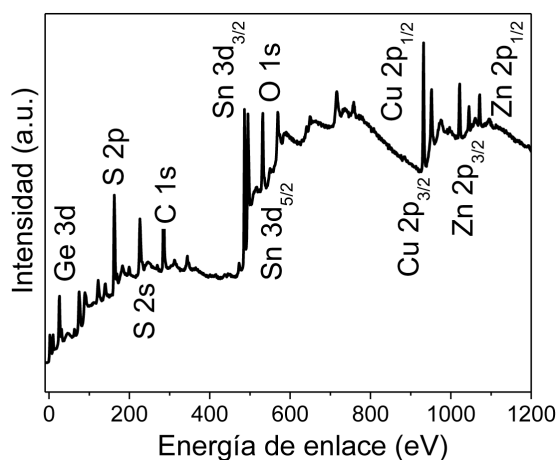


Figura 4.33: Espectro XPS completo de la película delgada de CZTGS con $x = 0.25$.

Los espectros a nivel de núcleo de alta resolución presentan los picos característicos del Cu(2p), Zn(2p), Sn(3d), Ge(3d) y S(2p). El espectro de alta resolución para el Cu(2p) presenta dos picos cuyas energías de enlace son de 931.72 eV para Cu 2p_{3/2} y de 951.62 eV para Cu 2p_{1/2} con una separación muy característica de 19.9 eV, aproximadamente, indicativo de un estado de oxidación monovalente de Cu⁺ (Figura 4.34(a)). Al aumentar el contenido de Ge hay una diferencia constante de ~ 19.9 eV, no existen otros picos satélites en 933.7 eV y en 940-945 eV, que son característicos del CuO con

una valencia de Cu^{+2} . El estado divalente del Zn se confirma mediante los dos picos definidos en energías de enlace de 1021.51 eV para Zn $2p_{3/2}$ y 1044.63 eV para Zn $2p_{1/2}$, con una diferencia de 23.11 eV, se puede observar la misma tendencia, al aumentar el contenido de Ge se conserva la misma diferencia de energía de ~ 23.11 eV, además no existen picos satélites indicativo de otros estados de oxidación (Figura 4.34(b)). Las líneas Sn $3d_{3/2}$ y Sn $3d_{5/2}$ aparecen en 494.32 eV y en 485.93 eV, respectivamente, con una diferencia de energía de 8.4 eV, esta separación confirma la presencia de Sn^{+4} en las películas de CZTGS. Estos espectros XPS presentan un hombro adicional en aproximadamente 497 eV, relacionado con una línea Auger *LMM* del Zn y se ha observado en algunos casos para el compuesto de CZTS [160]. Esta separación en los picos se mantiene constante en energía cuando se aumenta el contenido de Ge, por otro lado el pico relacionado con la línea Auger *LMM* de Zn indica que existe Zn^{+2} en las películas de CZTGS, en lugar de otros estados de oxidación que se pueden presentar en el Zn, como por ejemplo el Zn^0 (Figura 4.33(c)). La energía de enlace del pico de Ge $3d$ en el espectro XPS como se ilustra en la Figura 4.34(d), exhibe dos picos ubicados en 30.61 eV y 32.2 eV, que coinciden muy bien con los niveles centrales del Ge $3d$ tetravalente Ge^{+4} .

Se realizó un análisis más detallado para los picos de S en las diferentes películas de CZTGS con diferente contenido de Ge. Los espectros XPS para el S se muestran en la Figura 4.35(a)-(e), los picos de S de las 5 muestras se analizaron mediante deconvolución para obtener una mejor comprensión de las especies de azufre presentes. El espectro para el S($2p$) revela un espectro complejo, al hacer una correcta deconvolución presenta dos dobletes con una diferencia de energía característica de aproximadamente 1.2 eV, lo que sugiere que el estado de oxidación del azufre es S^{-2} . En todos los casos se han marcado en los espectros las distintas especies de azufre, las especies que tienen menor energía aparecen en el rango de ~ 161 eV para S $2p_{3/2}$ y en ~ 162.5 eV para S $2p_{1/2}$ marcados

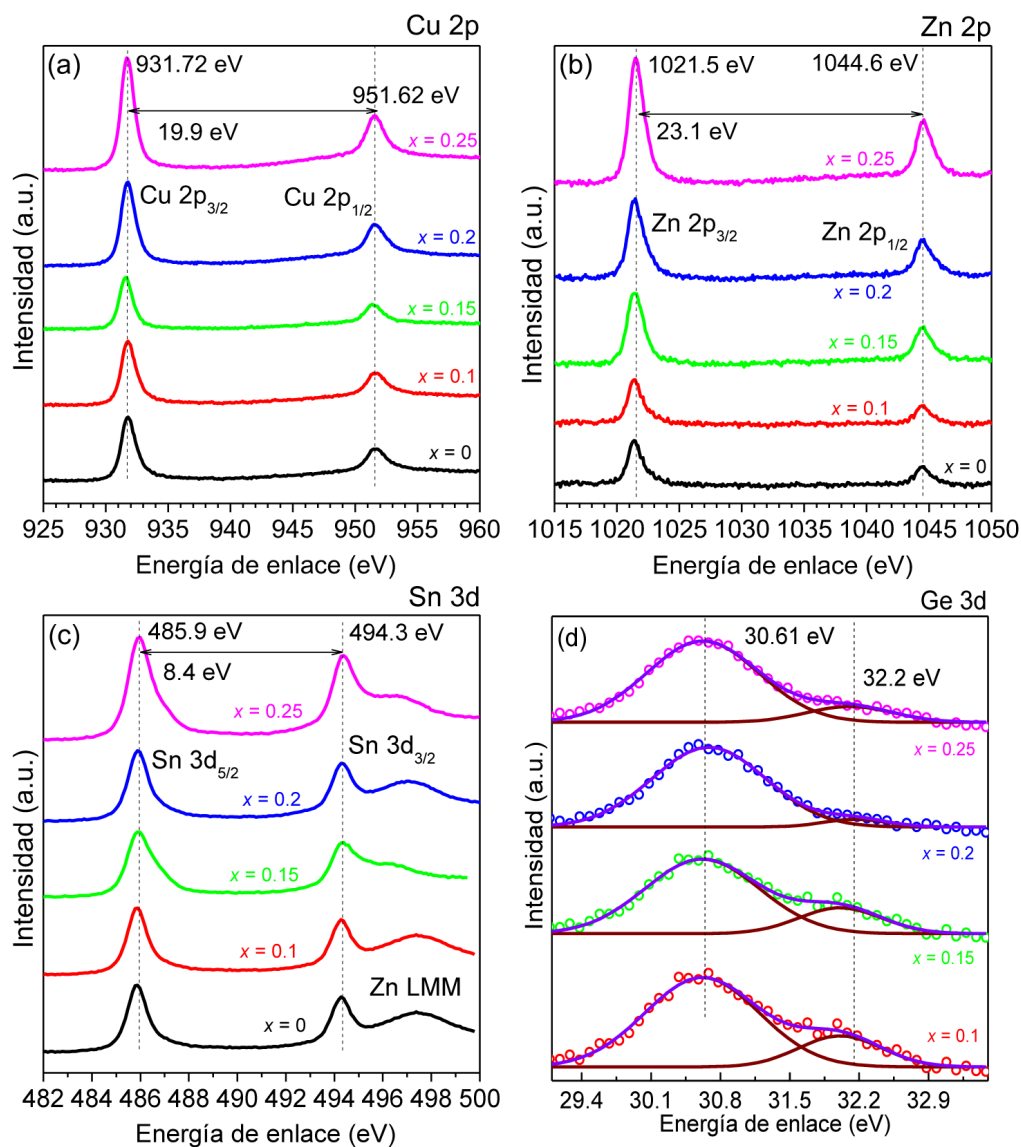


Figura 4.34: Espectros XPS de alta resolución a nivel de núcleo para el (a) Cu(2p), (b) Zn(2p), (c) Sn(3d) y (d) Ge(3d) en las películas delgadas de CZTS con diferente aleación de Ge.

en color violeta, en comparación a las especies de mayor energía que aparecen en el rango de ~ 163.5 eV para S 2p_{3/2} y ~ 164.5 eV para S 2p_{1/2} marcados en color naranja. Las especies con un rango de energía bajo indican que el azufre está unido a la red CZTGS y coincide bien con los valores de energía informados anteriormente y confirma la presencia del estado de valencia S⁻² [161]. Por otro lado, la especie con un rango de

energía mayor se atribuye principalmente al reactivo fuente de azufre, que este caso fue TU, estos nos indica que existe TU sin reaccionar en las películas de CZTGS, cuyo valor de energía de enlace cumple muy bien con el =S en $C(NH)_2S$ informado en la literatura [162]. Otro punto importante que se puede observar en las Figuras 4.35 es que cuando se aumenta el contenido de Ge, los picos en mayor energía disminuyen en intensidad, esto puede indicar que la TU está reaccionando completamente y consecuentemente puede mejorar el tamaño de cristalito, tal y como se observó en SEM para la película con $x = 0.25$. No se observan otros picos espectrales con energías superiores a 166 eV representativos del S^0 , lo que indica que la subred de sulfuro en las películas delgadas de CZTGS es estable frente a la oxidación.

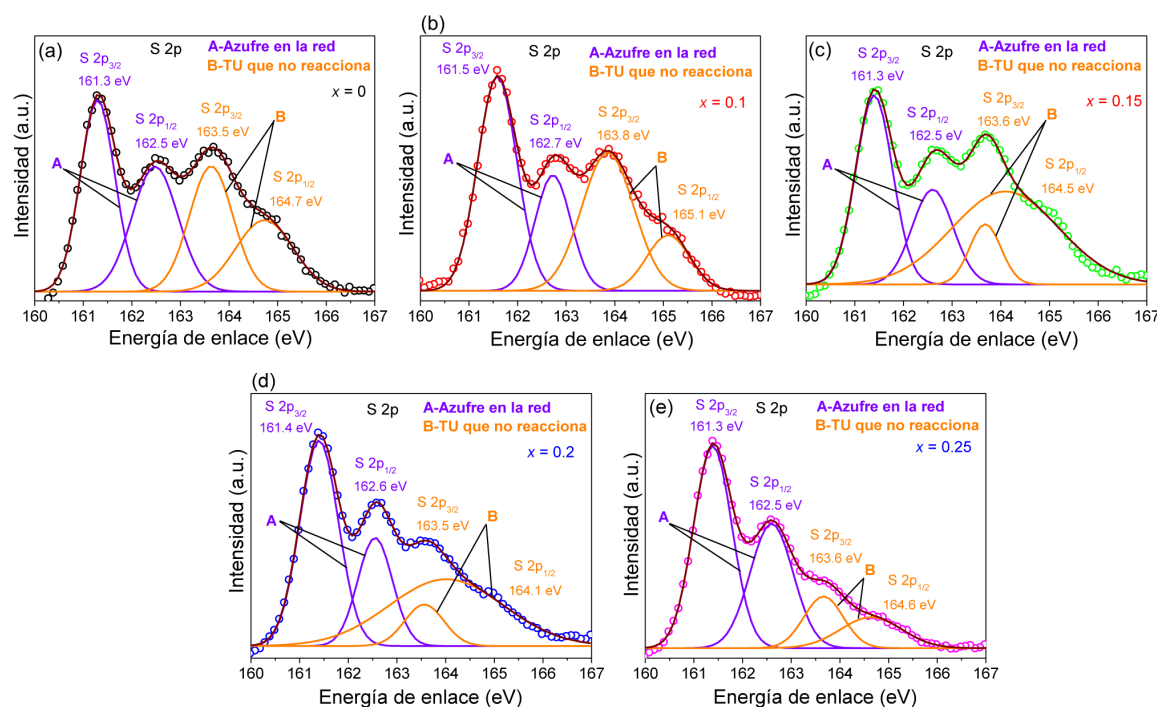


Figura 4.35: (a)-(d) Espectros XPS de alta resolución en el rango de $S(2p)$ muestran los picos de $S 2p_{3/2}$ y $S 2p_{1/2}$ para las dos especies diferentes de azufre presentes en las películas delgadas de CZTGS.

Además de este análisis en los picos de S y ver los efectos de incorporar Ge en la red de CZTS, se analizó los picos de Sn, los espectros deconvolucionados se pueden

observar en la Figura 4.36(a)-(e). Los espectros XPS del Sn $3d$ a nivel de núcleo muestra un incremento relativo de la señal Sn^{+4} con respecto a Sn^{+2} al aumentar de $x = 0$ a 0.25. Esto confirma que la sustitución de Ge puede mejorar la presencia de Sn^{+4} y restringir la formación de los estados de oxidación Sn^{+2} del estaño [44, 54].

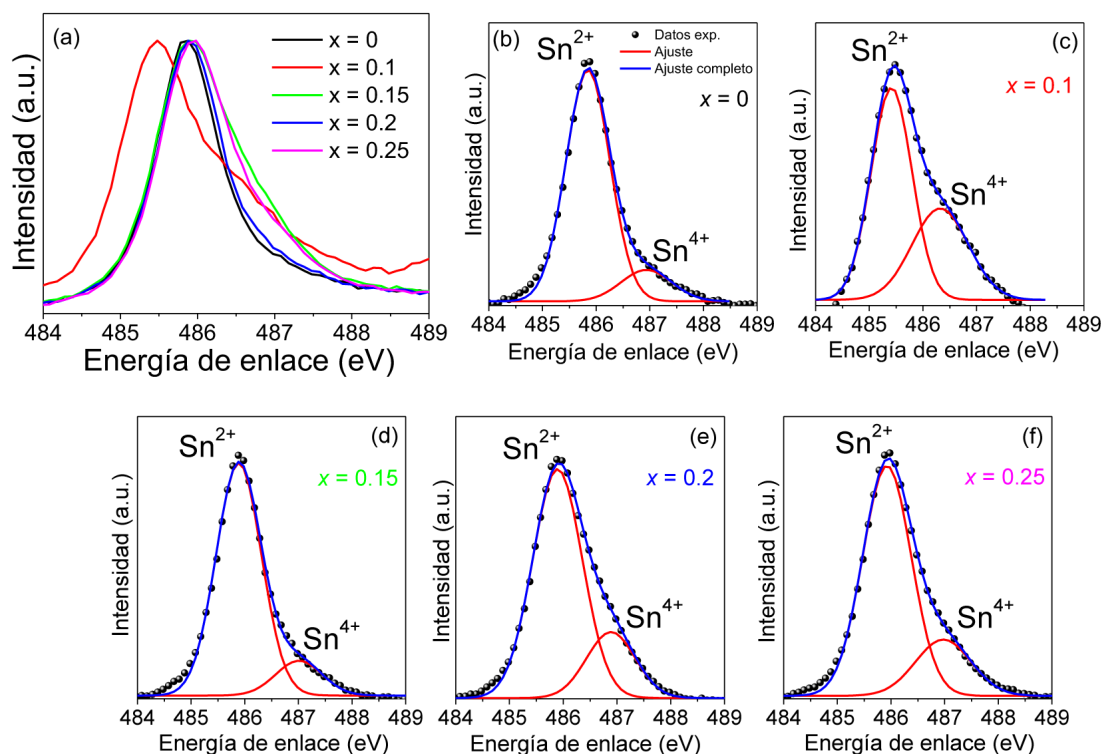


Figura 4.36: (a)-(f) Espectros XPS de alta resolución en el rango de Sn($3d$): estados Sn^{+2} y Sn^{+4} para las película delgada de CZTGS.

En resumen, los análisis XPS sugieren que la tinta molecular es un medio viable para depositar películas delgadas de CZTGS, ya que las especies químicas presentan estados de oxidación adecuados: Cu^+ , Zn^{+2} , Sn^{+4} , Ge^{+4} y S^{-2} , con una menor contribución de O, C y $\text{C}(\text{NH})_2\text{S}$.

Las concentraciones atómicas relativas de Cu, Zn, Sn, Ge y S se determinaron a partir de las áreas integradas de cada pico, esto se realizó con el software libre *CasaXPS* versión 2.3.25. El at% de los elementos constituyentes en función del contenido de Ge

se muestra en la Figura 4.37 y en la Tabla 4.7 se resume el análisis de su composición de todas las películas delgadas. Las razones de $\frac{[Cu]}{[Zn+Sn]}$ y $\frac{[Zn]}{[Sn]}$ para $x = 0$ fueron 0.88 y 1.06 respectivamente, mostrando una composición pobre en Cu y rica en Zn, lo que promueve una alta densidad de V_{Cu} y contribuye a la conductividad tipo-p [25]. La relación $\frac{[Ge]}{[Ge+Sn]}$ aumenta monótonamente de 0.09 a 0.31 cuando se aumenta la concentración de Ge de 0.1 a 0.25. Por otro lado, se encontró que las relaciones $\frac{[Zn]}{[Ge+Sn]}$ varían de 1.06 a 1.22, indicando una favorable composición rica en Zn en nuestras películas de CZTGS [44]. Existe una ligera deficiencia en azufre para $x = 0$ y 0.2, que se puede compensar ajustando la estequiometría de la tinta molecular inicial o en su defecto modificar el tratamiento térmico utilizando una atmósfera rica en S, a condición de que los precursores metálicos no se vean afectados.

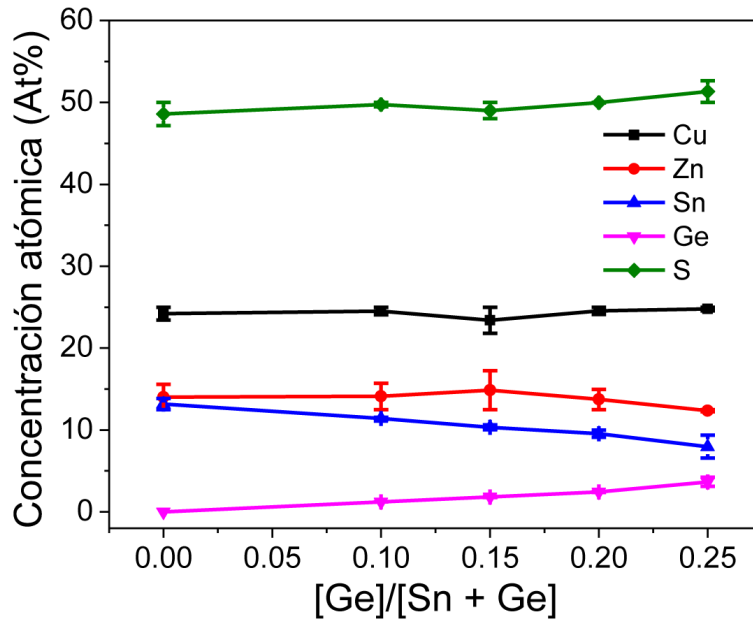


Figura 4.37: Concentración atómica de las películas delgadas de CZTGS con diferente contenido de Ge.

Dado que la aleación de Ge en las películas de CZTS aumenta la banda prohibida, es interesante saber si esta variación de la banda prohibida se debe al aumento de

Tabla 4.7: Análisis en la composición por XPS de las películas delgadas de CZTS con diferente contenido de Ge.

Muestra	Composición (at %)					Relación	
	Cu	Zn	Sn	Ge	S	$\frac{[Ge]}{[Ge+Sn]}$	$\frac{[Zn]}{[Sn+Ge]}$
CZTS	24.21	14.03	13.18	0	48.58	0	1.06
CZTGS ($x = 0.1$)	24.53	14.11	11.4	1.23	49.73	0.09	1.11
CZTGS ($x = 0.15$)	23.41	14.86	10.34	1.83	49	0.15	1.22
CZTGS ($x = 0.2$)	24.55	13.74	9.55	2.43	49.97	0.20	1.14
CZTGS ($x = 0.25$)	24.77	12.36	7.97	3.67	51.32	0.31	1.06

energía del mínimo de la banda de conducción (CBM) o a la disminución en energía del máximo de la banda de valencia (VBM). Para investigar esto, se realizaron análisis en los espectros de banda de valencia XPS (VB) en las películas de CZTGS. El borde de la banda de valencia para las películas de CZTGS se puede extrapolar a partir de sus espectros de banda de valencia correspondientes. Como se muestra en la Figura 4.38(a), el VBM para $x = 0$ a 0.25 es 0.09, 0.07, 0.06, 0.14 y 0.15 eV, respectivamente. Para dilucidar el impacto de la incorporación de Ge en la estructura de la banda de energía, las posiciones de VBM en relación con el nivel de energía de Fermi se muestran en la Figura 4.38(b).

Considerando la teoría clásica de los semiconductores y aplicando la ecuación (2.10), hemos calculado el nivel de energía de Fermi $E_{f(p)}$ para las películas delgadas de CZTGS. En este caso consideramos que p_{po} es igual a N_A obtenida por mediciones por efecto Hall, para obtener el $n_{i(p)}$ usamos la ecuación (2.5) pero necesitamos N_C y N_V , las densidades efectivas en la banda de conducción y en la banda de valencia, respectivamente, definidas por las relaciones (2.6) y (2.7).

En este punto se hace una aproximación para determinar las masas efectivas de los diferentes compuestos de CZTS cuando existe una aleación con Ge. Es evidente

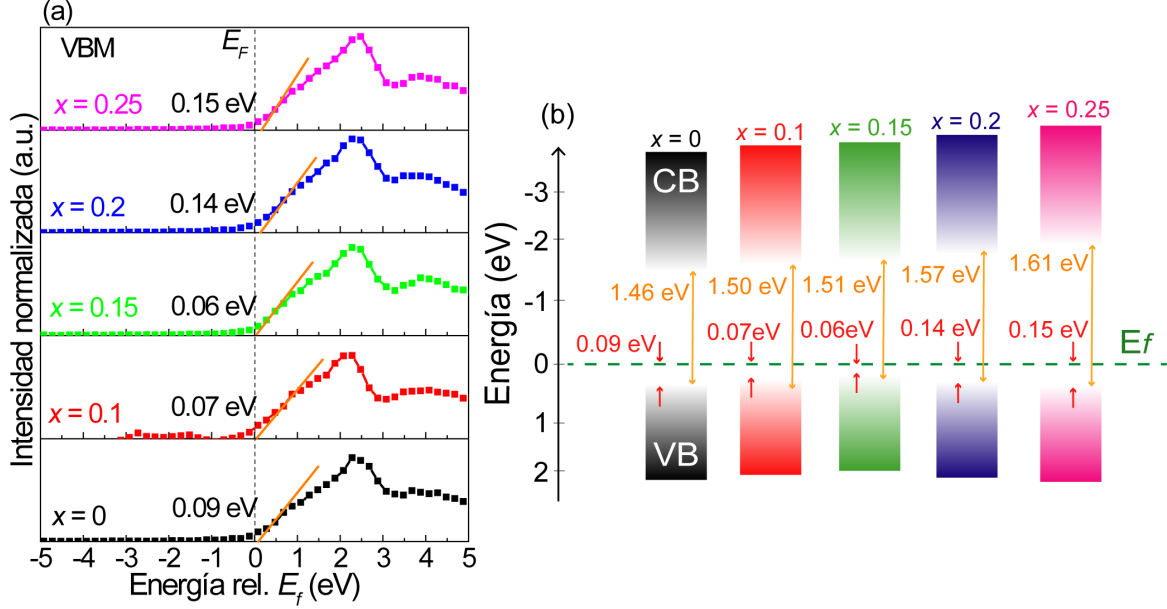


Figura 4.38: (a) Espectros de la banda de valencia por XPS y (b) representación esquemática de la alineación de las bandas correspondiente a películas delgadas de CZTGS con diferente contenido de Ge. La flecha roja representa la distancia entre VBM y el nivel de energía de Fermi y la flecha dorada indica la banda prohibida obtenida a partir de mediciones ópticas.

que la masa efectiva de electrones y huecos influye directamente en las propiedades de transporte, por lo tanto, experimentará un cambio debido a la sustitución parcial de Sn por Ge en la capa absorbente de CZTGS. Estos valores se pueden determinar utilizando las ecuaciones (4.19):

$$\begin{aligned}
 m_h^* &= (1 - x)m_{h,CZTS}^* + xm_{h,CZGS}^* \\
 m_e^* &= (1 - x)m_{e,CZTS}^* + xm_{e,CZGS}^* ,
 \end{aligned}
 \tag{4.19}$$

Consideramos que las masas efectivas de m_e^* y m_h^* en el CZTS son 0.18 y 0.71 [75], respectivamente, mientras que m_e^* y m_h^* en el CZGS son 0.21 y 0.91 [159]. Todos estos valores estimados se resumen en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8: Masa efectiva de electrón y hueco, densidad efectiva de estados de conducción ($N_C \times 10^{19}$) y banda de valencia ($N_V \times 10^{19}$), densidad de portador intrínseco ($n_{i(p)} \times 10^6$) y nivel de energía de Fermi en las películas de CZTGS.

Muestra	m_e^*	m_h^*	$N_C(\text{cm}^{-3})$	$N_V(\text{cm}^{-3})$	$n_{i(p)}(\text{cm}^{-3})$	$E_{f(p)}(\text{eV})$ Teórico	$E_{f(p)}(\text{eV})$ Exp.
$x = 0$	0.18	0.71	1.91	1.50	2.92	0.11	0.09
$x = 0.1$	0.183	0.73	1.96	1.54	1.39	0.106	0.07
$x = 0.15$	0.1845	0.74	1.98	1.59	1.17	0.073	0.06
$x = 0.2$	0.186	0.75	2.01	1.62	0.37	0.061	0.14
$x = 0.25$	0.1875	0.76	2.03	1.66	0.17	0.056	0.15

Los resultados aquí presentados demuestran el gran potencial del procesamiento basado en soluciones para adaptar los niveles de energía a través de la correcta incorporación de Ge para construir celdas solares y celdas solares tipo tándem con un alto rendimiento y no solo a limitarse a celdas solares, si no a otros dispositivos optoelectrónicos.

4.4. Celdas solares de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$

4.4.1. Capa ventana bloqueadora de huecos (TiO_2)

El espectro Raman de la película de TiO_2 se muestra en la Figura 4.39, se observan 3 modos activos Raman característicos de la fase anatasa con simetrías $E_{g(1)}$, $B_{1g(1)}$ y $E_{g(3)}$ en 146.2, 397 y 641 cm^{-1} , respectivamente. Se puede ver que el pico más fuerte esta en $\sim 144 \text{ cm}^{-1}$ debido a la fase anatasa, que coincide exactamente con los datos de referencia obtenidos en la literatura [163].

En la Figura 4.40 se ilustra el espectro de transmitancia de la película de TiO_2 , se puede observar que efectivamente es una capa ventana al contar con una región de transmitancia amplia. Además, podemos apreciar en el inset de la Figura la banda

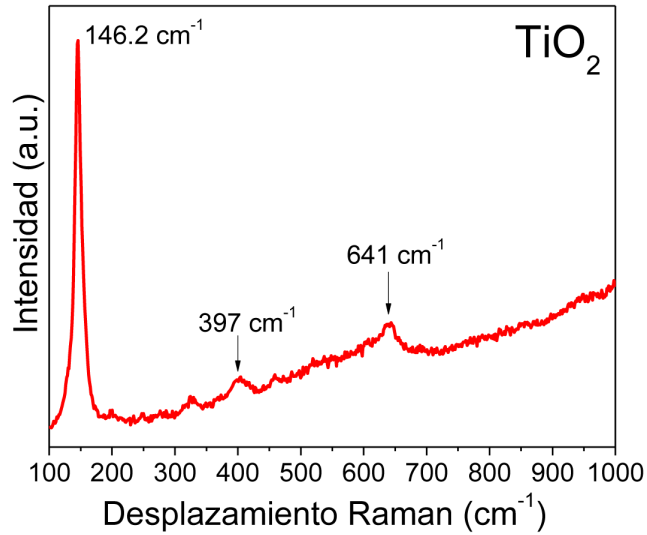


Figura 4.39: Espectro Raman de la película de TiO₂ por spin-coating, con 3 depósitos sobre vidrio tratada a 450°C por 3 h.

prohibida de la película de TiO₂, cuyo valor es de 3.7 eV.

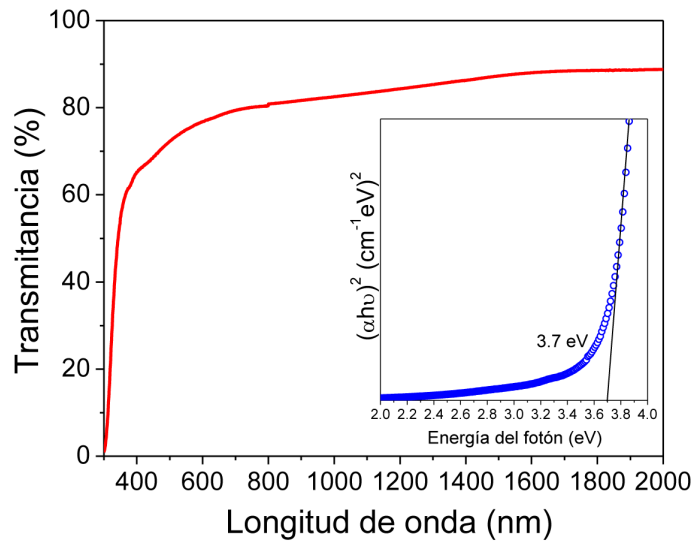


Figura 4.40: Transmitancia óptica y banda prohibida de la película de TiO₂ por spin-coating, con 3 depósitos sobre vidrio tratada a 450°C por 3 h.

Las propiedades eléctricas de las películas de TiO₂ se obtuvieron mediante mediciones de efecto Hall en configuración de Van der Pauw. La naturaleza conductora de

tipo-n de las películas delgadas de TiO_2 se verificó por la presencia de valores negativos del coeficiente de Hall. De manera resumida se obtuvo que la concentración de portadores fue de $1.7 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ con una movilidad de $4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ y con una resistividad de $9.65 \times 10^2 \text{ } \Omega \text{cm}$ [164].

4.4.2. Capa buffer de CdS

Los espectros de transmitancia se muestran en la Figura 4.41(a). Posteriormente, se calculó el coeficiente de absorción α en función de la energía del fotón utilizando la ecuación (4.20):

$$\alpha(\lambda) = -\frac{1}{d} \ln(T), \quad (4.20)$$

donde d es el espesor y T es la transmitancia. El espesor de las películas no varía mucho a pesar de tener diferentes temperaturas de tratamiento. La banda prohibida de las muestras se determinó utilizando la ecuación (4.11) con una transición directa permitida.

En la Figura 4.41(b) se muestran los espectros de absorción óptica de las películas de CdS con espesores de 80 a 85.3 nm sometidas a un tratamiento térmico en aire, desde 60°C a 400°C en función de la energía. Se puede apreciar un aumento en el coeficiente de absorción cuando la temperatura de tratamiento térmico aumenta. Por otro lado, como se ilustra en la Figura 4.41(c) el valor de la banda prohibida disminuye al aumentar la temperatura de tratamiento térmico, de 2.55 a 2.33 eV. En la Tabla 4.9, se resumen los espesores y las bandas prohibidas de las películas de CdS con diferentes temperaturas de tratamiento térmico. Se puede identificar lo siguiente:

- En la región de $60^\circ\text{C} \leq T \leq 250^\circ\text{C}$, se puede observar que $\Delta E_g = E_{g(60^\circ\text{C})} - E_{g(250^\circ\text{C})} = 0.03 \text{ eV}$, una diferencia muy pequeña.

- En la región de $250^{\circ}\text{C} \leq T \leq 300^{\circ}\text{C}$, se puede observar que $\Delta E_g = E_{g(300^{\circ}\text{C})} - E_{g(250^{\circ}\text{C})} = 0.01$ eV, una diferencia muy pequeña.
- En la región de $300^{\circ}\text{C} \leq T \leq 350^{\circ}\text{C}$, se puede observar que $\Delta E_g = E_{g(350^{\circ}\text{C})} - E_{g(300^{\circ}\text{C})} = 0.19$ eV, presenta un cambio considerable.
- En la región de $350^{\circ}\text{C} \leq T \leq 400^{\circ}\text{C}$, se puede observar que $\Delta E_g = E_{g(400^{\circ}\text{C})} - E_{g(350^{\circ}\text{C})} = 0.01$ eV, una diferencia muy pequeña.

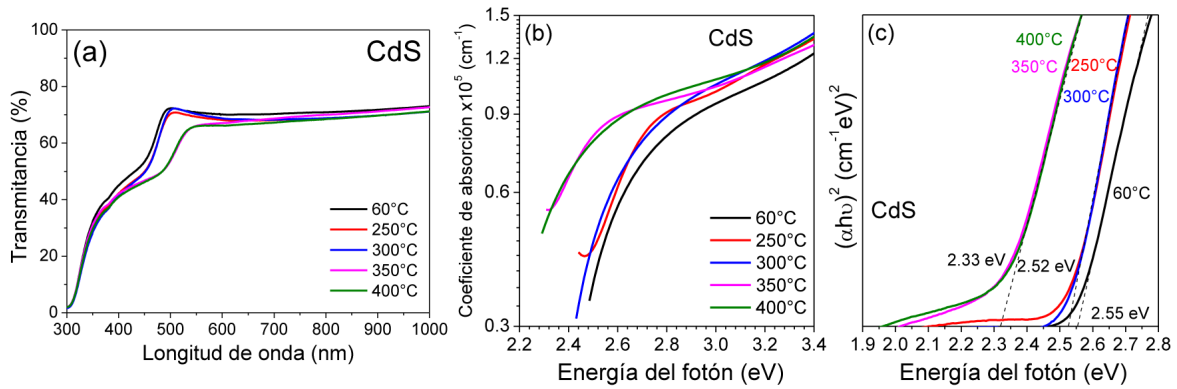


Figura 4.41: (a) Curvas de transmitancia, (b) coeficiente de absorción y (c) banda prohibida de las películas delgadas de CdS sobre vidrio con tratamiento térmico a diferentes temperaturas en aire durante 15 min.

Tabla 4.9: Espesor y banda prohibida de las diferentes muestras de CdS con tratamiento térmico a diferentes temperaturas.

