



BUAP

*Instituto de Ciencias
Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores
Posgrado en Dispositivos Semiconductores*

ESTUDIO Y DESARROLLO DE PELÍCULAS DE Cu_2ZnSnS_4 OBTENIDAS POR SPUTTERING PARA SU POSIBLE APLICACIÓN EN DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS.

*Tesis sometida como requisito para obtener el grado de
Doctor en Dispositivos Semiconductores*

Presentada por:

Esteban Ojeda Durán (216570219)

Dirigida por:

Karim Monfil Leyva
Director de Tesis

José Alberto Luna López
Codirector de Tesis

©BUAP, 27/05/2020.

Beca CONACyT #433146

BUAP

In this Thesis, it is reported the synthesis and deposition of Cu_2SnS_3 ternary deposited by ultrasonic spray pyrolysis, and the effects when an annealing treatment is used. On the other hand, it was reported the deposition of copper, tin and zinc by sputtering and their sulfurization to obtain the quaternary material ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$). 4 types of temperature profile were used to obtain a quaternary material. After deposition of quaternary thin films, the photovoltaic devices were manufactured, using two types of substrate: molybdenum and tin oxide doped with fluorine (FTO). The molybdenum thickness was of 700 nm. This molybdenum was deposited onto soda lime glass (SLG). The FTO thickness is 800 nm and a sheet resistance less than $10 \Omega/\square$. The deposition of Al_2O_3 was realized onto the quaternary material before of cadmium sulfide (CdS) deposition. The Al_2O_3 film (~ 3 nm) was deposited by evaporation.

In the fabrication of the photovoltaic devices, before of Al_2O_3 deposition, potassium cyanide (KCN) was used to etch the copper secondary phases. After of this etching, the CdS was deposited by chemical bath, followed by the deposition of intrinsic Zinc oxide and tin oxide-indium (ITO) deposited by sputtering. Finally, the scribing process was made to obtain photovoltaic devices with 3 mm x 3 mm.

The Cu_2SnS_3 thin films, firstly, it was obtained the $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ phase, but after of the annealing treatment, the Cu_2SnS_3 phase was obtained, this for possible application in photovoltaic devices. In the results of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films, similar crystallite sizes were obtained in the three stoichiometries using temperature profile #4. In the same way, using Raman spectroscopy, the results were similar as those ones obtained by XRD, showing a FWHM of the similar peak of the three stoichiometries in temperature profile #4. Also, grain sizes were bigger than $1 \mu\text{m}$ and, finally, the band gaps were ~ 1.5 eV. Maximum efficiencies of 6.2% were achieved in devices with molybdenum substrate and maximum efficiencies of 7.7% were achieved in devices with FTO substrate.

En la presente Tesis se estudia inicialmente la obtención y depósito del ternario Cu_2SnS_3 por medio del sistema de rocío pirolítico ultrasónico, así como los posibles efectos que puede tener si las películas se someten a un tratamiento térmico. Por otra parte, se realizó el depósito por sputtering de las películas metálicas de cobre, estaño y zinc para una posterior sulfurización y obtener el material cuaternario de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Para la obtención del material cuaternario se propusieron 4 diferentes perfiles de temperatura. Posteriormente, se procedió a la fabricación de dispositivos fotovoltaicos, utilizando dos tipos de sustrato: un sustrato de vidrio (soda lime glass) y una capa de 700 nm de molibdeno. También se utilizaron sustratos de vidrio (soda lime glass) con una capa de óxido de estaño dopado con flúor (FTO). Esta capa de FTO tiene un espesor de 800 nm y una resistencia de hoja menor a $10 \Omega/\square$. Para una mejor comparación y posibilidades de obtener eficiencias más altas, se realizó el depósito de una película delgada de Al_2O_3 (~3 nm). Esta película fue depositada por medio del sistema de evaporación.

Para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos las películas cuaternarias sobre ambos sustratos, se les realizó un tratamiento químico utilizando KCN (cianuro de potasio) para eliminar fases secundarias de cobre. Posterior a dicho tratamiento, se realizó el depósito del material sulfuro de cadmio (CdS) por medio de baño químico. Para finalizar la fabricación de los dispositivos fotovoltaicos, se realizó el depósito de una película de óxido de zinc intrínseco (i-ZnO) de aproximadamente 50 nm y el depósito del contacto transparente de óxido de estaño-indio (ITO). Al terminar se procedió con el rayado de las muestras para obtener pequeñas celdas de 3 mm x 3 mm.

Las películas de Cu_2SnS_3 obtenidas inicialmente presentaban la fase de $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$, al realizarles un tratamiento térmico, se obtiene la fase de Cu_2SnS_3 esto para una posible aplicación en dispositivos fotovoltaicos. En los resultados de las películas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ se obtuvieron tamaños de cristal similares en las tres estequiometrias utilizando el proceso 4. Mediante la espectroscopia Raman se encontraron resultados similares a los obtenidos con difracción de rayos X, mostrando un FWHM del pico similar de las tres estequiometrias en el proceso 4. También, se obtuvieron tamaños de grano mayores a $1 \mu\text{m}$ y finalmente, band gaps de ~1.5 eV. En los dispositivos con sustrato de molibdeno se alcanzaron eficiencias máximas de 6.2% y en los dispositivos con sustrato de FTO se alcanzaron eficiencias máximas de 7.7%.

Gracias a Dios por darme salud, paciencia, fuerza, tranquilidad y sabiduría para tomar las decisiones correctas, además de demostrarme que si existe.

Este trabajo ha requerido de mucho esfuerzo, sacrificio, paciencia, dedicación y tenacidad por parte mía y de mis asesores de tesis, que sin su ayuda y apoyo no hubiera sido posible su finalización.

Al CONACyT por el apoyo económico para realizar este trabajo (Beca No. 433146).

A las Instituciones que mediante los proyectos: **CONACyT CB-2015-01-255062**, **VIEP-2019** y **PFCE-2019** otorgan apoyos de estancias, materiales y equipos para la elaboración y difusión de este trabajo.

A la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado (VIEP) por el apoyo económico brindado).

Al Instituto de Ciencias de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (ICUAP) por brindarme su apoyo en mis estudios.

Al Posgrado en Dispositivos Semiconductores y a sus catedráticos por ofrecerme una formación científica, ética y enfocada a la investigación.

Quiero mostrar mi gratitud, respeto y admiración a mis asesores el Dr. Karim Monfil Leyva que ya no solamente ha sido un gran asesor, sino que ya se ha convertido en un amigo, siempre motivándome y dándome consejos, así como facilitar las cosas para poder progresar y crecer aún más en el ámbito científico y como persona, de verdad muchas gracias. De igual manera, quiero agradecerle al Dr. José Alberto Luna López quién siempre se mostró abierto al diálogo y siempre me dio alternativas para poder continuar con su trabajo y de igual manera, no solo siendo un asesor, también un amigo quien siempre ha estado dispuesto al diálogo y apoyándome en el recorrido de la tesis.

A mis tutores, Dr. Mauricio Pacio Castillo, Dr. Javier Martínez Juárez y Dr. Román Romano Trujillo por su apoyo y seguimiento en mi desempeño en el posgrado.

Al Dr. Edgardo Saucedo quien sin conocerme me brindó la oportunidad de cumplir un sueño y poder realizar una estancia en IREC, en Barcelona, España. Siempre estaré eternamente agradecido.

BUAP

A los Doctores Alejandro Pérez Rodríguez, Marcel Placidi, Victor Izquierdo Roca, Yudania Sánchez, Dioulde Sylla, Max Guc, Ignacio Becerril Romero y a los candidatos a doctores Jacob Andrade Arvizu, Robert Fonoll Rubio y Pedro Vidal Fuentes por todo su apoyo en la estancia realizada en IREC en Barcelona, España.

A la Lic. Yaneth Lira, secretaria del posgrado y a Janina Santamaría Velarde quienes en conjunto han llevado a cabo los trámites pertinentes.

A la Dra. Primavera López Salazar por el apoyo en las mediciones de difracción de rayos X realizadas en el posgrado al que pertenezco.

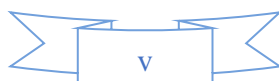
Al Dr. Ramón Peña Sierra, y a los técnicos Miguel Ángel Luna Arias y Miguel Galván Arellano del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados en el Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV) por las facilidades para las mediciones de perfilometría, espectroscopia Raman y SIMS.

Gracias a mis papás Esteban Ojeda y Mercedes Durán que a pesar de la distancia siempre estuvieron para darme muestras de cariño, apoyo, ánimo y tiempo para escucharme en momentos difíciles, y siempre darme ese impulso que necesitaba. A mi hermana por ser la hermana comprensiva y siempre con ánimo de darme ese empujoncito y escucharme y por siempre estar dispuesta a ayudarme.

A N.C.J.R. que me ayudó a creer en mi mismo en los momentos más difíciles.

A 50-10-100 quien me ha impulsado, me ha apoyado incondicionalmente y me ha ayudado a no olvidar mis sueños.

Gracias a todos los que ayudaron directa o indirectamente, a mis compañeros del posgrado, a todos los que me preguntaron por mi trabajo o se llegaron a interesar en él, de verdad muchas gracias.



<i>Índice de Figuras.</i>	viii
<i>Índice de Tablas.</i>	x
<i>Introducción.</i>	xi
<i>Objetivo general.</i>	xiv
<i>Objetivos particulares.</i>	xiv
I. Materiales semiconductores ternarios y cuaternarios.	1
I.1 Materiales semiconductores binarios.	1
I.2. Materiales ternarios.	3
I.2.1. Diseleniuro de cobre-indio (CuInSe ₂).	3
I.2.2. Sulfuro de cobre estaño (Cu ₂ SnS ₃).	4
I.3. Materiales cuaternarios.	5
I.3.1. Sulfuro de cobre-zinc-estaño (Cu ₂ ZnSnS ₄).	5
II. Técnicas de obtención.	11
II.1. Evaporación.	11
II.2. Rocío pirolítico.	12
II.3. Sputtering.	14
II.3.1. Funcionamiento.	14
II.3.2. Sputtering DC.	15
II.3.3. Sputtering RF.	17
II.3.4. Sputtering magnetrón.	18
III. Técnicas de caracterización.	20
III.1. Espectroscopia UV-Visible.	20
III.2. Difracción de rayos X.	22
III.3. Fluorescencia de rayos X.	23
III.4. Microscopio electrónico de barrido (SEM).	24
III.5. Espectroscopía de masas de iones secundarios (SIMS).	26
III.6. Espectroscopia Raman.	28
III.7. Medición de fotocorriente.	30
III.8. Eficiencia cuántica.	32
IV. Procedimiento experimental.	34
IV.1. Proceso general para obtención de Cu₂SnS₃ (CTS).	34
IV.2. Proceso general para la obtención de sustratos de molibdeno.	37
IV.3. Proceso general para la obtención de celdas solares de Cu₂SnS₃ (CTS).	39
IV.4. Obtención de celdas solares de Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) sobre sustratos de molibdeno y FTO.	40
IV.4.1. Perfiles de temperatura.	42
IV.4.2. Fabricación de las celdas solares con sustrato de molibdeno y FTO sin/con Al ₂ O ₃ .	45
V. Análisis de resultados y discusión.	51

V.1. Resultados del proceso de las películas de CTS.	51
V.1.1. Análisis de Perfilometría de las películas de CTS.	51
V.1.2. Análisis de Difracción de rayos X (XRD) de las películas de CTS.	52
V.1.3. Análisis de Espectroscopia Raman de las películas de CTS.	55
V.1.5. Análisis de Transmitancia y Reflectancia de las películas de CTS.	57
V.1.6. Análisis de microscopía de barrido de electrones (SEM) de las películas de CTS.	59
V.2. Celdas solares de CTS depositadas por Sputtering.	60
V.3. Películas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.	61
V.3.1. Análisis de Transmitancia, Reflectancia y valores de ancho de banda prohibida de las películas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.	62
V.3.2. Análisis de difracción de rayos X de las películas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.	65
V.3.3. Análisis de espectroscopia Raman de las películas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.	70
V.3.4. Análisis de microscopía de barrido de electrones (SEM) y del de tamaño de grano de las películas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.	73
V.4. Celdas solares de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ sobre sustrato de Molibdeno y FTO.	76
V.4.1. Celdas solares de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ sobre sustrato de Molibdeno y FTO sin Al_2O_3 .	77
V.4.2. Celdas solares de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ sobre sustrato de Molibdeno y FTO con Al_2O_3 .	81
V.4.3. Tablas comparativas de las celdas solares de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, con sustrato de molibdeno y sustrato de FTO, sin/con Al_2O_3 .	84
V.5. Discusión de los resultados.	86
V.5.1. Películas de Cu_2SnS_3 .	86
V.5.2 Películas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.	88
V.5.3. Celdas solares con sustrato de molibdeno, sin y con película pasivante de Al_2O_3 .	90
V.5.4 Celdas solares con sustrato de FTO, sin y con película pasivante de Al_2O_3 .	99
V.5.4.1 Celdas solares con mejor eficiencia: FC4A y FC4B.	104
Conclusiones.	108
Artículos publicados.	110
Asistencia a Congresos.	111
Trabajo a futuro.	112
Referencias.	113