Muestra	Espesor (nm)	Banda prohibida (eV)
CdS, 60°	85.31 ± 3.1	2.55
CdS, 250°	82.56 ± 4.2	2.52
CdS, 300°	82.12 ± 1.4	2.51
CdS, 350°	81.93 ± 2.1	2.32
CdS, 400°	80.41 ± 1.1	2.33

Las propiedades eléctricas de las películas de CdS a diferentes temperaturas de recocido, se obtuvieron mediante mediciones de efecto Hall en configuración de Van der Pauw y los resultados se muestran en la Tabla 4.10. La naturaleza conductora tipo-n de las películas delgadas de CdS se verificó por la presencia de valores negativos del coeficiente de Hall. Existe un aumento gradual en la concentración de portadores debido al tamaño de grano de las películas, al aumentar la temperatura de recocido los defectos intersticiales de cadmio o las vacantes de azufre ayudan a mejorar la conductividad de las películas delgadas de CdS. Cuando la película delgada de CdS se utiliza como capa buffer en las celdas solares de película delgada, el alto valor de conductividad de la película de CdS ayuda a separar los portadores de carga generados de manera efectiva durante la conversión de energía fotovoltaica y, en consecuencia, aumenta la eficiencia de la celda solar.

Tabla 4.10: Propiedades eléctricas de las películas CdS obtenidas a partir de mediciones Hall. *Los parámetros estimados incluyen errores: $n \pm 0.01 \text{ cm}^{-3}$; $\rho \pm 0.2 \text{ } \Omega\text{cm}$; $\mu \pm 0.15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Muestra	Concentración de portadores (cm^{-3})	Conductividad (Ωcm) ⁻¹	Movilidad (cm^2/Vs)
CdS 60°C	1.9×10^{16}	5.16×10^{-2}	17
CdS 250°C	2.3×10^{16}	3.72×10^{-2}	17.3
CdS 300°C	1.3×10^{17}	9.46×10^{-1}	23.9
CdS 350°C	4.2×10^{17}	10.3	26.1
CdS 400°C	4.1×10^{17}	10.22	32.6

Dado estos resultados en propiedades ópticas y eléctricas, se exploró la estructura cristalina del material. En este caso solo se realizó el análisis estructural del CdS con una temperatura de tratamiento de 400°C. En la Figura 4.42(a) se puede apreciar la presencia de los planos (100), (002), (101), (110), (103), (112) y (201) correspondiente a la tarjeta JCPDS #7496-63, con grupo espacial $P6_3mc$ de una estructura hexagonal.

Para conocer el tamaño de cristalito D , utilice el formalismo de Halder-Wagner ($H-W$) reportado en [165]. En la Figura 4.42(b) muestro un gráfico de $\frac{\beta_{hkl}^*}{d_{hkl}^{*2}}$ a lo largo del eje x y del término $\left(\frac{\beta_{hkl}^*}{d_{hkl}^*}\right)^2$ a lo largo del eje y . La pendiente de la línea recta trazada proporciona el tamaño de cristalito promedio y la intersección proporciona la tensión intrínseca de la película de CdS. El tamaño promedio de los cristallitos obtenido con el método $H-W$ es de 5.14 nm y se encuentra que la tensión es de 60×10^{-3} .

Las micrografías SEM de la película delgada de CdS recocida a 400°C se muestran en la Figura 4.43(a)-(c), confirmando que la microestructura es continua y densa, homogénea sin grietas, con una superficie lisa y con una estructura esférica fina sin orificios. Se puede observar que a esta temperatura y a este tiempo de depósito, es decir, con una tasa de depósito lenta y con el mecanismo de formación de la película ión por ión se consiguen películas de buena calidad con una buena adherencia al sustrato.

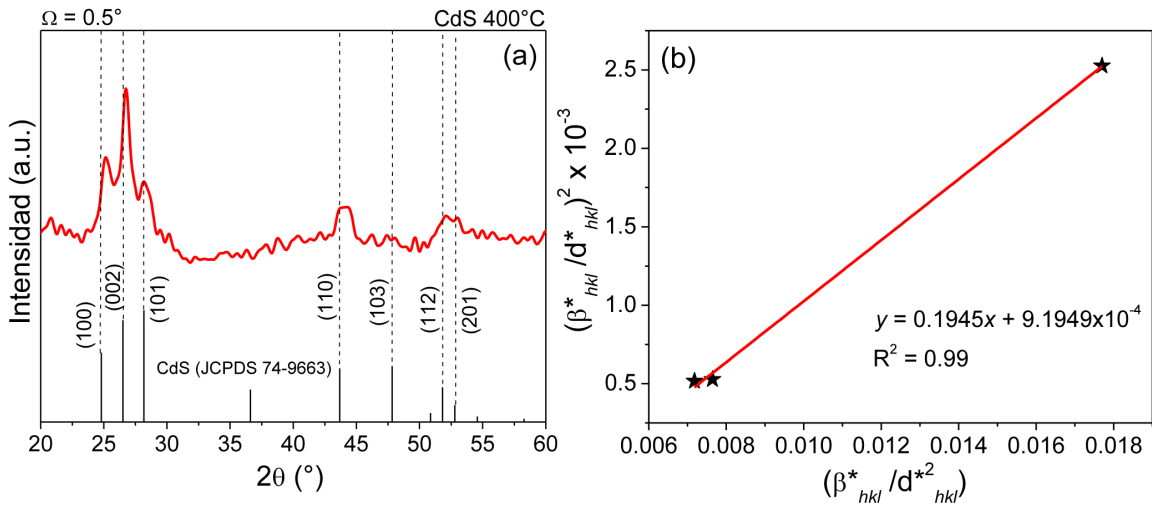


Figura 4.42: (a) Difractograma y (b) gráfica de Halder-Wagner ($H-W$) de CdS por baño químico sobre vidrio tratado a 400°C por 15 min.

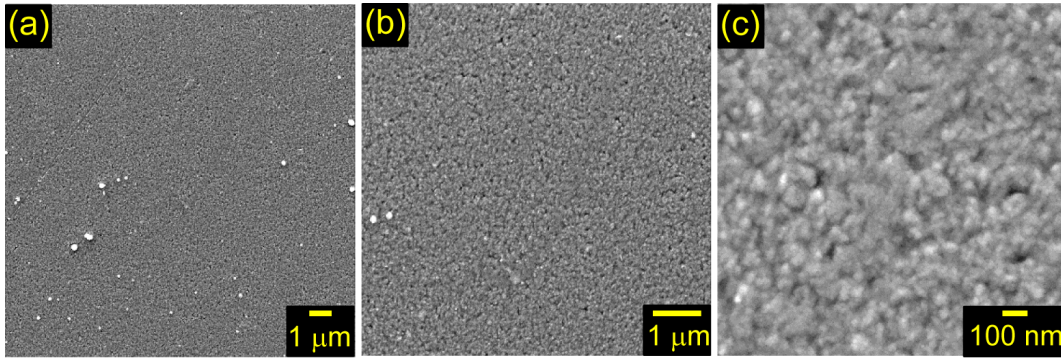


Figura 4.43: (a)-(c) Imágenes SEM a diferentes escalas de magnitud de la película de CdS por baño químico con temperatura de recocido a 400°C.

4.4.3. Contactos de grafito

Los contactos de grafito conductor sin tratamiento térmico la resistencia por cuadro (R_{\square}) es muy alta, debido al aglutinante. Con esto es recomendable dar un tratamiento térmico a los contactos de grafito, esto con el objetivo de reducir la R_{\square} . Por lo tanto, con la finalidad de minimizar la resistencia en general del dispositivo final se propo-
ne disminuir R_{\square} al someter a tratamiento térmico el contacto de grafito. Además, se encontró que aumentando el espesor de los contactos es posible también reducir la R_{\square} .

Encontrar la temperatura de tratamiento térmico para curar la pintura de grafito no fue sencillo, pero como reporta el fabricante, las temperaturas mayores a 150°C son ideales para empezar a desarrollar este tipo de contactos. Con la finalidad de caracterizar la R_{\square} , se utilizó un equipo Jandel RM3000. Se colocaron 3 electrodos de grafito en un sustrato de FTO limpio con 5, 10 y 15 capas como se muestra en la Figura 4.44(a). La colocación de estos contactos fue directamente con un pincel con un área definida de aproximadamente 0.2 cm² con una geometría circular. Posterior a eso se dio un tratamiento térmico mayor a 270°C (270°C < T < 300°C) en aire por 15 min. Con la finalidad de ver su reproducibilidad, se prepararon en total 9 contactos con diferente número de capas y en la Figura 4.44(b) se muestran las gráficas de caja. Como se puede apreciar, los contactos con 5 capas muestran un valor medio en R_{\square} de 24.85

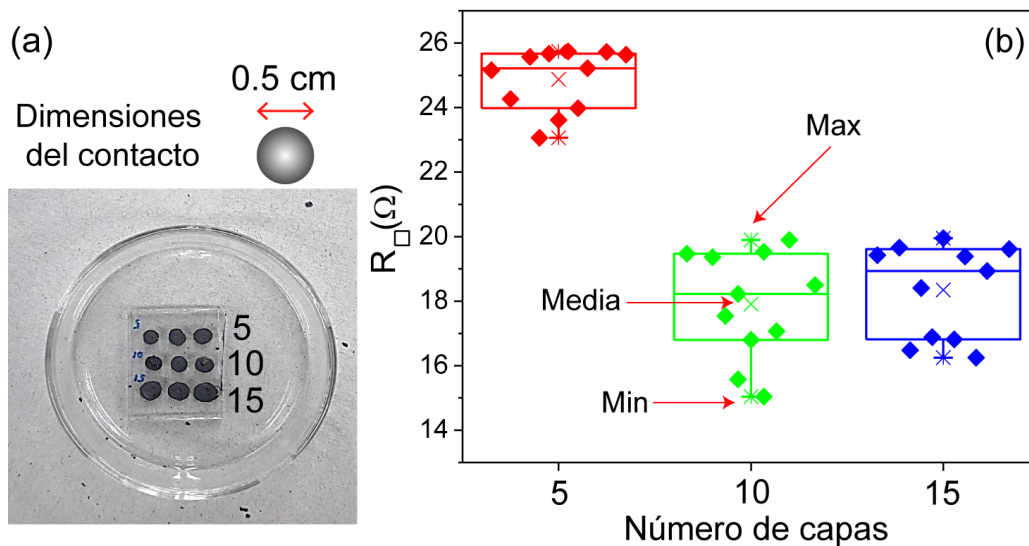


Figura 4.44: (a) Dimensiones de los contactos de grafito con diferente número de capas y (b) gráfica de cajas con un tratamiento térmico acumulado de $270^{\circ}\text{C} < T < 300^{\circ}\text{C}$.

Ω , cuando el número de capas aumenta a 10 y 15 la R_{\square} disminuye a 17.90 y 18.31 Ω , respectivamente. Sin embargo, los contactos con 15 capas los valores mínimos y máximos se reducen a comparación con la de 10 capas. Por último, el espesor de los contactos de grafito variando el número de capas son 22, 28 y 33 μm para 5, 10 y 15 capas, respectivamente.

En este procedimiento experimental, se determinó que al utilizar una temperatura superior a 300°C es perjudicial, ya que el aglutinante de la pintura de grafito se carboniza por completo y la porosidad del contacto aumenta. Se encontró que el número de capas óptimo es 15, después de este número de capas los contactos se empiezan a desprender del sustrato.

4.4.4. Configuración superestrato

En esta sección se muestra el desarrollo de celdas solares de heterounión:

$FTO/TiO_2/CdS/Cu_2ZnSn_{1-x}Ge_xS_4/Grafito$ (con $x = 0, 0.15$ y 0.25) en configu-

ración superestrato. En la Figura 4.45(a)-(h) se muestra la metodología para el desarrollo de las celdas solares por métodos químicos sin equipos de depósito a alto vacío. En esta Figura se muestran las capas reales obtenidas durante y después del depósito de cada una. Además, de un esquema donde se muestran las dimensiones reales del dispositivo final.

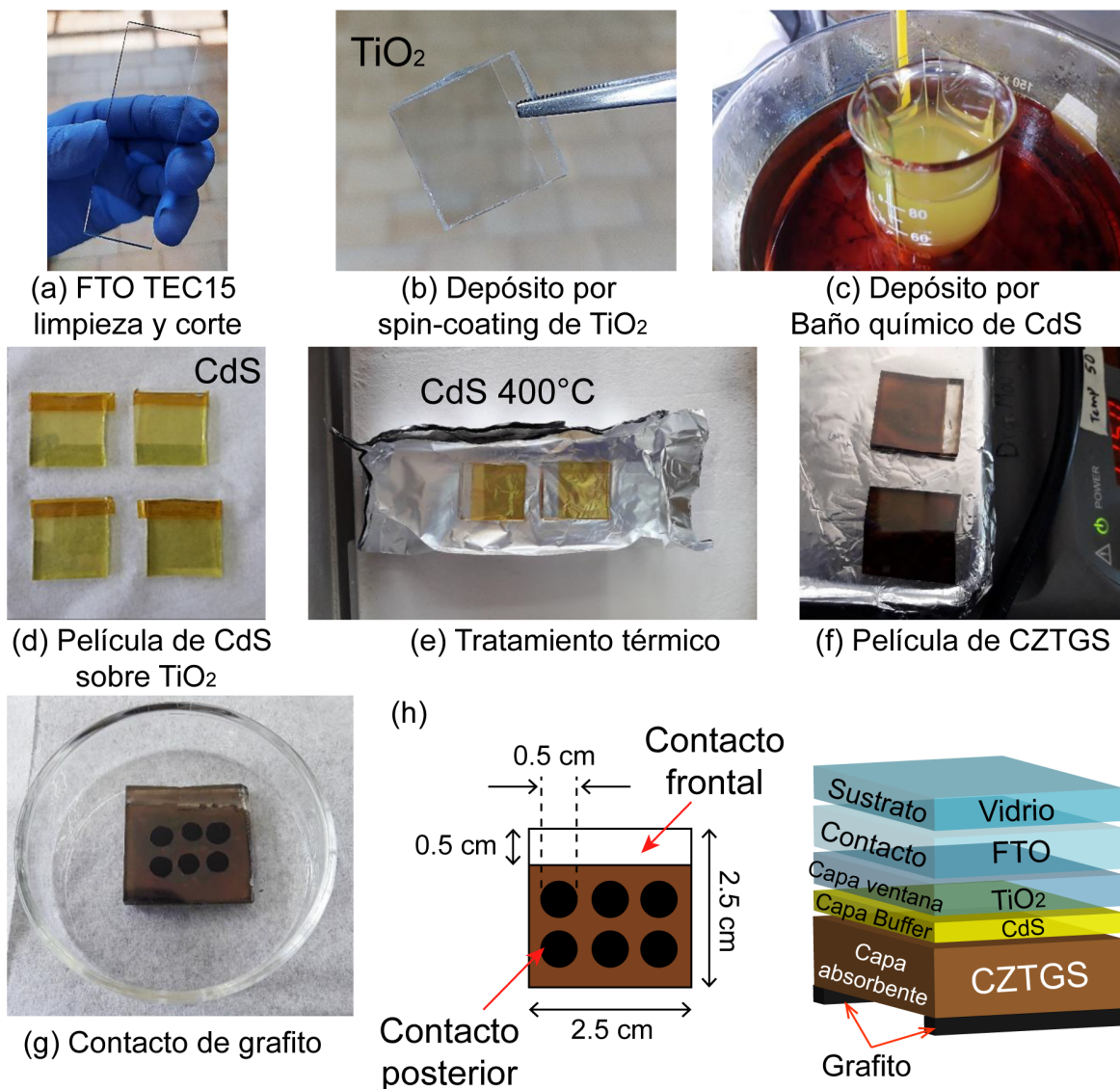


Figura 4.45: Metodología de preparación de celdas solares $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ en configuración superestrato.

Para determinar si hubo un cambio en la estructura cristalina de nuestra capa ab-

sorbente de CZTGS a la hora de depositarla sobre la capa buffer de CdS, me propuso a hacer experimentos Raman sobre las diferentes heteroestructuras con diferente contenido de Ge. En la Figura 4.46(a)-(c) se muestra los espectros Raman para las diferentes heteroestructuras con diferente contenido de Ge, se identificaron siete picos después de la deconvolución usando la función Lorentziana, se tomó un promedio en diez lugares diferentes. De estos siete picos Raman en la heteroestructura con CZTS puro, los principales picos relacionados con la fase de kesterita son 285, 335 y 365 cm^{-1} , estos picos corresponden al grupo espacial $I\bar{4}$ con modos designados como A y E(LO), respectivamente [47]. El pico más intenso ubicado en 335 cm^{-1} se relaciona con la vibración de los átomos de S mientras que los metales Cu, Zn y Sn permanecen estacionarios, es decir involucran únicamente el movimiento aniónico, por otro lado, la presencia del modo a 285 cm^{-1} indica la correcta simetría en la red cristalina, reduciendo la gran cantidad de defectos por la correcta disposición de los cationes conservando la simetría de la red cristalina [47, 48]. Se analizan los cuatro picos de intensidad restantes, apareciendo el primer pico en 261 cm^{-1} , según Dimitrievska et al. ciertos picos deben originar cambios en la simetría de la red por la existencia de los polimorfos de CZTS, por lo tanto este pico representa el polimorfo de CZTS perteneciente al grupo espacial $P\bar{4}2c$ [48]. Observamos un pico bien definido en 302 cm^{-1} identificado como el tercer modo de simetría A de la fase kesterita del CZTS [167]. Como se ilustra en la Figura 4.46(b) y (c), se aprecia el cambio de todos los picos a números de onda más altos con el aumento del contenido de Ge (335 cm^{-1} en CZTS y 339 cm^{-1} en CZTGS con $x = 0.25$). La razón de la diferencia del comportamiento del modo de simetría A se explica en términos de la diferencia en las masas catiónicas entre Sn y Ge. Si tenemos vibraciones Ge-S en lugar de Sn-S, la vibración del modo A aumenta.

Aprovechamos la oportunidad para discutir más a fondo el efecto del desorden Cu/Zn en los espectros Raman e investigar el potencial de la espectroscopia Raman

para la determinación del tipo de sustitución, esto se debe a que los espectros Raman presentan picos muy bien definidos. El grado de desorden en la estructura de la kesterita se puede estimar a partir de los espectros Raman en función de la relación de intensidad relativa de los diferentes picos. Un parámetro de orden para estimar la magnitud de la distribución aleatoria de Cu y Zn en los sitios cristalinos $2c$ y $2d$, llamado Q' , definido por la relación entre los modos de intensidad de $285-290\text{ cm}^{-1}$ y $302-309\text{ cm}^{-1}$ ($Q' = \frac{I_{285-290}}{I_{302-309}}$).

A mayor factor Q' menor capacidad de los átomos de Cu y Zn de ocupar sitios atómicos de forma aleatoria [168]. Por otro lado, el ajuste de los espectros por las curvas de Lorentzianas también da una contribución débil en $330-331\text{ cm}^{-1}$, en el lado de baja frecuencia de la banda más intensa (modo A) este pico de menor intensidad se ha identificado con el modo de simetría B y relacionado con la presencia de inhomogeneidades locales con un alto grado de desorden en la red catiónica del CZTS, correspondiente al grupo espacial $P\bar{4}2m$ [48]. Por lo tanto, también determinamos el grado de desorden de las estructuras CZTGS a partir de la relación de intensidad entre la banda de fase de kesterita desordenada en $330-331\text{ cm}^{-1}$ y ordenada en $335-339\text{ cm}^{-1}$, definida como $Q = \frac{I_{330-331}}{I_{335-339}}$, este valor debe ser bajo para juzgar la calidad de la película en lo que se refiere al desorden. Sin embargo, esta débil contribución podría tener su origen en un efecto de confinamiento de fonones, como proponen Dimitrievska et al. [49]. Los diferentes valores de los parámetros Q y Q' se enumeran en el recuadro de cada espectro Raman, como se observa, los valores de Q son casi constantes, cuyos valores son aproximadamente 0.32 para la heteroestructura de CZTS y 0.33 para CZTGS con $x = 0.25$, lo que confirma que el desorden de distribución aleatoria de Cu y Zn en la estructura reticular aumenta cuando incrementamos el contenido de Ge. Se distingue el mismo comportamiento utilizando el otro parámetro Q' , la heteroestructura de CZTS presenta un valor más alto que la heteroestructura de CZTGS con un contenido de Ge

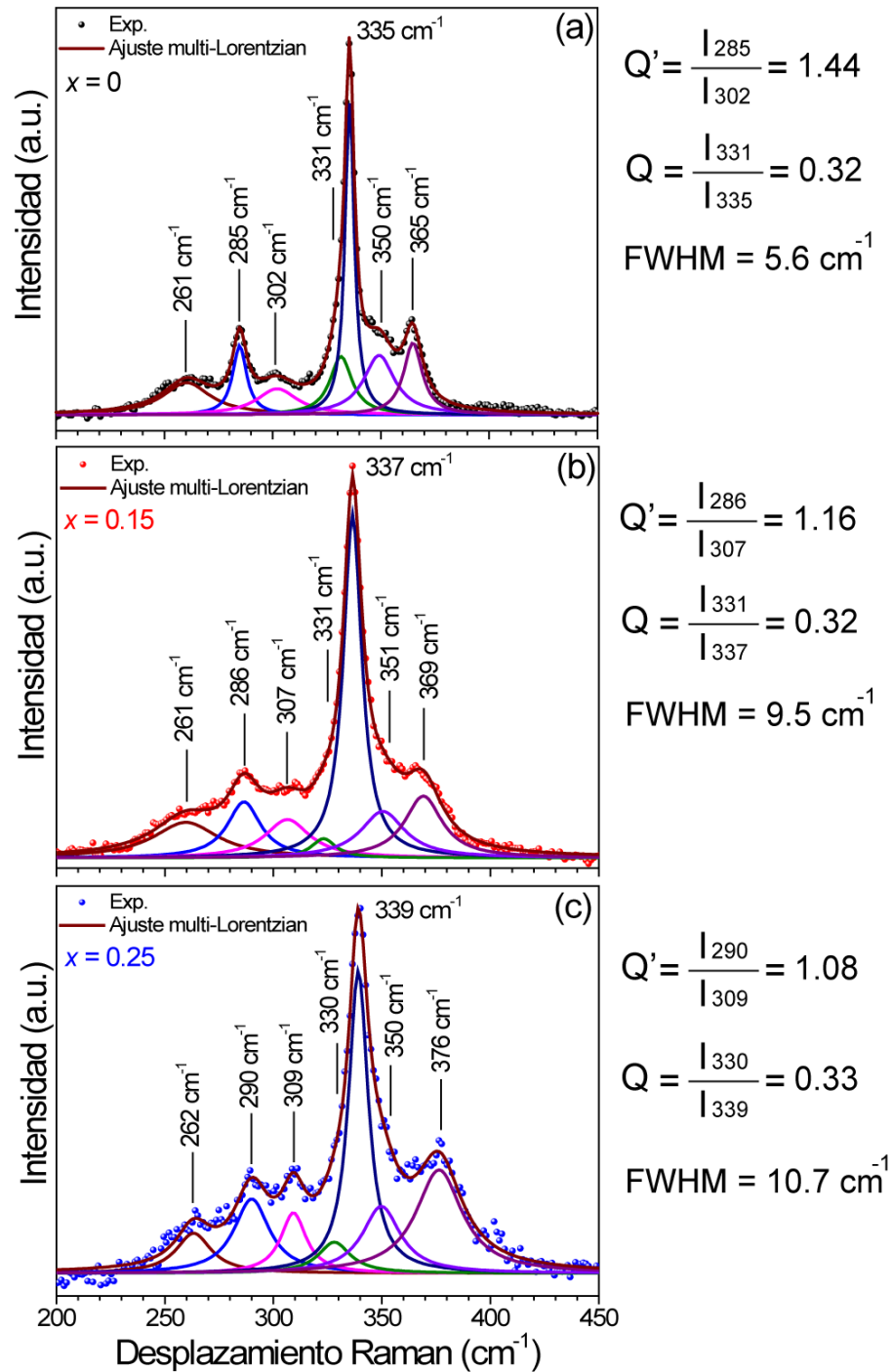


Figura 4.46: Espectros Micro-Raman de las heteroestructuras de CZTGS y sus ajustes Lorentzianos: (a) $x = 0$, (b) $x = 0.15$ y (c) $x = 0.25$.

de 0.25, lo que indica un alto grado de desorden en la subred de cationes. De manera similar, se sabe que el desorden catiónico en estos compuestos también influye en la anchura a media altura (*FWHM*) del pico Raman. Se encuentra que el *FWHM* del pico del modo A en CZTS es más bajo en comparación con el CZTS aleado con Ge, lo que confirma que los parámetros Q y Q' son correctos. Esta observación puede ser confirmada teóricamente por Wexler et al. [50]. Con esta caracterización se puede decir que la estructura cristalina de la capa absorbente de CZTGS no se modificó en absoluto.

4.4.5. Características J - V en condiciones de oscuridad y en iluminación

En la Figura 4.47(a)-(c) se muestran las curvas semi-logarítmicas en polarización directa e inversa en voltaje de las heterouniones FTO/TiO₂/CdS/CZTGS/grafito para $x = 0, 0.15$ y 0.25 en contenido de Ge en condiciones de oscuridad. El primer método que se emplea para determinar los parámetros de diodo es el método llamado regularmente método Rhoderick, es el método más común y más fácil utilizado para determinar los parámetros de diodo. La densidad de corriente de un diodo se inicia siguiendo la ecuación (4.21), según la teoría de emisión termoiónica:

$$J = J_0 \left[\exp \left(\frac{qV}{nk_B T} \right) - 1 \right], \quad (4.21)$$

donde J_0 es la densidad de corriente de saturación, k_B es la constante de Boltzmann, n es el factor de idealidad, q la carga eléctrica, V es el voltaje de polarización directa aplicada y T la temperatura. J_0 está definido por (4.22):

$$J_0 = A^* T^2 \exp \left(-\frac{q\Phi_b}{k_B T} \right), \quad (4.22)$$

donde A^* es la constante de Richardson para el CdS tipo-n calculada teóricamente

con $A^* = \frac{4\pi k_B^2 m^*}{h^3} = 30 \frac{A}{\text{cm}^2 \text{K}^2}$, con $m^* = 0.25m_0$ [166] y Φ_b la energía potencial del diodo o barrera tipo Schottky.

La barrera tipo Schottky y el factor de idealidad se pueden extraer de las gráficas de la densidad de corriente en escala semi-logarítmica $\ln(J)$ vs. V , como se observa en la Figura 4.47(a)-(c). La gráfica produce una línea recta que intersecta el eje y en el valor de $\ln(J_0)$ con voltaje cero. Una vez que se conoce J_0 , la energía efectiva de la barrera con polarización cero se puede evaluar directamente a partir de la ecuación (4.22) y finalmente, la pendiente de la línea recta se puede utilizar para calcular el factor de idealidad del diodo. En este caso pude caracterizar dos regiones en voltaje: bajo ($0.1 < V < 0.5$) y alto ($V > 0.5$), estas regiones se marcaron como 1 y 2, respectivamente, en la Figura 4.47(a)-(c).

El factor de idealidad medido y otros parámetros de diodo empleando el método de Rhoderick se resumen en la Tabla 4.10. La ecuación ideal del diodo asume que toda recombinación se produce considerando mecanismos banda a banda o de recombinación a través de trampas en el volumen del dispositivo, es decir, que en la unión no se presentan estos mecanismos. Sin embargo, la recombinación ocurre de otras maneras y en otras áreas del dispositivo. Por lo tanto, conocer el valor de n es fundamental, este valor es indicativo del tipo de recombinación dominante de los portadores de carga que ocurren en el diodo. En el caso de n igual a la unidad, la difusión es el mecanismo dominante, mientras que si $n \leq 2$ la recombinación y generación en la zona de agotamiento es el mecanismo dominante, mientras que si $n > 6$ se sugiere que los estados de defectos en la interfaz contribuyen principalmente al transporte [83]. Como se ilustra en la Figura 4.47(a), los valores de n en condiciones de polarización directa aplicada baja y alta para CZTS puro son 5.22 y 5.06, respectivamente. Estos valores son muy similares con la celda solar CZTGS con $x = 0.15$, cuyos valores en polarización aplicada alta y baja son 5.25 y 5.46, respectivamente (Figura 4.47(b)). Un valor de n más alto para

estas dos heteroestructuras ($x = 0$ y $x = 0.15$) puede estar relacionado con la presencia de defectos complejos intrínsecos. La presencia de una alta población de defectos complejos dominantes como $[V_{Cu} + Zn_{Cu}]$, $[Zn_{Sn} + 2Zn_{Cu}]$ y $[2Cu_{Zn} + Sn_{Zn}]$ podría estar relacionada con la baja calidad de la heteroestructura [25]. Mientras que el contenido de Ge aumenta hasta $x = 0.25$, el factor de idealidad disminuye considerablemente, lo que sugiere una mejora en la calidad de la heteroestructura, los valores de n en condiciones de polarización aplicada baja y alta son 2.60 y 2.24, respectivamente (Figura 4.47(c)). La reducción del valor de n está relacionada con la disminución del defecto complejo $[2Cu_{Zn} + Sn_{Zn}]$, la incorporación de Ge suprime su formación debido al efecto de par interno, demostrado con la energía de Urbach de la Figura 4.26 [50]. Mali et. al [169] informaron un factor de idealidad en el rango de 2.2 a 2.9 para celdas solares de CZTS por el método SILAR, afirmaron que el transporte dominante de la celda solar de CZTS está controlado por la recombinación en las fronteras de grano debido a los defectos en esta zona de la capa absorbente.

La densidad de corriente de saturación (J_0) en polarización aplicada baja y alta observada en las celdas solares de CZTGS con diferente contenido de Ge mantiene la misma magnitud. Además, estos valores relativos reflejan la presencia de una gran cantidad de portadores minoritarios en la corriente medida lo que permite una recombinación alta de los portadores de carga fotogenerados, indica claramente los defectos aumentados debido al límite de grano como observamos en el análisis SEM de las Figuras 4.22(a)-(e). Por otro lado, se calculó la barrera Schottky, revelando que la energía de la barrera en CZTS, CZTGS con $x = 0.15$ y CZTGS con $x = 0.25$ en condiciones de polarización aplicada alta y baja son en promedio ~ 0.77 , 0.73 y 0.72 eV, respectivamente. Una barrera Schottky con un energía mayor y un factor de idealidad alto en CZTS y CZTGS con $x = 0.15$, se debe a una posible interfaz no homogénea que genera distribuciones de carga en la interfaz entre los dos semiconductores de la heterounión

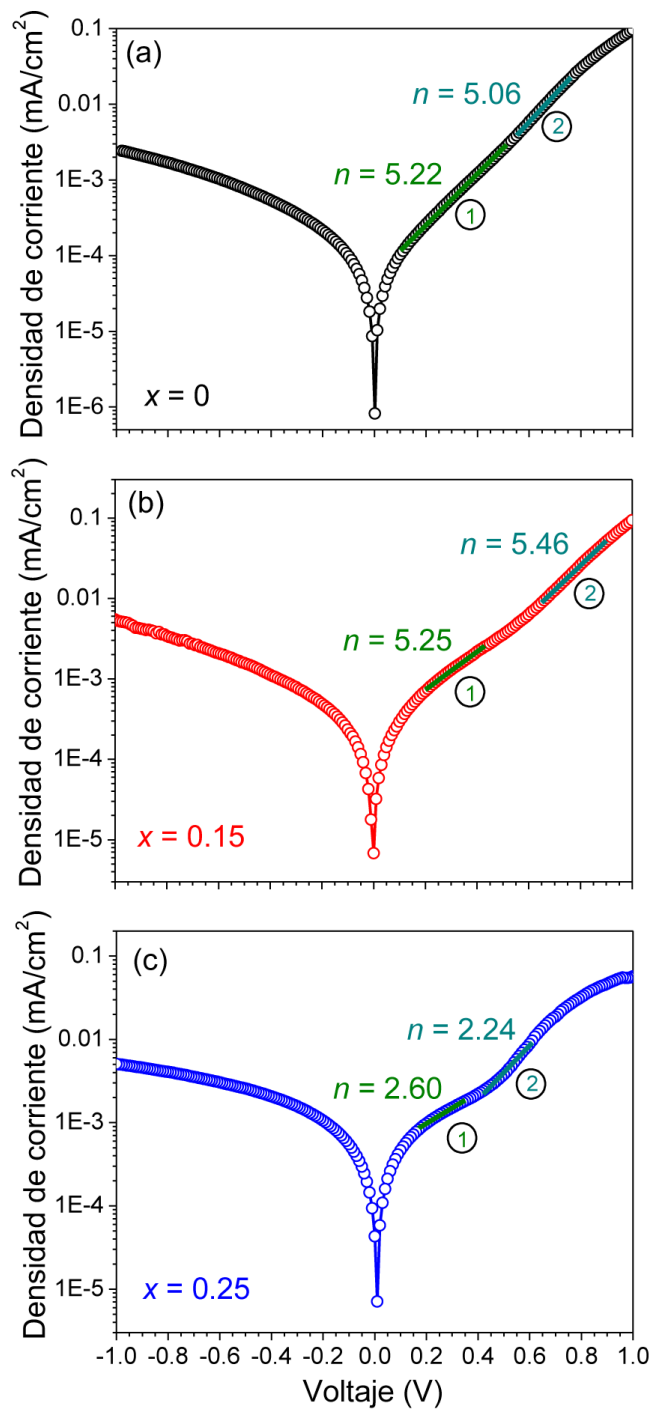


Figura 4.47: (a)-(c) Densidad de corriente semi-logarítmica $\ln(J)$ vs. V de FTO/TiO₂/CdS/CZTGS/grafito en oscuridad.

CdS/CZTGS.

Tabla 4.11: Parámetros eléctricos y de diodo de las heterouniones de CZTGS con el método de Rhoderick.

Muestra	Zona 1			Zona 2		
	$J_0(\frac{A}{cm^2})$	n	$\Phi_b(\text{eV})$	$J_0(\frac{A}{cm^2})$	n	$\Phi_b(\text{eV})$
$x = 0$	5.25×10^{-8}	5.22	0.771	3.28×10^{-8}	5.06	0.779
$x = 0.15$	2.45×10^{-7}	5.25	0.733	8.79×10^{-8}	5.46	0.759
$x = 0.25$	4.11×10^{-7}	2.60	0.720	9.47×10^{-8}	2.24	0.757

Se utilizó el método Rhoderick para determinar los parámetros de diodo, a partir de la región lineal de la gráfica semi-logarítmica $J-V$, pero cualquier cambio en el rango de voltaje, por muy simple que parezca, tiene un efecto significativo en los valores extraídos en los parámetros de diodo. Por lo tanto, el uso de este método para evaluar dichos dispositivos podría introducir un alto nivel de incertidumbre en los parámetros extraídos debido a la dificultad para determinar la región lineal a partir del gráfico semi-logarítmico $J-V$. Para superar esta desventaja, usamos un método alternativo, el método de Cheung-Cheung para evaluar la resistencia en serie de las celdas solares (R_S), la altura de la barrera tipo Schottky y el factor de idealidad n [170]. Las siguientes expresiones matemáticas son conocidas como ecuaciones de Cheung (4.23):

$$\begin{aligned} \frac{dV}{d \ln(J)} &= JR_S + n \left(\frac{k_B T}{q} \right) \\ H(J) &= V - \left(\frac{nk_B T}{q} \right) \ln \left(\frac{J}{A^* T^2} \right) \\ H(J) &= JR_S + n\Phi_b, \end{aligned} \quad (4.23)$$

En la Figura 4.48(a)-(f), se muestran las características $\frac{dV}{d \ln(J)}-J$ y $H(J)-J$ de las heterouniones CZTGS con diferente contenido de Ge en condiciones de oscuridad. De

acuerdo con la ecuación (4.23), podemos graficar la relación $\frac{dV}{d \ln(J)}$ vs. J lo cual debería de producir una línea recta con una intersección y una pendiente muy bien definida que proporcionen el valor de n y R_S , respectivamente. Para validar este método nosotros podemos usar la relación (4.23) para generar otra gráfica definida como $H(J)$ vs. J , que de acuerdo con estas relaciones debería resultar también en una línea recta con una pendiente JR_S y con una intersección $n\Phi_b$.

Con estas gráficas se ha determinado que el valor obtenido de la resistencia en serie para la heterounión de CZTS puro es de $979.75 \Omega\text{cm}^2$ utilizando la relación de $\frac{dV}{d \ln(J)}-J$ y $1.044 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ utilizando la función $H(J)-J$, dicha resistencia incluye a los contactos y a la resistencia de las capas semiconductoras que conforman nuestra celda solar [171]. De la Figura 4.26(a) determinamos el valor n , cuyo valor es de 4.22. Por otro lado, el contacto de grafito forma una barrera tipo Schottky con un valor de 0.832 eV, debido a que la función de trabajo del contacto de grafito es aproximadamente ~ 5 eV, menor a la función trabajo del CZTS (~ 5.5 eV), por lo tanto, no presenta una alineación de banda ideal entre el contacto de grafito y la película delgada de CZTS. Con estos valores encontrados se puede evaluar la densidad de corriente de saturación directamente a partir de la ecuación (4.22), revelando una corriente de 26 nA/cm^2 (Figura 4.48(b)).

Del ajuste lineal de los datos presentados en la Figura 4.48(c) y (d), es decir, para CZTGS con $x = 0.15$, se encontró que la resistencia en serie es de $515.51 \Omega\text{cm}^2$ utilizando la relación de $\frac{dV}{d \ln(J)}-J$ y $528.4 \Omega\text{cm}^2$ utilizando la función $H(J)-J$. De la misma manera que en CZTS se ha determinado que el factor de idealidad, la densidad de corriente de saturación inversa y la barrera Schottky son 4.97, 25 nA/cm^2 y 0.83 eV, respectivamente. Los valores mencionados anteriormente son muy similares a la heterounión de CZTS.

Finalmente, como se muestra en la Figura 4.48(e) y (f), la heterounión con $x = 0.25$ muestra un factor de idealidad mínimo de 2.44, cuya densidad de corriente de saturación inversa es de 25 nA/cm^2 , similar a los otros dos dispositivos y la barrera Schottky

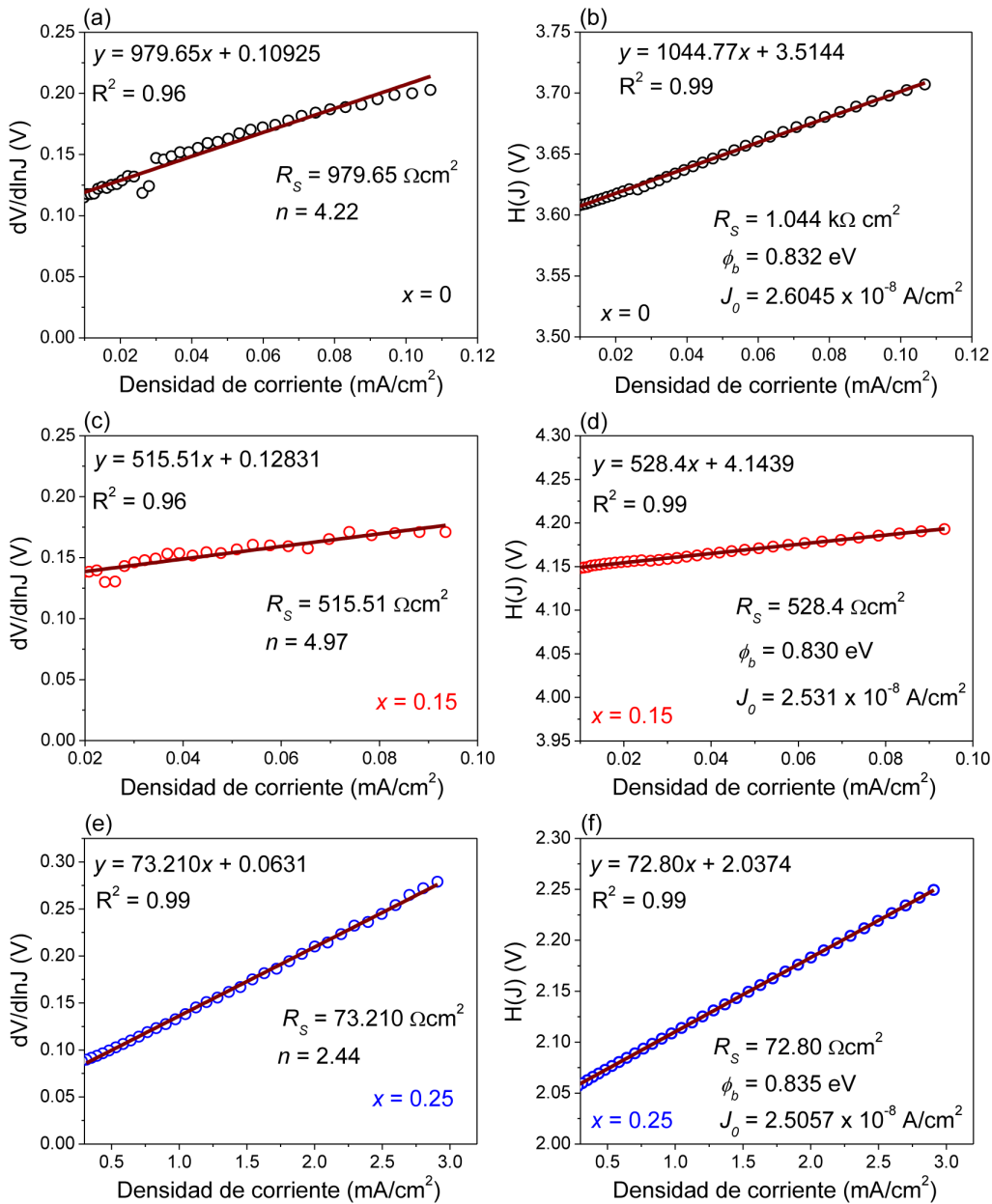


Figura 4.48: (a)-(c) Curvas $\frac{dV}{d\ln(J)}-J$ y (d)-(f) $H(J)-J$ de las heterouniones FTO/TiO₂/CdS/CZTGS/grafito con diferente contenido de Ge en condiciones de oscuridad.

presenta el mismo valor de 0.83 eV, similar con las otras heterouniones. Utilizando las gráficas $\frac{dV}{d\ln(J)}-J$ y $H(J)-J$, estimamos que la resistencia en serie es de 73.21 y 72.80 Ωcm^2 , respectivamente.

Los valores de la resistencia en serie y los factores de idealidad para todos los dispositivos se calcularon a partir de las gráficas de $\frac{dV}{d\ln(J)}-J$ y fueron casi idénticos a los de las gráficas de $H(J)-J$, lo que implica la consistencia del método de Cheung.

Explorando otros métodos que me permitan conocer y determinar los parámetros de diodo, se encontró el método de Norde. En este caso Norde propuso un método novedoso para estimar la barrera de Schottky en un diodo y su resistencia en serie incluso en ausencia de la región lineal como se observó utilizando los métodos de Rhoderick y Cheung. Norde llamó a una función empírica $F(V)$ para representar la característica $J-V$ definida por (4.24) [172]:

$$F(V, \gamma) = \frac{V}{\gamma} - \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{J}{A^* T^2} \right), \quad (4.24)$$

donde γ es un número arbitrario superior que el factor de idealidad obtenido de las curvas semi-logarítmicas $J-V$ (si $\gamma = 2$ conduce a la expresión original de Norde).

Una gráfica de la función Norde en función del voltaje V da como resultado una curva con mínimos bien definidos como se ilustra en la Figura 4.49(a), (c) y (e). La energía de la barrera Schottky y la resistencia en serie se pueden determinar encontrando los valores de $F(V)$, V y J en el punto mínimo y luego sustituyendo los valores extraídos de $F(V_0)$, V_0 y J_0 en las siguientes ecuaciones (4.25):

$$\begin{aligned} \Phi_b &= F(V_0) + \frac{V_0}{\gamma} - \frac{k_B T}{q} \\ R_S &= \frac{\gamma - n}{J_{min}} \frac{k_B T}{q}, \end{aligned} \quad (4.25)$$

La energía de la barrera Schottky y la resistencia en serie para la heterounión de CZTS, extraídas del gráfico de Norde como se muestra en la Figura 4.49(a), resultaron ser 0.93 eV y $843.31 \Omega\text{cm}^2$ y para CZTGS con $x = 0.15$ son 0.747 eV y $581.28 \Omega\text{cm}^2$

(Figura 4.49(c)). La gráfica de $F(V)$ en función de V para $x = 0.25$ se muestra en la Figura 4.49(e); con la ayuda de esta gráfica, los valores de energía de la barrera Schottky y la resistencia en serie se han determinado como 0.73 eV y $76.16 \Omega\text{cm}^2$, respectivamente.

Aunque el método Norde ha abordado con éxito la determinación de los parámetros de diodo, tiene ciertas limitaciones en cuanto a ignorar otros factores importantes que pueden afectar la precisión de los resultados. Este método considera el caso ideal de diodo, cuando $n = 1$, es decir, ignorando el efecto de los mecanismos de transporte y de recombinación en la heterounión. Para mejorar el método de Norde y minimizar el error, algunos investigadores han utilizado varios puntos mínimos en lugar de uno solo. Lien et al. utilizó varios valores de γ dando como resultado varias curvas similares a las de Norde [173]. Así, se pueden obtener varios valores de $J_{\gamma 0}$ en los mínimos de cada curva $F(V, \gamma)$. Cada gráfico variando el valor de γ da como resultado una serie de puntos bien definidos que describen una línea recta si se considera la relación (4.26):

$$J_{\gamma 0} = \frac{\gamma}{\beta R_S} - \frac{n}{\beta R_S}, \quad (4.26)$$

donde $\beta = \frac{q}{k_B T}$. Por lo tanto, la resistencia en serie y el factor de idealidad se pueden extrapolar a partir de la pendiente y la intersección con el eje y , respectivamente. Se utilizó el método Norde generalizado para evaluar los parámetros fundamentales de las heterouniones de CZTGS, como se ilustra en las Figura 4.49(b), (d) y (f), donde se muestran gráficos de $J_{\gamma 0}$ en función de γ , se encontraron cuatro valores de $J_{\gamma 0}$ en cuatro valores de γ (5.5, 6, 6.5 y 7) para CZTS y CZTGS con $x = 0.15$. Por otro lado, cuando el contenido de Ge es $x = 0.25$, evaluamos el parámetro γ cuyos valores son 3.5 a 5. Primero, como se muestra en la Figura 4.49(b), la heterounión de CZTS se evaluó con este método, a partir de la pendiente y la intersección, los valores de la resistencia en serie y el factor de idealidad resultaron ser $1.047 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ y 4.34, respectivamente.

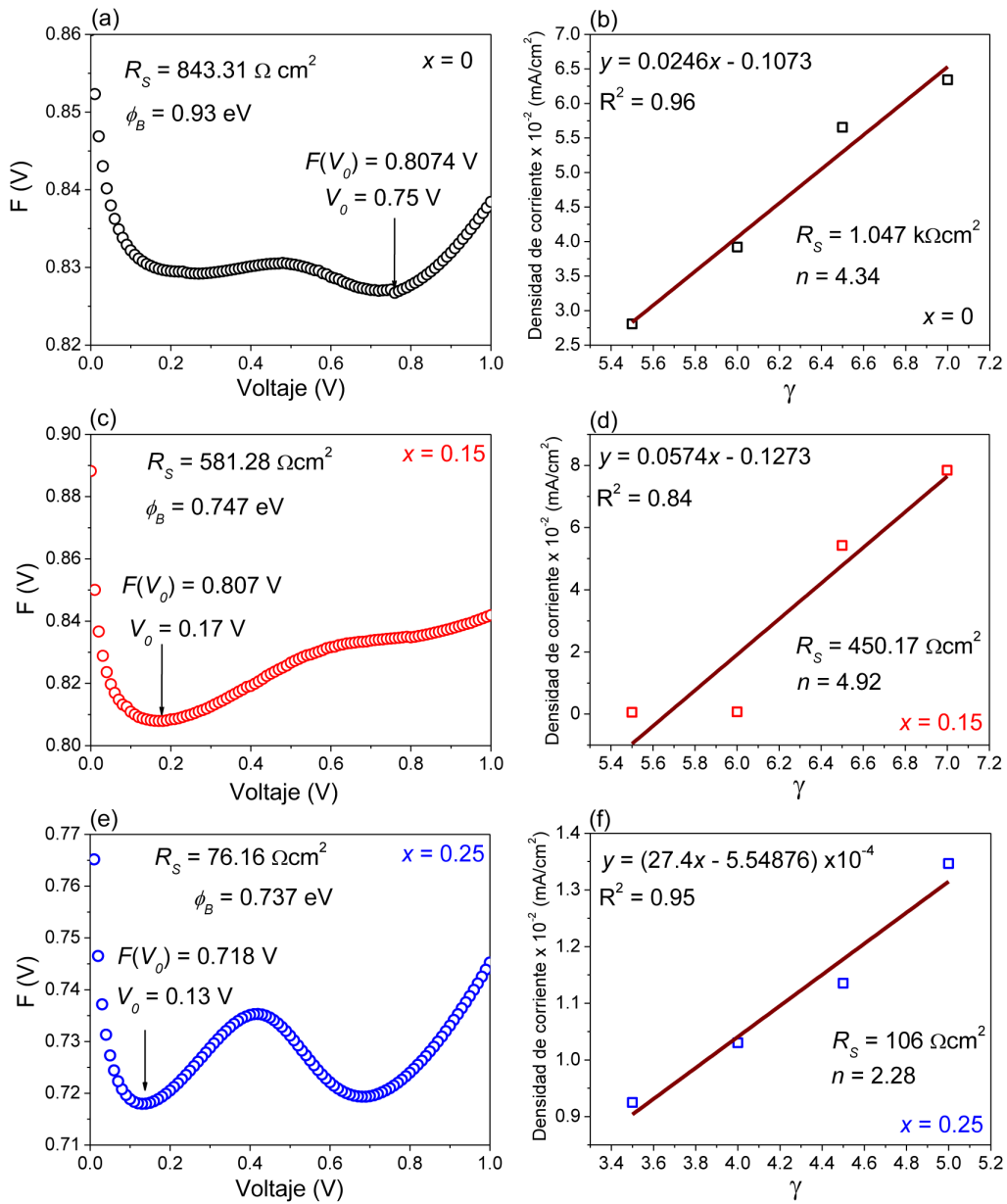


Figura 4.49: (a)-(c) Curvas de Norde $F(V)$ vs. V y (d)-(f) gráficas $J_{\gamma 0}$ vs. $\gamma H(J)-J$ obtenidas a partir del mínimo de $F(V)$ de las heterouniones FTO/TiO₂/CdS/CZTGS/grafito con diferente contenido de Ge en condiciones de oscuridad.

Siguiendo el mismo método, evaluamos estos parámetros en la heterounión de CZTGS con $x = 0.15$, la resistencia en serie y el factor de idealidad presentaron valores de 450.17 Ωcm^2 y 4.92, respectivamente, como se muestra en la Figura 4.49(d). Finalmente, para

la heterounión de CZTGS con $x = 0.25$, como se ilustra en la Figura 4.49(f), se logró una resistencia en serie y un factor de idealidad de $106 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ y 2.28, respectivamente.

Como se muestra en la Tabla 4.12, existe una buena consistencia entre los valores en energía de la barrera Schottky, el factor de idealidad de diodo y la resistencia en serie de las heterouniones FTO/TiO₂/CdS/CZTGS/grafito con diferente contenido de Ge obtenidos a partir de los métodos de Rhoderick, Cheung-Cheung y Norde.

Tabla 4.12: Parámetros de diodo: factor de idealidad, energía de la barrera Schottky y resistencia en serie extraídos mediante el uso de varios métodos en las heterouniones de CZTGS con diferente contenido de Ge.

Muestra	$\ln(J) \text{ vs. } V$		$\frac{dV}{d\ln(J)} \text{ vs. } J$		$H(J) \text{ vs. } J$		$J_{\gamma_0} \text{ vs. } \gamma$	
	n	$\Phi_b(\text{eV})$	n	$R_S(\Omega\text{cm}^2)$	$R_S(\Omega\text{cm}^2)$	$\Phi_b(\text{eV})$	$R_S(\Omega\text{cm}^2)$	n
$x = 0$	5.22	0.771	4.22	979.65	1044	0.832	1047	4.34
$x = 0.15$	5.25	0.773	4.97	515.51	528.4	0.830	450.17	4.92
$x = 0.25$	2.60	0.720	2.44	73.120	72.80	0.835	106	2.28

Como resultado del uso de los métodos de Rhoderick, Cheung-Cheung y Norde, los valores de R_S de las heterouniones de CZTGS en oscuridad disminuyeron a medida que aumentaba el contenido de Ge, esta situación se basa en la mejora en el crecimiento de cristalito de las películas delgadas de CZTGS, la densidad de defectos disminuyen, el camino libre promedio de los portadores de carga aumenta y como resultado, la resistencia en serie disminuye a medida que aumenta el tamaño de grano y con el aumento del espesor de las películas delgadas de CZTGS. Los valores de n difieren ligeramente, como se había mencionado el valor de n cercano a dos describe la recombinación en la región de carga espacial y un valor de n superior a dos muestra que el dispositivo presenta mecanismos de recombinación adicionales como la recombinación en la interfaz, en este caso observamos valores para n en las heterouniones de CZTS y CZTGS con $x = 0.15$ de aproximadamente 4 a 5, por lo tanto, están presentes otros mecanismos

de recombinación. Por otro lado, el factor de idealidad mayor que uno corrobora la presencia de posibles centros de recombinación no deseados en el dispositivo, especulamos que el impacto perjudicial de los grupos de defectos complejos como $[V_{Cu} + Zn_{Cu}]$, $[Zn_{Sn} + 2Zn_{Cu}]$ y $[2Cu_{Zn} + Sn_{Zn}]$ son los causantes de un rendimiento inferior del dispositivo. La disminución en el factor de idealidad de 4-5 a ~ 2 sugiere que la correcta aleación con Ge, en este caso con $x = 0.25$, reduce la densidad de este tipo de defectos. Por lo tanto, estos resultados respaldan el hecho de que el CZTS aleado con Ge es relativamente beneficioso para reducir los centros de recombinación profundos y mejorar la respuesta solar fotovoltaica.

El próximo paso es determinar las curvas características $J-V$ de las celdas solares de FTO/TiO₂/CdS/CZTGS/grafito con diferente contenido de Ge en condiciones de iluminación (100 mW/cm²). Se utilizó una lámpara Newport modelo 67005 de Xenón, esta utiliza un condensador de sílice fundida de un solo elemento F/1 para un haz colimado de 1.3 pulgadas (33 mm) de diámetro en la brida de salida de la serie de 1.5 pulgadas. Para optimizar la posición y compensar las variaciones de la lámpara es necesario enclavar la base en una superficie lisa para que nos pueda dar una potencia de salida de 100 mW/cm², verificada con un piranómetro. Se optimiza la distancia de la lámpara en relación y configuración de la muestra cómo se ilustra en la Figura 4.50(a)-(b), además de mostrar las mediciones en oscuridad. Para evitar que los demás contactos interfieran con la medición, nosotros empleamos el accesorio de la lámpara que ajusta el radio del haz incidente. Estas heterouniones exhiben un comportamiento fotoeléctrico en condiciones de iluminación, que asegura la formación de portadores de carga en la capa absorbente cuando un fotón con suficiente energía entra en la capa de CZTGS. Los parámetros fotovoltaicos como el factor de llenado y la eficiencia de conversión de energía (PCE) se calculan con las ecuaciones (2.17) y (2.18), respectivamente. Las curvas características $J-V$ de las celdas solares de FTO/TiO₂/CdS/CZTGS/grafito con

diferente contenido de Ge se muestran en la Figura 4.51 y los parámetros fotovoltaicos se resumen en la Tabla 4.13.

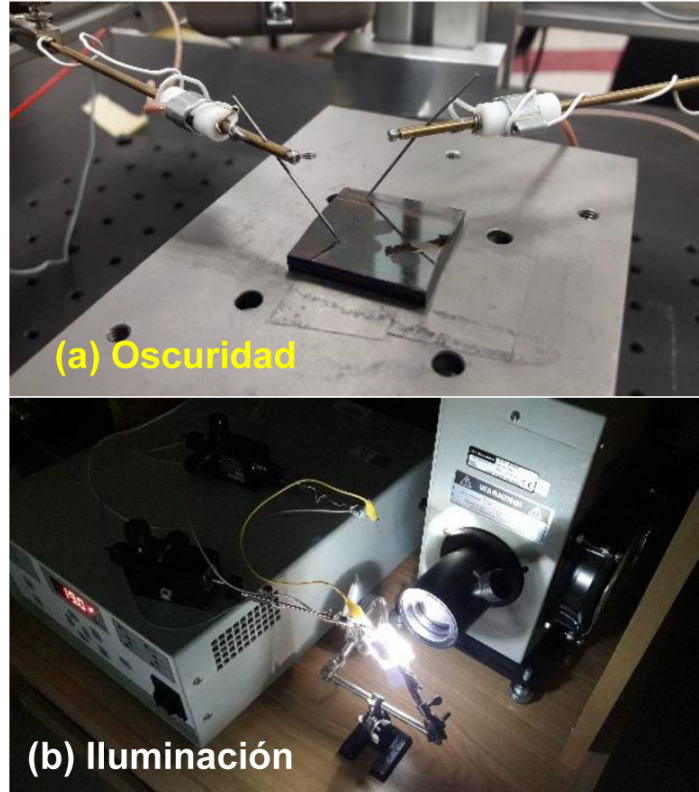


Figura 4.50: Fotos de las mediciones J - V en (a) oscuridad y (b) en iluminación de las celdas solares de FTO/TiO₂/CdS/CZTGS/grafito con diferente contenido de Ge.

El FF en la heterounión de CZTGS con $x = 0.25$ aumentó hasta un 40.8% en contraste con las heterouniones de CZTS y CZTGS con $x = 0.15$, este aumento en FF se atribuye a los aumentos en J_{SC} y V_{OC} , relacionado con la mejora en el factor de idealidad del diodo. Además, los valores de FF están directamente relacionados con la resistencia en serie en el dispositivo, el valor relativamente alto de FF en CZTGS cuando $x = 0.25$ corresponde al bajo valor de resistencia en serie, de modo que su resistencia se reduce drásticamente de ~ 106 -73 a $14.53 \Omega\text{cm}^2$ bajo iluminación, este comportamiento en condiciones de iluminación en comparación con las de oscuridad se debe a la alta fotoconductividad de la capa buffer de CdS [174]. Por otro lado, la resistencia en paralelo

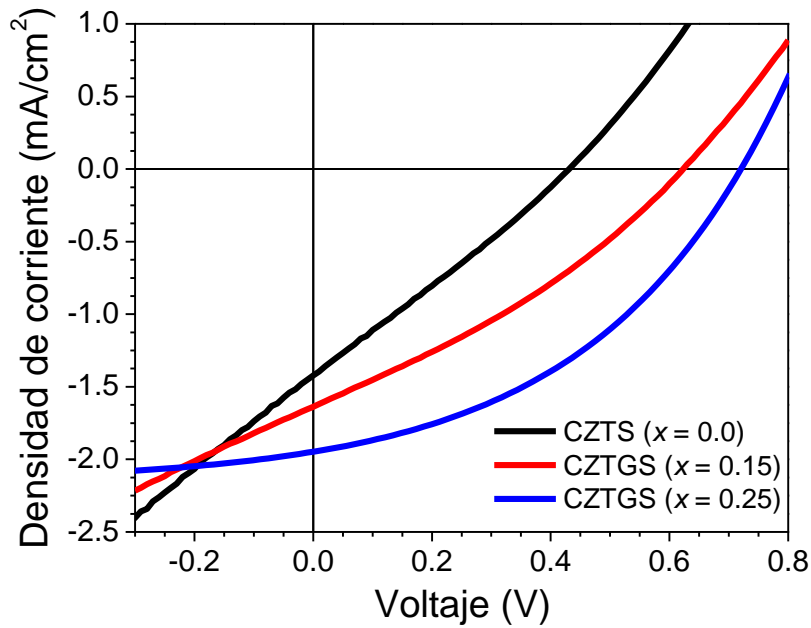


Figura 4.51: Curvas J - V en iluminación de celdas solares configuración superestrato: FTO/TiO₂/CdS/CZTGS/grafito con diferente contenido de Ge.

(R_{SH}) es baja en la heterounión de CZTS cuyo valor es de $332 \Omega\text{cm}^2$, lo que provoca importantes pérdidas de potencia debido a defectos de fabricación, para una celda solar ideal la resistencia de paralelo debe ser infinita. Cuando aumentamos la cantidad de Ge en la capa absorbente ($x = 0.15$ y 0.25) la R_{SH} se incrementa a 541.7 y $695.4 \Omega\text{cm}^2$, indicando que los defectos en la fabricación disminuyen. Como se puede apreciar, la R_S disminuye cuando el contenido de Ge aumenta en la capa absorbente, por lo tanto, el

Tabla 4.13: Comparación de los parámetros fotovoltaicos del dispositivo en configuración superestrato para CZTS y su aleación con diferentes cantidades de Ge en condiciones de iluminación.

Muestra	V_{OC} (mV)	J_{SC} ($\frac{mA}{cm^2}$)	FF (%)	PCE (%)	R_S (Ωcm^2)	R_{SH} (Ωcm^2)
$x = 0$	424	1.45	27.8	0.17	243.8	332
$x = 0.15$	624	1.64	32.3	0.33	223.8	541.7
$x = 0.25$	716	1.94	40.8	0.56	14.5	695.4

rendimiento mejora de manera general en el dispositivo. Las celdas solares de CZTS, CZTGS con $x = 0.15$ y 0.25 exhibieron una eficiencia de 0.17% , 0.33% y 0.56% , respectivamente. Sin embargo, estas eficiencias encontradas en nuestros dispositivos son bajas en comparación a los dispositivos reportados a base de CZTGS actuales [45], debido a la alta resistencia en serie, así como al factor de idealidad y la baja resistencia en paralelo.

Como se describió anteriormente, las propiedades ópticas y eléctricas de los dispositivos dependen en gran medida del valor de la banda prohibida, en la Figura 4.51 se muestra la dependencia de la banda prohibida con el voltaje de circuito abierto (V_{OC}) y la densidad de corriente de cortocircuito (J_{SC}). A medida que aumenta la banda prohibida de la capa absorbente, los V_{OC} aumentan de 424 a 716 mV, tal y como lo describe la teoría de SQ [42]. Pero el déficit en los V_{OC} definidos como $(\frac{E_g}{q} - V_{OC})$ también aumenta con el aumento en el contenido de Ge, nosotros especulamos que puede deberse a los aumentos del nivel de Fermi, las colas de banda y los defectos en el volumen. Por otro lado, la J_{SC} incrementa porque el grosor de la capa absorbente aumenta cuando se incorpora Ge, sin embargo, podemos ver que la J_{SC} de los dispositivos fabricados es baja, debido a que la luz irradia directamente sobre las demás capas que conforman nuestras celdas solares (FTO/TiO₂/CdS), estas capas pueden absorber inmediatamente difundiendo la luz en la capa absorbente de CZTGS.

Otra posible causa en los bajos valores de J_{SC} es por el tamaño de grano, muchos de los dispositivos que tienen eficiencias superiores al 8% tienen un tamaño de grano cerca de $1 \mu\text{m}$ [14, 44]. Como se observó en las imágenes FESEM, el tamaño de grano es pequeño en comparación con estas capas absorbentes reportadas a base de CZTS y su aleación con otros cationes como el Ge, por lo que las películas delgadas de CZTGS sintetizadas en este trabajo absorben una pequeña cantidad de fotones. Además, el tamaño de grano pequeño en los materiales absorbentes da lugar a una J_{SC} que depende

de una dispersión de los pares electrón-hueco en los límites de grano, en esta configuración, la máxima absorción de luz se produce cuando el espesor de la capa absorbente es suficiente. Con esto en mente, los materiales absorbentes gruesos exhiben una densidad de corriente baja después de ciertos valores de espesor. Sin embargo, en algunos informes, cuando el espesor de la capa absorbente disminuye, la absorción aumenta debido a una alineación correcta entre bandas en la capa absorbente y la capa buffer de la heterounión [175].

Presentamos un resumen detallado de las métricas de reproducibilidad en nuestros dispositivos fabricados, los datos estadísticos registrados de 6 celdas solares independientes se muestran en las gráficas de caja de las Figuras 4.52, 4.53 y 4.54.

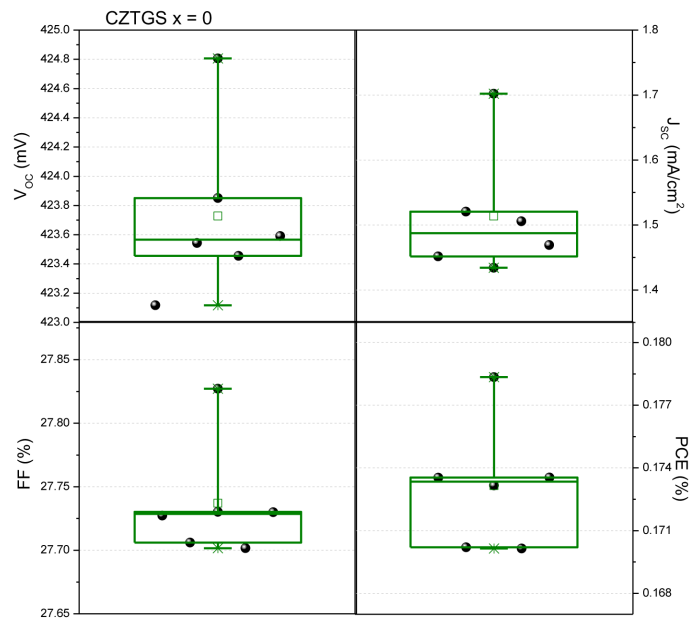


Figura 4.52: Gráficas de caja de los parámetros PV de las celdas solares en configuración superestrato: FTO/ TiO_2 /CdS/CZTS/grafito, sin Ge.

Todas ellas presentan una media muy bien definida, la acotación o escala en el eje de las abscisas es relativamente corto, por lo tanto nosotros podemos asegurar que nuestros dispositivos fabricados en configuración superestrato son reproducibles, dadas

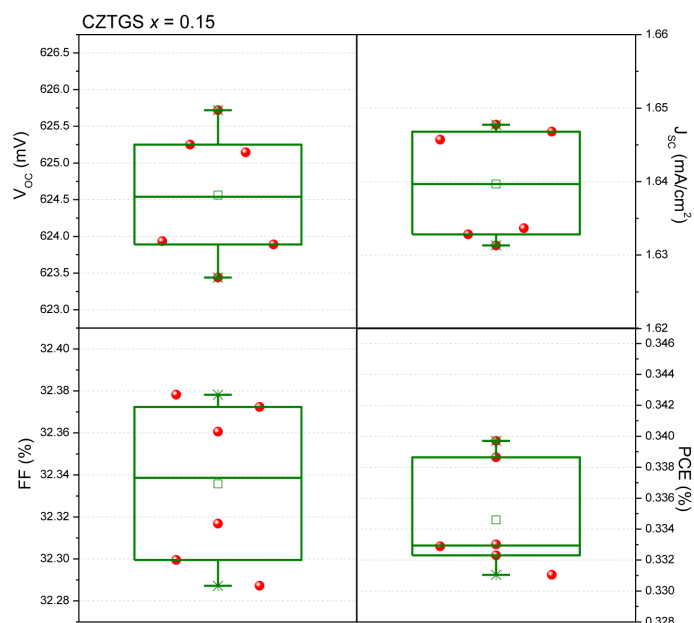


Figura 4.53: Gráficas de caja de los parámetros PV de las celdas solares en configuración superestrato: FTO/TiO₂/CdS/CZTGS/grafito, con $x = 0.15$ en contenido de Ge.