Figura I.1. Diagrama de compuestos semiconductores.	1
Figura I.2. Estructura cristalina del Sulfuro de Cadmio (CdS) en fase cúbica (hawleyita).	2
Figura I.3. Estructura cristalina del Sulfuro de Cadmio (CdS) en fase hexagonal (greenockita).	2
Figura I.4. Estructura cristalina (calcopirita) del compuesto CuInSe_2 (CIS).	3
Figura I.5. Fases cristalinas del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_3$ (CTS). a) Fase monoclinica. b) Fase tetragonal y c) Fase cúbica [29].	4
Figura I.6. Coeficiente de absorción para CZTS (rojo) y CdS (azul).	6
Figura I.7. Relación entre semiconductores binarios, ternarios y cuaternarios para producir $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, comenzando desde el puesto II-VI.	7
Figura I.8. Representaciones de la estructura cristalina de zinc-blenda ZnS; (201) calcopirita ordenada CuInS_2 ; orientación (001) CuAu del compuesto CuInS_2 ; kesterita $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$; estannita $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, y mezcla de CuAu y $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [39].	9
Figura I.9. Alineamiento de bandas entre CdS, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ y CuInSe_2 . El CdS es normalmente usado como capa ventana tipo n en celdas solares de película delgada [42].	10
Figura II.1. Evaporadora térmica.	11
Figura II.2. Evaporadora por haz de electrones.	12
Figura II.3. Diagrama esquemático del sistema de rocío pirolítico.	13
Figura II.4. Proceso de depósito de aluminio por medio de Sputtering.	15
Figura II.5. Estructura del plasma y distribución de voltaje en el sistema de Sputtering DC.	16
Figura III.1. Esquema de un haz pasando a través de un medio C.	20
Figura III.2. Difracción de los rayos X en los espacios interplanares.	22
Figura III.3. Esquema de un sistema de fluorescencia de rayos X.	24
Figura III.4. Esquemático de un microscopio electrónico de barrido.	25
Figura III.5. Esquema de un sistema SIMS.	27
Figura III.6. Distribución de energía de la luz dispersada.	29
Figura III.7. Irradiancia espectral Solar para AM0, AM1.5G y AM 1.5D.	31
Figura III.8. Esquema de un simulador solar.	32
Figura III.9. Curva de eficiencia cuántica externa (EQE) característica de una celda solar de kesterita (CZTSSe) [64].	33
Figura IV.1. Sistema de rocío pirolítico ultrasónico.	36
Figura IV.2. Esquema para la especificación de la composición del sustrato de molibdeno.	38
Figura IV.3. Esquema de la celda solar con CTS como capa absorbente, antes y después de la sulfurización y depósito de CdS, ZnO e ITO.	40
Figura IV.4. Diagrama del experimento realizado con diferentes perfiles de temperatura.	41
Figura IV.5. Diagrama de los diferentes procesos para las películas y celdas solares de kesterita con diferentes sustratos.	42
Figura IV.6. Perfil de temperatura para obtención de absorbedor de CZTS (Proceso 1).	43
Figura IV.7. Perfil de temperatura para obtención de absorbedor de CZTS (Proceso 2).	43
Figura IV.8. Perfil de temperatura para obtención de absorbedor de CZTS (Proceso 3).	44
Figura IV.9. Perfil de temperatura para obtención de absorbedor de CZTS (Proceso 4).	44
Figura IV.10. Esquema de celda solar con CZTS como capa absorbente sobre sustrato de molibdeno a) sin Al_2O_3 y b) con Al_2O_3 , y depósito de CdS, ZnO e ITO.	46
Figura IV.11. Esquema de celda solar con CZTS como capa absorbente sobre sustrato de FTO a) sin Al_2O_3 y b) con Al_2O_3 , y depósito de CdS, ZnO e ITO.	46
Figura IV.12. a) Diagrama de bandas del dispositivo CZTS/CdS/ZnO/ITO y b) diagrama de bandas del dispositivo CZTS/ Al_2O_3 /CdS/ZnO.	47
Figura V.1. Difractograma de GI-XRD de las películas de CTS sin tratamiento térmico. a) C8E1S3 y b) C10E1S3.	52
Figura V.2. Difractograma de GI-XRD de las películas de CTS con 0.08M de CuCl_2 (tratamiento térmico a 205°C).	53
Figura V.3. Difractograma de GI-XRD de las películas de CTS depositadas con 0.08M de CuCl_2 con un tratamiento térmico a: a) 245°C (muestra 245C8E1S3), b) 285°C (muestra 285C8E1S3) y películas con 0.1M de CuCl_2 con tratamiento térmico a: c) 245°C (muestra 245C1E1S3) y d) 285°C (muestra 285C1E1S3).	54
Figura V.4. Espectro Raman de películas CTS a) 245C8E1S3, b) 285C8E1S3, c) 245C1E1S3 y d) 285C1E1S3.	56
Figura V.5. Picos Raman deconvolucionados de las muestras a) 245C8E1S3, b) 285C8E1S3, c) 245C1E1S3, d) 285C1E1S3.	57
Figura V.6. Curvas de coeficiente de absorción de las muestras CTS: a) 245C8E1S3, b) 285C8E1S3, c) 245C1E1S3, d) 285C1E1S3.	58
Figura V.7. Gráfica de Tauc para las películas de CTS a) 245C8E1S3, b) 285C8E1S3, c) 245C1E1S3, d) 285C1E1S3.	58

Figura V.8. Imágenes SEM de las muestras a) 245C8E1S3, b) 285C8E1S3, c) 245C1E1S3, d) 285C1E1S3.	59
Figura V.9 Curvas J-V de las muestras CTS1, CTS2 y CTS3.	60
Figura V.10. Espectros de Transmitancia y Reflectancia de la muestra A con 4 diferentes perfiles de temperatura.	62
Figura V.11. Espectros de Transmitancia y Reflectancia de la muestra B con 4 diferentes perfiles de temperatura.	63
Figura V.12. Espectros de Transmitancia y Reflectancia de la muestra C con 4 diferentes perfiles de temperatura.	63
Figura V.13. Gráfica de Tauc de la muestra A obtenida con 4 diferentes procesos.	64
Figura V.14. Gráfica de Tauc de la muestra B obtenida con 4 diferentes procesos.	65
Figura V.15. Gráfica de Tauc de la muestra A obtenida con 4 diferentes procesos.	65
Figura V.16. Difractogramas de rayos X de la muestra A con 4 diferentes perfiles de temperatura.	66
Figura V.17. Difractogramas de rayos X de la muestra B con 4 diferentes perfiles de temperatura.	67
Figura V.18. Difractogramas de rayos X de la muestra C con 4 diferentes perfiles de temperatura.	67
Figura V.19. β_{hkl} del plano (112) de las muestras A, B y C con diferentes procesos.	68
Figura V.20. Espectros Raman de las muestras A con 4 diferentes perfiles de temperatura.	71
Figura V.21. Espectros Raman de las muestras B con 4 diferentes perfiles de temperatura.	71
Figura V.22. Espectros Raman de las muestras C con 4 diferentes perfiles de temperatura.	72
Figura V.23. FWHM del modo de vibración A_1 de las muestras A, B y C con diferentes procesos.	72
Figura V.24. Imágenes SEM vista frontal de la muestra A con perfil de temperatura a) P1, b) P2, c) P3 y d) P4.	73
Figura V.25. Imágenes SEM vista frontal de la muestra B con perfil de temperatura a) P1, b) P2, c) P3 y d) P4.	74
Figura V.26. Imágenes SEM vista frontal de la muestra C con perfil de temperatura a) P1, b) P2, c) P3 y d) P4.	75
Figura V.27 Curvas J-V de las celdas solares con sustrato de molibdeno y sustrato de FTO y sin Al_2O_3 : a) MB1A y FB1A, b) MC2A y FC2A, c) MB3A y FC3A, d) MA4A y FC4A.	78
Figura V.28. Curvas de eficiencia cuántica externa (EQE) de las celdas solares con sustrato de molibdeno y sustrato de FTO y sin Al_2O_3 : a) MB1A y FB1A, b) MC2A y FC2A, c) MB3A y FC3A, d) MA4A y FC4A.	80
Figura V.29 Curvas J-V de las celdas solares con sustrato de molibdeno y sustrato de FTO y con Al_2O_3 : a) MA1B y FC1B, b) MC2B y FC2B, c) MB3B y FC3B, d) MB4B y FC4B.	81
Figura V.30. Curvas de eficiencia cuántica externa (EQE) de las celdas solares con sustrato de molibdeno y sustrato de FTO y con Al_2O_3 : a) MA1B y FC1B, b) MC2B y FC2B, c) MB3B y FC3B, d) MB4B y FC4B.	83
Figura V.31. Curvas J-V a) con iluminación y b) en oscuridad de las celdas MB1A, MB2A, MB3A y MB4A.	91
Figura V.32. Imágenes SEM de sección transversal de las celdas solares MB1A, MB2A, MB3A y MB4A.	94
Figura V.33. Curvas de eficiencia cuántica externa (EQE) de las celdas, MB1A, MB2A, MB3A y MB4A.	95
Figura V.34. Curvas J-V a) con iluminación y b) en oscuridad de las celdas MB1B, MB2B, MB3B y MB4B.	96
Figura V.35. Curvas de eficiencia cuántica externa (EQE) de las celdas, MB1B, MB2B, MB3B y MB4B.	97
Figura V.36. Gráficas de comparación de las figuras de mérito: a) J_{sc} , b) V_{oc} , c) FF y d) η de las celdas solares con sustrato de molibdeno sin/con Al_2O_3 .	98
Figura V.37. Curvas J-V a) con iluminación y b) en oscuridad de las celdas FC1A, FC2A, FC3A y FC4A.	100
Figura V.38. Curvas de eficiencia cuántica externa (EQE) de las celdas, FC1A, FC2A, FC3A y FC4A.	101
Figura V.39. Curvas J-V a) con iluminación y b) en oscuridad de las celdas FC1B, FC2B, FC3B y FC4B.	102
Figura V.40. Curvas de eficiencia cuántica externa (EQE) de las celdas, FC1B, FC2B, FC3B y FC4B.	103
Figura V.41. Gráficas de comparación de las figuras de mérito: a) J_{sc} , b) V_{oc} , c) FF y d) η de las celdas solares con sustrato de FTO sin/con Al_2O_3 .	103
Figura V.42. Corrimiento Raman con excitación de 785 nm.	104
Figura V.43. Perfiles químicos obtenidos por SIMS de las muestras a) FC4A y b) FC4B.	106
Figura V.44. Imágenes SEM vista transversal de las muestras a) FC4A y b) FC4B.	107

Tabla IV.1. Especificaciones de peso de cloruro de cobre para cada molaridad.	35
Tabla IV.2. Especificaciones de molaridad para cada solución.	35
Tabla IV.3. Especificaciones para muestras de CTS obtenidas con fuente de cloruro de cobre y depositadas con nitrógeno como flujo de arrastre y agitación de solución a 700 rpm y su posible tratamiento térmico a 205°C, 245°C y 285°C.	37
Tabla IV.4. Razones de depósito de las películas metálicas para la obtención de CTS.	39
Tabla IV.5. Espesores y razones de depósito para precursores de CZT.	40
Tabla IV.6. Especificaciones de las muestras obtenidas con el proceso 1, sin/con Al ₂ O ₃	48
Tabla IV.7. Especificaciones de las muestras obtenidas con el proceso 2, sin/con Al ₂ O ₃	49
Tabla IV.8. Especificaciones de las muestras obtenidas con el proceso 3, sin/con Al ₂ O ₃	49
Tabla IV.9. Especificaciones de las muestras obtenidas con el proceso 4, sin/con Al ₂ O ₃	50
Tabla V.1. Características de las muestras de CTS depositadas por spray pirólisis.	51
Tabla V.2. Espesores de las muestras de CTS.	51
Tabla V.3. Parámetros estructurales calculados para las muestras de CTS de sus patrones de XRD.	55
Tabla V.4 Figuras de mérito de las celdas solares de CTS.	60
Tabla V.5. Razones después de la sulfurización para las muestras obtenidas con el proceso 1.	61
Tabla V.6. Razones después de la sulfurización para las muestras obtenidas con el proceso 2.	61
Tabla V.7. Razones después de la sulfurización para las muestras obtenidas con el proceso 3.	61
Tabla V.8. Razones después de la sulfurización para las muestras obtenidas con el proceso 4.	61
Tabla V.9 Parámetros estructurales calculados para las muestras de Cu ₂ ZnSnS ₄ de sus patrones de XRD.	69
Tabla V.10. Tamaño de grano de las muestras A, B y C con los procesos 1, 2, 3 y 4.	76
Tabla V.11. Figuras de mérito de las celdas solares con sustrato de molibdeno y sustrato de FTO y sin Al ₂ O ₃ con los 4 diferentes procesos.	79
Tabla V.12. Figuras de mérito las celdas solares con sustrato de molibdeno y sustrato de FTO con Al ₂ O ₃ y con los 4 diferentes procesos.	82
Tabla V.13. Parámetros de las muestras con sustrato de Molibdeno sin/con Al ₂ O ₃	84
Tabla V.14. Parámetros de las muestras con sustrato de FTO sin/con Al ₂ O ₃	85
Tabla V.15. Figuras de mérito, parámetros eléctricos, E _g , Energía de Urbach y déficit de V _{oc} de Shockley-Queisser de las celdas MB1A, MB2A, MB3A y MB4A.	91
Tabla V.16 Figuras de mérito, parámetros eléctricos, band gap, Energía de Urbach y déficit de V _{oc} de Shockley-Queisser de las celdas MB1B, MB2B, MB3B y MB4B.	97
Tabla V.17. Figuras de mérito, parámetros eléctricos, E _g , Energía de Urbach y déficit de Voc de Shockley-Queisser de las celdas FC1A, FC2A, FC3A y FC4A.	100
Tabla V.18. Figuras de mérito, parámetros eléctricos, E _g , Energía de Urbach y déficit de V _{oc} de Shockley-Queisser de las celdas FC1B, FC2B, FC3B y FC4B.	102

Hoy en día, el papel de la energía eléctrica en el día a día del ser humano juega un papel fundamental. Comúnmente, se la energía eléctrica proviene de fuentes de energía no renovables y el uso de ésta fomenta el empleo de combustibles fósiles, los cuales, contaminan gravemente el planeta. En busca de alternativas para evitar la contaminación, se encuentran las energías renovables. Dentro de las energías renovables la conforman: la energía eólica, la energía hidroeléctrica, energía geotérmica, energía solar, entre otras. Esta última, es muy viable de utilizar en el país, ya que México se encuentra en una posición geográfica óptima para el uso de esta energía. México recibe una energía de $\sim 6.5 \text{ kWh/m}^2$ al día, la cual, es una irradiancia excelente comparada con la recibida en Alemania ($\sim 3.7 \text{ kWh/m}^2$ al día) [1]. Para poder aprovechar dicha energía, es necesario utilizar ciertos dispositivos que convierten la energía solar en energía eléctrica. Estos dispositivos son conocidos como dispositivos fotovoltaicos o comúnmente como celdas solares. Las celdas solares utilizan la energía del Sol (fotones) para producir energía eléctrica.