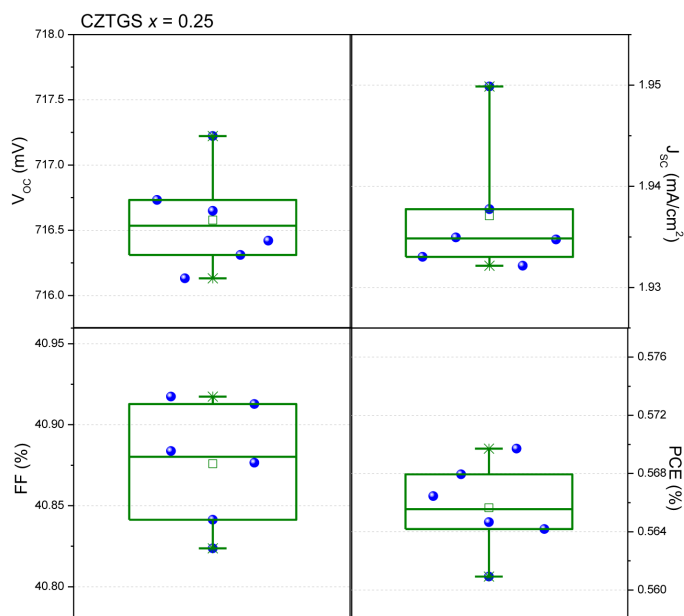


Figura 4.54: Gráficas de caja de los parámetros PV de las celdas solares en configuración superestrato: FTO/TiO₂/CdS/CZTS/grafito, con $x = 0.25$ en contenido de Ge.

nuestras condiciones de laboratorio. Con esto se puede decir que las celdas solares que se fabricaron se encuentran aún en etapa de desarrollo. El tratamiento térmico en una atmósfera rica en azufre es fundamental para que el tamaño de grano aumente y se consigan densidades de corriente superiores a las reportadas en este trabajo, al hacer esto podría ser un paso significativo en la optimización de la celda solar en configuración superestrato de FTO/TiO₂/CdS/CZTGS/grafito.

4.4.6. Configuración tipo substrato Vidrio/Mo/CZTGS/CdS/Ag

Uno de los objetivos particulares que se plantearon en este trabajo de investigación fue fabricar la heteroestructura de Vidrio/Mo/CZTGS/CdS/ZnO/ZnO:Al/C(Grafito)-Ag, como configuración substrato. Pero dadas las condiciones de nuestro laboratorio por no contar con sistemas de sputtering para depositar las capas ventanas de ZnO y ZnO: Al, además del contacto posterior de Mo, se decidió fabricar una heteroestructura alterna que posiblemente imita a esta configuración de celda solar: Vidrio/Mo/CZTGS/CdS/Ag. Otro factor que nos impidió fabricar esta celda solar en esta configuración fue la pandemia por COVID-19, se planeaba hacer una estancia en diferentes laboratorios de investigación a nivel nacional e internacional. Por lo tanto, en esta sección daré a conocer la fabricación y caracterización en oscuridad de la celda solar alterna de Vidrio/Mo/CZTGS/CdS/Ag.

El contacto de Mo fue un obsequio del Dr. Edgardo Ademar Saucedo Silva profesor investigador de MNT-Solar-Grup de Micro i Nano Technologies per Energia Solar Departament d'Enginyeria Electrónica Escola d'Enginyeria de Barcelona Est (EEBE) en la Universidad de Barcelona, España. Su equipo de trabajo tiene muy bien definido los parámetros sputtering para depositar el contacto de Mo sobre vidrio de 3 mm de espesor.

La estructura está compuesta por dos diferentes tipos de Mo: el Mo(A) y el Mo(B).

La capa de Mo(A) se obtuvo con una baja presión y alta densidad de potencia, en el caso de Mo(B) se obtuvo con una presión alta y una baja densidad de potencia, como lo reporta López-Marino et al. [176]. Ellos tiene muy estudiado este contacto posterior, en este caso se depositó una triple capa de Mo con una configuración: Mo(A)/Mo(B)/Mo(A) con espesores de 500 nm/150 nm/50 nm, como se ilustra en la Figuras 4.52, 4.55(a) y (b).

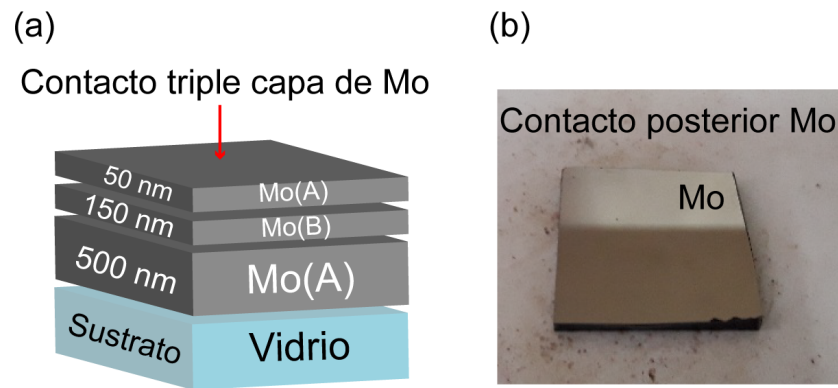


Figura 4.55: (a) Esquema del contacto posterior triple capa de Mo y (b) fotografía del contacto de Mo de 2.5×2.5 cm.

La última capa de Mo(A) de 50 nm es una capa de sacrificio la cual al someterse a temperaturas superiores a 500°C puede formar una capa de MoS_2 la cual no es perjudicial al desempeño de las celdas solares. La resistencia laminar para esta muestra de Mo es de $0.3 \Omega/\square$.

El proceso de depósito para la capa absorbente de CZTS con diferente contenido de Ge fue el mismo utilizado para las celdas solares en configuración superestrato. Después de conseguir esta capa se realizó el depósito de CdS por baño químico con las mismas características. Para los contactos de Ag se utilizó pintura de plata de la marca TED PELLA, INC. PELCO[®]. La colocación de estos contactos fue directamente con un pincel con un área definida de aproximadamente 0.031 cm^2 con una geometría circular. Los dispositivos terminados con diferente contenido de Ge se muestran en la Figuras 4.57(a)-(c).

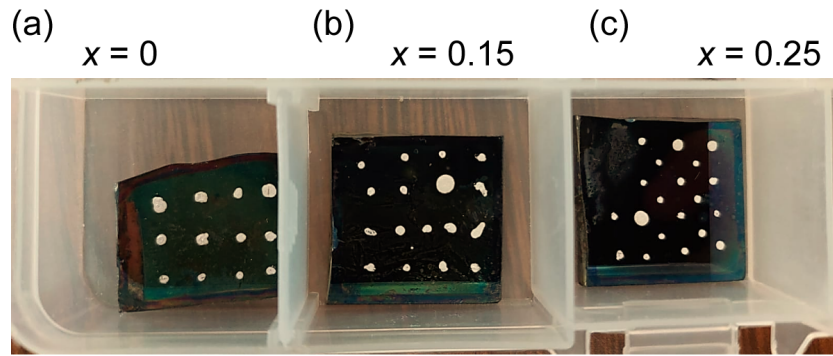


Figura 4.56: Dispositivo terminado Vidrio/Mo/CZTGS/CdS/Ag con (a) $x = 0$, (b) $x = 0.15$ y (c) $x = 0.25$ en contenido de Ge.

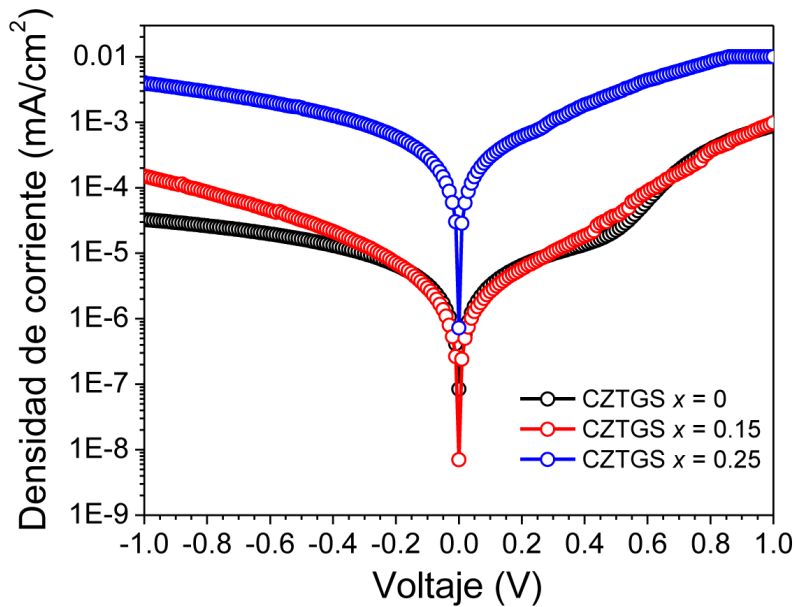


Figura 4.57: Curvas J - V en oscuridad de celdas solares configuración sustrato: Vidrio/Mo/CZTGS/CdS/Ag con diferente contenido de Ge.

Como se puede apreciar en la Figuras 4.57, todos los dispositivos presentan comportamiento de diodo. Es muy difícil determinar los parámetros de diodo debido a la función trabajo del contacto de Ag, recordemos que la función trabajo de la Ag es de aproximadamente 4.7 eV, que es mucho menor a la función trabajo de la capa absorbente de CZTS (~ 5.5 eV). Además, al prescindir de las capas ventanas de ZnO y ZnO:

Al puede que no se consiga una caracterización adecuada en iluminación debido a la reflectividad de la Ag. Sin embargo, demostramos que el dispositivo en esta configuración al menos tiene comportamiento de diodo en oscuridad.

Capítulo 5

Resultados y discusión (teórico)

En este capítulo se estudiará la heterounión CdS/CZTGS, el objetivo principal es determinar el diagrama de bandas en oscuridad y en iluminación a partir de datos experimentales conocidos y con la consideración de otros datos apegados a la realidad. Por otro lado, se obtendrá el potencial interno de la unión (V_{bi}) y la zona de agotamiento (W) de la heterounión. Para finalizar, se realizará un análisis de simulación en SCAPS-1D para ambas configuraciones de celda solar, en configuración superestrato y substrato, esto con la finalidad de conocer cuál sería la eficiencia máxima de cada una de ellas conociendo los datos experimentales en cada capa.

5.1. Análisis del diagrama de bandas en equilibrio (oscuridad)

El ancho de la zona de agotamiento para una heterounión se describió en la subsección 2.2.1, descrita por las ecuaciones (2.3). De igual manera en las ecuaciones (2.4), describen de manera detallada los parámetros para determinar el potencial interno de la unión. Los parámetros obtenidos experimentalmente nos serán de mucha ayuda para

completar este trabajo de investigación.

Para comenzar, vamos a obtener el V_{bi} de la heterounión CdS/CZTGS. Como se describe en la ecuación (2.1) se debe conocer la diferencia de energía entre las bandas de conducción de los semiconductores involucrados, el término ΔE_{CBO} es el valor equivalente a ΔE_C definido como $\Delta E_C = \chi_p - \chi_n$, la diferencia entre afinidades electrónicas del semiconductor tipo-p y tipo-n. Existen muchas técnicas de caracterización para poder determinar las afinidades electrónicas como XPS y UPS. Sin embargo, al no conocer las afinidades electrónicas de estos materiales semiconductores podemos hacer uso de las electronegatividades de cada compuesto, es decir, hacer un promedio geométrico de los compuestos binarios por separado del CdS y del TiO₂. Por otro lado, vamos a considerar una relación cuadrática para determinar el CBO del material absorbente y así poder estimar su afinidad electrónica definida por la ecuación (5.1):

$$CBO = 0,1143x^2 + 0,2996x - 3,914 , \quad (5.1)$$

Podemos encontrar la respuesta a este problema, nosotros vemos que la electronegatividad (EN) como Mulliken la define es el promedio de la energía de ionización (EI) y su afinidad electrónica (AE) de cada elemento como se describe en la ecuación (5.2):

$$EN = \frac{EI + AE}{2} , \quad (5.2)$$

Los valores de EI corresponden a la ionización del átomo neutro y los valores de AE corresponden a la diferencia de energía entre el estado basal del átomo neutro y la energía del estado basal de su correspondiente ion negativo.

El promedio geométrico de las afinidades electrónicas de cada elemento se puede definir como (5.3):

$$EN_{comp}(A_aB_b) = \sqrt[a+b]{(EN_A)^a (EN_B)^b}, \quad (5.3)$$

Así, nosotros podemos definir a la afinidad electrónica con la relación (5.4):

$$\chi = EN_{comp} - \frac{E_g}{2}, \quad (5.4)$$

La energía de ionización (EI), su afinidad electrónica (AE) de cada elemento y su electronegatividad (EN) se muestran en la Tabla 4.9. Los cálculos de EN_{comp} y de χ para el CdS y para la capa ventana de TiO_2 se muestran también en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1: Cálculos de EI , AE y EN , EN_{comp} y χ de los elementos de interés tomados en la literatura [177].

Elemento	Símbolo	No. Atómico	EI (eV)	AE (eV)	EN (eV)
Oxígeno	O	8	1.461	13.6	7.5305
Azufre	S	16	10.36	2.077	6.218
Titanio	Ti	22	6.746	0.075	3.410
Cadmio	Cd	48	8.994	—	4.497
Compuesto		E_g (eV)	EN_{comp} (eV)	χ (eV)	
CdS		2.33	5.288	4.123	
TiO_2		3.7	5.783	3.933	

Al considerar $\Delta E_C = \chi_p - \chi_n$ podemos determinar qué tipo de banda se formará en la interface CdS/absorbedor, con un contenido de Ge de $x = 0, 0.15$ y 0.25 obtenemos una alineación de bandas de conducción tipo-II o tipo “cliff”, con una energía de $-0.206, -0.254$ y -0.291 eV, respectivamente. Dados estos resultados, se puede decir que estamos en el rango permitido de ΔE_C para el correcto diseño de celdas solares de película delgada.

Ahora bien, con estos valores procedemos a calcular el V_{bi} , este potencial como lo

describe la ecuación (2.4) depende en gran medida de los portadores mayoritarios e intrínsecos de cada material involucrado. El valor de n_i se obtiene de la ecuación (4.20), por lo tanto, debemos considerar también la densidad de estados efectivos disponibles en la banda de conducción N_C y en la banda de valencia N_V de cada semiconductor, definidos por las ecuaciones (4.21) y (4.22). En la Tabla 5.2, nos indica la densidad de portadores libres que pueden existir en la banda de conducción y en la banda de valencia, así como la masa efectiva de los electrones y huecos de cada material siguiendo las ecuaciones (4.21) y (4.22).

Tabla 5.2: Cálculos de la densidad de portadores intrínsecos con una $T = 300\text{K}$, para los semiconductores de CdS y CZTGS.

Material	$E_g(\text{eV})$	m_e^*	m_h^*	$N_C(\text{cm}^{-3})\times 10^{18}$	$N_V(\text{cm}^{-3})\times 10^{19}$	$n_i(\text{cm}^{-3})$
CdS	2.33	0.25	0.70	3.12	1.46	3.18×10^{-2}
$x = 0$	1.46	0.180	0.71	1.91	1.50	2.92×10^6
$x = 0.15$	1.51	0.184	0.74	1.98	1.59	1.17×10^6
$x = 0.25$	1.61	0.187	0.76	2.03	1.66	0.17×10^6

Recordamos que una heterounión en equilibrio es cuando no hay algún estímulo externo (voltaje aplicado o en iluminación) a excepción de la temperatura. Es importante conocer esta definición, a partir de este momento se harán algunas consideraciones importantes. En primer lugar, cuando un material semiconductor fotoconductor se ilumina, su densidad de portadores de carga aumenta considerablemente. Este es el caso de la capa buffer de CdS, al tratarlo térmicamente nosotros aumentamos su densidad de portadores, tal y como lo determinamos por efecto Hall. Para un CdS a 400°C obtuvimos una densidad de portadores de $n_n = 4.1\times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, por lo tanto, considero 6 órdenes de magnitud menor a la densidad de portadores en oscuridad, es decir, $n_{no} = 4.1\times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Para la capa absorbente de CZTGS no es necesaria esta consideración, ya que, en iluminación y en oscuridad la densidad de portadores no cambia en orde-

nes de magnitud tal y como se reportó en la literatura [178]. Los valores de la zona de agotamiento y el potencial interno de la heterounión CdS/CZTGS en equilibrio se presentan en la Tabla 5.3. Con estos valores es posible construir el diagrama de bandas en equilibrio (oscuridad) para las tres heterouniones de CdS/CZTGS con diferente contenido de Ge, como se muestra en la Figura 5.1(a)-(c).

Tabla 5.3: Cálculos del potencial interno de la heterounión y el ancho de la zona de agotamiento en equilibrio (oscuridad).

Capa absorbente	V_{bi} (V)	x_n (μm)	x_p (μm)
$x = 0$	0.711	39.847	2.09×10^{-4}
$x = 0.15$	0.750	40.920	4.99×10^{-5}
$x = 0.25$	0.833	43.122	2.59×10^{-5}

En los diagramas se puede apreciar que el potencial interno de la heterounión aumenta conforme aumentamos el contenido de Ge, esto se debe principalmente a que la función trabajo del absorbedor aumenta. Por otro lado, se aprecia que la zona de agotamiento se dirige o se orienta hacia el semiconductor tipo-n, hacia la capa buffer de CdS. Este comportamiento es por la concentración de los portadores de carga, vemos que $n_{no} < p_{po}$. Si observamos, los valores de la zona de agotamiento para cada semiconductor que conforma nuestra celda solar son valores que no se acoplan muy bien a la realidad, nosotros obtuvimos una x_n de aproximadamente 39 a 43 μm de espesor para el CdS, este valor no es apto para el diseño de celdas solares, en realidad nosotros necesitamos que la capa buffer no sea mayor a 200 nm de espesor. De la misma manera sucede con el absorbedor de CZTGS, obtuvimos valores de $x_p \sim 2.09 \times 10^{-4}$ a 2.59×10^{-5} μm de espesor, recordamos que el espesor adecuado para celdas solares a base de kesterita debe ser de al menos 1 μm .

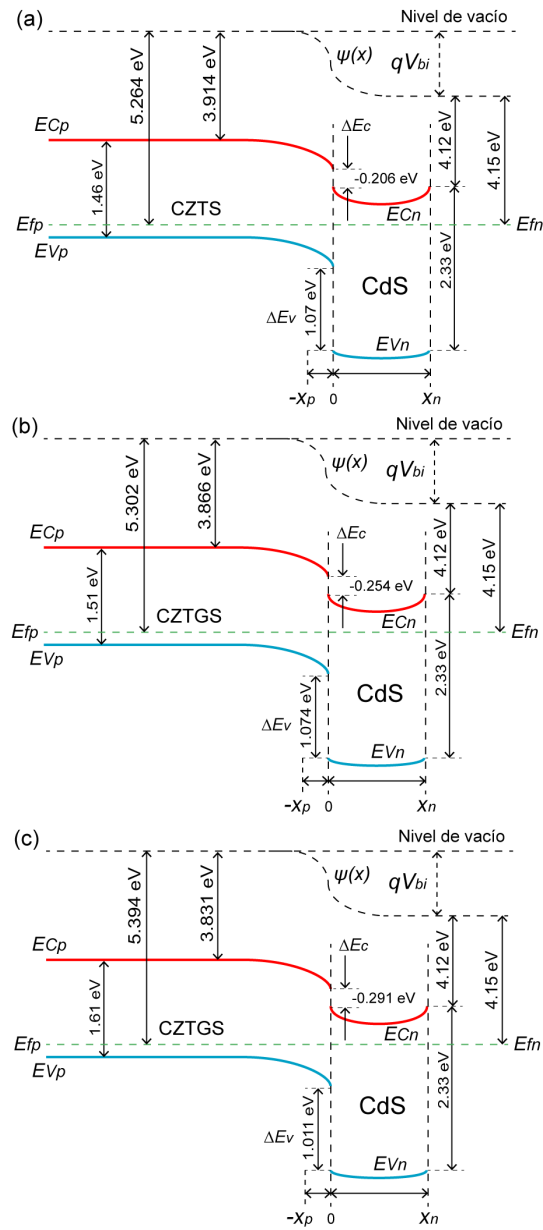


Figura 5.1: Diagrama de energía de heterounión para CdS/CZTGS equilibrio (oscuridad) con (a) $x = 0$, (b) $x = 0.15$ y (c) $x = 0.25$.

5.2. Análisis del diagrama de bandas en estado estacionario (iluminación)

Como se había mencionado con anterioridad, algunos semiconductores fotoconductivos como el CdS aumentan su densidad de portadores de carga mayoritarios cuando

está iluminado. Algo que debemos mencionar es que al analizar una heterounión en iluminación debemos apegarnos a la definición de heterounión en estado estacionario.

En esta subsección se describirá un poco acerca de la fotogeneración de los portadores de carga descrito por Kasturi Lal Chopra en su libro de celdas solares de película delgada [83]. Recordamos que un semiconductor en equilibrio experimenta generación de pares electrón-hueco mediante energía térmica $g(T)$, como lo describe la ecuación (5.5). La energía térmica debe estar balanceada por una constante de proporcionalidad la cual involucra procesos de recombinación que ocurren a una temperatura establecida, la cual llamamos C_r .

$$g(T) = C_r n_i^2 = C_r (n_{no} p_{po}) , \quad (5.5)$$

Cuando aplicamos el estímulo externo como es la iluminación sobre la heterounión se produce una tasa de fotogeneración de pares electrón-hueco el cual obviamente debe ser sumado a los portadores de carga generados mediante la energía térmica g_{illu} . Este proceso incrementa la densidad de portadores llevándolos a la condición denominada estado estacionario. En la ecuación (5.6) podemos ver un balance entre la generación y recombinación en función de la densidad de portadores de carga en equilibrio para un semiconductor tipo-p (n_{no}, p_{po}) y su exceso de portadores de carga (δ_p, δ_n).

$$g(T) + g_{illu} = C_r (n_{po} + \delta_n)(p_{po} + \delta_p) , \quad (5.6)$$

De manera ideal para este problema, podemos considerar que el estado estacionario es donde existe recombinación de los portadores de carga en ausencia de trampas, al poner esto de manifiesto es posible suponer que $\delta_p = \delta_n$, por lo tanto la ecuación (5.6) se puede escribir de la siguiente manera (5.7):

$$g(T) + g_{illu} = C_r(n_{no}p_{po}) + C_r [\delta_p(n_{no} + p_{po}) + \delta_p^2] , \quad (5.7)$$

De la ecuación anterior (5.7), podemos observar que el primer término es la generación térmica de los portadores de carga, por lo tanto, el segundo término corresponde al proceso de fotogeneración, descrita por la ecuación (5.8):

$$g_{illu} = C_r [\delta_p(n_{no} + p_{po}) + \delta_p^2] , \quad (5.8)$$

Analizando la ecuación (5.8) podemos hacer una consideración, el término cuadrático δ_p^2 puede desaparecer si consideramos una excitación luminosa de baja potencia. Al aplicar esta condición solo tendríamos el primer término $\delta_p(n_{no} + p_{po})$ y podemos aproximarlo al tiempo de vida de los portadores de carga minoritarios (τ) como se puede ver en la ecuación (5.9):

$$g_{illu} = C_r \delta_p(n_{no} + p_{po}) = \frac{\delta_p}{\tau} , \quad (5.9)$$

Es importante mencionar estos conceptos y nuevas fórmulas para poder representar un diagrama de bandas de energía cuando un semiconductor es iluminado. De esta manera aparece un término, los llamados cuasi-niveles de Fermi, debido al exceso de cargas fotogeneradas en cada semiconductor. En cada material semiconductor que conforma nuestra celda solar, estaría representado por un par de cuasi-niveles de Fermi, en este caso podemos describir los cuasi-niveles de Fermi de un semiconductor tipo-p por las ecuaciones (5.10) con $p_p = p_{po} + \delta_p$.

$$\begin{aligned}
f_{e(p)} &= \frac{E_{g(p)}}{2} - \frac{k_B T}{q} \ln \left[\frac{n_{po} + \delta_p}{n_{i(n)}} \right] \\
f_{e(n)} &= \frac{E_{g(n)}}{2} + \frac{k_B T}{q} \ln \left[\frac{n_{po} + \delta_n}{n_{i(p)}} \right],
\end{aligned} \tag{5.10}$$

El termino n_{po} puede ser omitido debido a que este valor es muy pequeño a comparación con δ_n . Teniendo esto en mente se procede a determinar los cuasi-niveles de Fermi, el potencial interno de la heterounión y el ancho de la zona de agotamiento, estos valores se resumen en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4: Cálculos del potencial interno de la heterounión y el ancho de la zona de agotamiento en estado estacionario (iluminado).

Material	$f_{e(p)}$ (eV)	$f_{e(n)}$ (eV)	V_{bi} (V)	x_n (μm)	x_p (μm)	W (nm)
CdS	0.072	2.257	—	—	—	—
$x = 0$	0.053	1.406	1.068	18.119	95.244	113.364
$x = 0.15$	0.054	1.455	1.107	31.734	38.723	70.457
$x = 0.25$	0.055	1.554	1.224	39.906	23.990	63.897

Con estos datos podemos construir el diagrama de bandas de energía en estado estacionario (iluminación) de las tres heterouniones de CdS/CZTGS con diferente contenido de Ge, como se muestra en la Figura 5.2(a)-(c). Como se puede observar, cuando la heterounión CdS/CZTGS es iluminada, la zona de agotamiento se orienta a la capa absorbente cuando $x=0$ y $x=0.15$ en contenido de Ge, en este sentido la zona de agotamiento se amplía hacia el absorbedor. Por otro lado, cuando $x=0.25$ en contenido de Ge la zona de agotamiento se orienta hacia la capa buffer, esto se debe a que la concentración de portadores de carga en ambos semiconductores tienen la misma magnitud de $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Con la heterounión aislada y bajo iluminación, los portadores de carga fotogenerados se acumulan en las terminales de la celda solar, la acumulación

de cargas provoca la formación de un potencial el cual reduce el ancho de la zona de agotamiento y el campo eléctrico interno, esta condición se le conoce como el potencial de circuito abierto de la celda solar o V_{OC} .

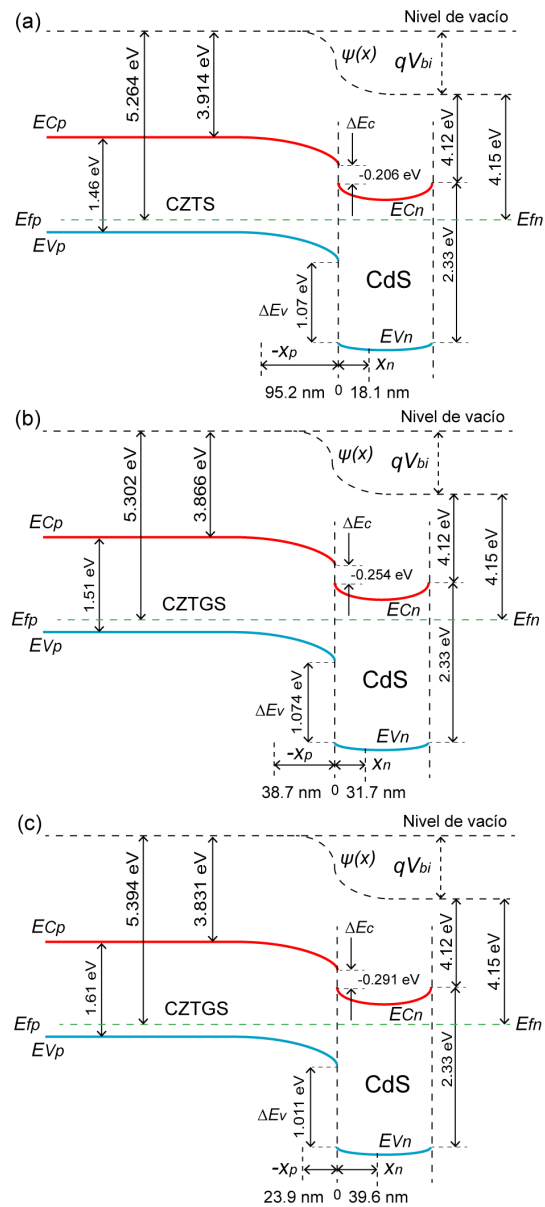


Figura 5.2: Diagrama de energía de heterounión para CdS/CZTGS en estado estacionario (iluminación) con (a) $x = 0$, (b) $x = 0.15$ y (c) $x = 0.25$.

En la Figura 5.3(a)-(c) se observa el comportamiento de la heterounión CdS/CZTGS con diferente contenido de Ge, considerando la división de los cuasi-niveles de Fermi,

este concepto es muy útil para el análisis de materiales y dispositivos electrónicos, ya que la diferencia de los cuasi-niveles de Fermi ($qV_{OC} = \Delta E_F$) del material absorbedor y de la capa buffer están relacionados con el voltaje externo de la celda solar. En estas Figuras podemos apreciar que el V_{OC} aumenta conforme aumentamos el contenido de Ge, debido a que la banda prohibida del absorbedor va aumentando y una vez más podemos demostrar este comportamiento con cálculos en los diagramas de bandas de energía.

Otro parámetro importante y que nos daría una pista para diseñar y conocer el espesor deseado en nuestra capa absorbente es la longitud de portadores minoritarios (L_n) definido por la ecuación (5.11):

$$L_n = \sqrt{D_n \tau_n} , \quad (5.11)$$

Este parámetro se define como la distancia que recorre un electrón fotogenerado fuera de la zona de agotamiento antes de que este se recombine. En este caso vamos a hacer el análisis para nuestro material absorbedor de CZTGS, primero hay que hallar el coeficiente de difusión para los portadores minoritarios que se puede definir como $D_n = \frac{k_B T}{q} \mu_n$, donde μ_n es la movilidad de los electrones. Considerando que el tiempo de vida de portadores minoritarios (τ_n) en celdas solares a base de kesterita varían según la síntesis y el diseño del dispositivo final, sin embargo, nosotros consideramos un tiempo de vida de 2 ns, que según la literatura se encuentra en un rango aceptable [178]. Conociendo el valor de L_n es posible definir la longitud de recolección de electrones (L_c), definido como la suma de la zona de agotamiento en el semiconductor tipo-p (x_p) y L_n . Los pares electrón-hueco que se lleguen a generar dentro de esta longitud L_c , tienen mayor probabilidad de ser colectados. Ahora bien, conociendo este parámetro L_c , podemos conocer el espesor deseable en nuestra capa absorbente. En la Tabla 5.5, se resumen estos valores encontrados para nuestra capa de CZTS con diferente contenido

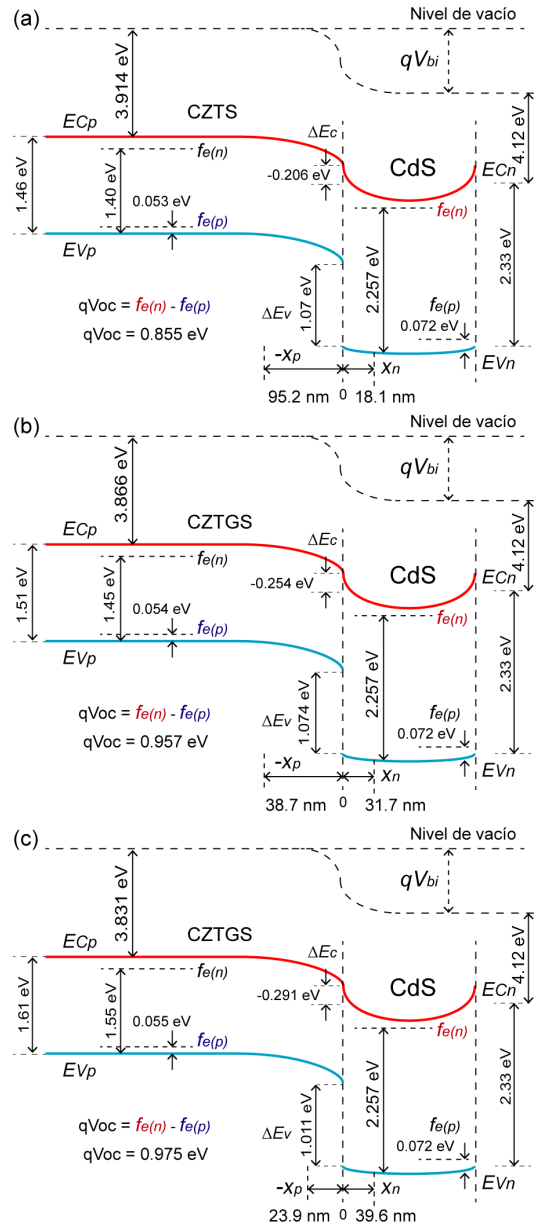


Figura 5.3: Diagrama de energía de heterounión para CdS/CZTGS en estado estacionario (iluminación) con (a) $x = 0$, (b) $x = 0.15$ y (c) $x = 0.25$, en circuito abierto.

de Ge.

Como se puede observar, L_c va disminuyendo conforme el contenido de Ge va aumentando, debido a que el coeficiente de difusión para $x = 0.25$ es muy pequeño. Para todas las capas absorbentes considerando un tiempo de vida de portadores minoritarios

de 2 ns, la L_n es mayor que la zona de agotamiento x_p . Además, observamos que todas deben tener al menos media micra de espesor, para que sea considerada como capa absorbente.

Tabla 5.5: Cálculos longitud de difusión considerando un tiempo de vida de portadores minoritarios de 2 ns.

Absorbedor	$\mu_n(\text{cm}^2/\text{Vs})$	$D_n(\text{cm}^2/\text{s})$	$L_n(\text{nm})$	$L_c(\text{nm})$
$x = 0$	26.9	0.695	372.872	468.117
$x = 0.15$	12.3	0.317	252.136	290.853
$x = 0.25$	3.11	0.080	126.783	150.434

5.3. Simulación de celda solar en SCAPS-1D

La simulación de la celda solar de heterounión se puede realizar mediante el software SCAPS-1D (*Solar cell capacitance simulator in one dimension*), todas las simulaciones que se realizaron en este trabajo de investigación se obtuvieron con la versión 3.3.08. En general, en todas las simulaciones se hacen las siguientes consideraciones:

- Todas las simulaciones se realizaron a una temperatura de 300K y con un espectro de iluminación AM1.5G incluidos en el programa.
- Se utilizaron los valores experimentales reales obtenidos con las diferentes técnicas de caracterización: banda prohibida, movilidad, concentración de portadores y el espesor de cada capa.
- Los espectros de transmitancia (T %) y en algunos casos también los espectros de reflectancia (R %) medidos experimentalmente, son considerados en nuestra simulación, esto con el objetivo de tener una simulación lo más apegado a la realidad. Estos espectros, se guardan en SCAPS con la extensión *.abs*.

- El contacto posterior de grafito en la configuración superestrato presenta una función trabajo de 5 eV, por otro lado, el contacto frontal de FTO tiene una función trabajo de 4.9 eV. Sin embargo, nosotros usaremos en este contacto la opción de bandas planas.
- El contacto posterior de Mo en la configuración substrato presenta una función trabajo de 5 eV, por otro lado, el contacto frontal de Ag tiene una función trabajo de 4.1 eV.