Las celdas solares, se dividen generacionalmente en tres tipos: primera generación, las cuales son fabricadas principalmente de silicio (monocristalino y policristalino). El espesor de estas celdas solares es por arriba de los $100 \mu\text{m}$. La segunda generación de celdas solares está basada en tecnología de película delgada de materiales tales como: el telurio de cadmio (CdTe), el cuaternario cobre indio galio y selenio (CIGS), cobre indio selenio (CIS), cobre estaño azufre (Cu_2SnS_3), cobre zinc estaño azufre ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$), cobre zinc estaño selenio ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$), entre otros [2-4]. Los espesores normalmente están entre $1 \mu\text{m}$ y $5 \mu\text{m}$. Finalmente, las celdas solares de tercera generación pueden estar compuestas con materiales orgánicos, estar sensibilizadas con tinte, de puntos cuánticos, híbridas (con materiales orgánicos e inorgánicos).

En años recientes, la investigación de materiales calcógenos ha aumentado debido a su posible aplicación como material fotovoltaico. En lo que respecta al material de Cu_2SnS_3 (CTS) es un material prometedor en el uso de capa absorbente de luz en dispositivos fotovoltaicos debido a su bajo costo, comparado con otros materiales que son tóxicos y escasos en el planeta. El material CTS tiene muy buen coeficiente de absorción (10^4 cm^{-1}), semiconductor tipo P y un band gap entre 0.8 y 1.7 eV. La variación del band gap es debido a las diferentes estructuras cristalinas que puede tener el CTS: cúbica, tetragonal, monoclinica y triclinica [5-7]. El récord en celdas solares de este material es de 4.63% en eficiencia [8]. El material puede ser obtenido por medio de Sputtering [9], co-evaporación [10], baño químico [11] y rocío pirolítico [12].

Por otra parte, las kesteritas (CZTS) es un material emergente y muy prometedor en el uso de dispositivos fotovoltaicos, principalmente porque contiene exclusivamente materiales abundantes en el planeta y una baja toxicidad, utilizando elementos como Cu, Sn, Zn y S [13]. Esto se espera a que contribuya en el futuro para reducir los costos de fabricación. El material CZTS, al igual que el CTS tiene un excelente coeficiente de absorción de $\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ y un band gap de $\sim 1.5 \text{ eV}$, adecuado para el uso en dispositivos fotovoltaicos de alta eficiencia, además, cuenta con una estructura cristalina tetragonal. En aplicaciones de dispositivos fotovoltaicos, principalmente con sustrato de molibdeno, se ha reportado el récord de eficiencia de 12.6% obtenido por Wang *et al.* [14]. Esta celda utilizó kesterita de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ pero solo con 25% de S y a pesar de esto aún está lejos de la tecnología de película delgada de CdTe y CIGS [4]. La obtención de CZTS principalmente se realiza mediante Sputtering ya que, se han obtenido los mejores resultados por medio de esta técnica [14].

El crecimiento en investigación respecto a estas celdas solares ha ido en aumento en los últimos 10 años, mostrando desde 2010 un total de 43 publicaciones, para así llegar a 534 y 553 publicaciones en los años 2015 y 2018, respectivamente [15].

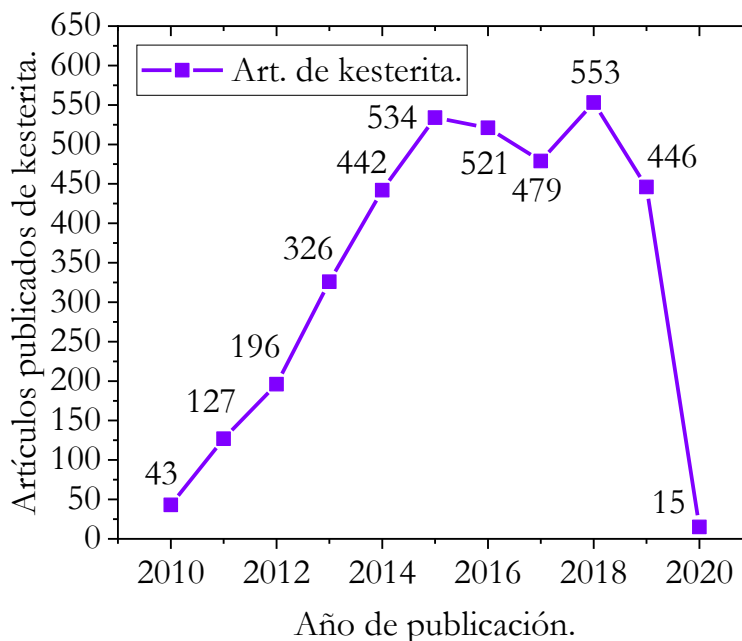


Ilustración 1. Cantidad de artículos de kesterita publicados por año.

En el presente proyecto de tesis se realizó la obtención del material CTS depositado por medio de rocío pirolítico y su evolución de fases dependiendo de la temperatura del tratamiento térmico. Así como su respectiva caracterización óptica, morfológica y estructural. Por otra parte, se realizó la obtención de las películas de CZTS por medio de Sputtering y con 4 diferentes perfiles de temperatura en el proceso de

sulfurización. A dichas películas se les realizaron caracterizaciones ópticas, morfológicas y estructurales. A partir de esas películas se fabricaron dispositivos fotovoltaicos sobre sustrato de molibdeno y FTO. Además, se optó por una pasivación en la interfaz de CZTS/CdS utilizando una capa delgada de Al_2O_3 (~3 nm). Los dispositivos fotovoltaicos fueron caracterizados eléctricamente (obtención de curvas J-V) y ópticamente (obtención de las curvas de eficiencia cuántica externa). Finalmente, a los dispositivos fotovoltaicos más trascendentales se les realizó análisis por medio de SIMS.

Objetivo general.

Obtener y estudiar películas semiconductoras de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ absorbentes de radiación visible-infrarrojo cercano, mediante la técnica de Sputtering, para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos.

Objetivos particulares.

- Caracterizar el depósito de películas metálicas simples mediante Sputtering.
- Obtener por rocío pirolítico ultrasónico las películas semiconductoras ternarias de Sulfuro de Cobre-Estaño.
- Caracterizar las películas semiconductoras ternarias de Sulfuro de Cobre-Estaño.
- Depositar y caracterizar películas semiconductoras cuaternarias de Sulfuro de Cobre-Zinc-Estaño.
- Fabricar dispositivos fotovoltaicos con CTS y CZTS como capas absorbentes de luz.

I.1 Materiales semiconductores binarios.

Existen diferentes materiales semiconductores, entre los cuales, se encuentran los materiales semiconductores binarios, conformados principalmente por elementos de los grupos III-V (GaAs, AlN, AlP, AlAs, AlSb), II-VI (CdS, CdTe, ZnO, ZnS), IV-VI (SnS, SnTe, PbS, PbSe). En la Figura I.1. se pueden observar algunas de las múltiples combinaciones de los materiales binarios.

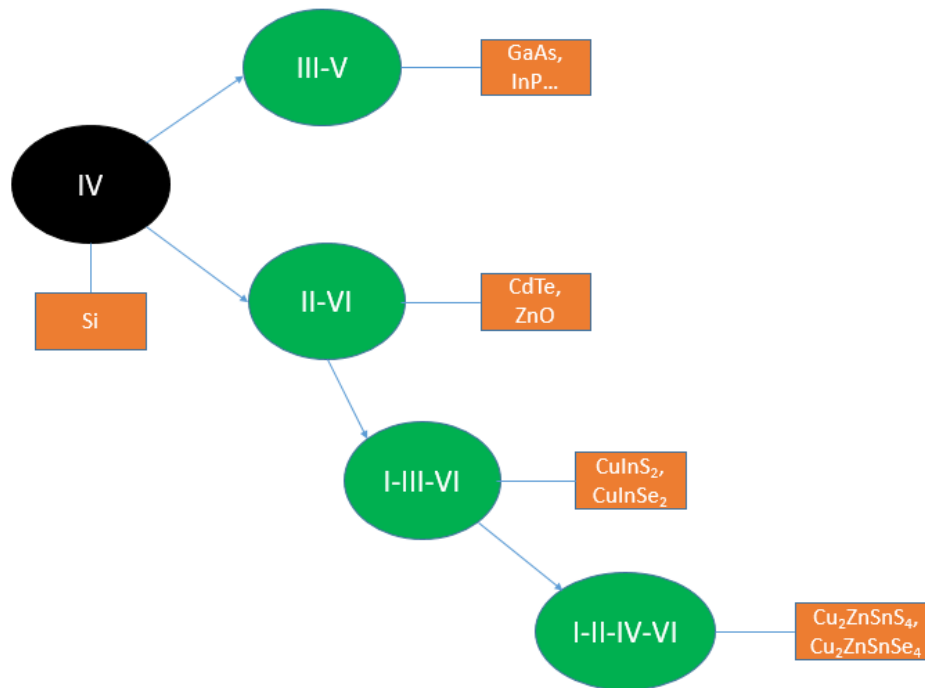


Figura I.1. Diagrama de compuestos semiconductores.

Uno de los semiconductores binarios II-VI más importantes o de mayor uso en heterouniones para aplicaciones solares es el Sulfuro de Cadmio (CdS), el cual es comúnmente como material tipo n para formar la unión pn con materiales como CdTe [2] o CIGS [4], éstos últimos aplicados como material p absorbente de celdas solares.

El Sulfuro de Cadmio puede tener una estructura hexagonal (fase greenockita, en su forma mineral) y estructura cúbica (fase hawleyita, en su forma mineral). La formación de la fase hexagonal (fig. I.2) o fase cúbica (fig. I.3) depende de varios factores como por ejemplo la técnica de depósito. Tiene una temperatura de fusión de 1600°C y, una energía de ancho de banda prohibido (band gap) de 2.42 eV.

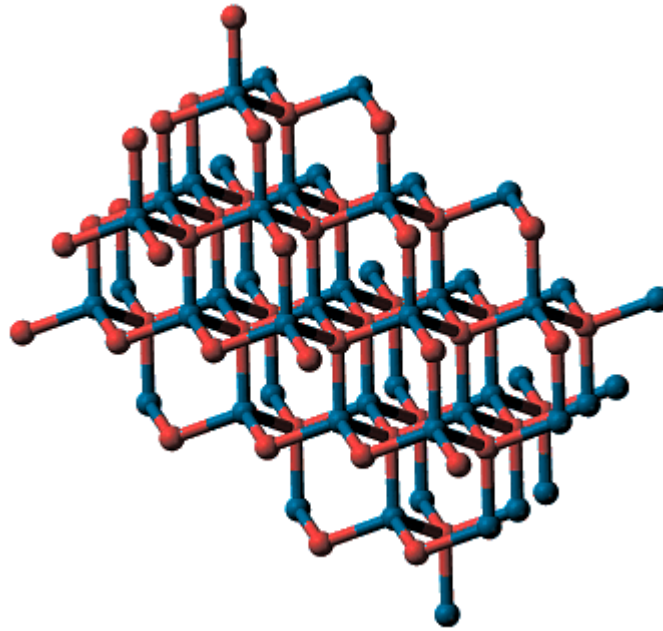


Figura I.2. Estructura cristalina del Sulfuro de Cadmio (CdS) en fase cúbica (hawleyita).

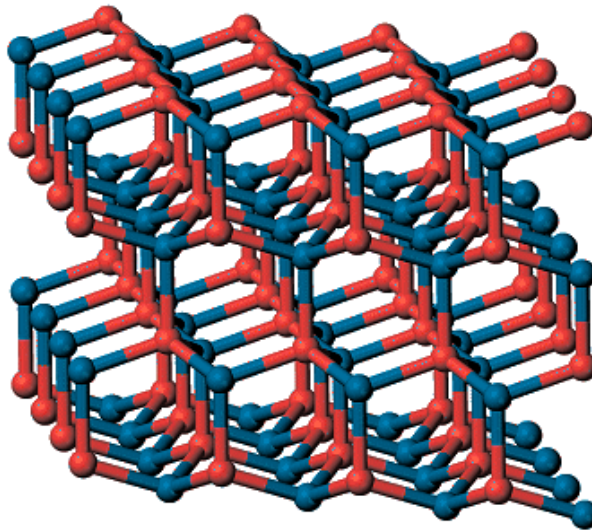


Figura I.3. Estructura cristalina del Sulfuro de Cadmio (CdS) en fase hexagonal (greenockita).

El sulfuro de Cadmio se puede obtener por diferentes métodos como lo son: evaporación [16], electrodeposición [17], depósito químico en fase vapor [18], Sputtering [19] y depósito por baño químico [20]. Ya que el CdS absorbe cerca del azul, disminuye la eficiencia cuántica externa en una celda solar y por tal motivo se trata de obtener con espesores delgados (~50 nm).

I.2. Materiales ternarios.

Por otra parte, tenemos los materiales ternarios como son: Cu_2SnS_3 , CuInSe_2 , GaAsN, GaAsP, InGaN, InAsSb, InGaSb, AlInSb, GaAsIn, InPAs, InAsSb, entre otros.

La mayoría de los materiales ternarios son utilizados para aplicaciones en dispositivos fotónicos. Sin embargo, algunos de estos materiales, tales como el Arseniuro de Galio Indio en unión con el GaAs han demostrado un buen desempeño como materiales semiconductores tipo p absorbentes de radiación en el rango del UV al visible [21].

I.2.1. Diseleniuro de cobre-indio (CuInSe_2).

Por otra parte, el diseleniuro de Indio Cobre (CuInSe_2) ha sido aplicado para celdas solares, realizando unión con el sulfuro de Cadmio. Éste compuesto ha sido estudiado debido a las siguientes propiedades: tiene un band gap directo cercano a 1.0 eV a temperatura ambiente, la cual está en el rango de la energía para una conversión solar óptima; su coeficiente de absorción óptico es cercano a los $5 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$. Este es el valor más grande reportado en la literatura en un semiconductor [22], es un material tipo p y se ha reportado que tiene baja resistividad ($\rho \sim 0.5 \Omega \text{cm}$) y una alta movilidad de portadores minoritarios ($> 500 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$); son fácilmente obtenidas introduciendo un ligero exceso de selenio en el material. Estas propiedades hacen de este compuesto un candidato prometedor para aplicaciones en el área de dispositivos fotovoltaico. Actualmente, las celdas solares de heterounión basadas en CuInSe_2 con eficiencias de conversión de 19.2% ya han sido reportadas [23]. La estructura cristalina de este material lleva el nombre de calcopirita, la cual está representada en la Figura I.4.

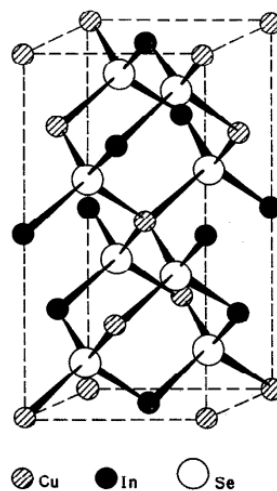


Figura I.4. Estructura cristalina (calcopirita) del compuesto CuInSe_2 (CIS).

I.2.2. Sulfuro de cobre estaño (Cu_2SnS_3).

El compuesto ternario Cu_2SnS_3 (CTS), se puede aplicar en celdas solares como material absorbente. El CTS es un compuesto semiconductor tipo p [24], en el cual su estructura y band gap dependen directamente del método de obtención [9-12]. Kuku *et al.* [25] reportaron por primera vez características fotovoltaicas y absorción óptica de películas delgadas de CTS obtenidas por evaporación.

M. Bouaziz *et al.* [12] fabricaron satisfactoriamente CTS en fase cúbica con un band gap directo de 1.15 eV al apilar sulfuro de estaño (SnS_2) y sulfuro de cobre (Cu_xS) en un sustrato de vidrio seguido por un tratamiento de sulfurización a una temperatura de 550°C. P. A. Fernandes *et al.* [26] obtuvieron CTS en fase cúbica y en fase tetragonal con band gaps de 0.96 eV y 1.35 eV por sulfurización de metales apilados obtenidos por Sputtering DC, Dominik M. Berg *et al.* [27] fabricaron CTS en fase monoclinica con un band gap de 0.93 eV y 0.95 eV por medio de recocido de precursores depositados por el método de electrodeposición.

El band gap estrecho de CTS puede tener diversas aplicaciones siendo una de ellas como película delgada para aplicaciones en el espectro solar [28].

Las películas de CTS presentan la ventaja que pueden ser preparadas por procesos baratos. Recientemente procesos como sputtering [9], co-evaporación [10], baño químico [11] y rocío pirolítico [12] han sido empleados para la preparación de CTS.

El material CTS cuenta con diferentes estructuras cristalinas como se muestra en la figura I.5, a) la estructura monoclinica, b) la estructura tetragonal y c) la estructura cúbica.

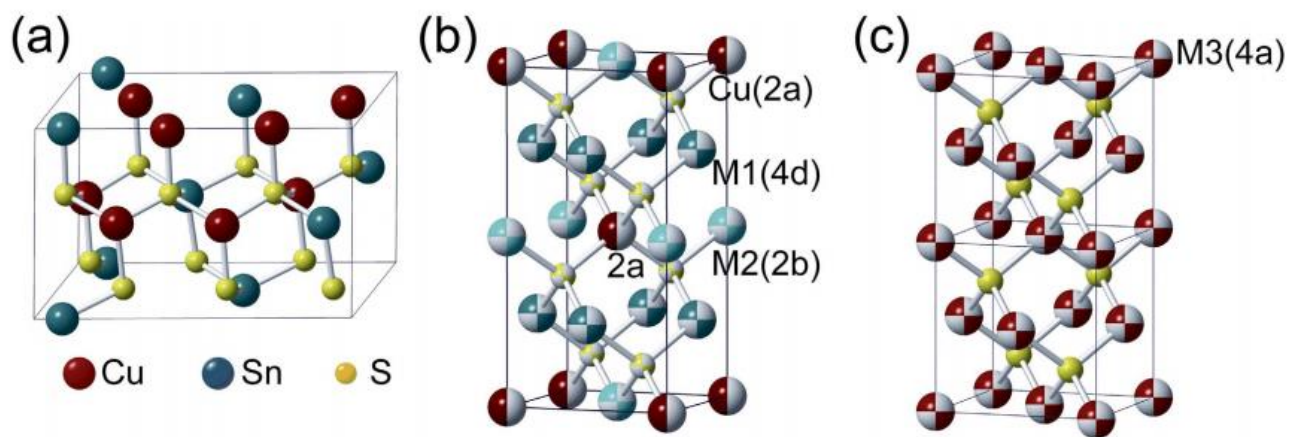


Figura I.5. Fases cristalinas del compuesto Cu_2SnS_3 (CTS). a) Fase monoclinica. b) Fase tetragonal y c) Fase cúbica [29].

I.3. Materiales cuaternarios.

Los materiales para celdas solares de película delgada deben de tener condiciones específicas para que puedan ser empleados. Una condición esencial es tener un coeficiente de absorción grande, es decir, toda la luz debe de ser absorbida en tan solo unos cuantos micrómetros. Además, el band gap debe de estar en el rango de 1 a 1.6 eV para dar la oportunidad teórica de alcanzar una buena eficiencia.

Actualmente se ha incrementado el número de materiales semiconductores que poseen estas condiciones. Teniendo como base el silicio, podemos deducir en primer término los semiconductores III-V y II-VI. El semiconductor compuesto puede ser formado sustituyendo un elemento en la segunda mitad del grupo II por uno del grupo I y una mitad con un elemento del grupo III.

Un ejemplo común para un semiconductor semejante de tipo I-III-VI es el CIS (CuInS_2) o - sustituyendo parcialmente el indio por el galio para modificar el band gap- CIGS ($\text{CuInGaS}_2/\text{CuInGaSe}_2$). Otras sustituciones más son posibles, por ejemplo, reemplazando la mitad del elemento del grupo III con un elemento del grupo II y la mitad con un elemento del grupo IV. Para el caso del CIGS, sustituyendo el In o Ga por Zn y Sn respectivamente, nos conduce al material $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS).

Sin embargo, no todos los compuestos teóricos nos proporcionan materiales de celdas solares viables. Muchas condiciones son necesarias, tales como la abundancia, la productividad a escala industrial, los costos y la seguridad ambiental (por ejemplo, toxicidad). Por tanto, sólo unos pocos materiales pueden ser un interesante semiconductor para una celda solar comercial: silicio amorfo (a-Si), telurio de cadmio (CdTe) y sulfuro o seleniuro de cobre indio (galio), respectivamente, (CIGS).

Los problemas mencionados en los actuales materiales de celdas solares de película delgada indican que más investigación tiene que ser hecha, y un acercamiento es el material de CZTS. Compuesto semiconductor formado por cobre, zinc, estaño y azufre, los cuales en cada caso existen en suficiente abundancia y ninguno de ellos es dañino al ambiente. Aunque es un material comparativamente nuevo, ya hay resultados que indican que CZTS podría ser utilizado como un material absorbente de celdas solares.

I.3.1. Sulfuro de cobre-zinc-estaño ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$).

En las dos últimas décadas, se han realizado muchos esfuerzos para desarrollar una nueva clase de compuestos cuaternarios como posibles candidatos para reemplazar el CIGS en película de celdas solares. Estos materiales pueden ser considerados como una derivación de la estructura calcopirita de CIGS, por un proceso conocido como "sustitución cruzada", que consiste en la sustitución de un elemento (In o Ga en el presente caso) con un par de dos elementos de diferentes grupos de la tabla

periódica, manteniendo fija la relación entre número de átomos y electrones de valencia. Los materiales resultantes son cuaternarios dado por la fórmula química $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$, donde VI es S o Se, mientras que II y IV representan materiales divalentes (Zn, Cd, Fe) y tetravalentes (Sn, Ge, Si), respectivamente. Entre los posibles compuestos de $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$, las kesteritas $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ (CZTS(Se)) son los más estudiados y debido a la rápida mejora para su aplicación a dispositivos fotovoltaicos.

Los resultados obtenidos en los últimos años hacen que estos materiales sean atractivos. Las kesteritas son materiales muy prometedores debido a que representan un bajo costo, son abundantes sobre la corteza y no son tóxicos (aunque a veces se añade el selenio a la aleación) y presentan propiedades deseables para aplicaciones fotovoltaicas de película delgada.

CZTS es naturalmente un semiconductor de tipo p, con una energía de banda directa de alrededor de 1.5 eV (para el caso de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$), cerca del valor óptimo para que coincida con el espectro solar (en el límite de la recombinación radiativa solamente, la eficiencia de conversión teórica calculada por Shockley-Queisser para tales semiconductores es tan alta como ~32%).

En la figura I.6 se muestra el coeficiente de absorción teórico para CZTS (gráfica en rojo) y para CdS (gráfica en azul).

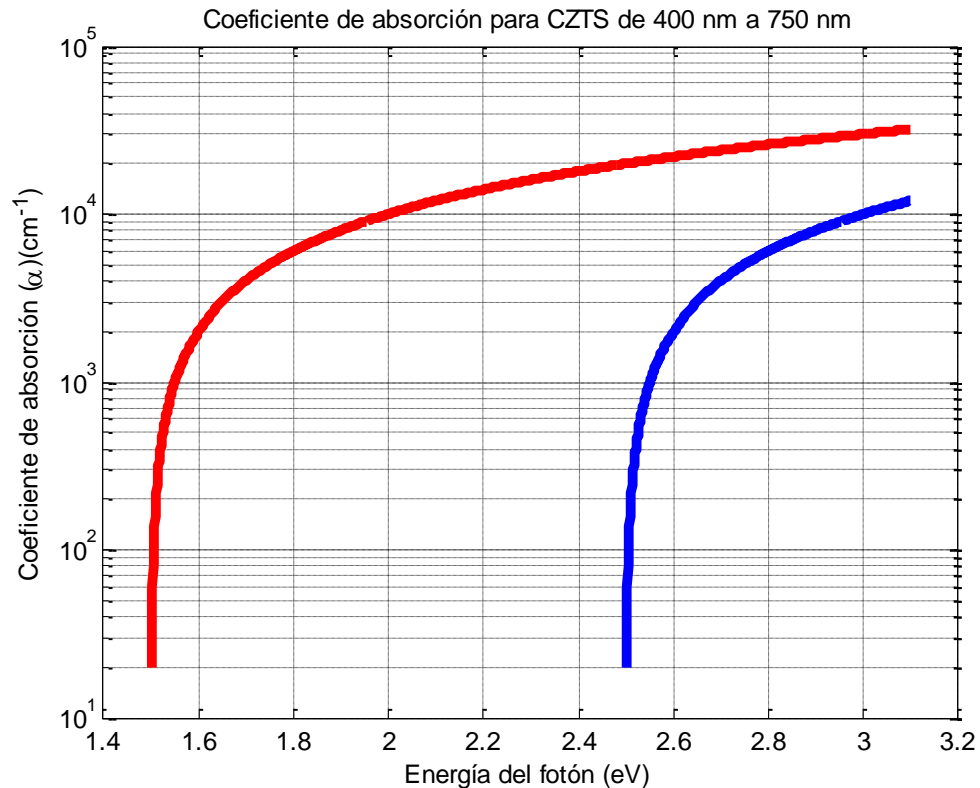


Figura I.6. Coeficiente de absorción para CZTS (rojo) y CdS (azul).

La propiedad de banda directa brinda un alto coeficiente de absorción, haciendo estos materiales adecuados para ser empleados en forma de películas delgadas que funcionen como capas fotoactivas, ya que una absorción sensible de la luz entrante se produce dentro de aproximadamente una micra.

Las celdas solares basadas en una capa mixta de sulfuro-seleniuro $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_x\text{Se}_{4-x}$ han alcanzado recientemente una eficiencia del 12.6 % [14], mientras que se han reportado eficiencias ligeramente inferiores (con un registro de 11.0 % [30]) para los compuestos CZTS libres de Selenio. A pesar de sus menores rendimientos actuales, es obviamente preferible el uso de CZTS libre de selenio desde un punto de vista medioambiental, así como para los beneficios técnicos relacionados con su mayor valor de band gap [30, 31] por lo cual se está investigando extensamente el campo de kesteritas obtenidas con azufre. Uno de los principales inconvenientes de este material es la diversidad de fases que tiene y que es directamente dependiente de la temperatura o el método por el que se obtenga dicho material. La formación de semiconductores estequiométricos multicomponentes puede considerarse como un proceso secuencial que considera una serie de cambios catiónicos en las que el estado de valencia global se mantiene y el compuesto permanece con carga neutra. Por ejemplo, dos iones $3+$ [III₂] tienen una carga equivalente a un ion $2+$ y un ion $4+$ [II-IV] o uno $1+$ y uno $5+$ [I-V].