5.3.1. Configuración superestrato

Al leer y entender el manual de SCAPS, tiene muchas sugerencias importantes antes de diseñar y simular celdas solares. Una de ellas es que el programa está optimizado para uniones p/n, esto quiere decir que se sugiere utilizar el material absorbedor tipo-p a la izquierda. El diseño y visualización de la celda solar en configuración superestrato se muestra en la Figura 5.4, como se puede apreciar en la Figura el modelo de celda solar se encuentra en modo de generador por lo que el flujo de corriente es convencional, es decir, que las cargas positivas salen del contacto posterior. Esta configuración también nos dará una curva $J-V$ en el primer cuadrante.

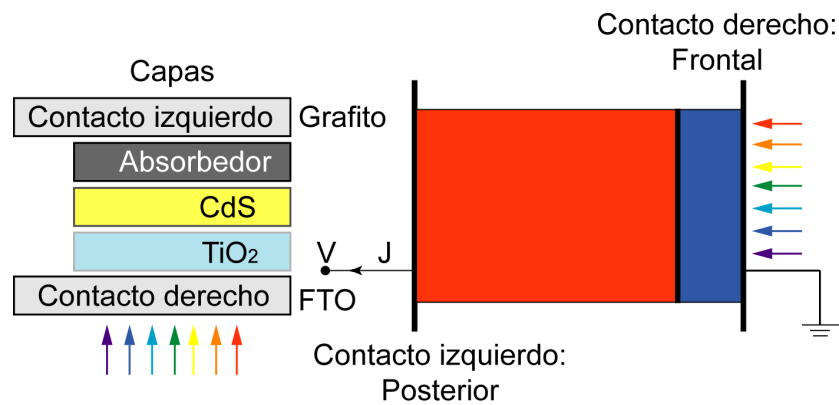


Figura 5.4: Diagrama de celda solar en configuración superestrato visualizado en SCAPS-1D.

En la Tabla 5.6 se muestran todas las propiedades de las capas que conforman esta configuración de celda solar. Como se mencionó con anterioridad, es muy común que se formen diferentes defectos intrínsecos en la capa absorbente que tienen un impacto directo en los parámetros eléctricos del dispositivo. Con el aumento de la densidad de defectos, la vida útil de los portadores minoritarios disminuye, lo que lleva a una disminución en la longitud de difusión de los portadores de carga y a un aumento en los procesos de recombinación. En este sentido, es necesario incorporar un modelo de defectos a nuestra simulación, esto con el objetivo de que nuestro modelo se apegue a la realidad. En la Tabla 5.7 y Tabla 5.8 se muestran las propiedades de recombinación utilizadas para nuestra simulación, considerando el modelo Shockley-Read-Hall (*SRH*) en la mayor parte de cada componente y en la interfaz de unión principal, respectivamente. La recombinación *SRH* ocurre debido a los defectos puntuales que se encuentran comúnmente en materiales policristalinos y se puede expresar mediante la ecuación (5.12):

$$\tau = \frac{1}{\sigma N_T V_{th}}, \quad (5.12)$$

donde τ es la vida útil del portador, N_T es la densidad del defecto, σ es la sección transversal de captura del portador y V_{th} es la velocidad térmica. Nosotros suponemos una densidad de defectos en la capa absorbente de aproximadamente $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, lo que conduce a una vida útil del portador (τ) de 2 ns, lo que muestra una estrecha concordancia con el valor informado en la literatura [178, 179]. En todos los casos, los defectos se ubican en $\frac{E_g}{2}$ de cada material para simular un centro de recombinación eficiente.

La Figura 5.5(a) muestra las curvas J - V simuladas en SCAPS para las celdas solares de FTO/TiO₂/CdS/CZTGS/grafito con diferente contenido de Ge, se puede observar que para $x = 0$ en contenido de Ge en la capa absorbente, el rendimiento de la celda es

Tabla 5.6: Parámetros experimentales y teóricos usados en nuestra simulación en SCAPS-1D, [75, 159]

Parámetros	CZTS	CZTGS ($x = 0.15$)	CZTGS ($x = 0.25$)	CdS	TiO ₂
$d(\mu\text{m})$	0.487	0.587	0.637	0.08	0.1
$E_g(\text{eV})$	1.46	1.51	1.61	2.33	3.7
$\chi(\text{eV})$	3.914	3.866	3.831	4.123	3.933
ϵ/ϵ_0	6.95	6.95	6.95	8.28	9
$N_C(\text{cm}^{-3})$	1.91×10^{18}	1.98×10^{18}	2.03×10^{18}	3.12×10^{18}	7.90×10^{17}
$N_V(\text{cm}^{-3})$	1.50×10^{19}	1.59×10^{19}	1.66×10^{19}	1.46×10^{19}	2.21×10^{18}
$V_{th,e}(\text{cm/s})$	2.75×10^7	2.71×10^7	2.69×10^7	2.33×10^7	3.51×10^7
$V_{th,h}(\text{cm/s})$	1.38×10^7	1.35×10^7	1.33×10^7	1.39×10^7	2.63×10^7
$\mu_n(\text{cm}^2/\text{Vs})$	26.9	12.3	3.11	17	4
$\mu_p(\text{cm}^2/\text{Vs})$	$\mu_p = \frac{m_e^*}{m_h^*} \mu_n$	$\mu_p = \frac{m_e^*}{m_h^*} \mu_n$	$\mu_p = \frac{m_e^*}{m_h^*} \mu_n$	$\mu_p = \frac{m_e^*}{m_h^*} \mu_n$	$\mu_p = \frac{m_e^*}{m_h^*} \mu_n$
$N_A(\text{cm}^{-3})$	7.80×10^{16}	3.36×10^{17}	6.82×10^{17}	0	0
$N_D(\text{cm}^{-3})$	0	0	0	4.11×10^{17}	1.7×10^{19}

Tabla 5.7: Parámetros de defectos en bulto de cada capa usados en nuestra simulación en SCAPS-1D, [159, 179].

Parámetros	CZTS	CZTGS ($x = 0.15$)	CZTGS ($x = 0.25$)	CdS	TiO ₂
Defecto	Donador	Donador	Donador	Aceptor	Aceptor
Distribución energética	Gauss	Gauss	Gauss	Gauss	Gauss
$N_T(\text{cm}^{-3})$	1×10^{16}	1×10^{16}	1×10^{16}	1×10^{15}	1×10^{15}
Referencia	0.73	0.755	0.805	1.165	1.85
$\sigma_e(\text{cm}^2)$	1.8×10^{-15}	1.8×10^{-15}	1.8×10^{-15}	1×10^{-15}	2.8×10^{-15}
$\sigma_h(\text{cm}^2)$	1.8×10^{-15}	1.8×10^{-15}	1.8×10^{-15}	1×10^{-15}	2.8×10^{-15}

Tabla 5.8: Parámetros de defectos en cada interface usados en nuestra simulación en SCAPS-1D, [159, 179].

Parámetros	CZTS/CdS	CZTGS ($x = 0.15$)/CdS	CZTGS ($x = 0.25$)/CdS	CdS/TiO ₂
Defecto	Neutral	Neutral	Neutral	Neutral
Distribución energética	Gauss	Gauss	Gauss	Gauss
$N_T(\text{cm}^{-3})$	1×10^{15}	1×10^{15}	1×10^{15}	1×10^{13}
Referencia	0.6	0.6	0.6	0.6
$\sigma_e(\text{cm}^2)$	1.2×10^{-17}	1.2×10^{-17}	1.2×10^{-17}	1.2×10^{-17}
$\sigma_h(\text{cm}^2)$	1.2×10^{-17}	1.2×10^{-17}	1.2×10^{-17}	1.2×10^{-17}

superior en comparación con $x = 0.15$ y 0.25 en contenido de Ge. Este comportamiento se puede describir con los diagramas de bandas de energía en condición de corto circuito (Figura 5.5(b)-(d)), en todas ellas muestra las alineaciones de bandas en la interfaz CdS/CZTGS, donde la banda de conducción de las capas absorbentes se encuentra más alto que el CdS, lo que indica una heterounión tipo “cliff” (alineación de banda tipo-I). Tenemos un CBO optimo deseado (CBO en el rango de energía de 0 a ± 0.4 eV), estas heterouniones con este tipo de alineación no limita a los portadores de carga minoritarios en la capa absorbente, esta banda da como resultado una recombinación en la heterounión CdS/CZTGS. Por lo tanto, el V_{OC} disminuye con el aumento de la recombinación de los portadores de carga. Sin embargo, con la heterounión CdS/CZTS con un CBO más bajo formará una barrera relativamente alta en la interfaz para reducir una parte de la recombinación de electrones, lo que dará como resultado un V_{OC} más alto. Esta es la respuesta del porque en las heterouniones con $x = 0.15$ y 0.25 en contenido de Ge el V_{OC} disminuye. Por otro lado, el CBO con un “cliff” muy pronunciado puede hacer que el FF disminuya.

Como vimos anteriormente, la función trabajo del material absorbente aumenta

cuando aumentamos el contenido de Ge. Por lo tanto, al tener un contacto de grafito con una función trabajo de aproximadamente 5 eV, la barrera de huecos va en aumento cuando el contenido de Ge incrementa. En la Figura 5.5(b)-(d), se forma un contacto tipo Schottky en la interfaz grafito/absorbente, una barrera tipo Schottky es una barrera de energía potencial para electrones y huecos, formada en la unión metal-semiconductor. Aquí podemos notar que la altura de la barrera Schottky en la interfaz grafito/absorbedor es más pronunciada cuando $x = 0.25$ en contenido de Ge, motivo por el cual también posiblemente el V_{OC} disminuye. La característica básica de una barrera tipo Schottky es su altura denotada por Φ_{Bp} , que depende de varias propiedades físicas tanto del metal como del semiconductor, como predice la regla de Schottky-Mott (5.13):

$$\Phi_{Bp} = E_g - (\Phi_c - \chi_p) , \quad (5.13)$$

donde E_g es la banda prohibida del absorbedor, χ_p es la afinidad electrónica del absorbedor y Φ_c es la función de trabajo del contacto.

En la Tabla 5.9, se pueden observar los valores en energía de la barrera de huecos y los parámetros fotovoltaicos de esta simulación.

Tabla 5.9: Valores de la barrera de huecos y parámetros fotovoltaicos obtenidos de las curvas $J-V$ simuladas en SCAPS con nuestros datos experimentales, configuración superestrato.

Capa	Φ_{Bp} (eV)	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
$x = 0$	0.374	0.681	9.108	76.926	4.771
$x = 0.15$	0.376	0.505	10.124	61.781	3.164
$x = 0.25$	0.441	0.535	10.512	71.283	4.014

La eficiencia cuántica es la relación entre el número de portadores colectados por la celda solar y el número de fotones de una energía específica incidente sobre la celda

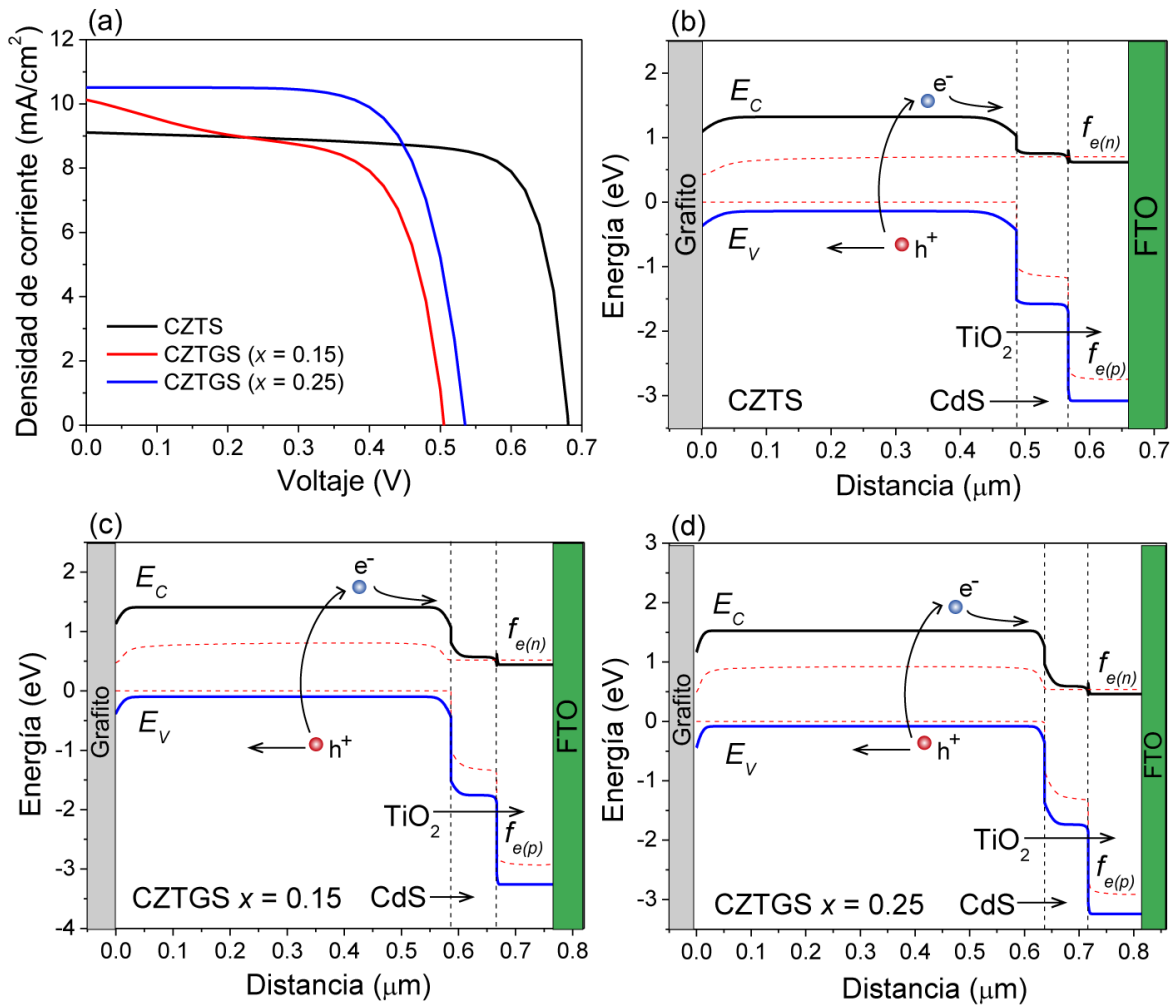


Figura 5.5: (a) Curvas J - V y (b)-(d) diagrama de bandas de energía simuladas en SCAPS-1D para las diferentes celdas solares con diferente contenido de Ge en configuración superestrato.

solar. En la Figura 5.6(a)-(c) se muestran las curvas de eficiencia cuántica de las celdas solares de CZTGS simuladas en SCAPS-1D. La respuesta de longitud de onda para el caso de la celda solar de CZTS oscila entre 300 y 850 nm, esta respuesta espectral en longitud de onda se va reduciendo cuando vamos aumentando el contenido de Ge en la capa absorbente, este comportamiento en la reducción de la respuesta espectral es por la banda prohibida del absorbedor. La respuesta espectral de mayor eficiencia cuántica, es decir, en intensidad es para la celda de CZTGS con $x = 0.25$, que también indica

que el dispositivo tiene una J_{SC} más alta debido a la recolección de más electrones fotogenerados en el régimen de longitud de onda corta. Para determinar la J_{SC} a partir de la curva de eficiencia cuántica, multiplicamos el flujo de fotones en una cierta longitud de onda con la eficiencia cuántica en esta longitud de onda particular usando la ecuación (5.14):

$$J_{SC} = q \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} QE(\lambda) \Phi_{ph}^{AM1,5G}(\lambda) d\lambda, \quad (5.14)$$

donde $\Phi_{ph}^{AM1,5G}(\lambda)$ es el flujo de fotones incidentes dentro de un intervalo de longitud de onda λ_1 a λ_2 . La J_{SC} que se calculó para las celdas de CZTGS con $x = 0, 0.15$ y 0.25 son $9.04, 10.08$ y 10.5 mA/cm^2 , respectivamente. Estos valores concuerdan muy bien con los valores simulados extraídos de las curvas J - V .

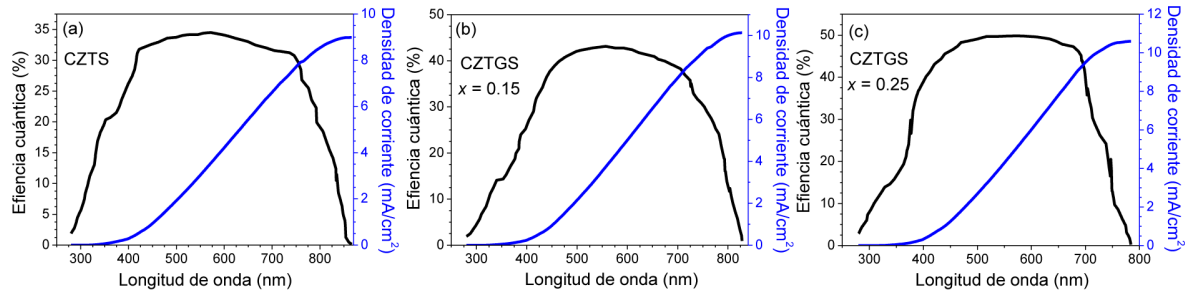


Figura 5.6: (a) Curvas de eficiencia cuántica para las celdas solares de CZTGS con (a) $x = 0$, (b) $x = 0.15$ y (c) $x = 0.25$ simuladas en SCAPS-1D.

Estas simulaciones en configuración superestrato nos proporciona una idea sobre las capacidades del material absorbedor al ser incorporado en una celda solar. Sin embargo, estas simulaciones no se acercan mucho a los resultados experimentales que nosotros obtuvimos. La principal razón es la falta de datos experimentales para determinar la posición de las bandas de conducción y de valencia en cada semiconductor por técnicas de XPS y UPS. Posiblemente los valores de las bandas de conducción y de valencia propuestas no son las indicadas, pero ¿Por qué existe esta inconsistencia? Para contes-

tar esta pregunta, debemos analizar reportes donde exponen varias capas buffer como CdS, ZnO, In₂S₃, etc., en celdas solares basadas en calcogenuros, los parámetros fotovoltaicos mejorados utilizando estas capas buffer es por el valor reducido de CBO y VBO en la interfaz buffer/absorbedor, debido a que el espesor de la capa buffer varia. Las interfaces en la heterounión proponen que valores de CBO y VBO para la interfaz buffer/absorbedor se pueden controlar ajustando el espesor debido al efecto del tamaño cuántico y a la ingeniería de bandas en la capa buffer, los valores de CBO y VBO disminuyen con el aumento del espesor de la capa buffer.

5.3.2. Configuración sustrato

En esta sección se presentará el diseño de la celda solar en configuración sustrato para la capa absorbente de CZTGS con configuración de Mo/CZTGS/CdS/Ag. El diseño y visualización de la celda solar en configuración sustrato se muestra en la Figura 5.7, como se puede apreciar en la Figura el modelo de celda solar se encuentra en modo de generador por lo que el flujo de corriente es convencional, es decir, que las cargas positivas salen del contacto posterior. Esta configuración también nos dará una curva J - V en el primer cuadrante.

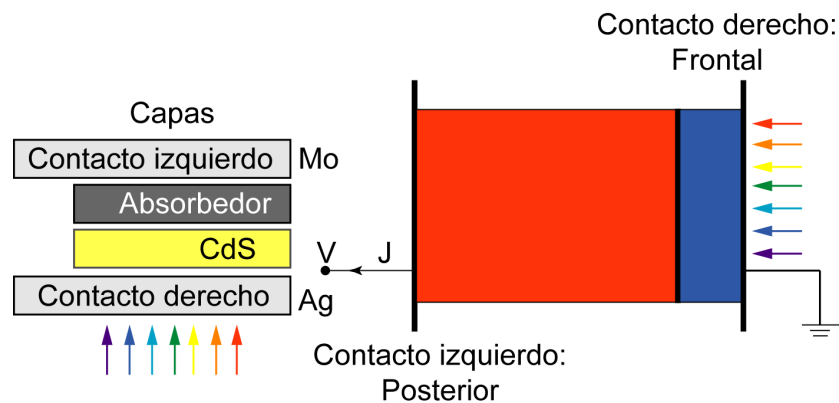


Figura 5.7: Diagrama de celda solar en configuración sustrato visualizado en SCAPS-1D.

En las Tablas 5.6, 5.7 y 5.8 se muestran todas las propiedades de las capas que conforman esta configuración de celda solar, en la Figura 5.8 se muestran las curvas J - V simuladas en SCAPS para las celdas solares de FTO/CdS/CZTGS/Ag con diferente contenido de Ge.

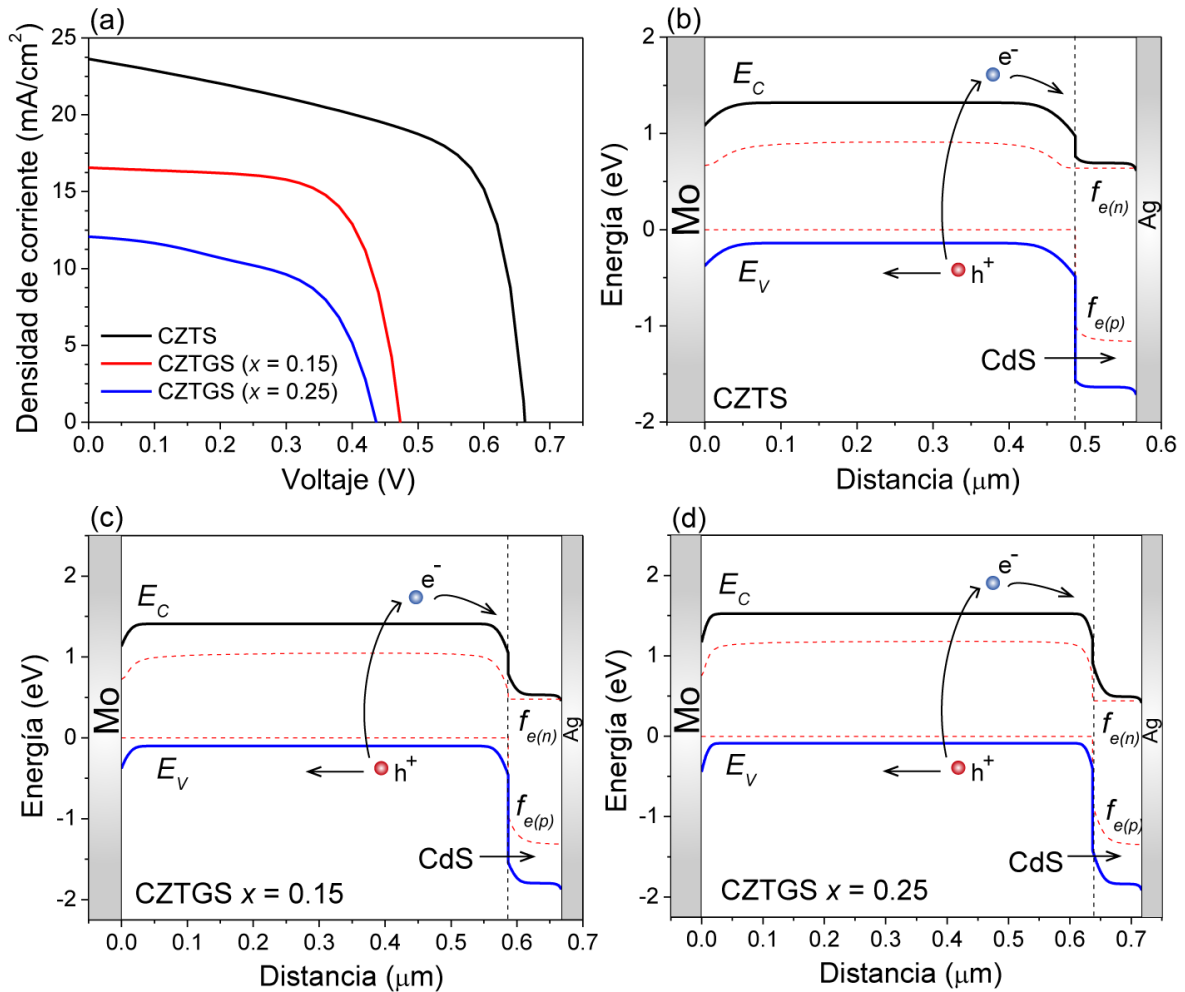


Figura 5.8: (a) Curvas J - V y (b)-(d) diagrama de bandas de energía simuladas en SCAPS-1D para las diferentes celdas solares con diferente contenido de Ge en configuración sustrato.

Se puede observar que para $x = 0$ en contenido de Ge en nuestra capa absorbente, el V_{OC} y la J_{SC} son superiores en comparación con $x = 0.15$ y 0.25 en contenido de Ge. El V_{OC} aumenta debido a que existe un CBO menor en energía en CZTS que su aleación

con Ge, comportamiento similar que en la configuración superestrato. Al no modificar la afinidad electrónica de ambos semiconductores la formación de una banda tipo-II (“cliff”) es inevitable y esto se ve en las Figura 5.8(b)-(d). La función trabajo que se considera para el contacto posterior de Mo es 5 eV, al ser similar al contacto de grafito para la configuración superestrato, la barrera de huecos en la interfaz Mo/CZTGS no cambia en valores de energía.

Los parámetros fotovoltaicos se muestran en la Tabla 5.10 y el cambio más significativo en comparación con la configuración superestrato son los valores de J_{SC} , concuerda bastante bien con la banda prohibida del material absorbente, al tener una banda prohibida superior la J_{SC} disminuye, pero el V_{OC} debe de aumentar. Este no es el caso, pero como analizamos en la configuración anterior un CBO más bajo forma una barrera contra la recombinación de los portadores de carga minoritarios y así aumenta el V_{OC} .

Tabla 5.10: Parámetros fotovoltaicos obtenidos de las curvas J - V simuladas en SCAPS con nuestros datos experimentales en configuración substrato.

Capa	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
$x = 0$	0.662	23.63	62.224	9.742
$x = 0.15$	0.473	16.563	68.106	5.344
$x = 0.25$	0.437	12.068	56.388	2.973

En la Figura 5.9(a)-(c) se muestran las curvas de eficiencia cuántica para las celdas solares en configuración substrato de CZTGS simuladas en SCAPS-1D y utilizando la ecuación (5.14) podemos encontrar la densidad de corriente. La J_{SC} que se calcula para las celdas de CZTGS en configuración substrato con $x = 0, 0.15$ y 0.25 son 23.03, 16.66 y 11.87 mA/cm², respectivamente. De nuevo, estos valores concuerdan muy bien con los valores simulados extraídos de las curvas J - V . La eficiencia cuántica nos da una idea para analizar las pérdidas de corriente en celdas solares, además refleja las características de cada capa en la celda solar. Las diferentes longitudes de onda reflejan

diferentes fenómenos de la física del dispositivo. Por lo regular, la pérdida es causada por la reflexión en cada capa que conforma la celda solar simulada, se puede apreciar que las pérdidas longitud de onda infrarroja y ultravioleta es más alta que las pérdidas en el rango de longitud de onda visible. Generalmente, existen más pérdidas en una configuración superestrato que en una configuración substrato debido a la configuración o por el apilamiento de las capas. La curva de respuesta espectral aumenta a medida que aumenta la longitud de onda. Debido a que la profundidad de penetración de los fotones de longitud de onda larga es más profunda, cerca de la unión n-p y se mejora la eficiencia de conversión. Se puede apreciar que la parte más eficiente está en la unión n-p, porque el campo eléctrico interno de la unión n-p puede separar eficientemente los pares electrón-hueco después de absorber fotones. Por lo tanto, la mayor eficiencia se encuentra en la banda de 400-800 nm, que refleja las características de la unión n-p.

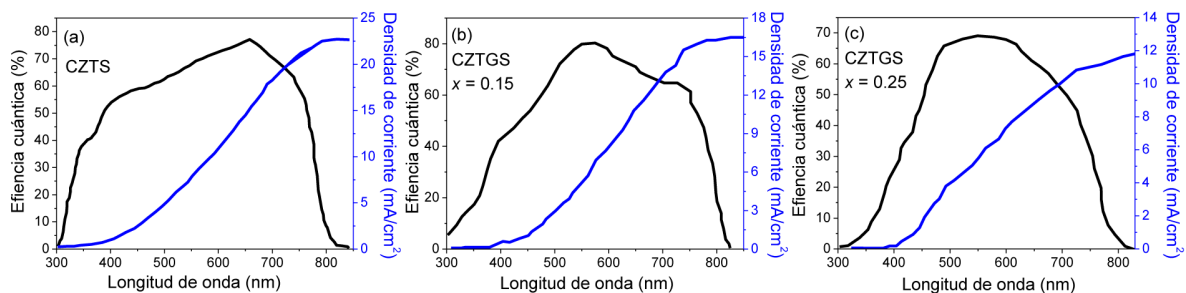


Figura 5.9: (a) Curvas de eficiencia cuántica para las celdas solares de CZTGS en configuración substrato con (a) $x = 0$, (b) $x = 0.15$ y (c) $x = 0.25$ simuladas en SCAPS-1D.

Capítulo 6

Conclusiones

Nos dedicamos a desarrollar varias rutas químicas para la síntesis de CZTS y su incorporación con Ge para correlacionar la calidad de estas mismas con el rendimiento final de una celda solar a base de soluciones. Obtener una visión más profunda de cómo se pueden obtener dispositivos funcionales a partir del compuesto cuaternario de CZTS y su incorporación con Ge. El CZTS es muestra de cómo unas cuantas cosas pueden salir mal: defectos profundos, fases secundarias, interfaces absorbedor/buffer no óptima, etc. A pesar de un rompecabezas tan intrincado, aquí es donde he encontrado un área fotovoltaica que más me interesa.

En primer lugar, el método por *drop-casting* usando DMSO como solvente es muy sencillo de realizar, de hecho es un proceso de un solo paso. Sin embargo, el problema principal es el espesor de la película de CZTS, siendo de 5 μm . No es aplicable a un dispositivo fotovoltaico debido a que el tiempo de vida de los portadores minoritarios es muy pequeño del rango de nanosegundos. Otro problema es la morfología de su superficie, muy agrietada y con límites de grano no muy bien definidos. Me sorprende que algunos materiales absorbentes, sobre todo perovskitas con este método dan eficiencias de al menos 10%. Pero, a decir verdad este método nos dio la oportunidad de conocer

al material y optimizar un tratamiento térmico adecuado en una atmósfera inerte. Las películas depositadas se sometieron a un tratamiento térmico a 450 y 500°C con una breve pausa en 350°C durante 15 min, esta pausa ayuda a que las películas sean más densas y no presenten muchas grietas en su superficie, siendo este tratamiento térmico el ideal para obtener películas con una morfología mas densa. A pesar de su morfología, se confirmó la formación de una estructura kesterita desordenada con una buena calidad cristalina

Para conocer otros métodos de síntesis y empezar a comprender la incorporación de Ge en CZTS, se desarrollaron nanopartículas de CZTGS con razones muy bien definidas de $\frac{[Ge]}{[Ge+Sn]}$. Encontramos que la fase tetragonal kesterita es muy difícil de conseguir, se encontró que el tipo de precursores metálicos utilizados en nuestra reacción es importante en la evolución de la fase cristalina en las nanopartículas de CZTGS resultantes. Los precursores de Zn y Ge son organometálicos, lo que facilita la rápida difusión de los iones Zn^{+2} y Ge^{+4} en los núcleos de Cu_xS obteniendo una fase ortorrómbica. Se consiguió una mezcla de fases, la fase tetragonal y ortorrómbica, cuando $\frac{[Ge]}{[Ge+Sn]}$ es superior a 0.25. Se pudo observar como las cantidades de Ge pueden ajustar la banda prohibida que aumenta de 1.37 a 1.96 eV al incrementar la concentración de Ge. Se consiguió que estas NP se dispersaran en tolueno y se depositaran por *Dr. Blade*, se observó una mejora adicional en los parámetros eléctricos, la densidad de los portadores de carga aumentan y la movilidad disminuye cuando se aumenta la relación $\frac{[Ge]}{[Ge+Sn]}$. Pensar en fabricar una celda solar por este método es impensable, el espesor de la película es de nuevo superior a las 5 μm .

Regresando un poco a las soluciones a base de 2-Metoxietanol intentamos depositar películas delgadas de CZTS por *spin-coating*. Se encontró que el 2-Metoxietanol es ideal, se alcanzaron espesores deseados de al menos 500 nm o incluso superiores pero no mayores a los 700 nm solo con 10 depósitos. Se pudo demostrar que el orden en que se

disuelven las sales metálicas precursoras es muy importante para evitar precipitados en la superficie de las películas de CZTGS. El comportamiento del precursor de Ge en 2-Metoxietanol fue una sorpresa, siempre y cuando el contenido de Ge no supere la razón $\frac{[Ge]}{[Ge+Sn]} = 0.25$. De nuevo se observó un ajuste en sus propiedades ópticas y eléctricas, ahora sí, aplicables en la fabricación de celdas solares. Pequeñas cantidades de Ge son beneficiosas, la morfología, espesor y tamaño de cristalito mejoran notablemente, de igual manera se reducen la cantidad de defectos intrínsecos, demostrado por la energía de Urbach. Además, pudimos observar que el rendimiento de las celdas solares aumenta cuando el contenido de Ge es de 0.25. Los dispositivos fabricados son reproducibles, asegurando una línea de investigación en el Laboratorio de Nanomateriales Fotovoltáicos y Fotoactivos. Debo decir que falta optimizar el tratamiento térmico, sobre todo utilizando procesos de sulfurización, una atmósfera rica en S promueve el crecimiento de grano y podría mejorar la J_{SC} . Parece entonces que el material CZTS para la energía fotovoltaica aún no se ha desarrollado en todo su potencial.