La teoría fundamental de este proceso fue desarrollada por Goodman y Pamplin en los años 50 y 60, [32, 33] los siguientes modelos fueron de Pauling [34] y Lewis [35, 36]. Un esquema de las etapas de sustitución cruzada necesarias para formar compuestos $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ se muestran en la Figura I.7.

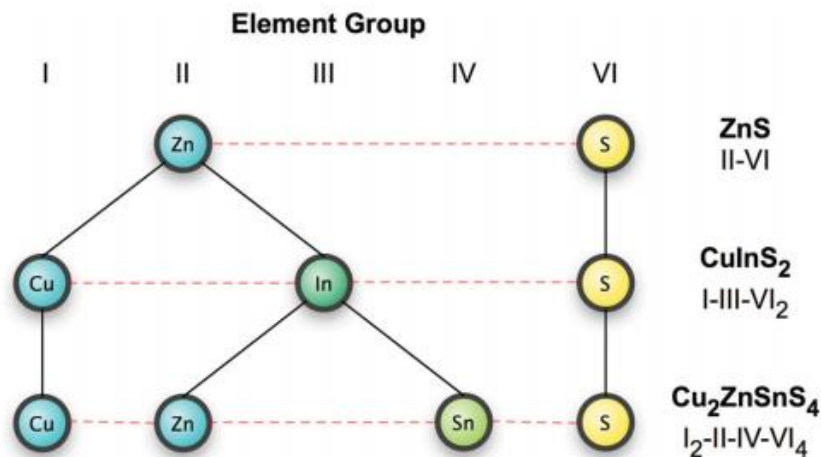


Figura I.7. Relación entre semiconductores binarios, ternarios y cuaternarios para producir $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, comenzando desde el puesto II-VI.

Los semiconductores binarios II-VI adoptan la estructura cúbica de zinc blenda (o wurtzita hexagonal) en la que hay dos redes interconectadas de FCC y en el grupo II-VI los átomos tienen entornos de coordinación tetraédricos. Los compuestos ternarios de I-III-VI₂ pueden generarse mutando el grupo II en pares de átomos del grupo I y III.

Esta progresión introduce la posibilidad de ordenación de cationes: las estructuras de energía menor son aquellas en las que los átomos del grupo I y III se orientan en los planos (201) (la estructura de la calcopirita) y (001) (la estructura CuAu) [37].

Estas estructuras se ven favorecidas conforme satisfagan la condición de neutralidad de carga [38], es decir, cada anión se coordina a dos cationes del grupo I y dos del grupo III (figura I.7).

Para los compuestos cuaternarios, se mantienen estructuras cristalinas tetraédricas similares a sus materiales originales. La progresión estructural de binario a semiconductor cuaternario se muestra en la Figura I.8. La posibilidad de ordenación de cationes está presente, con la complejidad del problema aumentando a tres sitios de red para el material cuaternario, por ejemplo, Cu, Zn y Sn en CZTS. Sin embargo, la condición de neutralidad de carga local restringe de nuevo el número de fases de baja energía termodinámicamente accesibles. Dos de las estructuras cristalinas ocurren naturalmente: (i) la kesterita mineral $\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{SnS}_4$ (grupo espacial I4), (ii) la estannita mineral $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (grupo espacial I42m).

Estas son dos estructuras de cristal estructuralmente similares, pero distintas que difieren en el ordenamiento de la subred I₂-II: kesterita se deriva de la calcopirita (201) y estannita se deriva de la red CuAu (001), como se muestra en Figura I.8 [39]. Un tercer tipo de ordenación puede derivarse de la estructura CuAu, como lo es la PMCA (Grupo espacial P42 m), que presenta una rotación de 90 ° en una de las capas II-IV, pero hasta ahora no hay trabajos reportados formalmente. También debe observarse que, después de la relación entre las estructuras cristalinas de FCC, zinc blenda y hcp wurtzita, también pueden existir politipos hexagonales de las estructuras cristalinas ternarias y cuaternarias. La preferencia estructural se controla por el tamaño de catión y la ionicidad, con las estructuras hexagonales generalmente preferidas por los materiales que contienen Ag y Cd más polarizables [40].

Mientras que las propiedades electrónicas (band gaps y alineación de la banda de valencia) son similares para los sistemas hexagonal y cúbico, la pequeña diferencia de energía entre los dos tipos de politipos es que introduce la posibilidad de fallas de apilamiento más complejas en analogía directa al sistema SiC, [41] aunque no ha habido estudios experimentales o teóricos que hayan abordado esta cuestión hasta el momento.

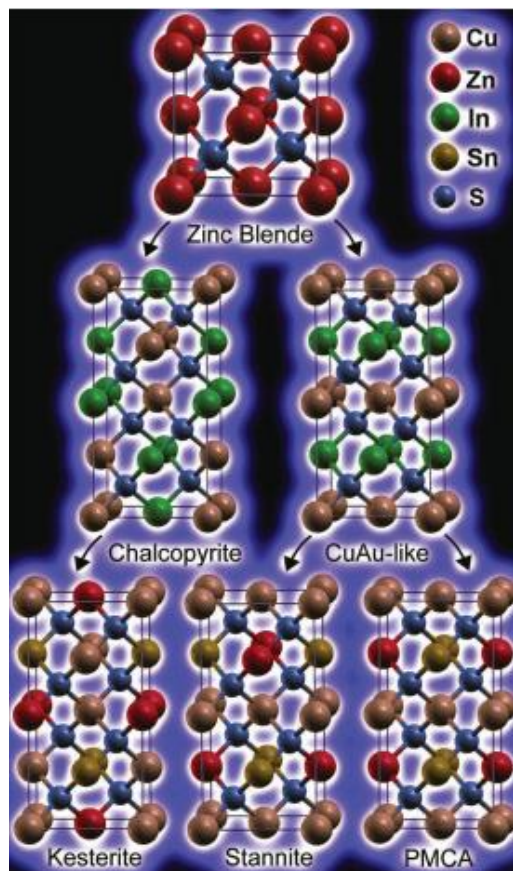


Figura I.8. Representaciones de la estructura cristalina de zinc-blenda ZnS; (201) calcopirita ordenada CuInS₂; orientación (001) CuAu del compuesto CuInS₂; kesterita Cu₂ZnSnS₄; estannita Cu₂ZnSnS₄, y mezcla de CuAu y Cu₂ZnSnS₄ [39].

Existen diferentes tipos de materiales absorbentes de luz, como se mostró anteriormente, como son CuInSe₂, Cu₂ZnSnSe₄ y Cu₂ZnSnS₄. En la figura I.9 se hace una comparación directa de los anchos de banda prohibida entre estos tres compuestos. En la figura también se encuentra el CdS, el cual se ha mencionado tiene una conductividad tipo n y es aplicado junto con el material absorbente (tipo p) para formar la unión pn. La magnitud del ancho de banda prohibida de CZTS se puede entender de acuerdo con la naturaleza química de los estados de valencia y banda de conducción, y en particular, la energía de enlace baja de la banda de valencia de Cu 3d llena. Las alineaciones de bandas naturales, calculadas con referencia a la diferencia de energía de estados nucleares de tipo atómico profundo a través de una heterounión [42], se representan en la figura I.9 para una gama de materiales de celdas solares comunes.

BUAP

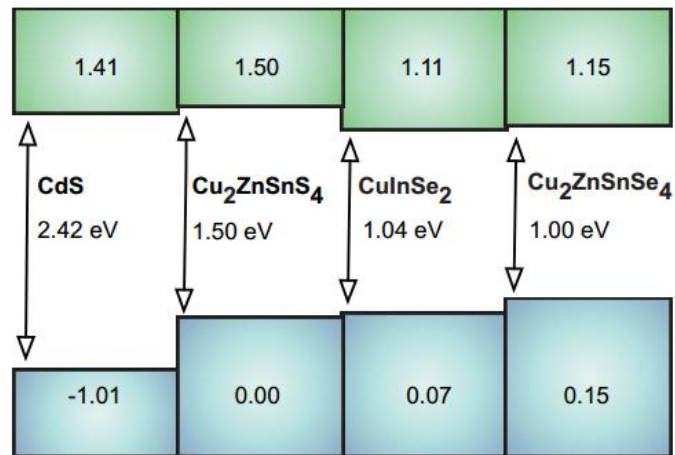


Figura I.9. Alineamiento de bandas entre CdS, Cu₂ZnSnS₄, Cu₂ZnSnSe₄ y CuInSe₂. El CdS es normalmente usado como capa ventana tipo n en celdas solares de película delgada [42].

Algunas técnicas por el cual han sido obtenidas películas de CZTS son: Sputtering [43,47], evaporación térmica [44,48], depósito por láser pulsado [45], sulfurización de haz de electrones evaporando precursores [46].

Uno de los beneficios del CTS y CZTS es la diversidad de métodos para obtenerlos, siempre y cuando se mantengan como elementos precursores el cobre, estaño, zinc y azufre, o algún compuesto que incluya éstos. Algunas técnicas recurrentes para obtener materiales metálicos o semiconductores son: Evaporación [44,48], rocío pirolítico [12], y Sputtering [43,47].

II.1. Evaporación.

En el proceso de evaporación, el material es calentado en una cámara de vacío la cual se le realiza un vacío por debajo de los 10^{-5} Torr. Los átomos son evaporados desde la fuente condensadora sobre la superficie de las obleas. Para la evaporación térmica, el calentador puede ser una resistencia, usando un filamento de Tungsteno el cual se calienta cuando la corriente pasa a través de éste como se observa en la Figura II.1.

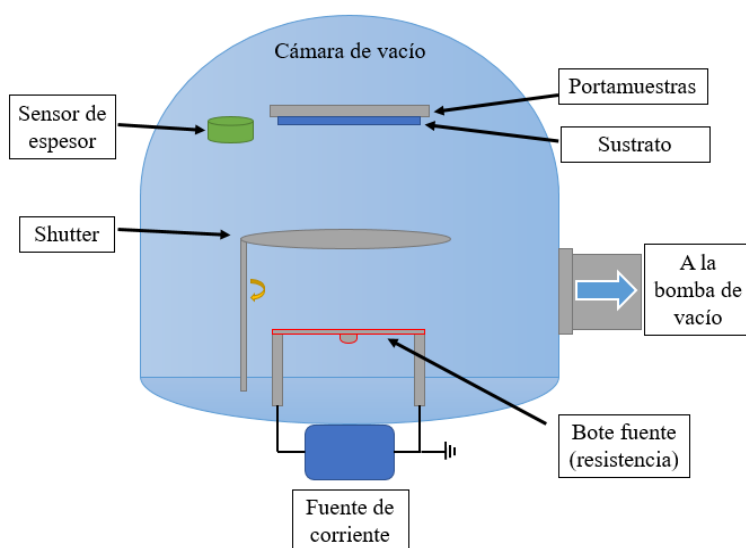


Figura II.1. Evaporadora térmica.

Otro tipo de evaporación puede ser con un calentador de haz de electrones, en el cual un haz con electrones de alta energía usando campos magnéticos es enfocado en el material a evaporar. Los calentadores de haz de electrones pueden llegar a temperaturas mayores, aproximadamente de 3000°C , en la cual un amplio rango de materiales que pueden ser evaporados y el proceso es más limpio ya que no se incluyen filamentos.

En general, el material evaporado es llevado al sustrato donde el depósito de la película ocurre. La presión base debe de ser mantenida en el rango de alto vacío para minimizar el número de eventos de impacto entre las partículas evaporadas y los gases residuales en la cámara. Un alto vacío permite que las

partículas tengan una suficiencia en “el camino libre promedio” para una película delgada a crecer en el nivel del sustrato [44]. La evaporación normalmente es llevada a cabo en un sistema como el de la Figura II.2. La cámara de acero inoxidable es evacuada con la ayuda de una bomba primaria y una bomba secundaria (tales como una turbo bomba o una bomba de difusión).

La fuente de evaporación es un haz de electrones; la película depositada es controlada por una microbalanza (de cristal de cuarzo) la cual puede reportar el espesor y la razón de evaporación. Un haz de iones es agregado para aumentar la densidad del material depositado o para preparar el sustrato para el depósito.

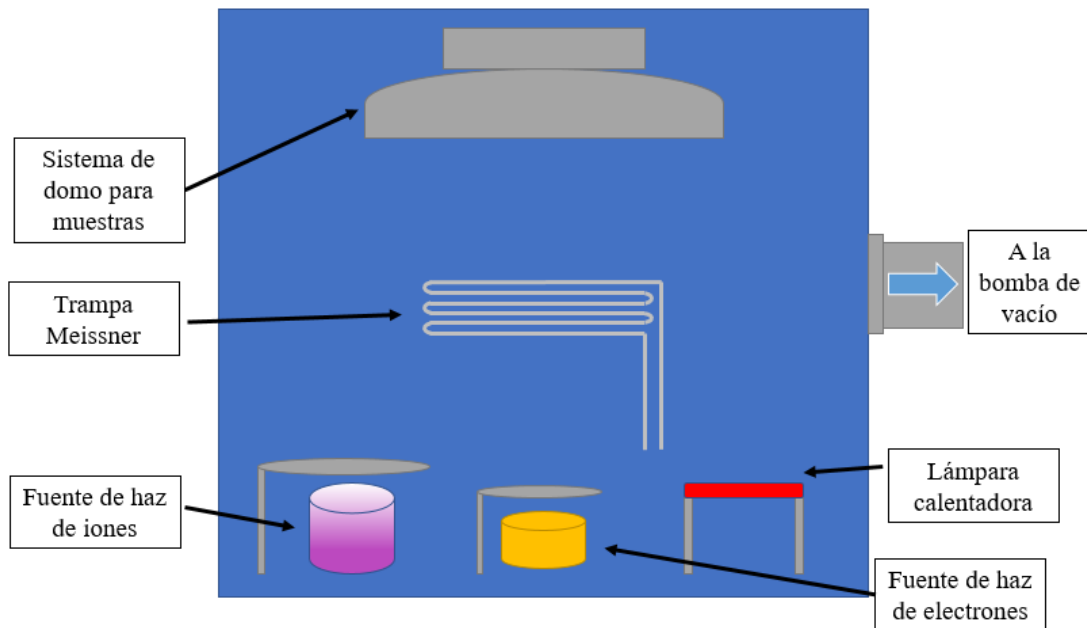


Figura II.2. Evaporadora por haz de electrones.

Para un sustrato plano, la distribución del material evaporado es fuertemente dependiente sobre la fuente y el sustrato a ser cubierto, así como el ángulo entre el sustrato y la fuente evaporadora.

II.2. Rocío pirolítico.

El método de obtención de rocío pirolítico se emplea para el depósito de una amplia variedad de películas delgadas y gruesas. Estas películas son usadas en una gran diversidad de dispositivos, tales como celdas solares, sensores y celdas de combustible. Esta técnica es considerada en la investigación de recubrimientos cerámicos y polvos. La técnica de rocío pirolítico representa un método de procesamiento muy simple y relativamente barato. Esto ofrece una técnica extremadamente fácil para preparar películas de cualquier composición.

El equipo de rocío pirolítico consiste principalmente de un atomizador, una solución precursora, un calentador de sustrato y un controlador de temperatura.

Los atomizadores siguientes son usualmente usados en la técnica de rocío pirolítico:

- Explosión de aire: El líquido se expone a una corriente de aire [49].
- Ultrasónica: Frecuencias ultrasónicas producen las longitudes de onda cortas necesarias para la atomización fina [50].
- Electrostática: El líquido se expone a un campo eléctrico [51].

El depósito de película delgada, usando la técnica de pirólisis, implica rociar una solución de sal metálica sobre un sustrato calentado (Figura II.3). Las gotas impactan sobre la superficie del sustrato, se diseminan en una estructura en forma de disco y sufren descomposición térmica. La forma y tamaño del disco depende del momento y volumen de las gotas, así como la temperatura del sustrato. Por consiguiente, la película se compone usualmente de discos solapados de sal metálica que conforman la película sobre el sustrato calentado.

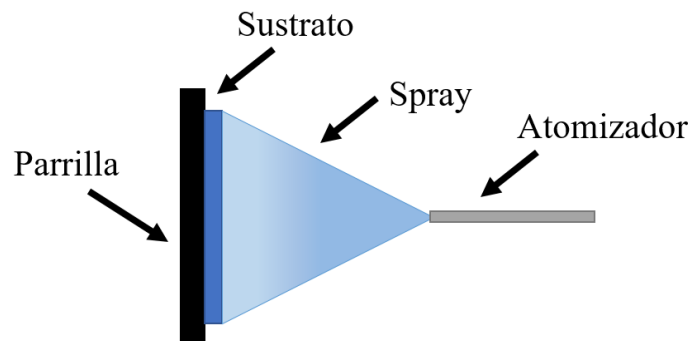


Figura II.3. Diagrama esquemático del sistema de rocío pirolítico.

Las propiedades de las películas depositadas pueden variarse y, por lo tanto, controlarse cambiando la temperatura de depósito. De igual manera, la solución precursora es la segunda variable importante en el proceso. El solvente, el tipo de sal, la concentración de sal y los aditivos influyen en las propiedades físicas y químicas de la solución precursora. Por lo tanto, la estructura y las propiedades de una película depositada pueden adaptarse cambiando la composición de la solución precursora.

Existen demasiados procesos que ocurren secuencial o simultáneamente durante la formación de la película por rocío pirolítico para que puedan ser modelados de una manera directa. Estos incluyen la atomización de la solución del precursor, el transporte de las gotas, la evaporación, distribución sobre el sustrato, secado y descomponiendo la sal precursora.

II.3. Sputtering.

El sistema de Sputtering fue primeramente reportado en 1852 por W. R. Grove, quien observó depósitos metálicos en las paredes de vidrio mientras estudiaba la conductividad eléctrica de los gases.

Esta técnica implica la expulsión de átomos por el bombardeo de un blanco sólido o líquido por partículas energéticas, en su mayoría iones. Esto resulta desde colisiones entre las partículas energéticas incidentes, y/o átomos de retroceso resultantes, con átomos en la superficie. Una medición de la razón removida de átomos superficiales es el rendimiento de pulverización (Y), definido como la razón entre el número de átomos expulsados y el número de proyectiles incidentes [52].

II.3.1. Funcionamiento.

El proceso de Sputtering presenta menores requerimientos que la técnica de evaporación (por Sputtering se requiere una presión de 1-100 mTorr y menores a 10^{-5} Torr para evaporación). El depósito por Sputtering es uno de los métodos preferidos entre las técnicas de fabricación en nanoelectrónica.

Con la disponibilidad de fuente de gases de ultra alta pureza se ha logrado reducir la contaminación que antiguamente llegó a ser un problema menor para las películas depositadas.

Los parámetros que se pueden cambiar durante el depósito por medio de Sputtering son:

- Potencia: Se puede elegir la cantidad de potencia o corriente.
- Presión: A una potencia fija y temperatura, las variaciones de presión pueden influenciar la microestructura, tales como la rugosidad y el tamaño de grano.
- La polarización del sustrato: Es muy importante ya que, si se ejecuta en polarización flotante (sustrato aislado de la tierra), se obtiene una cantidad baja de bombardeo de iones; si se realiza con un sustrato aterrizado, la muestra será bombardeada por electrones durante el depósito; si se tiene una polarización mayor (en términos absolutos) que la polarización flotante, se tendrá mucho bombardeo de iones.
- La composición de la película depositada: Puede cambiar dependiendo la razón de depósito de los materiales que la componen.
- Distancia entre el blanco, la muestra y rotación: Cuando la distancia es demasiado corta, existe calentamiento del blanco. Si este no gira, se podría tener un gradiente de composición debido a que su objetivo no es uniforme o se está haciendo co-depósito de dos blancos.
- El campo magnético del magnetrón influye fuertemente en las condiciones del plasma durante el depósito.

- Temperatura del sustrato: La temperatura más alta da más movilidad a los átomos sobre la superficie, por lo que se obtendrán mayores tamaños de grano. Además, la alta temperatura podría influir en la segregación en materiales compuestos. Incluso si no hay elemento calefactor del sustrato, el plasma incrementa su temperatura.
- Sistema de vacío: Si no se tiene la presión requerida o existe agua, se tendrá demasiado oxígeno y eso impedirá la formación del plasma.

II.3.2. Sputtering DC.

En el sistema de Sputtering por corriente directa (DC), un gas inerte, tal como el argón, alimenta la cámara a baja presión. Un voltaje es aplicado a través de los dos electrodos y un plasma es creado. El plasma contiene átomos neutros de argón, y rigurosamente el mismo número de iones positivos y electrones libres. El electrodo superior, donde un voltaje DC es aplicado, es la fuente del material a ser depositado. Este electrodo es el **cátodo** y conocido también como **blanco**. El electrodo inferior es una placa de metal, la cual está aterrizada y a tierra y es llamada **ánodo**. Las obleas son situadas en el ánodo. Los iones positivos en el plasma son acelerados al blanco polarizado negativamente. Estos iones energéticos golpean el blanco y dislocan, o pulverizan, los átomos del blanco. Estos átomos son libres y viajan a través del plasma como vapor y golpean la superficie de la oblea, donde son condensados y forman la película depositada. Como se muestra en la Figura II.4.

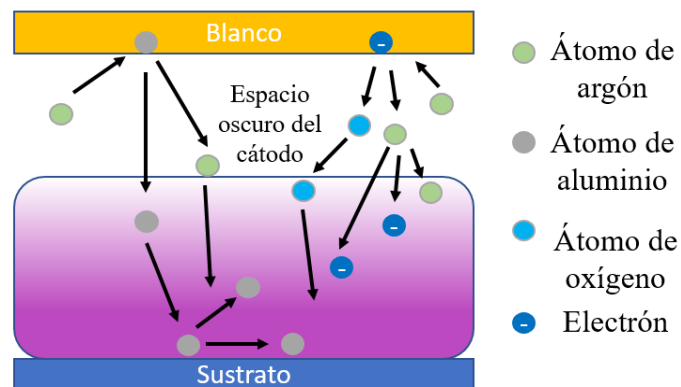


Figura II.4. Proceso de depósito de aluminio por medio de Sputtering.

Ya que el blanco actúa como electrodo en el modo DC del depósito de Sputtering, el blanco o material fuente **debe de ser conductivo**. Por lo tanto, siliciuros y metales pueden ser depositados por este método.

La estructura y distribución del voltaje del plasma en el sistema DC está ilustrado en la Figura II.5. El espacio entre los electrodos está hecho del plasma de argón, llamado **incandescencia** negativa, debido a

la emisión de fotones desde los átomos de argón excitados. El voltaje es constante a través de esta región ya que tiene una resistencia muy baja. Cerca del electrodo negativo, donde existe un exceso de iones positivos y una escasez de electrones, existe una región de carga espacial que no tiene incandescencia. Este espacio es llamado de diferentes maneras: **espacio oscuro del cátodo**, **el espacio oscuro de Crookes**, o **funda del cátodo** [53]. Este espacio está en el orden de 0.1 a 10 mm de espesor. A través de esta región, la mayoría del voltaje decae. Esto es a causa de la baja densidad de electrones en el espacio oscuro de Crookes, ya que hay pocas colisiones entre los átomos de argón y los electrones [53].

Justo después del electrodo negativo está una región delgada incandescente del cátodo; la luz producida en este caso es debido a la interacción entre los iones que llegan y los iones pulverizados del blanco son neutralizados y electrones secundarios son creados por el bombardeo de iones que son acelerados desde el cátodo. Estos electrones pasan a través del espacio oscuro de Crookes y colisionan con los átomos de argón en la región de incandescencia negativa, ionizando alguno de éstos y manteniendo el plasma.

Mientras los electrones son acelerados en una dirección a través del alto campo eléctrico en la región oscura del cátodo, los iones de argón positivos son acelerados en la dirección opuesta, desde la región de incandescencia negativa al blanco. Éstos pegan en la superficie del blanco y pulverizan los átomos fuente, los cuales pueden ser transportados a las obleas o sustratos y formar la película.

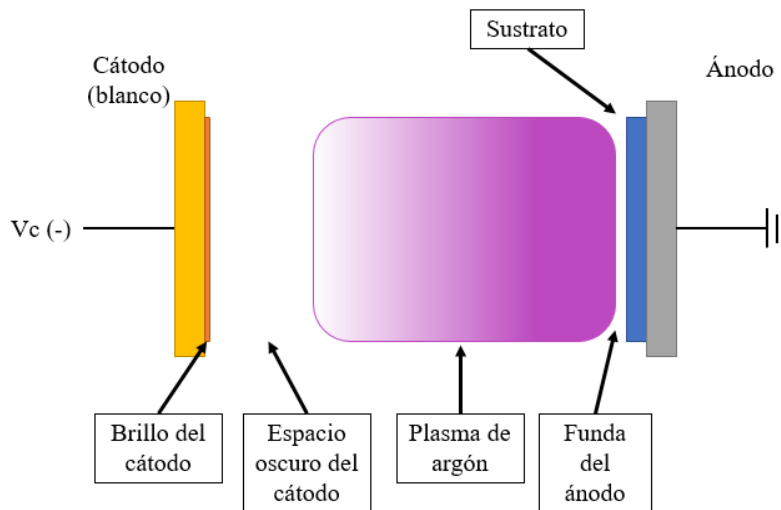


Figura II.5. Estructura del plasma y distribución de voltaje en el sistema de Sputtering DC.

II.3.3. Sputtering RF.

El aumento de la eficiencia de ionización es la primera razón por la cual la excitación de radio frecuencia es usada en los sistemas de Sputtering. La segunda razón es que éste abre nuevas posibilidades de uso del Sputtering de materiales aislantes que no pueden ser depositados por sistemas DC a causa del efecto de carga.

Para explicar por qué la excitación de RF es más eficiente en promover la ionización y mantener la descarga que está presente en el DC, se considera el mecanismo de aceleración de electrones en un campo eléctrico de RF. La velocidad v de un electrón siendo acelerado, tiene un corrimiento de $\pi/2$ con referencia al campo externo $E=E_0\cos(\omega t)$:

$$v = -\frac{E_0 e}{m_e \omega} \sin(\omega t)$$

La máxima energía U_0 del electrón moviéndose sin dispersión en un campo eléctrico de alta frecuencia, es proporcional al cuadrado de su amplitud E_0 :

$$U = \frac{E_0^2 e^2}{2m_e \omega^2} \sin^2(\omega t)$$

En tales condiciones, un electrón oscila con una amplitud constante y su energía máxima no cambia. Para frecuencia de excitación típica de 13.56 MHz y un campo eléctrico cercano a los 1000 V/m, esta energía alcanza 11.3 eV y llega a ser comparable con el potencial de ionización del argón. Tomando en cuenta valores pequeños de colisión elástica en los electrones, se consideran en el orden de 10^{-19} m^2 y consecuentemente se mantiene más pequeña que la sección transversal de ionización, esto no es suficiente rápido para tener una ionización efectiva. Sin embargo, si debido a una colisión elástica con un átomo de gas, la fase de movimiento del electrón cambia en un momento con respecto a la fase del campo eléctrico, su velocidad y energía podrían continuar y aumentar por encima de v_0 y U_0 , respectivamente [53]. Por simplicidad, se asume que las colisiones de electrones con átomos sin movimiento son elásticas y la frecuencia que se elige es óptima, que es igual a la frecuencia del campo eléctrico.