En los resultados teóricos se analizó la heterounión CZTGS/CdS tanto en equilibrio como en estado estacionario (bajo iluminación) utilizando datos reales obtenidos a lo largo de este trabajo de investigación. Este análisis nos muestra que es necesario considerar la densidad de portadores mayoritarios en estado estacionario para conocer el ancho de la zona de agotamiento (W) y la longitud de colección de los portadores de carga (L_c), se observó que al aumentar la concentración de Ge se reduce la L_c debido a la concentración de los portadores de carga que también va en aumento. Sin embargo, se tiene que el V_{bi} aumenta considerablemente con la incorporación de Ge, debido a su banda prohibida predicha por el límite de SQ. Para finalizar la tesis se realizó la simulación de celdas solares de CZTGS/CdS en configuración “superestrato” y “substrato” mediante el software SCAPS-1D. En configuración “superstrato” la J_{SC} concuerda bastante bien con lo reportado experimentalmente. Se ha podido calcular que el ΔE_C es

menor a -0.3 eV para las dos heteroestructuras, formando una alineación de bandas de conducción tipo-II o tipo “cliff”. Por otro lado, se encontró que el V_{OC} no concuerda bien para la heterounión CZTS/CdS presentando un V_{OC} mayor, por lo tanto, exhibe una eficiencia superior, debido a que en la interfaz absorbedor/CdS presenta un valor de ΔE_C mínimo responsable de esta discrepancia. En configuración “substrato” la J_{SC} concuerda con el límite de SQ, siendo menor cuando la cantidad de Ge es mayor. Sin embargo, se observa el mismo comportamiento en V_{OC} que en la configuración “supersustrato”, el valor de ΔE_C es menor para la heterounión de CZTS/CdS, en consecuencia el valor de V_{OC} aumenta. Con esto se demuestra la potencial aplicación de utilizar al CZTGS como capa activa utilizando datos experimentales reales. Pero en especial, este programa da las herramientas necesarias para comprender y aplicar estos conocimientos a la hora de diseñar y fabricar un dispositivo fotovoltaico.

Referencias

- [1] Yui G. Gurevich, Miguel Melendez Lira. Fenómenos de Contacto y sus Aplicaciones en Celdas Solares, Fce (fondo de cultura económica), 2010.
- [2] REN21. 2016. Energías Renovables 2016. Reporte de la situación mundial.
- [3] The National Renewable Energy Laboratory (NREL), Photovoltaic Research: Best Research-Cell Efficiency Chart, <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- [4] A. Polman, M. Knight, E. C. Garnett, B. Ehrler, W. C. Sinke. Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges. *Science* **352** (2016).
- [5] Center for Life Cycle Analysis, Columbia University and Photovoltaics Environmental Research Center, Brookhaven National Laboratory (2014). PV life cycle management and recycling: Overview and prospects.
- [6] R. Verduci, V. Romano, G. Brunetti, N. Y. Nia, A. Di Carlo, G. D Angelo, C. Ciminell. Solar Energy in Space Applications: Review and Technology Perspectives. *Adv. Energy Mater.* **12**, 2200125 (2022).
- [7] M. A. Green, E. D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, K. Bothe, D. Hinken, M. Rauer, X. Hao. Solar cell efficiency tables (Version 60), *Progress in Photovoltaics* **30**(7), 687-701 (2022).

- [8] R. Nitsche, D. F. Sargent, P. Wild P. Crystal growth of quaternary $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ chalcogenides by iodine vapor transport, *Journal of Crystal Growth* **1** 52-53 (1967).
- [9] K. Ito, T. Nakazawa. Electrical and Optical Properties of Stannite-Type Quaternary Semiconductor Thin Films, *Jpn. J. Appl. Phys.* (**27**)11 2094-2097 (1988).
- [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-B evaporated precursors, *Solar Energy Materials and Solar Cells* (**49**)1-4 407-414 (1997).
- [11] T. M. Friedlmeier, N. Wieser, T. Walter, H. Dittrich, H. Schock. Heterojunctions based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films, *Proceedings of the 14th European Conference of Photovoltaic Science and Engineering and Exhibition* (1997).
- [12] K. Jimbo, R. Kimura, T. Kamimura, S. Yamada, W. S. Maw, H. Araki, K. Oishi, H. Katagiri. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -type thin film solar cells using abundant materials, *Thin Solid Films* **515** 599-5999 (2007).
- [13] H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W. S. Maw, T. Fukano, T. Ito, T. Motohiro. Enhanced Conversion Efficiencies of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -Based Thin Film Solar Cells by Using Preferential Etching Technique, *Applied Physics Express* **1** 041201 (2008).
- [14] B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhu, N. A. Bojarczuk, S. J. Chey, S. Guha. Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ absorber, *Progress in Photovoltaics* **21**(1) 72-76 (2013).
- [15] G. Zoppi, I. Forbes, R. W. Miles, P. J. Dale, J. J. Scragg, L. M. Peter. $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin film solar cells produced by selenisation of magnetron sputtered precursors, *Progress in Photovoltaics* **17**(5), 315-319 (2009).

- [16] T. K. Todorov, K. B. Reuter, D. B. Mitzi. High efficiency solar cell with earth-abundant liquid processed absorber, *Advanced materials* **22**(20), E156-E159 (2010).
- [17] T. Todorov, O. Gunawan, S. J. Chey, T. G. De Monsabert, A. Prabhakar, D. B. Mitzi. Progress towards marketable earth-abundant chalcogenide solar cells, *Thin Solid Films* **519** 7378-7381 (2011).
- [18] I. Repins, C. Beall, N. Vora, C. DeHart, D. Kuciauskas, P. Dippo, B. To, J. Mann, W. C. Hsu, A. Goodrich, R. Noufi. Co-evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ films and devices, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **101** 154-159 (2012).
- [19] G. Brammertz, M. Buffiere, S. Oueslati, H. ElAnzeery, K. Messaoud, S. Sahayaraj, C. Köble, M. Meuris, J. Poortmans. Characterization of defects in 9.7% efficient $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -CdS-ZnO solar cells, *Applied Physics Letters*, **103** 163904 (2013).
- [20] T. Kato, H. Hiroi, N. Sakai, S. Muraoka, H. Sugimoto. Characterization of Front and Back Interfaces on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin-Film Solar Cells *27th European Photovoltaic Solar Energy Conference* (2012).
- [21] W. Wang, M. T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, Y. Zhu, D. B. Mitzi. Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency, *Adv. Energy Mater.* (2013).
- [22] J. Kim, H. Hiroi, T. K. Todorov, O. Gunawan, M. Kuwahara, T. Gokmen, D. Nair, M. Hopstaken, B. Shin, Y. S. Lee, W. Wang, H. Sugimoto, D. B. Mitzi. High Efficiency $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Solar Cells by Applying a Double $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CdS}$ Emitter, *Adv. Mater.* **26**(44) 7427-7431 (2014).
- [23] S. Schorr. The crystal structure of kesterite type compounds :An eutron and X-ray diffraction study, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95** 1482-1488 (2011).

- [24] K. Ito. Copper Zinc Tin sulfide-based thin film solar cells, first ed. John Wiley Sons Ltd. (2015).
- [25] 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.* **25** 1522-1539 (2013).
- [26] J. Just, D. Lützenkirchen-Hecht, R. Frahm, S. Schorr, T. Unold. Determination of secondary phases in kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by x-ray absorption near edge structure analysis, *Appl. Phys. Lett.* **99** 262105 (2011).
- [27] I. D. Olekseyuk, I. V. Dudchak, L. V. Piskach. Phase equilibria in the Cu_2S - ZnS - SnS_2 system, *Journal of Alloys and Compounds* (**368**)1-2 135-143 (2004).
- [28] I. Grozdanov, M. Najdoski. Optical and Electrical-Properties of Copper Sulfide Films of Variable Composition, *Journal of Solid State Chemistry* **114** 469-475 (1995).
- [29] S. Siebentritt. Why are kesterite solar cells not 20 % efficient?, *Thin Solid Films* **535** 1-4 (2013).
- [30] M. Bär, B.-A. Schubert, B. Marsen, S. Krause, S. Pookpanratana, T. Unold, L. Weinhardt, C. Heske, H.-W. Schock. Impact of KCN etching on the chemical and electronic surface structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin-film solar cell absorbers, *Appl. Phys. Lett.* **99** 152111 (2011).
- [31] Y. Ren, N. Ross, J. K. Larsen, K. Rudisch, J. J. S. Scragg, C. Platzer-Björkman. Evolution of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ during Non-Equilibrium Annealing with Quasi-in Situ Monitoring of Sulfur Partial Pressure, *Chemistry of Materials* **29** 3713-3722 (2017).

- [32] Y. Ren, M. Richter, J. Keller, A. Redinger, T. Unold, O. Donzel-Gargand, J. J. S. Scragg, C. Platzer-Björkman. Investigation of the SnS/Cu₂ZnSnS₄ Interfaces in Kesterite Thin-Film Solar Cells, *ACS Energy Letters* **2** 976-981 (2017).
- [33] S. Chen, L.-W. Wang, A. Walsh, X. G. Gong, S.-H. Wei. Abundance of [Cu_{Zn} + Sn_{Zn}] and [2Cu_{Zn} + Sn_{Zn}] defect clusters in kesterite solar cells, *Appl. Phys. Lett.* **101** 223901 (2012).
- [34] S. Chen, X.-G. Gong, A. Walsh, S.-H. Wei. Defect physics of the kesterite thin-film solar cell absorber Cu₂ZnSnS₄, *Appl. Phys. Lett.* **96** 021902 (2010).
- [35] S. Chen, J.-H. Yang, X.-G. Gong, A. Walsh, S.-H. Wei. Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor Cu₂ZnSnS₄, *Phys. Rev. B* **81** 245204 (2010).
- [36] S. Kim, J.-S. Park, A. Walsh. Identification of Killer Defects in Kesterite Thin-Film Solar Cells, *ACS Energy Lett.* **3** 496-500 (2018).
- [37] O. Gunawan, T. Gokmen, C. W. Warren, J. D. Cohen, T. K. Todorov, D. A. R. Barkhouse, S. Bag, J. Tang, B. Shin, D. B. Mitzi. Electronic properties of the Cu₂ZnSn(Se,S)₄ absorber layer in solar cells as revealed by admittance spectroscopy and related methods, *Appl. Phys. Lett.* **100** 253905 (2012).
- [38] C. J. Bosson, M. T. Birch, D. P. Halliday, C. C. Tang, A. K. Kleppe, P. D. Hatton. Polymorphism in Cu₂ZnSnS₄ and New Off-Stoichiometric Crystal Structure Types, *Chem. Mater.* (**29**)(22) 9829-9839 (2017).
- [39] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, S. H. Wei. Electronic structure and stability of quaternary chalcogenide semiconductors derived from cation cross-substitution of II-VI and I-III-VI₂ compounds, *Phys. Rev. B* **79** 165211 (2009).

- [40] Q. Guo, G. M. Ford, W.-C. Yang, C. J. Hages, H. W. Hillhouse, R. Agrawal. Enhancing the performance of CZTSSe solar cells with Ge alloying, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **105** 132-136 (2012).
- [41] 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* **79** 115126 (2009).
- [42] W. Shockley and H. J. Queisser. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells, *J. Appl. Phys.* **32**, 510 (1960).
- [43] S. K. Wallace, D. B. Mitzi, A. Walsh. The Steady Rise of Kesterite Solar Cells, *ACS Energy Lett.* **2**(4) 776-779 (2017).
- [44] S. Giraldo, Z. Jehl, M. Placidi, V. Izquierdo-Roca, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo. Progress and Perspectives of Thin Film Kesterite Photovoltaic Technology: A Critical Review, *Adv. Mater.* **31** 1806692 (2019).
- [45] J. Li, D. Wang, X. Li, Y. Zeng, Y. Zhang. Cation Substitution in Earth-Abundant Kesterite Photovoltaic Materials, *Adv. Sci.* 1700744 (2018).
- [46] Y. E. Romanyuk, S. G. Haass, S. Giraldo, M. Placidi, D. Tiwari, D. J. Fermin, X. Hao, H. Xin, T. Schnabe, M. Kauk-Kuusik, P. Pistor, S. Lie, L. H. Wong. Doping and alloying of kesterites, *J. Phys. Energy* **1** 044004 (2019).
- [47] M. Dimitrievska, F. Oliva, M. Guc, S. Giraldo, E. Saucedo, A. Pérez-Rodríguez, V. Izquierdo-Roca. Defect characterisation in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ kesterites via resonance Raman spectroscopy and the impact on optoelectronic solar cell properties, *J. Mater. Chem. A* **7** 13293-13304 (2019).

- [48] M. Dimitrievska, F. Boero, A. P. Litvinchuk, S. Delsante, G. Borzone, A. Pérez-Rodríguez, V. Izquierdo-Roca. Structural Polymorphism in “Kesterite” $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$: Raman Spectroscopy and First-Principles Calculations Analysis, *Inorg. Chem.* **56**(6) 3467-3474 (2017).
- [49] M. Dimitrievska, A. Fairbrother, X. Fontané, T. Jawhari, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, A. Pérez-Rodríguez. Multiwavelength excitation Raman scattering study of polycrystalline kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films, *Appl. Phys. Lett.* **104** 021901 (2014).
- [50] R. B. Wexler, G. S. Gautam, E. A. Carter. Optimizing kesterite solar cells from $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ to $\text{Cu}_2\text{CdGe}(\text{S,Se})_4$, *J. Mater. Chem. A* **9** 9882 (2021).
- [51] T. Ratz, N. D. Nguyen, G. Brammertz, B. Vermang, J.-Y. Raty. Relevance of Ge incorporation to control the physical behaviour of point defects in kesterite, *J. Mater. Chem. A* **10** 4355-4365 (2022).
- [52] Y. Deng, Z. Zhou, X. Zhang, L. Cao, W. Zhou, D. Kou, Y. Qi, Shengjie Yuan, Z. Zheng, S. Wu. Adjusting the SnZn defects in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ absorber layer via Ge^{4+} implanting for efficient kesterite solar cells, *Journal of Energy Chemistry* **61** 1-7 (2021).
- [53] 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, *Japanese Journal of Applied Physics.* **53** (4S) 4-9 (2014).
- [54] D. B. Khadka, J. Kim. Study of structural and optical properties of kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnGeX}_4$ ($X = \text{S, Se}$) thin films synthesized by chemical spray pyrolysis, *CrytEngComm.* **15** 10500-10509 (2013).

- [55] R. Caballero, I. Victorov, R. Serna, J. M. Cano-Torres, C. Maffiotte, E. García-Llomas, J. M. Merino, M. Valakh, I. Bodnar, M. León. Band-gap engineering of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ single crystals and influence of the surface properties, *Acta Materialia* **79** 181-187 (2014).
- [56] S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu, D. B. Mitzi. Hydrazine-Processed Ge-Substituted CZTSe Solar Cells, *Chemistry of Materials* **24**(23) 4588-4593 (2012).
- [57] S. Kim, K. M. Kim, H. Tampo, H. Shibata, K. Matsubara, S. Niki. Ge-incorporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin-film solar cells with efficiency greater than 10 %, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **144** 488-492 (2016).
- [58] C. J. Hages, S. Levenco, C. K. Miskin, J. H. Alsmeier, D. Abou-Ras, R. G. Wilks, M. Bar, T. Unold, R. Agrawal. Improved performance of Ge-alloyed CZTGeSSe thin-film solar cells through control of elemental losses, *Progress in Photovoltaics* **23**(3) 376-384 (2015).
- [59] S. Kim, K. M. Kim, H. Tampo, H. Shibata, S. Niki. Improvement of voltage deficit of Ge-incorporated kesterite solar cell with 12.3 % conversion efficiency, *Applied Physics Express* **9**(10) (2016).
- [60] A. D. Collord, H. W. Hillhouse. Germanium Alloyed Kesterite Solar Cells with Low Voltage Deficits, *Chem. Mater.* **28** 2067-2073 (2016).
- [61] S. Giraldo, M. Neuschitzer, T. Thersleff, S. López-Merino, Y. Sánchez, H. Xie, M. Colina, M. Placidi, P. Pistol, V. Izquierdo-Roca, K. Leifer, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo. Solar Cells: Large Efficiency Improvement in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Solar Cells by Introducing a Superficial Ge Nanolayer, *Advanced Energy Materials*. **5**(21) (2015).

- [62] J. Li, H. Shen, J. Chen, Y. Li, J. Yang. Growth mechanism of Ge-doped CZTSSe thin film by sputtering method and solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 28829-28834 (2016).
- [63] H. Chen, X. Ye, J. Ding, Y. Zhang, J. Han, J. Liu, C. Liao, J. Mei, W. Lau. Electrodeposited CZTS solar cells from Reline electrolyte, *Green Chemistry* **16** 3841 (2014).
- [64] A. C. Lokhande, R. B. V. Chalapathy, J. S. Jang, P. T. Babar, M. G. Gang, C. D. Lokhande, J. H. Kim. Fabrication of pulsed laser deposited Ge doped CZTSSe thin film based solar cells: Influence of selenization treatment, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **161** 355-367 (2017).
- [65] S. Rühle. Tabulated values of the Shockley-Queisser limit for single junction solar cells, *Solar Energy* **130**, 139-147 (2016).
- [66] J. Liu, D. Zhuangn, H. Luan, M. Cao, M. Xie, X. Li. Preparation of Cu(In,Ga)Se₂ thin film by sputtering from Cu(In,Ga)Se₂ quaternary target, *Progress in Natural Science: Materials International* **23**(2) 133-138 (2013).
- [67] A. Hajjafarassar, F. Martinho, F. Stulen, S. Grini, S. López-Mariño, M. Espíndola-Rodríguez, M. Döbeli, S. Canulescu, E. Stamate, M. Gansukh, S. Engberg, A. Crovetto, L. Vines, J. Schou, O. Hansen. Monolithic Thin-Film Chalcogenide-Silicon Tandem Solar Cells Enabled by a Diffusion Barrier, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **207** 110334 (2020).
- [68] M. A. Green. Solar Cells: Operating Principles, Technology and System Applications, University of New South Wales (1988).

- [69] B. Misic, B. E. Pieters, J. P. Theisen, A. Gerber, U. Rau. Shunt mitigation in ZnO:Al/i-ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ solar modules by the i-ZnO/CdS buffer combination, *Physica Status Solidi a* **212**(3) 541-546 (2015).
- [70] B. L. Williams, V. Zardetto, B. Kniknie, M. A. Verheijen, W. M. M. Kessels, M. Creatore. The competing roles of i-ZnO in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **157** 798-807 (2016).
- [71] A. Bikowski, M. Rengachari, M. Nie, N. Wanderka, P. Stender, G. Schmitz, K. Ellmer. Research Update: Inhomogeneous aluminium dopant distribution in magnetron sputtered ZnO: Al thin films and its influence on their electrical properties, *APL Materials* **3** 060701 (2015).
- [72] D. Hironiwa, N. Matsuo, N. Sakai, T. Katou, H. Sugimoto, J. Chantana, Z. Tang, T. Minemoto. Sputtered (Zn,Mg)O buffer layer for band offset control in Cu₂ZnSn(S,Se)₄ solar cells, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53** 106502 (2014).
- [73] L. C. Olsen, P. Eschbach S. Kundu. Role of buffer layers in CIS-based solar cells, *Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE Photovoltaic Specialists Conference* 652-655 (2002).
- [74] D. Mora-Herrera, Mou Pal. Boosting the efficiency of Cd-free kesterite/kesterite tandem solar cell: A numerical simulation approach, *Physica E* **138** 115056 (2022).
- [75] J. Zhang and Y.-G. Jung. Advanced Ceramic and Metallic Coating and Thin Film Materials for Energy and Environmental Applications, first ed., Springer (2018).
- [76] S.-Y. Li, C. Häggglund, Y. Ren, J. J. S. Scragg, J. K. Larsen, C. Frisk, K. Rudisch, S. Englund, C. Platzer-Björkman. Optical properties of reactively sputtered Cu₂ZnSnS₄ solar absorbers determined by spectroscopic ellipsometry and spectrophotometry, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **149** 170-178 (2016).

- [77] A. Crovetto, O. Hansen. What is the band alignment of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ solar cells?, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **169**, 177-194 (2017).
- [78] K. Sardashti. R. Haight, T. Gokmen, W. Wang, L.-Y. Chang, D. B. Mitzi, A. C. Kumme. Impact of Nanoscale Elemental Distribution in High-Performance Kesterite Solar Cells, *Advanced Energy Materials* **5** 1402180 (2015).
- [79] K. Y. Cheng. III-V Compound Semiconductors and Devices An Introduction to Fundamentals, Springer Nature Switzerland AG, 2020.
- [80] A. Niemegeers, M. Burgelman, A. De Vos. On the $\text{CdS}/\text{CuInSe}_2$ conduction band discontinuity, *Applied Physics Letters* **67**, 843 (1995).
- [81] K. Kaur, N. Kumar, M. Kumar. Strategic review of interface carrier recombination in earth abundant Cu-Zn-Sn-S-Se solar cells: current challenges and future prospects, *J. Mater. Chem. A* **5**, 3069 (2017).
- [82] V. Karade, A. Lokhandea, P. Babar, M. G. Gang, M. Suryawanshi, P. Patil, J. H. Kim. Insights into kesterite's back contact interface: A status review, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **200**, 109911 (2019).
- [83] K. L. Chopra, S. R. Das. Thin Film Solar Cells, Springer Science Business Media New York, 1 st edition (1983).
- [84] M. Burgelman, P. Nollet, S. Degraeve. Modelling polycrystalline semiconductor solar cells, *Thin Solid Films* **361-362** 527-532 (2000).
- [85] R. Sokel, R. C. Hughes. Numerical analysis of transient photoconductivity in insulators, *Journal of Applied Physics* **53** 7414 (1982).
- [86] D. Li, L. Song, Y. Chen, W. Huang. Modeling Thin Film Solar Cells: From Organic to Perovskite, *Adv. Sci.* **7** 1901397 (2020).

- [87] H. K. Gummel. A self-consistent iterative scheme for one-dimensional steady state transistor calculations, *IEEE Transactions on Electron Devices* **11**(10) 455-465 (1964).
- [88] D. L. Scharfetter, H. K. Gummel, Large-signal analysis of a silicon Read diode oscillator, *IEEE Trans. Electron Devices* **16**(1) 64-77 (1969).
- [89] 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, *Chemical communications* **47**(42) 11721-11723 (2011).
- [90] K. Lu. "Nanoparticle synthesis", *Nanoparticulate Materials: Synthesis, Characterization, and Processing*, John Wiley & Sons, Inc, 1st ed., 2013.
- [91] J.-k. Park, J. Jeong, Y. Kim, B. Kim, and S.-H. Cho. Solvent-free synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystals: a facile, green, up-scalable route for low cost photovoltaic cells, *Nanoscale* **6** 11703-11711 (2014).
- [92] A. Ritscher, J. Just, O. Dolotko, S. Schorr, and M. Lerch. A mechanochemical route to single phase $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ powder, *Journal of Alloys and Compounds* **670**(82) 289-296 (2016).
- [93] S. Schorr, H.-J. Hoebler, M. Tovar. A neutron diffraction study of the stannite-kesterite solid solution series, *European Journal of Mineralogy* **19** 65-73 (2007).
- [94] Y. Zhao, W.-H. Zhou, J. Jiao, Z.-J. Zhou, and S.-X. Wu. Aqueous synthesis and characterization of hydrophilic $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystals, *Materials Letters* **96** 174-176 (2013).

- [95] O. Zaberca, F. Oftinger, J. Y. Chane-Ching, L. Datas, Lafond, P. Puech, Balocchi, D. Lagarde, X. Marie. Surfactant-free CZTS nanoparticles as building blocks for low-cost solar cell absorbers, *Nanotechnology* **23** 185402 (2012).
- [96] C. C. Kang, H. F. Chen, T. C. Yu, T. C. Lin. Aqueous synthesis of wurtzite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystals, *Materials Letters* **96** 24-26 (2013).
- [97] M. Cao, Y. Shen. A mild solvothermal route to kesterite quaternary $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanoparticles, *Journal of Crystal Growth* **318**(1) 1117-1120 (2011).
- [98] W. Xie, X. Jiang, C. Zou, D. Li, J. Zhang, J. Quan, L. Shao. Synthesis of highly dispersed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanoparticles by solvothermal method for photovoltaic application, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **45** 16-20 (2012).
- [99] V. T. Tiong, Y. Zhang, J. Bell, H. Wang. Phase-selective hydrothermal synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystals: the effect of the sulphur precursor, *CrystEngComm* **16**(20) 4306-4313 (2014).
- [100] Y. L. Zhou, W. H. Zhou, Y. F. Du, M. Li, S. X. Wu. Sphere-like kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanoparticles synthesized by a facile solvothermal method, *Materials Letters* **65**(11) 1535-1537 (2011).
- [101] B. Flynn, W. Wang, C. H. Chang, G. S. Herman. Microwave assisted synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ colloidal nanoparticle inks, *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science* **209**(11) 2186-2194 (2012).
- [102] P. K. Sarswat, M. L. Free. An investigation of rapidly synthesized $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystals, *Journal of Crystal Growth* **372** 87-94 (2013).

- [103] C. Steinhagen, M. G. Panthani, V. Akhavan, B. Goodfellow, B. Koo, B. A. Korgel. Synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Nanocrystals for Use in Low-Cost Photovoltaics, *J. Am. Chem. Soc.* **131** 12554-12555 (2009).
- [104] 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.* **131** 11672-11673 (2009).
- [105] Y. Yin, A. P. Alivisatos. Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface, *Nature* **437**(7059) 664-670 (2005).
- [106] J. Cruz-Gómez, G. I. García-Alvarado, M. Pal, S. A. Mayén-Hernández, F. De Moure-Flores, A. Sosa-Domínguez, R. Aruna-Devi, J. Santos-Cruz. Performance efficiency of an organic solar cell FTO:PTB7:PC70BM free of ITO and its degradation, *Optik-International Journal for Light and Electron Optics* **247** 167961 (2021).
- [107] D. Mora-Herrera, R. Silva-González, F. E. Cancino-Gordillo, M. Pal. Development of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films from a non-toxic molecular precursor ink and theoretical investigation of device performance using experimental outcomes, *Sol. Energy* **199** 246-255 (2020).
- [108] D. Mora-Herrera, M. Pal, F. Paraguay-Delgado. Facile solvothermal synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ nanocrystals: effect of Ge content on optical and electrical properties, *Mater. Chem. Phys.* **257** 123764 (2021).
- [109] D. Mora-Herrera, S. Shaji, M. Pal. Ge incorporation in kesterite thin films by solution processing route: An in-depth study of structural and optoelectronic properties, *Journal of Alloys and Compounds* **921** 166184 (2022).
- [110] Y. Zhao, X. Han, L. Chang, J. Lia, C. Dong, Y. Fang, J. Li. Optimization of DMSO-based precursor solution by H_2O additive for performance enhancement of

- kesterite photovoltaic devices, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **179** 427-434 (2018).
- [111] H. Katagiri, K. Jimbo, W. S. Maw, K. Oishi, M. Yamazaki, H. Araki, A. Takeuchi. Development of CZTS-based thin film solar cells, *Thin Solid Films* **517** 2455-2460 (2009).
- [112] B. G. Mendis, M. C. J. Goodman, J. D. Major, A. A. Taylor, K. Durose, D. P. Halliday. The role of secondary phase precipitation on grain boundary electrical activity in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) photovoltaic absorber layer material, *Journal of Applied Physics* **112** 124508 (2012).
- [113] 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* **119**(4) 1706-1713 (2015).
- [114] A. Aldalbahi, E. M. Mkawi, K. Ibrahim, M. A. Farrukh. Effect of sulfurization time on the properties of copper zinc tin sulfide thin films grown by electrochemical deposition, *Sci Rep* **6** 32431 (2016).
- [115] S. Kodigala. Thin film solar cells from earth abundant materials growth and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{SSe})_4$ thin films and their solar cells, 1st Edition (2013).
- [116] K. Kim, I. Kim, Y. Oh, D. Lee, K. Woo, S. Jeong, J. Moon. Influence of precursor type on non-toxic hybrid inks for high-efficiency $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin-film solar cells, *Green Chem.* **16** 4323-4332 (2014).
- [117] E. Garcia-Llamas, J. M. Merino, R. Serna, X. Fontané, I. A. Victorov, A. Pérez-Rodríguez, M. León, I. V. Bodnar, V. Izquierdo-Roca, R. Caballero. Wide band-gap tuning $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ single crystals: Optical and vibrational properties, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **158** 147-153 (2016).

- [118] E. M. Mkawi, K. Ibrahim, M. K. M. Ali, M. A. Farrukh, A. S. Mohamed. Dependence of the properties of copper zinc tin sulfide thin films prepared by electrochemical deposition on sulfurization temperature, *J Mater Sci: Mater Electron* **25** 857-863 (2014).
- [119] R. Caballero, E. Garcia-Llamas, J. M. Merino, M. León, I. Babichuk, V. Dzhagan, V. Strelchuk, M. Valakh. Non-stoichiometry effect and disorder in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films obtained by flash evaporation: Raman scattering investigation, *Acta Materialia* **65** 412-417 (2014).
- [120] P. A. Fernandes, P. M. P. Salomé, A. F. da Cunha. Study of polycrystalline $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films by Raman scattering, *Journal of Alloys and Compounds* **509** 7600-7606 (2011).
- [121] P. R. Ghediya, T. K. Chaudhuri, D. Vankhade. Electrical conduction of CZTS films in dark and under light from molecular solution ink, *Journal of Alloys and Compounds* **685** 498-506 (2016).
- [122] Y. Li, W. Ling, Q. Han, W. Shi. Colloidal $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_4$ nanocrystals: electrical properties and comparison between their wurtzite and kesterite structures, *RSC Adv.* **4** 55016-55022 (2014).
- [123] C. M. Fan, M. D. Regulacio, C. Ye, S. H. Lim, S. K. Lua, Q. H. Xu, Z. Dong, A. W. Xu, M. Y. Han. Colloidal nanocrystals of orthorhombic $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$: phase-controlled synthesis, formation mechanism and photocatalytic behavior, *Nanoscale* **7** (2015) 3247-3253 (2015).
- [124] H. Jiang, P. Dai, Z. Feng, W. Fan, J. Zhan. Phase selective synthesis of metastable orthorhombic $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, *J. Mater. Chem.* **22** 7502-7506 (2012).

- [125] I. Kim, K. Kim, Y. Oh, K. Woo, G. Cao, S. Jeong, J. Moon. Bandgap-graded $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_4$ thin-film solar cells derived from metal chalcogenide complex ligand capped nanocrystals, *Chem. Mater.* **26** 3957-3965 (2014).
- [126] A. S. R. Chesman, J. van Embden, E. D. Gaspera, N. W. Duffy, N. A. S. Webster, J. J. Jasieniak. $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ nanocrystals from air-stable precursors for sintered thin film alloys, *Chem. Mater.* **26** 5482-5491 (2014).
- [127] G. Chen, W. Wang, S. Chen, Z. Whang, Z. Huang, B. Zhang, X. Kong. Bandgap engineering of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_4$ by adjusting Sn-Ge ratios for almost full solar spectrum absorption, *J. Alloys Compd.* **718** 236-245 (2017).
- [128] L. Shi, P. Yin, H. Zhu, Q. Li. Synthesis and photoelectric properties of $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ single-crystalline nanowire arrays, *Langmuir* **29** 8713-8717 (2013).
- [129] 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.* **166** 201-206 (2015).
- [130] A. Wold, K. Dwight, Solid State Chemistry: Synthesis, Structure, and Properties of Selected Oxides and Sulfides, Chapman & Hall, Inc., New York, 1993.
- [131] M. Li, W. H. Zhou, J. Guo, Y. L. Zhou, Z. L. Hou, J. Jiao, Z. J. Zhou, Z. L. Du, S. X. Wu. Synthesis of pure metastable wurtzite CZTS nanocrystals by facile one-pot method, *J. Phys. Chem. C* **116** 26507-26516 (2012).
- [132] M. Guc, A. P. Litvinchuk, S. Levchenko, V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, M. Ya Valakh, E. Arushanov, A. Pérez-Rodríguez. Optical phonons in the wurtzstannite $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ semiconductor: polarized Raman spectroscopy and first-principle calculations, *Phys. Rev. B* **89** 205205 (2014).

- [133] X. Fontané, L. Calvo-Barrio, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, A. Pérez-Rodríguez, J. R. Morante, D. M. Berg, P. J. Dale, S. Siebentritt. In-depth resolved Raman scattering analysis for the identification of secondary phases: characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ layers for solar cell applications, *Appl. Phys. Lett.* **98** 181905 (2011).
- [134] R. Caballero, I. Victorov, R. Serna, J. M. Cano-Torres, C. Maffiotte, E. Garcia-Llamas, J. M. Merino, M. Valakh, I. Bodnar, M. León. Band-gap engineering of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ single crystals and influence of the surface properties, *Acta Mater.* **79** 181-187 (2014).
- [135] R. Caballero, J. M. Cano-Torres, E. Garcia-Llamas, X. Fontané, A. Pérez-Rodríguez, D. Greiner, C. A. Kaufmann, J. M. Merino, I. Victorov, G. Baraldi, M. Valakh, I. Bodnar, V. Izquierdo-Roca, M. León. Towards the growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ thin films by a single-stage process: effect of substrate temperature and composition, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **139** 1-9 (2015).
- [136] J. M. Cano-Torres, R. Caballero, I. Victorov, M. León, E. Garcia-Llamas, V. O. Yuhymchuk, A. M. Yaremko, Y. O. Havryliuk, I. Bodnar, J. M. Merino. 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.* **66** 671-677 (2017).
- [137] A. Martínez-Ayala, N. R. Mathews, M. Pal, G. K. Gupta, A. Dixit, X. Mathew. Facile synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ thin films from binary metal sulfides and study of their physical properties, *Thin Solid Films* **676** 68-74 (2019).
- [138] Q. Shu, J. H. Yang, S. Chen, B. Huang, H. Xiang, X. G. Gong, S. H. Wei. $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Ge})\text{Se}_4$ and $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Si})\text{Se}_4$ alloys as photovoltaic materials: structural and electronic properties, *Phys. Rev. B* **87** 1152081-1152085 (2013).