De esta manera, para las frecuencias del campo mayores que 100 kHz, los electrones pueden alcanzar energía suficiente para mantener la ionización para campos eléctricos un poco débiles y presiones de trabajo de gas tan bajas como 0.1 Pa, es decir, un orden de magnitud menor que para una descarga en

Sputtering DC. Sin embargo, para aplicaciones en Sputtering, la presencia del plasma con una alta densidad de iones no es suficiente. Para acelerar los iones del cátodo se requiere un campo eléctrico constante.

En sistemas de depósito RF, la superficie del electrodo a pulverizar (material dieléctrico en el cátodo) es mucho más pequeña que las paredes de la cámara, y usualmente tienen un rol de segundo electrodo-ánodo. A causa de la fuerte diferencia de movilidad entre electrones e iones en el plasma, un potencial negativo DC aparece en cada electrodo sumergido en plasma y suministrado con una señal de RF. Simultáneamente, para cumplir el requerimiento principal que el flujo de carga total en el circuito externo del sistema de dos electrodos, dentro de un periodo debe de ser igual a cero, el potencial DC de un electrodo pequeño (cátodo) debe de ser más negativo que uno mayor. Así, la carga colectada en el cátodo debido a la corriente del ion, fluye durante la mayor parte de un solo periodo, la cual subsecuentemente es neutralizada por un pulso muy corto de una corriente de electrones, durante la parte restante del mismo periodo. Debido a la presencia de un voltaje automantenido, el cual es igual a la mitad del voltaje pico a pico de RF, el potencial del cátodo está casi continuamente negativo. Los iones atraídos bombardean el cátodo causando la pulverización. El efecto de carga conocido desde la descarga en DC no existe en este caso, así la pulverización de dieléctricos puede ser realizada [52].

II.3.4. Sputtering magnetrón.

El nombre de “magnetron”, se debe al tubo de vacío de microondas para generar y amplificar señales de alta frecuencia, donde campos magnéticos y eléctricos son usados. En el caso de la fuente de Sputtering magnetron, el campo magnético, paralelo a la superficie del cátodo (blanco), permite atrapar electrones cercanos a éste y consecuentemente aumentar la ionización del gas por un aumento de una longitud del recorrido del electrón en la región del cátodo. Por supuesto, en dispositivos reales, campos eléctricos y magnéticos no son exactamente perpendiculares el uno del otro. Sin embargo, diversos diseños han sido desarrollados, donde su condición es completamente satisfactoria para la mayor parte de la superficie del cátodo. Existen dos configuraciones básicas de fuentes de Sputtering magnetron: cilíndrica y planar. El sistema de magnetron cilíndrico consiste en dos electrodos coaxiales: el cátodo hecho de, o cubierto del material a ser depositado y el ánodo rodeando éste. Los sustratos son usualmente situados en la vecindad de la superficie del ánodo. Las paredes de la cámara de vacío tienen el rol de un ánodo aterrizado a tierra. El campo magnético, paralelo a la superficie del cátodo, limita el movimiento de los electrones al ánodo. La fuente de magnetron planar constituye un segundo grupo de dispositivos de Sputtering magnetron. La trampa magnética, forma un lazo cerrado en forma de túnel sobre la superficie del cátodo (blanco) y es

BUAP

creado por el sistema de magnetos o electromagnetos situados debajo. El área de descarga intensa y el área de erosión del blanco están restringidos a la parte del cátodo donde los campos magnéticos y eléctricos son perpendiculares el uno del otro. La forma del cátodo no está limitada a uno circular, sin embargo, está cerca a obedecer la condición de circuito cerrado para la corriente de arrastre de electrones. Las fuentes de magnetrón Sputtering de ambos tipos pueden operar a altas frecuencias, pero la aplicación de un voltaje RF realiza la descarga menos eficiente. Ya que los electrones en un magnetrón tienen que moverse a través del campo magnético, la diferencia de movilidad electrón a ion y así, el voltaje negativo DC autopolarizado del cátodo puede ser reducido. Sin embargo, los magnetrones operando a radio frecuencia son usados satisfactoriamente para Sputtering de materiales dieléctricos [54].

En este capítulo se describirán algunas de las técnicas de caracterización y los equipos empleados para analizar las películas de CTS y CZTS, así como también para las celdas solares. Las técnicas elegidas para estudiar las características ópticas, morfológicas y eléctricas de las películas de CTS y CZTS son: Perfilometría, espectroscopia de UV-Visible (transmitancia y reflectancia), difracción de rayos X (XRD), fluorescencia de rayos X (XRF), espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de masas de iones secundarios (SIMS), mediciones I-V y eficiencia cuántica.

III.1. Espectroscopia UV-Visible.

La espectroscopia del UV-Visible es una técnica convencional para realizar mediciones de transmitancia, reflectancia y absorbancia en diversos tipos de materiales. A partir de la transmitancia y reflectancia se pueden obtener diferentes parámetros, como lo son el coeficiente de absorción y el band gap.

Dicha espectroscopia es uno de los métodos de análisis más usados, y se basa en la relación que existe entre la absorción sobre un medio homogéneo, una parte de la luz incidente es absorbida por el medio y otra transmitida, como consecuencia de la intensidad del rayo de luz sea atenuada desde P_0 a P , siendo P_0 la intensidad de la luz incidente y P la intensidad del rayo de luz transmitido (Figura III.1). Dependiendo del compuesto y el tipo de absorción a medir, la muestra puede estar en fase líquida, sólida o gaseosa.

Esta espectroscopia está regida por la ley de Lambert-Beer.

La ley de Beer indica que la intensidad de un haz de luz monocromática disminuye exponencialmente al aumentar aritméticamente la concentración de la sustancia absorbente, cuando este haz pasa a través de un medio homogéneo.

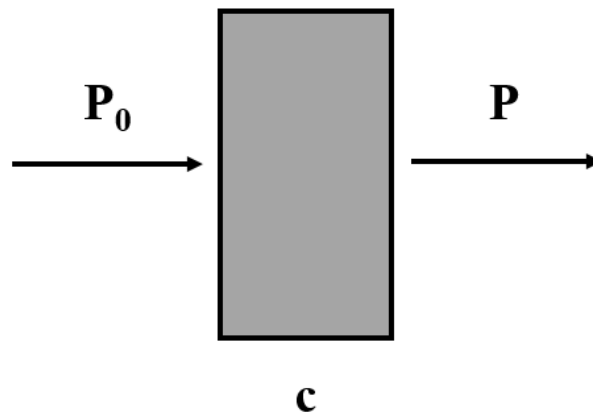


Figura III.1. Esquema de un haz pasando a través de un medio C .

La siguiente relación matemática pertenece a esta ley:

$$P/P_0 = e^{-krc}$$

P_0 : Intensidad de la luz incidente.

P : Intensidad de la luz transmitida.

c : Concentración de la solución.

k : Constante, cuyo valor depende de la longitud de onda de la luz incidente, del espesor del medio absorbente y de la naturaleza del medio.

Ambas leyes se combinan en una sola, generando la Ley de Lambert-Beer

$$\log \frac{P_0}{P} = abc \quad \text{ó} \quad A=abc$$

$$A = \log \frac{P_0}{P} = -\log T$$

Donde

a : Absorbancia.

b : Longitud o espesor del medio (longitud de la cubeta).

c : Concentración de la solución.

$P/P_0=T$: Transmitancia.

Transmitancia (T): Es la razón entre la luz monocromática transmitida (P) por una muestra y la energía o luz incidente (P_0) sobre ella. Tanto la energía radiante incidente como la transmitida deben ser medidas a la misma longitud de onda.

$$T = \frac{P}{P_0} = 10^{-abc} \quad \text{ó} \quad \%T = 100 P / P_0$$

Se considera la transmitancia como la razón de la luz transmitida por la muestra y la luz transmitida por estándar arbitrario.

Absorbancia (A): Se define como la cantidad de energía radiante absorbida por una sustancia pura o en solución. Matemáticamente, corresponde al logaritmo negativo de la transmitancia T , transmitancia expresada como fracción decimal $\%T$, transmitancia expresada como porcentaje.

$$A = -\log T = 2 - \log \%T$$

Pero

$$T = \frac{P}{P_0} = 10^{-abc}$$

Por lo tanto

$$A = -\log\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\log 10^{-abc}$$
$$A=abc$$

Esta ecuación indica que la absorbancia es una función lineal de la concentración, donde “a” es una constante de proporcionalidad llamada absorbancia. La magnitud de “a” depende de las unidades de “b” y “c” [55].

III.2. Difracción de rayos X.

El proceso consiste en la dispersión de los rayos X por las nubes electrónicas que rodean a los átomos de un cristal, originando un patrón de difracción regular (al igual que la estructura atómica del cristal), resultado de la interferencia constructiva y destructiva de la radiación dispersada por todos los átomos.

La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio (Figura III.2).

La ecuación de Bragg. Bragg se dio cuenta que los rayos X dispersados por todos los puntos de la red en un plano (hkl) debían estar en fase para que las ecuaciones de Laue se vieran satisfechas y aún más, la dispersión a partir de sucesivos planos (hkl) debían estar así mismo en fase. Para una diferencia de fase igual a cero las leyes de la simple reflexión deben mantenerse para un plano sencillo y la diferencia de camino para reflexiones de planos sucesivos debe ser un número entero de longitudes de onda [56].

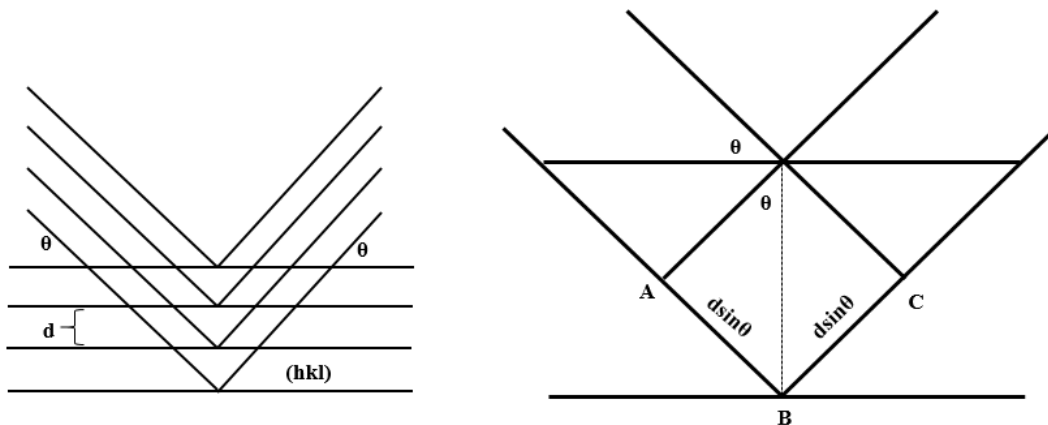


Figura III.2. Difracción de los rayos X en los espacios interplanares.

En la figura anterior se observa como un haz incidente es difractado por dos planos sucesivos hkl con espaciado interplanar d_{hkl} . La diferencia de camino recorrido por los dos haces de planos sucesivos viene dada por la ecuación.

$$AB + BC = 2d_{hkl} \text{sen } \theta,$$

y de ahí la condición para que la difracción sea máxima:

$$2d_{hkl} \text{sen } \theta = n\lambda$$

Bragg encontró que las trayectorias de difracción en los cristales podían explicarse como si se hubieran producido por reflexión de rayos X por planos hkl, pero sólo cuando la ecuación se satisface.

Esta relación se conoce como Ley de Bragg y establece la condición esencial para que ocurra la difracción; n se denomina orden de difracción y debe de ser un número entero consistente con $\text{sen } \theta$ menor o igual que 1.

En resumen, la difracción es esencialmente un fenómeno de dispersión en el que cooperan una gran cantidad de átomos. Puesto que los átomos están posicionados periódicamente en una red, los rayos dispersados por dichos átomos tienen unas relaciones de fase definidas entre ellos; éstas relaciones de fase son tales que en la mayoría de las direcciones se produce una interferencia destructiva, pero en unas pocas direcciones se produce una interferencia constructiva y se forman rayos difractados [57].

La dispersión de rayos X por un átomo es la resultante de la dispersión por cada electrón. El factor de dispersión atómico de un átomo es por tanto proporcional al número de electrones que posee ese átomo. La diferencia de fase en la onda generada por dos electrones origina una interferencia parcialmente destructiva; el efecto neto de interferencia entre los rayos dispersados por todos los electrones en el átomo origina un descenso gradual en la intensidad dispersada al aumentar el ángulo 2θ .

III.3. Fluorescencia de rayos X.

En fluorescencia de rayos X, primordialmente, rayos X inciden en la muestra y son absorbidos, expulsando electrones de la órbita atómica-K. Los electrones de niveles mayores, tales como de la órbita atómica-L, caen en las vacancias de la órbita K y la energía liberada en el proceso emite rayos X secundarios característicos con energía:

$$E_{XRF} = E_K(Z) - E_{L2,3}(Z)$$

La energía de rayos X identifica la impureza y la intensidad dadas en su densidad. La técnica de XRF permite un análisis elemental no-destructivo de sólidos y líquidos con un análisis de película delgada cuantitativo fácilmente obtenido. Se pueden analizar áreas desde 1 cm^2 a 10^{-6} cm^2 . El método es adecuado para conductores y aislantes.

El análisis de XRD no es una técnica sensible a la superficie. La penetración de los rayos X en una muestra es gobernada por el coeficiente de absorción. En el silicio, la profundidad de penetración es típicamente de micrómetros o decenas de micrómetros. Por ejemplo, para detectar rayos X emergentes de la muestra, es razonable encontrar la profundidad para 50% en absorción, ya que, los rayos X tienen que penetrar en la muestra y generar rayos X característicos, los cuales, tienden a ser detectados (Figura III.3) [55].