- [139] 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.* **51** 095107 (2018).
- [140] B. D. Cullity, Elements of X-ray diffraction, 2nd ed, Addison-Wesley Series in Metallurgy and Materials, 1978.
- [141] F. K. Lotgering. Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures-I, *Inorg. Nucl. Chem.* **9** 113-123 (1959).
- [142] M. Guc, S. Levchenko, I. V. Bodnar, V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, L. V. Volkova, E. Arushanov, A. Pérez-Rodríguez. Polarized Raman scattering study of kesterite type $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ single crystals, *Sci. Rep.* **6** 19414 (2016).
- [143] M. Dimitrievska, S. Giraldo, P. Pistor, E. Saucedo, A. Pérez-Rodríguez, V. Izquierdo-Roca. Raman scattering analysis of the surface chemistry of kesterites: impact of post-deposition annealing and Cu/Zn reordering on solar cell performance, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **157** 462-467 (2016).
- [144] C. Pinto, F. López, A. Galdámez, P. Barahona, S. Moris. Vibrational and optical properties of CZTS derivatives for photovoltaic applications: synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_2\text{Se}_2$ compounds, *Solid State Sci.* **85** 76-82 (2018).
- [145] 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.* **106** 073903 (2015).
- [146] Q. Liu, Z. Cai, D. Han, S. Chen. Natural intermediate band in $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ quaternary chalcogenide semiconductors, *Sci. Rep.* **8** 1604 (2018).

- [147] S. Bourdais, C. Choné, B. Delatouche, A. Jacob, G. Larramona, C. Moisan, A. Lafond, F. Donatini, G. Rey, S. Siebentritt, A. Walsh, G. Dennler. Is the Cu/Zn disorder the main culprit for the voltage deficit in kesterite solar cells?, *Adv. Energy Mater.* **6** 1502276 (2016).
- [148] G. Rey, G. Larramona, S. Bourdais, C. Choné, B. Delatouche, A. Jacob, G. Dennler, S. Siebentritt. On the origin of band-tails in kesterite, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **179** 142-151 (2018).
- [149] B. R. Bade, S. R. Rondiya, Y.A. Jadhav, M. M. Kamble, S. V. Barma, S. B. Jathar, M. P. Nasane, S. R. Jadkar, A. M. Funde, N. Y. Dzade. Investigations of the structural, optoelectronic and band alignment properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ prepared by hot-injection method towards low-cost photovoltaic applications, *J. Alloy. Compd.* **854** 157093 (2021).
- [150] M. S. AlKhalifah, I. M. El Radaf, M. S. El-Bana. New window layer of $\text{Cu}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$ for thin film solar cells, *J. Alloy. Compd.* **813** 152169 (2020).
- [151] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons, London, 2005.
- [152] J. I. Pankove, Optical Processes in Semiconductors, second ed., Dover Publications, Inc., New York, 1975.
- [153] S. Chander, M. S. Dhaka, CdCl_2 treatment concentration evolution of physical properties correlation with surface morphology of CdTe thin films for solar cells, *Materials Research Bulletin* **97** 128-135 (2018).
- [154] A. Crovetto, M. K. Huss-Hansen, O. Hansen. How the relative permittivity of solar cell materials influences solar cell performance, *Sol. Energy* **149** 145-150 (2017).

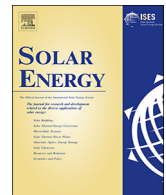
- [155] T. S. Moss, Optical Properties of Semiconductors, third ed., Butter Worths S, London, 1961.
- [156] B. Saparov. Next generation thin-film solar absorbers based on chalcogenides, *Chem. Rev.* **122**(11) 10575-10577 (2022).
- [157] S. Chen, X. G. Gong. Electronic structure and stability of quaternary chalcogenide semiconductors derived from cation cross-substitution of II-VI and I-III-VI₂ compounds, *Phys. Rev. B* **79** 165211 (2009).
- [158] A. Luque, S. Hegedus, Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, second ed., John Wiley Sons Ltd, 2011.
- [159] D. Mora-Herrera, Mou Pal, Path toward the performance upgrade of lead-free perovskite solar cells using Cu₂ZnSn_{1-x}Ge_xS₄ as a hole transport layer: a theoretical simulation approach, *J. Phys. Chem. C.* **126** 5847-5862 (2021).
- [160] C. Calderón, G. Gordillo, R. Becerra, P. Bartolo-Pérez. XPS analysis and characterization of thin films Cu₂ZnSnS₄ grown using a novel solution based route, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **39** 492-498 (2015).
- [161] O. Stroyuk, A. Raevskaya, O. Selyshchev, V. Dzhagan, N. Gaponik, D. R. T. Zahn, A. Eychmüller. “Green” Aqueous Synthesis and Advanced Spectral Characterization of Size-Selected Cu₂ZnSnS₄ Nanocrystal Inks, *Sci Rep* **8** 13677 (2018).
- [162] S. Gupta, T. J. Whittles, Y. Batra, V. Satsangi, S. Krishnamurthy, V. R. Dhanak, B. R. Mehta. A low-cost, sulfurization free approach to control optical and electronic properties of Cu₂ZnSnS₄ via precursor variation, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **157** 820-830 (2016).

- [163] F. Naeem, S. Naeem, Y. Zhao, D. Wang, J. Zhang, Y. F. Mei, G. Huang. TiO₂ Nanomembranes Fabricated by Atomic Layer Deposition for Supercapacitor Electrode with Enhanced Capacitance, *Nanoscale Research Letters* **14** 92 (2019).
- [164] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinã's, P. E. Schmid, F. Lévy. Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films, *J. Appl. Phys.* **75** 2042 (1994).
- [165] D. Mora-Herrera, Mou Pal. A comprehensive study of X-ray peak broadening and optical spectrum of Cu₂ZnSnS₄ nanocrystals for the determination of microstructural and optical parameters, *Applied Physics A* **128** 1008 (2022).
- [166] D. Mora-Herrera, M. Pal, J. Santos-Cruz. Theoretical modelling and device structure engineering of kesterite solar cells to boost the conversion efficiency over 20 %, *Solar Energy* **220** 316-330 (2020).
- [167] J. J. S. Scragg, L. Choubrac, A. Lafond, T. Ericson, C. Platzer-Björkman. A low-temperature order-disorder transition in Cu₂ZnSnS₄ thin films, *Appl. Phys. Lett.* **104** 041911 (2014).
- [168] M. Paris, L. Choubrac, A. Lafond, C. Guillot-Deudon, S. Jobic. Solid-State NMR and Raman Spectroscopy To Address the Local Structure of Defects and the Tricky Issue of the Cu/Zn Disorder in Cu-Poor, Zn-Rich CZTS Materials, *Inorg. Chem.* **53** 8646-8653 (2014).
- [169] S. S. Mali, P. S. Shinde, C. A. Betty, P. N. Bhosale, Y. W. Oh, P. S. Patil. Synthesis and characterization of Cu₂ZnSnS₄ thin films by SILAR method, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **73** 735-740 (2012).
- [170] S. K. Cheung, W. Cheung. Extraction of Schottky diode parameters from forward current-voltage characteristics, *Appl. Phys. Lett.* **49** 85 (1986).

- [171] S. Y. Gezgin, A. Houimi, B. Mercimek, H. . Kili. The Effect of CZTS Ultrathin Film Thickness on the Electrical Characteristic of CZTS/Si Heterojunction Solar Cells in the Darkness and under the Illumination Conditions, *Silicon* **13** 3555-3567 (2021).
- [172] H. Norde. A modified forward I-V plot for Schottky diodes with high series resistance, *Journal of Applied Physics* **50** 5052 (1979).
- [173] C.-D. Lien, F.C.T. So, M.-A. Nicolet. An improved forward I-V method for nonideal Schottky diodes with high series resistance, *IEEE Transactions on Electron Devices* **31** 10 (1984).
- [174] O. K. Echendu, F. B. Dejene, I. M. Dharmadasa. An investigation of the influence of different transparent conducting oxide substrates/front contacts on the performance of CdS/CdTe thin-film solar cells. *J Mater Sci: Mater Electron* **28** 18865-18872 (2017).
- [175] T. P. Dhakal, C.-Y. Peng, R. R. Tobias, R. Dasharathy, C. R. Westgate. Characterization of a CZTS thin film solar cell grown by sputtering method. *Solar Energy* **100** (2014) 23-30 (2014).
- [176] S. López-Marino, M. Espíndola-Rodríguez, Y. Sánchez, X. Alcobé, F. Oliva, H. Xie, M. Neuschitzer, S. Giraldo, M. Placidi, R. Caballero, V. Izquierdo-Roca, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo. The importance of back contact modification in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ solar cells: The role of a thin MoO_2 layer, *Nano Energy* **26** 708-721 (2016).
- [177] C. E. Moore. Ionization Potentials and Ionization Limits Derived from the Analysis of Optical Spectra, Natl. Stand. Ref. Data Ser. Natl. Bur. Stand. (U.S.) No. 34, 1970.

- [178] M. Grossberg, J. Krustok, C. J. Hages, D. M. Bishop, O. Gunawan, R. Scheer, S. M. Lyam, H. Hempel, S. Levchenko, T. Unold. The electrical and optical properties of kesterites, *J. Phys. Energy* **1** 044002 (2019).
- [179] L. Yin, G. Cheng, Y. Feng, Z. Li, C. Yang, X. Xiao. Limitation factors for the performance of kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells studied by defect characterization, *RSC Adv.* **5** 40369-40374 (2015).
- [180] O. von Roos. A simple theory of back surface field (BSF) solar cells. *J. Appl. Phys.* **49** 3503 (1978).
- [181] N. F. Mott. Metal-insulator transition. *Rev. Mod. Phys.* **40**(4) 677-683 (1968).
- [182] P.-K. Kung, M.-H. Li, P.-Y. Lin, Y.-H. Chiang, C.-R. Chan, T.-F. Guo, P. Chen. A Review of Inorganic Hole Transport Materials for Perovskite Solar Cells, *Adv. Mater. Interfaces* **5**(22) 1800882 (2018).
- [183] S. R. Ardekanian, A. S. R. Aghdam, M. Nazarib, A. Bayat, E. Yazdanic, E. Saievar-Iranizad. A comprehensive review on ultrasonic spray pyrolysis technique: Mechanism, main parameters and applications in condensed matter, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **141** 104631 (2019).

Contribuciones



Development of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films from a non-toxic molecular precursor ink and theoretical investigation of device performance using experimental outcomes

D. Mora-Herrera, R. Silva-González, F.E. Cancino-Gordillo, Mou Pal*

Instituto de Física, BUAP, Av. San Claudio y Blvd. 18 Sur Col., San Manuel, Ciudad Universitaria, C.P. 72570 Puebla, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films
Molecular precursor ink
Chemical synthesis
Electrical properties
Single-junction solar cell
Numerical simulation

ABSTRACT

In this paper, we reported a facile and cost effective way to deposit $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) films using a non-toxic precursor ink and photovoltaic performance of single junction CZTS solar cell by implementing experimentally obtained optical and electrical parameters of our CZTS film in a simulation program known as SCAPS-1D (solar cell capacitance simulator in one dimension). The ink was deposited over glass substrates by drop casting method and the as-deposited films were subjected to thermal annealing at 450 and 500 °C in N_2 atmosphere. X-ray diffraction and Raman scattering analysis revealed the polycrystalline nature of CZTS films with tetragonal kesterite phase. The values of optical band gap (E_g) were found to vary in between 1.26 and 1.41 eV depending on the annealing condition. Hall measurement showed p-type electrical conductivity with good electrical properties, yielding resistivity (ρ) in the range of $18.6\text{--}1.9 \times 10^2 \Omega\text{-cm}$, carrier concentration (n) = $6.65 \times 10^{16}\text{--}8.72 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ and mobility (μ) = $10.6\text{--}19.4 \text{cm}^2/\text{Vs}$. Numerical simulation of CZTS thin film solar cells with CdS buffer layer was modeled through SCAPS-1D using the experimental data of CZTS films obtained in this work. A maximum efficiency of 14.12% was obtained considering all possible defects and radiative recombination which can be occurred under realistic situation.

1. Introduction

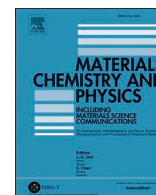
Thin film photovoltaics (PVs) based on earth abundant and nontoxic material can offer low-cost electric energy at terawatt scale without causing environmental risk. Significant progress has been achieved over last two decades and the efficiency has risen up to 23% at laboratory scale and 19% for modules based on $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ (CIGSSe) and CdTe (Green et al., 2019). However, the use of critical raw materials (In, Ga and Te) and heavy metal Cd restricts the production of CIGSSe and CdTe well below the desired TW/year capacity. (Andersson, 2000; Andersson et al., 1998). To further pursue thin film PV technology towards sustainable cleaner energy, the development of ecofriendly and low-cost materials is a challenge to fulfill the requirements of massive PV expansion. Being composed of non-toxic and earth-abundant elements, kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) compounds have received immense interest due to their tunable direct band gap in the range of 1.0–1.5 eV through cation and anion substitution, p-type conductivity and high optical absorption coefficient (Adachi, 2015; Ito, 2015; Katagiri et al., 2001).

Different methods are used for the preparation of CZTS thin films,

such as, thermal evaporation (Shi et al., 2012; Sánchez et al., 2016), sputtering (Tanaka et al., 2014), electro-deposition (Scragg et al., 2009), spray pyrolysis (Vigil-Galán et al., 2009; Adelifard and Torkamani, 2015; Diwate et al., 2017), sol-gel (Jiang et al., 2014; Aslan et al., 2016), pulsed layer deposition (Cazzaniga et al., 2017), spin coating of molecular precursor solution (Chen et al., 2016) among others. Evidently, the non-vacuum methods open the possibilities for the low cost fabrication process at large scale. Solution based techniques are becoming popular for their suitability towards cost-effective large area deposition without using vacuum system (Zhang and Jung, 2018). By following hydrazine-based solution method sulfo-selenide $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_x\text{Se}_{4-x}$ solar cells have demonstrated a maximum efficiency of 12.6% (Wang et al., 2014), while slightly lower efficiencies of 8.4% and 9.2% are reported for Se-free CZTS compounds (Shin et al., 2013; Sugimoto et al., 2013). However, the use of hydrazine is not recommended due to its high toxicity and explosive nature. Instead, other harmless solvents such as dimethylsulfoxide (Wang et al., 2015), methoxyethanol (Guchhait et al., 2016), ethylene glycol (Ghediya et al., 2016) and a combination of dimethylsulfoxide and ethanolamine (Wang et al., 2015) are being pursued in order to make a stable

* Corresponding author.

E-mail address: mou@ifuap.buap.mx (M. Pal).



Facile solvothermal synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ nanocrystals: Effect of Ge content on optical and electrical properties

D. Mora-Herrera^a, Mou Pal^{a,*}, F. Paraguay-Delgado^b

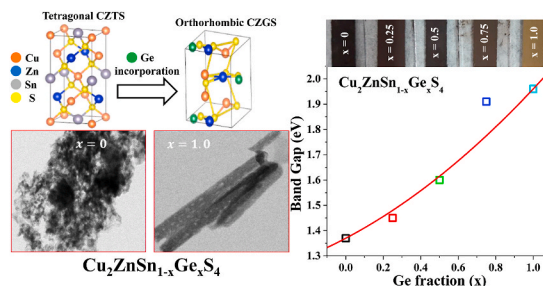
^a Instituto de Física, BUAP, Av. San Claudio, y Blvd. 18 Sur Col. San Manuel, Ciudad Universitaria, C.P. 72570, Puebla, Mexico

^b Departamento de Materiales Nanoestructurados, Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMA), Chihuahua, Mexico

HIGHLIGHTS

- $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ nanocrystals were synthesized by solvothermal method.
- Evolution of tetragonal $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ to orthorhombic $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ by increasing Ge/Sn ratio.
- Beyond a critical Ge fraction, phase separation occurred instead of solid solution.
- Tuning of optical band gap from 1.37 to 1.96 eV by adjusting Ge content.
- Ge incorporation improves electrical properties of CZTGS up to certain alloy limit.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:

$\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ nanocrystals
Solvothermal
Band gap tuning
Raman spectroscopy
Electrical properties

ABSTRACT

Controlled incorporation of extrinsic elements in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) matrix has been proven to be a successful approach to improve the device efficiency of kesterite solar cells. In this paper, we have reported the synthesis of polycrystalline $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ (CZTGS) nanocrystals (NCs) ($0 \leq x \leq 1$; $x = [\text{Ge}]/([\text{Sn} + \text{Ge}]$) by facile and cost-effective solvothermal method. The powder samples were annealed under inert atmosphere in presence of sulfur powder to improve crystallinity. The effect of Ge alloying on structural, morphological, compositional, optical and electrical properties was studied using different characterization tools. X-ray diffraction analysis revealed the structural evolution of tetragonal $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) to orthorhombic $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ (CZGS) with the increase of Ge/Sn ratio. Characteristic Raman peaks were shifted to higher frequency with increasing Ge concentration. The transition of quasi-spherical morphology for kesterite CZTS into rod-like shape for orthorhombic CZGS was evidenced by Transmission electron microscopy. The band gap of resulting CZTGS NCs were found to increase from 1.37 to 1.96 eV by increasing Ge content. The doctor-blade printed CZTGS films were p-type. By increasing Ge concentration, carrier concentration was increased gradually, while electrical resistivity and hole mobility were found to decrease. The electrical properties suggest that a relatively low Ge incorporation might be beneficial for their application as photoabsorber in photovoltaic devices.

* Corresponding author.

E-mail address: mou@ifuap.buap.mx (M. Pal).

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123764>

Received 16 June 2020; Received in revised form 20 August 2020; Accepted 24 August 2020

Available online 13 September 2020

0254-0584/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.



Theoretical evaluation of emerging Cd-free Cu_3BiS_3 based solar cells using experimental data of chemically deposited Cu_3BiS_3 thin films



J. Capistrán-Martínez, D. Loeza-Díaz, D. Mora-Herrera, F. Pérez-Rodríguez, Mou Pal*

Instituto de Física, BUAP, Av. San Claudio y Blvd. 18 Sur Col. San Manuel, Ciudad Universitaria, C.P., 72570 Puebla, México

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 December 2020

Received in revised form 4 February 2021

Accepted 9 February 2021

Available online 12 February 2021

Keywords:

Cu_3BiS_3 thin films

Chemical bath deposition

Alternative Bi_2S_3 buffer

Electrical and optical properties

SCAPS-1D

ABSTRACT

The present research involves a combined experimental and theoretical study to evaluate the optoelectronic properties of Cu_3BiS_3 (CBS) semiconductor as an effective solar absorber in thin film photovoltaics. Our study consists of the synthesis and characterization of CBS films, followed by the execution of performance analysis as absorber material in a single heterojunction solar cell using numerical simulation by loading the individual material parameters for each layer of CBS solar cell into SCAPS-1D software. In the case of CBS layer, we considered the physical properties of CBS obtained experimentally in this work. The active layer was obtained by thermal diffusion of chemically deposited $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CuS}$ binary stacks at 300 °C and 350 °C in an inert atmosphere. Energy-dispersive X-ray spectroscopy, X-ray diffraction, and Raman spectroscopy studies confirm the appropriate composition as well as the formation of well-crystalline and single-phase orthorhombic Cu_3BiS_3 structure. Promising electrical properties were revealed by Hall effect measurements. The performance of the CBS layer was investigated considering the traditional CdS buffer layer and a Cd-free buffer layer such as Bi_2S_3 . The higher conversion efficiency of 7.6% was obtained for CBS/ Bi_2S_3 heterostructure compared with 6.8% efficiency using CdS buffer. A suitable band alignment at the CBS/ Bi_2S_3 interface and ohmic back contact at Mo/CBS junction resulted to be mainly responsible for the enhanced efficiency.

© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

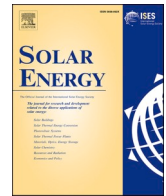
Copper bismuth sulfide with the molecular formula of Cu_3BiS_3 (CBS) has been acknowledged as a potential candidate for the development of sustainable photovoltaic (PV) technology due to its safe constituent elements and suitable optoelectronic properties similar to the other absorber materials used in commercial thin film solar cells [1,2]. The optical and electrical properties of CBS fulfill the essential criteria for being used as an absorber layer in thin film devices. It has a direct band gap in the range of 1.0–1.6 eV with a high absorption coefficient ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ in the visible spectral region), suggesting that a thin layer of sub-micrometer thickness may be sufficient to absorb maximum radiation [3–5]. Regarding electrical properties, CBS is a *p*-type semiconductor with carrier density ranging from 10^{16} to 10^{19} cm^{-3} , electrical resistivity in the range of 9.6–84 $\Omega \text{ cm}$, and carrier mobility spanning between 3 and 70 cm^2/Vs as reported in the literature [6–10]. In comparison with the recognized absorber materials, such as cadmium telluride (CdTe)

and copper indium gallium selenide (CIGS) with demonstrated device efficiencies beyond 22% [11], CBS is less explored in terms of research and technological advancement. The maximum conversion efficiency reported for CBS is 1.28%, which is very low compared to CdTe and CIGS based solar cells [12]. However, a limited supply of constituent elements (In, Ga and Te) and Cd toxicity are the main limiting factors to give a step forward towards the terawatt level production demand. CBS does not face these drawbacks because the rare elements such as In/Ga in CIGS are replaced by an earth-abundant and safe element like Bi [13,14]. Compared to In, the world mine production of Bi is far larger and has greater world reserves, which ultimately reduces its cost [15].

CBS possess an orthorhombic lattice ($a = 7.723 \text{ \AA}$, $b = 10.395 \text{ \AA}$, $c = 6.716 \text{ \AA}$), with space group $P2_12_12_1$ [16]. The orthorhombic structure is derived by distorted tetrahedral BiS_3 and near-planar trigonal Cu_3S_3 units [4,17], which is different from the common tetragonal coordination observed in the common PV absorbers like Si, CdTe, CIGS, and CZTS semiconductors [18]. Despite this structural discrepancy, Cu_3BiS_3 maintains a high interest in PV applications due to its defect tolerant transport properties, as has been found in the emerging antimony sulfide (Sb_2S_3 , orthorhombic) and the popular hybrid-perovskites ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, cubic) [19]. The lone pair of electrons ($6s^2$) on

* Corresponding author.

E-mail address: mou@ifuap.buap.mx (M. Pal).



Theoretical modelling and device structure engineering of kesterite solar cells to boost the conversion efficiency over 20%

D. Mora-Herrera^a, Mou Pal^{a,*}, J. Santos-Cruz^b

^a Instituto de Física, BUAP, Av. San Claudio y Blvd. 18 Sur Col. San Manuel, Ciudad Universitaria, C.P. 72570 Puebla, Mexico

^b Facultad de Química, Materiales-Energía, Universidad Autónoma de Querétaro, C.P. 76101 Santiago de Querétaro, Qro, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

Kesterite solar cell
Numerical simulation
Device structure engineering
Conduction band offset
Efficiency improvement

ABSTRACT

Among the several obstacles which impede efficiency enhancement of CZTS solar cells, the sub-optimized Mo back contact and the unfavorable conduction band offset at CZTS/CdS interface are the critical ones, contributing largely to high surface recombination and low open circuit voltage. In this article, a numerical simulation model was used for device structure analysis and performance optimization. A substrate configuration of CZTS solar cell was considered. Benchmarking study of the reference cell gives a conversion efficiency of 8.3% which matches well with the reported experimental value, validating the accuracy of our simulation model. Thereafter, we have implemented several modifications in the experimental device structure including an alternative back contact, a back surface passivation layer, a Cd-free buffer layer with tunable conduction band minimum, and a wide band gap ZnO-based alloy material which enhances the spectral response to shorter wavelength contributing to higher efficiency. A systematic optimization of device structure results in the increase of J_{SC} and V_{OC} due to the increment in diffusion length and optimal free carrier collection which ultimately increases the power efficiency from 8.4 to 20.6%.

1. Introduction

Among the earth-abundant and non-toxic material, Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) quaternary compound has demonstrated enormous potential as solar energy absorber with the promise of replacing commercial photovoltaic (PV) absorbers like CdTe and $Cu_2(In, Ga)Se_2$ (CIGS) used in polycrystalline thin film solar cells. The primary PV properties of CZTS include direct optical band gap (E_g) of 1.0–1.5 eV through cation/anion substitution, high absorption coefficient ($\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$), p-type electrical conductivity, tetragonal crystal system and adequate optical and electronic properties similar to CIGS (Mora-Herrera et al. 2020; Karade et al. 2019). Being a multi-component semiconductor, it is possible to manipulate material properties by substituting one or more elements of CZTS with isoelectronic atoms which have direct impact on photovoltaic performance. But at the same time, there is an increased possibility for the formation of secondary phases as well as intrinsic lattice defects caused by cation disorder (Romanyuk et al. 2019). The maximum reported efficiency for CZTSSe solar cell in 2014 is 12.6% (Wang et al. 2014) which is far below than 30% predicted efficiency for kesterite technology (Tao et al. 2016) and since then the performance of kesterite cell remains almost stagnant. The key issues associated with the lower

efficiency of CZTS solar cell include Schottky barrier at the back contact of Mo/CZTS junction, and sub-optimal CdS buffer layer which led to fast recombination of charge carriers (Karade et al. 2019; Crovetto and Hansen, 2017) and thus, a large deficit of open circuit voltage (V_{OC}). In order to overcome the efficiency barrier of CZTS solar cells, an alternative device structure might be needed to make them competitive with CIGS-based solar cell.

By far, CdS is the standard buffer layer for CZTS solar cells. To improve the efficiency, buffer layer should make a suitable band alignment at absorber/buffer interface for optimal charge collection. In addition, its function is to minimize the interfacial strain and defects which might occur due to the lattice mismatch between window and absorber layers. The desired conduction band offset (CBO) is spike-type with barrier height of 0 to +0.4 eV (Crovetto and Hansen, 2017). In this context, several alternative materials such as ZnO, ZnS and their alloys like $Zn_{1-x}Cd_xS$ (ZCS), $ZnO_{1-x}S_x$ (ZOS) and $Zn_{1-x}Mg_xO$ (ZMO) have been examined (Mohammadnejad et al. 2020; Sun et al. 2016; Cherouana and Labbani, 2017; Tabet-Derraz et al. 2002; Cohen et al. 2004; Jang et al. 2019). A demonstrated experimental efficiency of 9.2% was reported for kesterite solar cell using ZCS buffer layer (Sun et al. 2016). In an attempt, Cherouana et al. studied ZnS as an alternative in the

* Corresponding author.

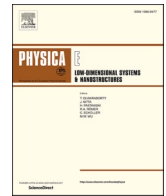
E-mail address: mou@ifuap.buap.mx (M. Pal).

<https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.03.056>

Received 2 November 2020; Received in revised form 24 January 2021; Accepted 21 March 2021

Available online 3 April 2021

0038-092X/© 2021 International Solar Energy Society. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.



Boosting the efficiency of Cd-free kesterite/kesterite tandem solar cell: A numerical simulation approach

D. Mora-Herrera, Mou Pal^{*}

Instituto de Física, BUAP, Av. San Claudio y Blvd., 18 Sur Col. San Manuel, Ciudad Universitaria, C.P. 72570, Puebla, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

Kesterite/kesterite tandem solar cell
Numerical simulation
Device structure engineering
Band offset
Current matching

ABSTRACT

Here we present a monolithic kesterite-based tandem solar cell to harvest sunlight from a wide spectral range. The proposed tandem structure consists of a higher band gap $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) top cell and an underlying lower band gap $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})_2\text{ZnSnSe}_4$ (ACZTSe) bottom cell connected in a series circuit through a tunneling junction. In order to validate our model, CZTS based experimental solar cell has been simulated in SCAPS-1D environment considering all possible recombination pathways, which leads to a good fitting between simulated and experimental results. A careful analysis of the energy band diagram reveals that the power conversion efficiency of the experimentally designed cell was greatly affected by metal work function and interface recombination. A systematic optimization of top and bottom cells' design by back contact modification and buffer/absorber interface engineering allows us to increase the open circuit voltage (V_{OC}) up to 1.37 V, yielding a significant tandem efficiency of 16.2% under power matching condition. The present research is expected to provide a valuable guideline for the design and experimental fabrication of high efficiency tandem solar cells.

1. Introduction

Solar energy is the most abundant renewable energy source and free gift of nature for mankind. In order to avoid the traditional energy resources, the direct conversion of solar radiation into clean electricity by solid state semiconductor photovoltaic (PV) devices is undoubtedly a green and sustainable solution for the near future. Significant effort is being directed toward the enhancement of power conversion efficiency (PCE) of single junction solar cells. However, the efficiency of single p-n junction is restricted by Shockley-Queisser limit which claims that the maximum efficiency achievable for this kind of cell is around 34%, assuming AM1.5 solar spectrum and a temperature of 300 K for the active layer with a band gap of 1.34 eV [1]. To enhance the PCE, the multi-junction tandem solar cells are found to be promising and can reach more than 40% efficiency by correct selection of material combinations for top and bottom cells [2]. The radiation loss can be mitigated through effective photon management using different subcells, made of absorber layers with dissimilar band gaps and assembled into a single PV device. This multi-junction approach requires that an incident photon with a given energy be directed onto the correct subcell. For that purpose, [1] the subcell with wide band gap semiconductor is placed on the top of the low band gap bottom subcell which can reduce the

thermalization loss through efficient utilization of the shorter wavelength together with higher wavelength photons [3].

There are two ways to connect the junctions comprising a tandem solar cell, which are four-terminal configuration and two-terminal configuration (monolithic) [3]. In the four-terminal configuration, the top and bottom subcells are fabricated individually and placed mechanically one on top of the other, maximizing the efficiency. However, this type of module integration is very expensive. The two-terminal configuration is fabricated directly one on top of another and is generally used in commercial products because it involves a minimum number of processing steps, substrates, layers and interconnections (tunneling junctions). Besides, there are several types of tandem cells that can be grouped depending on the type of materials used such as organic, inorganic and hybrid. Although the idea of tandem solar cell is very promising, several problems are yet to be solved before this technology will mature to the commercial level including the compatibility between layers, technology for manufacturing, scalability and durability of devices and finally, cost efficiency [4].

Among the inorganic tandem cell, III-V compound semiconductors with favorable band gap have been successfully applied to create monolithic cascade solar cell. Lamorte et al. reported the design of a two-terminal monolithic tandem solar cell using computer modeling

^{*} Corresponding author.

E-mail address: mou@ifuap.buap.mx (M. Pal).

Path toward the Performance Upgrade of Lead-Free Perovskite Solar Cells Using $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ as a Hole Transport Layer: A Theoretical Simulation Approach

D. Mora-Herrera* and Mou Pal*



Cite This: *J. Phys. Chem. C* 2022, 126, 5847–5862



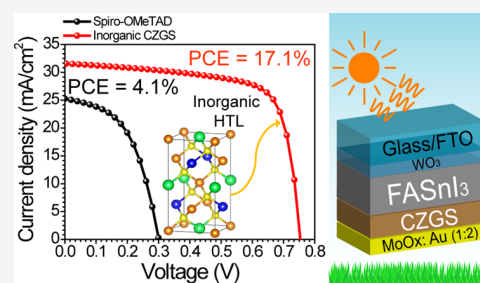
Read Online

ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

ABSTRACT: Recently, formamidinium tin iodide ($\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{SnI}_3$, FASnI_3) perovskite has emerged as a promising candidate for lead-free perovskite solar cells. However, a limited power conversion efficiency (PCE) was achieved when the conventional TiO_2 and Spiro-OMeTAD were selected as the electron transport layer and hole transport layer (ETL/HTL), respectively. By employing numerical modeling of the $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{FASnI}_3/\text{Spiro-OMeTAD}/\text{Au}$ heterostructure, we noticed that the conduction-band offset (ΔE_C) between TiO_2 /perovskite and valence-band offset (ΔE_V) between perovskite/Spiro-OMeTAD layers are suboptimal, resulting in limited PCE. To overcome this shortcoming, we replace WO_3 and inorganic $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ (CZTGS) as the ETL and HTL, respectively, which dramatically improves the PCE by creating a suitable ΔE_C and ΔE_V . This behavior has been investigated by the simulation using impedance spectroscopy, revealing that the high V_{OC} and PCE are attributed to the relatively large recombination resistance (R_{rec}) at the CZTGS/perovskite interface. Further enhancement in PCE has been attained by replacing the $\text{MoO}_x:\text{Au}$ composite for the Au back contact. Considering the paramount importance of electronic levels of the active layer in device physics, we further optimize the band gap and electron affinity of the FASnI_3 layer and study the corresponding changes in solar cell parameters. The combined effect of material simulation on the modified device exhibited an inspiring PCE of 17.1% and V_{OC} of 0.75 V, which are mainly attributed to the correct energy level alignment at different heterojunctions and suitable work function of the alternative back contact.



1. INTRODUCTION

Nowadays, the demand and consumption of energy in society is justified by the need to keep several sectors in operation such as industries, transportation, hospitals, agriculture, domestic, commercial, and so on for the progress of a country. However, the generation of energy with conventional sources (coal, oil, and natural gas) and its excessive consumption are part of global warming. To produce energy in a sustainable way, several photovoltaic (PV) technologies have been developed based on silicon (Si), cadmium telluride (CdTe), copper indium gallium selenide (CIGS), copper zinc tin sulfide (CZTS), dye-sensitized solar cells, and perovskite solar cells (PSCs).¹ Among them, perovskite materials have emerged as the most promising and efficient technology, because their power conversion efficiency (PCE) has increased substantially in just a decade, from 3.8% in 2009 to 25.2% recently.² Never before solar energy research has witnessed such rapid progress in the PCE as is the case with perovskite technology. A typical PSC device is composed of an active perovskite layer, an electron transport layer (ETL), a hole transport layer (HTL), and contacts. PSCs are fabricated into regular ($n-i-p$) and inverted ($p-i-n$) structures, where the regular configuration can be further divided into mesoporous

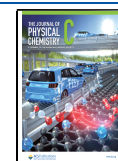
and planar structures, depending on whether a mesoporous ETL has been incorporated or not.³

Until now, the most popular and efficient material in PSCs has been lead-based perovskite, exceeding the certified PCE reported for CdTe, CIGS, and Si-based solar cells. However, two major challenges need to be resolved prior to the large-scale commercialization of perovskite technology which are lead toxicity and short-time stability. To address the concern with lead poisoning, alternative nontoxic metals such as Sn, Bi, and Ge were suggested.⁴ Sn is a promising candidate because of its suitable optical and electrical properties, but the principal disadvantage of Sn-based PSCs is their low PCE which is mainly attributed to the poor stability of tin halide perovskite crystals originating from the unwanted oxidation of divalent Sn^{2+} into more stable Sn^{4+} in air. This change in the oxidation state acts as a heavy p -dopant and lowers the open circuit voltage (V_{OC}) of

Received: February 28, 2022

Revised: March 16, 2022

Published: March 28, 2022





Ge incorporation in kesterite thin films by solution processing route: An in-depth study of structural and optoelectronic properties



D. Mora-Herrera^a, S. Shaji^b, Mou Pal^{a,*}

^a Instituto de Física, BUAP, Av. San Claudio y Blvd. 18 Sur Col. San Manuel, Ciudad Universitaria, C.P. 72570 Puebla, Mexico

^b Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, Nuevo León 66455, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 May 2022

Received in revised form 17 June 2022

Accepted 2 July 2022

Available online 5 July 2022

Keywords:

Cu₂ZnSn_{1-x}Ge_xS₄ thin films

Molecular ink

Solution processing

Band gap tuning

Electronic energy levels

ABSTRACT

Herein, we report a promising solution-processing method for the controlled incorporation of germanium (Ge) into Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) films using a nontoxic molecular ink. The effect of Ge concentration on structural, optical, electrical and electronic properties of the films were systematically investigated. The successful Ge alloying in CZTS was confirmed by XRD analysis and exploring the sensitivity of Raman scattering. The as-synthesized Cu₂ZnSn_{1-x}Ge_xS₄ (CZTGS; $x = 0, 0.1, 0.15, 0.2$ and 0.25) films exhibit strong absorption in the visible region with the gradual increment in the band gap energy from 1.46 to 1.61 eV by increasing x from 0 to 0.25. A decrease in Urbach energy at higher [Ge]/[Sn + Ge] ratio supports the reduction of overall disorder into the system. The information about the correct oxidation states of the constituent elements and optimal chemical composition of the CZTGS films was obtained from X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The decrease in Sn^{II}/Sn^{IV} signal ratio with the increase in Ge further supports the suppression of deep-trap Sn_{Zn} antisite defects. The XPS valence band spectra reveal that the position of valence band maximum ascended from 0.09 to 0.15 eV with increasing Ge content in the films. Several relevant optical constants were determined of the CZTGS films which are important for applications in solar cell devices as well as for simulation purpose.

© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Thin-films solar cells have attracted continuous research attention due to their low-cost manufacturing, high power conversion efficiency (PCE) and flexibility to produce over light-weight flexible substrates [1]. Considerable efforts were undertaken towards the development of emerging solar absorbers made of nontoxic and earth-abundant elements [2]. Kesterite Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) is recognized as a promising absorber material due to its appealing optical and electrical properties such as high absorption coefficient $\sim 10^4$ cm⁻¹, tunable direct band gap of 1–1.5 eV and intrinsic p-type conductivity [3]. Although, the optoelectronic features of CZTS and its selenized alloy appear to be ideal to capture solar radiation, the high density of defects and disorders in bulk contributes to large radiative recombination and consequently, low open circuit voltage (V_{OC}). The controlled isoelectronic Sn-Ge substitution is found to be beneficial as it reduces deep defects by suppressing Sn-reduced species such as Sn²⁺, helps to obtain large grains and provides the

possibility of tuning the electronic energy levels including optical band gap, Fermi level position, and electron affinity. Recent progress in this field has demonstrated a remarkable increase in the V_{OC}, J_{SC} and PCE of the kesterite solar cells by alloying with Ge [4–6].

To fabricate CZTGS layer, solution or ink methods are of particular interest because they are scalable, rapid, low-cost and flexible for the intentional incorporation of Ge in CZTS film. Basically, two kinds of ink are used, namely, nanocrystal (NC) ink and molecular ink [7]. In NC ink method, prefabricated CZTS particles are dispersed into either polar or non-polar solvents based on the surface chemistry of the kesterite NCs. The resulting ink is then coated on substrates and subjected to annealing in a reactive sulfur or selenium atmosphere to remove solvent or other impurities and induce grain growth [8]. On the other hand, in molecular ink approach, metal and sulfur precursor salts are dissolved into different types of solvents such as protic, aprotic and carbon free hydrazine to formulate a stable ink and deposited on a surface to obtain the precursor layer [7]. The kesterite compound is formed by annealing this precursor layer in a chalcogen atmosphere under N₂ or Ar flow at high temperature (450–500 °C) to form a continuous CZTS layer. During thermal treatment, the composition control and inhibition of secondary phase formation are two major challenges due to the incongruent

* Corresponding author.

E-mail address: mou@ifuap.buap.mx (M. Pal).



A comprehensive study of X-ray peak broadening and optical spectrum of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystals for the determination of microstructural and optical parameters

D. Mora-Herrera¹ · Mou Pal¹

Received: 7 July 2022 / Accepted: 9 October 2022

© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH, DE part of Springer Nature 2022

Abstract

Here, we report a comparative analysis of the detailed structural parameters including crystallite size, stress, strain, and energy density of solvothermally prepared $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) nanocrystals (NCs) based on X-ray diffraction pattern. XRD profile analysis was performed using different models such as, Scherrer, Monshi–Scherrer, Williamson–Hall ($W-H$), Size–Strain Plot (SSP), Halder–Wagner ($H-W$), and Warren–Averbach ($W-A$) methods. The average crystallite size obtained by each method was compared with the mean particle size estimated from SEM and TEM images, which indicates that $H-W$ and $W-A$ methods yield similar crystallite size to that observed in SEM or TEM micrographs. On the other hand, the diffuse reflectance spectrum was analyzed by Kubelka–Munk (KM) relation and compared with Kramers–Kronig (KK) relations. Both methods give similar value of optical band gap for CZTS NCs, suggesting that KK method can be a useful supportive to Kubelka–Munk formalism. A high Urbach energy of 234 meV was estimated from equivalent absorption coefficient, which can be attributed to the increased structural disorder originated in the NCs due to their nanometric size. The optical reflectance measurement was used to derive the optical constants of CZTS NCs from KK analysis. The present research may serve as important guideline to determine accurate structural and optical parameters of the material under investigation for their effective use in optoelectronic devices.

Keywords $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystals · X-ray diffraction · Microstructural parameters · Kramers–Kronig relations · Optical Properties

1 Introduction

Nanotechnology has enormous potential to develop new devices applied to pharmaceuticals, life sciences, electronics, and energy technologies [1–3]. Among a wide class of commercially interest nanomaterials, kesterite copper zinc tin sulfide ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ or CZTS) is considered as a potential direct band gap semiconductor for solar energy harvesting due to its suitable energy gap in the range of 1.0–1.5 eV through cation/anion substitution, high absorption coefficient ($\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$), and intrinsic p-type conductivity [4–6]. Besides, it is made of earth abundant and nontoxic elements

that make CZTS a good candidate to be used as active layer in thin film solar cells, as alternative to CIGS and CdTe [7, 8]. The synthesis of nanocrystals with controlled physical properties is highly desired for the application in the field of optoelectronics devices such as solar cells [9–11], photodetectors [12], thermoelectricity [13], sensors [14], photocatalysts for hydrogen production [15], and so on.

For CZTS mineral, two types of crystalline structure are found, namely kesterite and the stannite type. Kesterite CZTS adopts tetragonal structure, while stannite is found in wurtz-stannite- and wurtz-kesterite-type structures which crystallize in orthorhombic and monoclinic phases, respectively [16, 17]. In literature, we frequently encounter the synthesis of CZTS nanocrystals and its cation substituted alloys by hot injection and solvothermal methods [5, 18–23]. In particular, solvothermal method is particularly malleable, leading to the formation of product with high yield and good crystallinity. By tuning the solvothermal temperature, aging time, and use of complexing agent, one can obtain either

✉ Mou Pal
mou@ifuap.buap.mx

¹ Instituto de Física, BUAP, Ciudad Universitaria, Av. San Claudio y Blvd. 18 Sur Col. San Manuel, C.P. 72570 Puebla, México

Apéndices

Apéndice A

CZTS como Campo Superficial

Posterior (BSF) en celdas solares de segunda generación

En este apartado se dará a conocer las potenciales aplicaciones del CZTS como *BSF* en celdas solares de segunda generación. Solo tomando en cuenta resultados teóricos y algunos experimentales. Parte de este análisis se encuentra reportado en *Solar Energy* 220(2021) 316-330 [166].

Una de las estrategias efectivas para mejorar el V_{OC} en celdas de CZTS, es incorporar una capa extra llamada *BSF* en la superficie del contacto posterior, a través de un dopaje alto tipo-p. Esto genera un campo eléctrico para empujar a los portadores minoritarios hacia el contacto frontal en lugar del posterior, además de extender la longitud de difusión efectiva. Antes que nada les quiero mencionar que la simulación por SCAPS-1D se debe considerar una línea base, esta línea base es de origen experimental y nos asegura que nuestro modelo numérico es de gran confianza. En este caso considere una celda de CZTS reportada por Shin et al. [14], cuya eficiencia es de 8.4%, todos los

parámetros de entrada, es decir, las propiedades físicas de cada capa se muestran en las Tablas 1-3 de *Solar Energy* 220(2021) 316-330 [166]. Los parámetros del dispositivo simulado son: $V_{OC} = 666$ mV, $J_{SC} = 19.8$ mA/cm², $FF = 63.3\%$ y $\eta = 8.3\%$ que concuerdan bien con los valores experimentales: $V_{OC} = 661$ mV, $J_{SC} = 19.5$ mA/cm², $FF = 65.8\%$ y $\eta = 8.4\%$ reportado por Shin y colaboradores [14]. Una buena coincidencia entre los resultados numéricos y experimentales confirma la precisión de nuestro modelo. Por lo tanto, mantuvimos fijos los parámetros de entrada y el modelo de defectos durante el resto de las simulaciones mientras implementamos modificaciones a la estructura original del dispositivo.

Para simular la capa de *BSF*, es necesario introducir la velocidad efectiva de recombinación de la superficie en el contacto posterior (S_{eff}) como parámetro de entrada en el programa SCAPS-1D, que se puede calcular mediante la ecuación fundamental (A1). La estructura de doble capa p⁺/p CZTS que está formada por la concentración de Cu graduada verticalmente de mayor a menor que actúa de manera similar a una unión p/n y se forma un campo eléctrico en la interfaz, actuando como una barrera para el flujo del portador minoritario hacia la superficie posterior. Este efecto de pasivación de la superficie posterior es beneficioso debido a la extensión de la zona de agotamiento y la reducción de la recombinación superficial que aumenta la probabilidad de recolección de portadores generados ópticamente que conducen a una alta densidad de corriente. El concepto de unión p⁺/p se basa en la aproximación de la capa de empobrecimiento de Shockley, que crea un fuerte campo eléctrico en la misma dirección que la unión p/n. Dos efectos contribuyen al rendimiento superior de una celda con *BSF* (unión n/p/p⁺) en comparación con una celda solar normal (unión p/n). La distribución del voltaje aplicado entre las dos uniones (la unión p/n y la unión p/p⁺) disminuye la corriente en oscuridad, mientras que el reflejo de los portadores minoritarios por el campo eléctrico incorporado de la unión p/p⁺ aumenta la corriente de cortocircuito [180].

$$S_{eff} = \left(\frac{N_a D_{np}^+}{N_a L_{np}^+} \right) \coth \left(\frac{d}{L_{np}^+} \right), \quad (\text{A.1})$$

Además, consideramos la transición de Mott [181], donde el semiconductor se degenera con el aumento de la concentración de portadores, lo que da como resultado la pérdida de propiedades semiconductoras y una eventual transición al régimen metálico. La siguiente relación (A.2) describe este fenómeno:

$$a_B^* (N_C)^{1/3} \approx 0,25; a_B^* = \frac{\epsilon_o \epsilon_s h^2}{\pi m_e^* q^2}, \quad (\text{A.2})$$

En este caso, el límite de concentración de portadores aceptores en CZTS(p⁺) es de aproximadamente $1.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, que es dos órdenes de magnitud superior a la capa típica de CZTS(p).

La Figura A.1(a) y (b) muestra el diagrama de bandas y la distribución del campo eléctrico en la interfaz CZTS(p⁺)/CZTS(p).

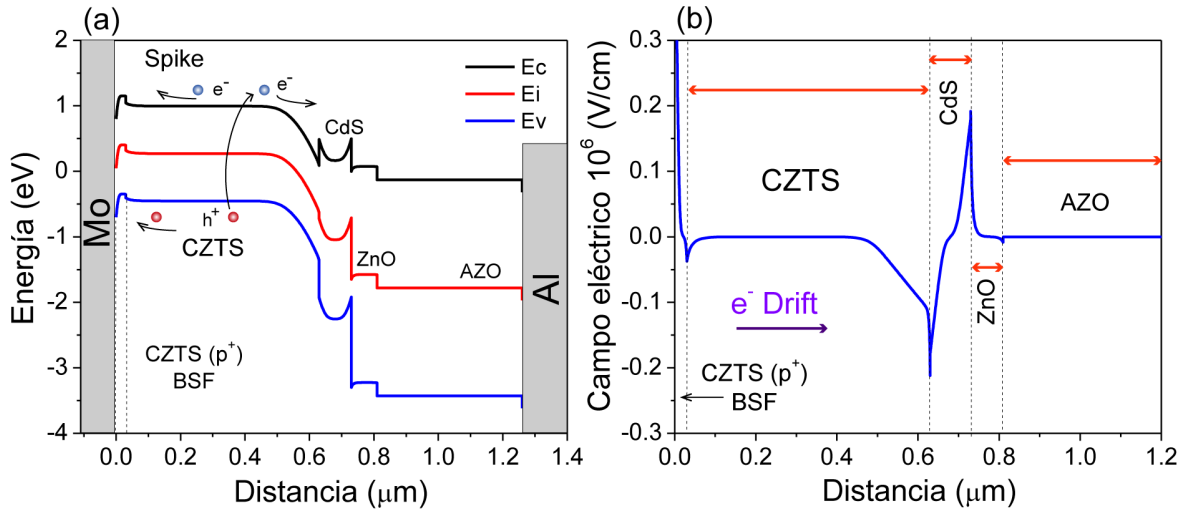


Figura A.1: (a) Diagrama de banda de energía con un espesor de 30 nm de la capa *BSF* que muestra un pequeño pico en la interfaz CZTS(p⁺)/CZTS y (b) el campo eléctrico creado en la interfaz CZTS(p⁺)/CZTS (p).

Como se puede observar se crea un campo eléctrico en la unión CZTS(p⁺)/CZTS(p)

en la misma dirección que el campo eléctrico de la unión CZTS/CdS hacia la superficie frontal que eventualmente crea una barrera para la corriente de electrones hacia el contacto posterior y actúa como un espejo para los portadores minoritarios en la celda solar. Como se observa en el diagrama, la zona de agotamiento se ha extendido a lo largo de la región n/p/p⁺, facilitando la recolección de portadores minoritarios por el potencial incorporado que mejora la J_{SC} . El efecto neto es un incremento en la eficiencia de conversión en nuestra estructura propuesta. Se encontró que tanto el V_{OC} como la J_{SC} aumentan al incorporar la capa *BSF*, lo que lleva a un incremento drástico en la eficiencia del 8.4% al 12%. En comparación con la celda solar CZTS convencional de una capa, la estructura doble CZTS muestra un aumento en V_{OC} de 661 a 847 mV y J_{SC} de 19.1 a 23.1 mA/cm².

Apéndice B

CZTGS como Capa Transportadora de Huecos (HTL) en celdas solares de perovskita

En este apartado se dará a conocer las potenciales aplicaciones de la capa absorbente de CZTGS como *HTL* en celdas solares de perovskita. Solo tomando en cuenta resultados teóricos y algunos experimentales. Parte de este análisis se encuentra reportado en *J. Phys. Chem. C.* 126 5847-5862 (2021) [159].

Aparte de las propiedades optoelectrónicas excepcionales en los materiales basados en perovskita, la estabilidad del dispositivo en condiciones ambientales es otro factor vital, que se obtiene mediante las capas de transporte depositadas en la parte superior e inferior de la película de perovskita. En el caso de un *HTL*, su función principal es extraer los huecos de la capa de perovskita y transportarlos al electrodo posterior. Según Kung et al., la *HTL* actúa como una barrera de energía entre el electrodo metálico y la capa de perovskita, evitando la recombinación efectiva de portadores de carga [182]. Además, la *HTL* con alta movilidad de huecos mejora el transporte de huecos

a través de la interfase y evita la degradación gradual de la capa de perovskita debido a su naturaleza, resistente a la humedad. Actualmente el compuesto orgánico de Spiro-OMeTAD se usa convencionalmente como *HTL* en celdas solares de perovskita, presentando eficiencias relativamente altas. Sin embargo, el uso del Spiro-OMeTAD está en debate desde el punto de vista de la rentabilidad, la durabilidad y corrosión cuando se exponen al aire o a la humedad (Figura B.1(a)). Dado que el Spiro-OMeTAD tiene una conductividad eléctrica deficiente, a menudo se utilizan aditivos para aumentar su conductividad y su densidad portadores de carga, pero estos aditivos atacan la capa de perovskita y reducen su estabilidad. Para superar estas deficiencias, los materiales inorgánicos como CuI, CuSCN, NiO, V₂O₅, PbS, MoO₃ y Cu₂O son ventajosos debido a su fácil síntesis, alta estabilidad, bajo costo y propiedades eléctricas adecuadas. Compuestos semiconductores que contienen Cu, Zn, Sn, etc. son atractivos para este propósito porque son abundantes en la Tierra y tienen una toxicidad insignificante. El CZTS tiene el potencial de aplicarse como un conductor de huecos en las celdas solares a base de perovskita a un costo mucho más bajo, ya que posee propiedades eléctricas adecuadas, estabilidad a largo plazo y facilidad de banda prohibida sintonizable cuando se incorporan otros elementos (Figura B.1(b)).

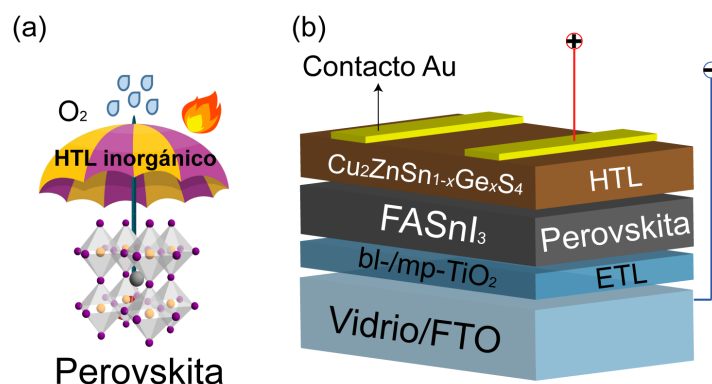


Figura B.1: (a) Esquema representativo de como la capa *HTL* inorgánica protege a la capa de perovskita ($CH(NH_2)_2SnI_3 = FASnI_3$) y (b) dispositivo representativo en la simulación.

La Tabla B.1 resume las características eléctricas de la celda solar con Spiro-OMeTAD y CZTGS que contienen diferentes proporciones de Ge/Sn. Como puede observarse, la principal diferencia en el rendimiento fotovoltaico entre estos *HTL* es el alto V_{OC} obtenido con CZTGS para cualquier valor de x en comparación con Spiro-OMeTAD. El V_{OC} en una celda solar es generado por la diferencia de potencial del cuasi-nivel de Fermi de los electrones en el material tipo-n y el cuasi-nivel de Fermi de los huecos en el material tipo-p. Varios estudios sugieren que el V_{OC} depende principalmente de la diferencia de energía entre el borde de la banda de valencia de la capa de perovskita y el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) del *HTL*. Se puede obtener un voltaje alto igualando el nivel de energía de la capa de perovskita y nivel HOMO del *HTL*; un nivel de HOMO más profundo cerca del borde de la banda de valencia de la perovskita da como resultado un V_{OC} significativamente mayor, que se observó esencialmente para el CZGS. En el caso de Spiro-OMeTAD, el nivel de energía del HOMO es de -5.2 eV, con respecto a la VBM de la capa de perovskita FASnI_3 de -5.9 eV, mientras que los niveles de energía de la VBM en CZGS son más profundos, siendo aproximadamente de -5.46 eV, que se mantiene casi lineal para cualquier valor de x ($0 \leq x \leq 1$). Los diagramas de energía se muestran en *J. Phys. Chem. C.* 126 5847-5862 (2021) [159].

Tabla B.1: Descripción general de los parámetros fotovoltaicos de las celdas solares basadas en perovskita que utilizan CZTGS y Spiro-OMeTAD como HTL.

<i>HTL</i>	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
Spiro-OMeTAD	0.31	25.11	51.28	4.1
$x = 0$	0.43	25.32	51.90	5.7
$x = 0.25$	0.53	25.35	60.70	8.1
$x = 0.5$	0.52	25.62	60	8.05
$x = 0.75$	0.52	25.94	60.1	8.17
$x = 1$	0.59	26.72	61.49	9.77

Además, se hizo un estudio del tiempo de vida de recombinación por espectroscopia de impedancias (IS) que también se incluye en SCAPS-1D. Con estos resultados demostramos que para $x = 1$, el tiempo de vida de recombinación fue de $1.71 \mu\text{s}$. Se espera que el diseño presente en este estudio proporcione un marco esencial para la fabricación de celdas solares a base de perovskita sin plomo con eficiencias y estabilidad mejoradas.

Apéndice C

Infraestructura en el Laboratorio de Nanomateriales Fotovoltáicos y Fotoactivos

Durante mis estudios de doctorado, fue posible fabricar y diseñar un dispositivo para depositar películas delgadas de óxidos conductores transparentes (*TCO*). En el contexto de desarrollar tecnología fotovoltaica que sea escalable reduciendo de manera considerable los costos, en nuestro laboratorio nos hemos propuesto la fabricación de materiales emergentes, novedosos y algunos estudiados, utilizando simples soluciones que contengan los elementos necesarios. Muchos de los avances en el conocimiento de los materiales fotovoltaicos emergentes y sus capas constituyentes son amigables con el medio ambiente. Los métodos de solución para producir capas de estos materiales semiconductores aplicados en celdas solares se pueden fabricar con la utilización del material en un casi 100%, es decir, nada se desperdicia, además, de que los equipos para su fabricación no son nada costosos.

La técnica de spray pirólisis es una forma económica para sintetizar películas del-

gadas que se pueden aplicar en celdas solares de segunda generación. Por lo general se depositan sobre una amplia variedad de sustratos que se pueden adaptar fácilmente en grandes áreas y por su versatilidad a procesos de producción industrial.

La técnica de spray pirólisis implica tres etapas principales: (i) la composición de la solución precursora, (ii) la generación y el transporte del aerosol o nube, y (iii) el proceso de síntesis. Cada una de estas etapas se ajusta de acuerdo con las características químicas y físicas finales del material objetivo; estos ajustes y la elección de los materiales y/o procesos en cada etapa afectarán, en alguna medida, al resto de las etapas. Una frase crucial es la que mencionan Ardekania y colaboradores: “*la obtención de películas por spray pirólisis, involucra diferentes procesos que ocurren de forma secuencial o simultánea. Comprender estos procesos es útil para mejorar la calidad de la película*” [183]. Así, en la primera etapa, la composición química de la solución precursora deberá incluir uno o más compuestos que darán después de la etapa de pirólisis la composición química requerida. La selección del solvente limitará la concentración máxima del compuesto precursor en la solución y determinará la mejor elección para el proceso de generación/transporte del aerosol, la temperatura y la tasa de síntesis. En la segunda etapa, la distribución del tamaño de las gotas de aerosol o de la nube, determinada por el mecanismo de generación del tamaño de partícula, establecerá las características morfológicas del material final producido, así como el rango adecuado de temperaturas de síntesis. La naturaleza del gas portador y la tasa de flujo propiciarán una interacción reactiva con el compuesto precursor (no siempre necesaria). En la última etapa, la decisión de si la reacción química final tiene lugar en una fase gaseosa o en un sustrato caliente determinará si el material sintetizado es un polvo o una película delgada. En general, dada una configuración experimental, los parámetros de síntesis que son más relevantes son la concentración molar de la solución precursora, la tasa de flujo del gas portador y la temperatura de síntesis. En la Figura C.1(a) se muestran las etapas en el

proceso de spray pirólisis.

Generalmente hay tres componentes que integran nuestro equipo de spray pirólisis como se ilustra en la Figura C.1(b), a continuación se describen los tres. (i) La cámara de atomización es donde se coloca la fuente líquida que contiene las especies químicas que tomarán parte en la reacción pirolítica. (ii) La nube o el spray generado en la primera zona es conducido por un gas de arrastre a través de mangueras o tubos inertes a la segunda zona donde se efectúa la reacción pirolítica. Y (iii) en el reactor de la pirólisis se lleva a cabo la reacción pirolítica, la cual toma lugar gracias a que el sustrato se mantiene a cierta temperatura predeterminada. El sistema de calentamiento del sustrato es un parámetro importante y su papel es de entrar en contacto con el aerosol para que la mayoría de los solventes sean evaporizados y los materiales resultantes sean depositados correctamente sobre el sustrato. De esta manera, las propiedades de las películas depositadas con esta técnica dependen al menos de los siguientes parámetros experimentales:

1. La temperatura del sustrato.
2. La concentración de la solución precursora.
3. El tipo de solvente utilizado.

El equipo construido de spray pirólisis se muestra en la Figura C.2, este consta de un nebulizador mecánico, mangueras, una boquilla de vidrio pírex y una parrilla caliente. El equipo es muy versátil y sencillo de fabricar. En este caso el nebulizador fue modificado para generar una nube con partículas más finas, se modificó su potencia con un transistor adecuado.

Para demostrar su funcionalidad, se depositaron películas delgadas de ZnO con un tratamiento térmico en aire a 350°C, utilizando acetato de zinc como sal precursora en una solución de metanol. En la Figura C.3(a) se muestra las primeras imágenes SEM

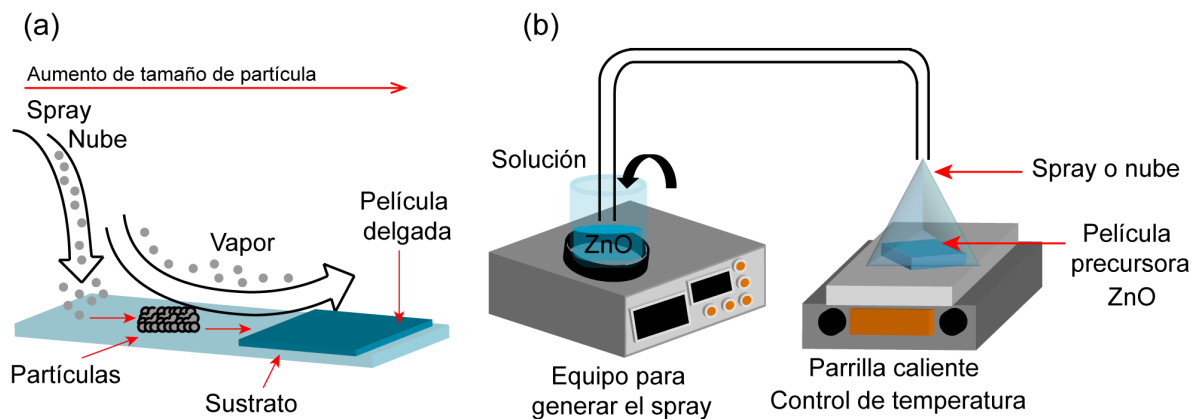


Figura C.1: (a) Etapas en el proceso de depósito por spray pirólisis, mostrando el crecimiento de la película delgada y (b) componentes que integran un equipo de spray pirólisis.

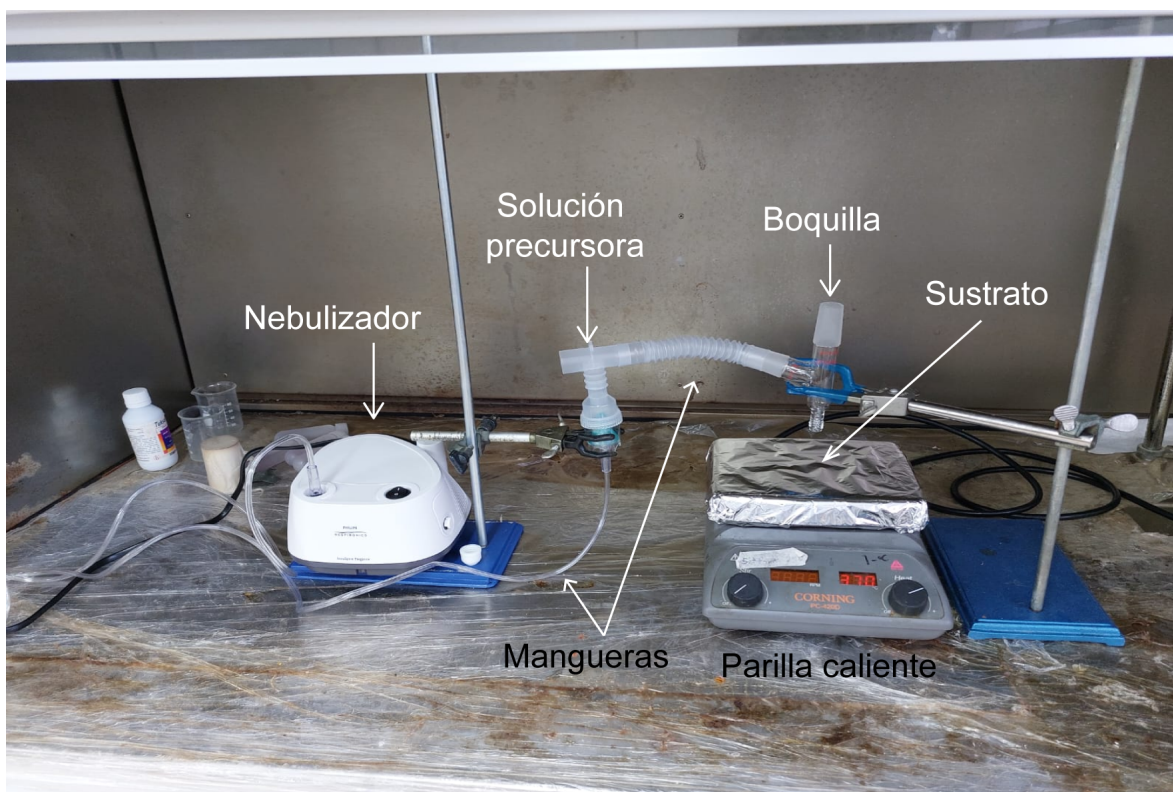


Figura C.2: Equipo de spray pirólisis.

de estas películas, podemos observar que tienen morfología en forma de hojuelas, son densas y no presentan ningún hueco. Por otro lado, en la Figura C.3(b) se observa un

espectro de transmitancia óptica y su respectiva banda prohibida de 3.26 eV.

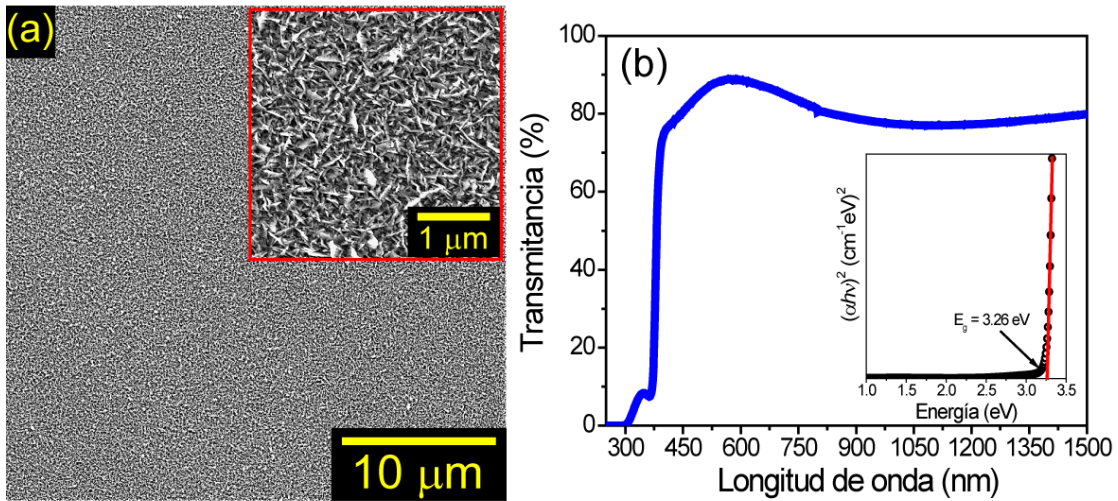


Figura C.3: (a) Imágen SEM de una película delgada de ZnO y (b) espectros de transmitancia óptica y su respectiva banda prohibida.



BUAP

Oficio No. IF-SACAD057/2023

Asunto: Oficio de modalidad de titulación.

MTRO. RICARDO VALDERRAMA VALDEZ

Director de Administración Escolar
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Presente

El que suscribe, Director del Instituto de Física "Ing. Luis Rivera Terrazas", le informo que **DAVID MORA HERRERA**, matrícula: 219570234, presentará y defenderá su examen de grado de **DOCTORADO EN CIENCIAS (EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE MATERIALES)** en la **MODALIDAD DE PRESENTACIÓN DE TESIS**, cuyo título es: **"DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE Cu_2ZnSnS_4 Y $Cu_2ZnSn_{1-x}Ge_xS_4$ PARA SU APLICACIÓN EN CELDAS FOTOVOLTAICAS"**, que se llevará a cabo el día **viernes 26 de mayo de 2023 a las 10:00 horas**, en el auditorio de este Instituto. El Jurado Examinador estará integrado por:

Dr. José Alberto Luna López.	Presidente
Dr. Julio Villanueva Cab.	Secretario
Dr. Nicolás Rutilo Silva González.	Vocal
Dr. Felipe Pérez Rodríguez.	Vocal
Dr. José Santos Cruz.	Vocal - en línea -

Sin otro asunto que el particular, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

ATENTAMENTE

"Pensar Bien, Para Vivir Mejor"

Puebla, Pue., a 17 de mayo de 2023

DR. FELIPE PÉREZ RODRÍGUEZ
DIRECTOR



DR*FPR/DRA*MECR/LAE*mhr

Instituto de Física
"Luis Rivera Terrazas"

Av. San Claudio esq. 18 Sur. Edif. IF1,
Ciudad Universitaria, Col. San Manuel
Puebla, Pue. C.P. 72570
01 (222) 229 55 00 Ext. 5610, 5611, 2008