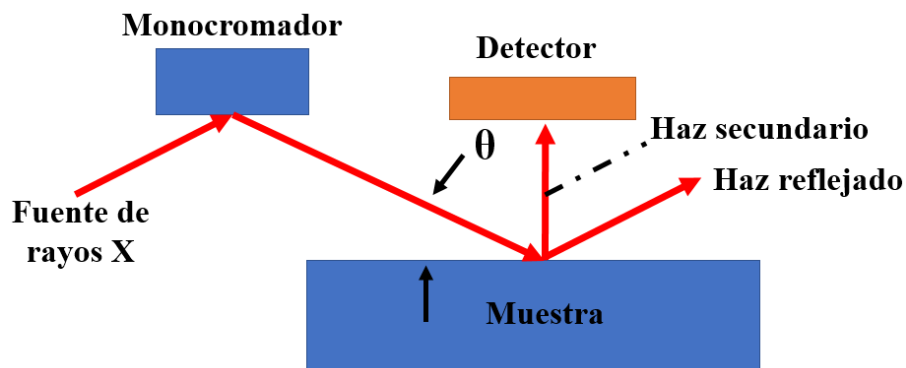


Figura III.3. Esquema de un sistema de fluorescencia de rayos X.

III.4. Microscopio electrónico de barrido (SEM).

Electrones incidentes son absorbidos, emitidos, reflejados, o transmitidos y pueden causar luz o emisión de rayos X. Los tres grupos de electrones pueden ser agrupados como: secundarios, Auger y retrodispersados. El rendimiento de electrones ($N(E)$) muestra un máximo para los electrones secundarios. La interacción de un haz de electrones con un sólido puede dar pie a la expulsión de enlaces de electrones rotos sobre la banda de conducción. Éstos son electrones secundarios con energías por debajo de los 50 eV con un $N(E)$ máximo de 2 a 3 eV.

Los electrones Auger son emitidos en un rango de energía intermedio. Los electrones retrodispersados, habiendo sufrido colisiones elásticas de gran ángulo, dejan la muestra esencialmente con la misma energía que los electrones incidentes. Los electrones pueden estar enfocados, reflejados, y acelerados por

potenciales apropiados; pueden ser detectados eficientemente y contados, su energía y distribución angular puede ser medida y no contaminan la muestra o el sistema de vacío. Sin embargo, pueden causar la carga de la muestra que puede distorsionar la medición [55].

El principio del microscopio electrónico de barrido es el siguiente: un microscopio de electrones usa un haz de electrones para producir una imagen magnificada de la muestra. La imagen en un SEM está producida por el escaneo de la muestra con un haz de electrones enfocado y detectando electrones secundarios y/o retrodispersados. Los electrones y fotones son emitidos en cada locación del haz y subsecuentemente detectado. Los electrones secundarios forman la imagen convencional SEM, los electrones retrodispersados también pueden formar una imagen, los rayos X son usados en un microprocesador de electrones, la luz emitida es conocida como catodoluminiscencia, y los electrones absorbidos son medidos como corriente inducida de haz de electrones [55]. En la figura III.4 muestra el esquema de un microscopio electrónico de barrido. Los electrones emitidos desde un haz de electrones pasan a través de series de lentes para enfocar y escanear a través de la muestra. El haz de electrones puede ser brillante con una pequeña propagación de energía.

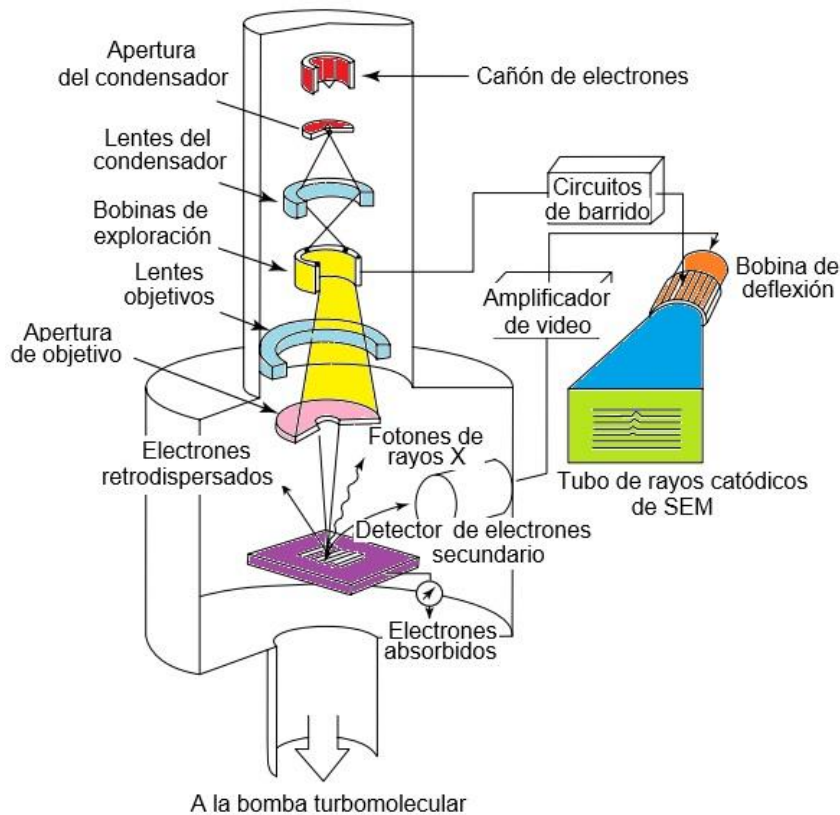


Figura III.4. Esquemático de un microscopio electrónico de barrido.

III.5. Espectroscopía de masas de iones secundarios (SIMS).

La espectroscopía de masas de iones secundarios es una de las técnicas analíticas más versátiles y poderosas para caracterización de semiconductores. La técnica es un elemento específico capaz de detectar todos los elementos químicos, así como sus isotopos y especies moleculares. De todas las técnicas haz, ésta es la más sensible con límites de detección para algunos elementos en el rango de 10^{14} a 10^{15} cm^{-3} . La resolución lateral es de $10 \mu\text{m}$, típicamente, pero puede ser más pequeña de alrededor de $0.5 \mu\text{m}$ con una resolución de profundidad de 5 a 10 nm .

El principio de funcionamiento del SIMS es remover y destruir el material de la muestra, esto por medio de un haz de iones primario, expulsando iones y analizar el material expulsado por un analizador de masas. La mayoría de los átomos son neutrales y no pueden ser detectados por un sistema SIMS convencional, pero algunos son cargados positiva o negativamente. La razón de masa/carga de los iones es analizada, detectado como un espectro de masas, conteo, o mostrando una pantalla fluorescente. Generalmente, el sistema SIMS contiene tres partes: una fuente de iones, un analizador de masas y un detector. La fuente de iones ayuda a generar los iones que impactarán contra la muestra para que, isotopos de la muestra sean expulsados. Posteriormente, pasan al analizador de masas para separar iones con diferentes razones de masa/carga. La detección de la razón de masa/carga puede ser problemática, ya que, varias moléculas complejas formadas durante el proceso de expulsión entre los iones expulsados y elementos ligeros como H, C, O y N típicamente encontrados en los sistemas de vacío de SIMS. El rendimiento de la expulsión de los iones es un número promedio de átomos expulsados por ion primario incidente; esto depende de la muestra o del material, orientación cristalográfica, naturaleza, energía, y ángulo incidente de los iones primarios. Finalmente, el espectro de masas es generado después de que todos los iones hayan sido colectados. En la Figura III. 5 se representa un esquema de funcionamiento del sistema SIMS [55].

Comúnmente, un haz de iones de cesio (Cs) son usadas para aumentar el rendimiento de elementos electronegativos tales como C, O, S, etcétera, dentro de la muestra. El cañón de Cs puede operar solamente en modo positivo. Como segunda parte, los iones secundarios son formados en la superficie de la muestra por el bombardeo de haz primario. Estos iones secundarios son inmediatamente removidos por una extracción o inmersión de lentes. Normalmente, la muestra es sometida a un potencial de entre 2kV a 10 kV. Dependiendo de la polaridad de la muestra, iones secundarios positivos o negativos pueden ser extraídos. Después de que los iones secundarios han sido extraídos desde la superficie de la muestra por los lentes, son transferidos por unos segundos lentes al espectrómetro de masas.

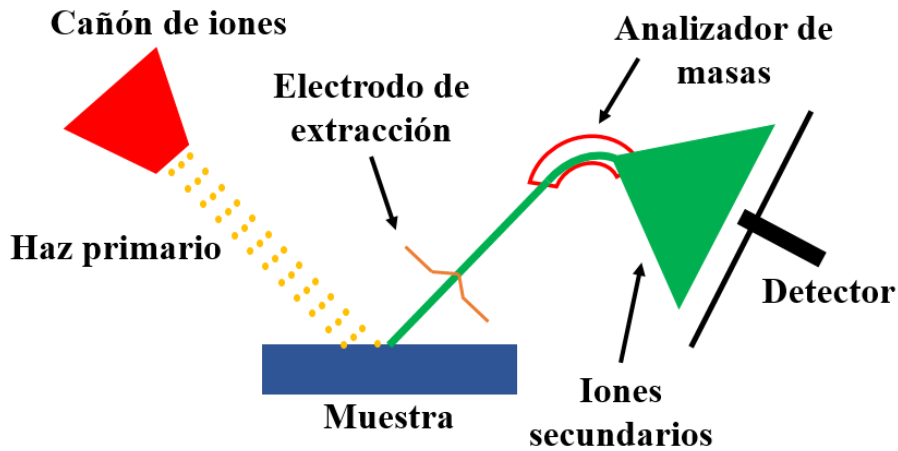


Figura III.5. Esquema de un sistema SIMS.

Los iones secundarios generados durante el proceso de extracción tienen un amplio rango de energía. Conforme estos iones secundarios pasan a través de un sensor que analiza la energía electrostática, los iones de energía menor son más fuertemente desviados que los iones de energía alta. Una abertura de energía móvil situada después del analizador de energía puede seleccionar una pequeña porción de los iones secundarios dispersados y permitir que éstos pasen por el analizador magnético. Como una consecuencia del proceso de extracción, especies moleculares son abundantes a bajas energías, mientras que las especies monoatómicas dominan el espectro de alta energía. Conforme un haz de iones pasa a través de un campo magnético, los iones son dirigidos por una fuerza con los ángulos correctos en ambas direcciones: movimiento del ion y la dirección del campo magnético [53].

La magnitud del campo magnético es requerida para desviar las especies de iones dadas por la ecuación:

$$\frac{m}{q} = \frac{B^2}{2V} \times r^2$$

Donde m/q = Razón de masa/carga (Kg/C).

B = Intensidad del campo magnético (Wb/m^2) = ($\text{V}\cdot\text{s/m}^2$).

V = Voltaje de aceleración del ion (V).

r = Radio de la curvatura del campo magnético (m).

Por otra parte, de las principales ventajas del sistema son:

- Los elementos como H y U pueden ser detectados.
- La mayoría de los elementos, pueden ser detectados bajo concentraciones de partes por millón o partes por billón.
- Razones isotópicas pueden ser medidas, normalmente con una precisión de 0.5% a 0.05%.
- Imágenes de dos dimensiones pueden ser adquiridas. Un ion secundario deja la superficie en un punto cercano a su locación original. Esto permite un análisis localizado de la muestra a ser tomado y es la piedra angular de la imagen de iones.
- El volumen del material extraído es muy pequeño. Usando una alta energía y unas densidades altas de haz primario (SIMS dinámico). Un volumen de alrededor de 100 a 1000 μm^3 es analizado.
- En contraste, usando baja energía y densidades bajas de haz primario (SIMS estático) el material extraído es extremadamente pequeño.
- La muestra requiere poca o ninguna preparación.

Dentro de las limitaciones están que el material extraído desde la superficie de la muestra, que consiste no solo en iones mono-atómicos siendo especies moleculares que pueden ser y que pueden dominar en el espectro de masas, haciendo imposible un análisis de algunos elementos. Además, el proceso de extracción es pobremente entendido. No existe un modelo cuantitativo que pueda predecir acertadamente el proceso de ionización secundario. Para obtener una información cuantitativa un estándar adecuando ha sido usado y correcciones empíricas han sido aplicadas. También, la sensibilidad de un elemento es dependiente fuertemente de la composición de la matriz y el tipo de haz primario usado. Los estándares pueden ser, por lo tanto, cercanos a la composición de lo desconocido. Esto es particularmente cierto para un análisis isotópico. Las muestras deben de ser compatibles con un ultra alto vacío.

III.6. Espectroscopia Raman.

La espectroscopia Raman es una técnica espectroscópica vibracional que puede detectar especies orgánicas e inorgánicas y medir la cristalinidad de los sólidos. Estos son libres de efectos de carga. Cuando la luz es dispersada desde la superficie de la muestra, la luz dispersada contiene principalmente longitudes de onda que inciden en la muestra (dispersión Raleigh) pero también tiene diferentes longitudes de onda a muy bajas intensidades (pocas partes por millón o menos) que representa una interacción de la luz incidente con el material. La interacción de la luz incidente con fonones ópticos es llamada dispersión Raman mientras que la interacción con fonones acústicos resulta en la dispersión

Brillouin. Los fonones ópticos tienen energías mayores que los fonones acústicos dando corrimientos de energía del fotón mayores, pero aun teniendo dispersión Raman el corrimiento de energía es pequeño. La espectroscopia Raman está basada en el efecto Raman reportado por Raman en 1928. Si el fotón incidente da energía a la red en forma de un fonón (emisión de fonón) emerge como un fotón de baja energía. Esta conversión de corrimiento a baja frecuencia es conocida como una dispersión de *corrimiento Stokes*. Una dispersión de *corrimiento Anti-Stokes* el fotón absorbe un fonón y emerge con una energía alta. El modo anti-Stokes es mucho más débil que el modo Stokes y, por lo tanto, el modo Stokes es normalmente monitoreado (Figura III.6).

Durante las mediciones de espectroscopia Raman un haz de láser incide sobre la muestra. La luz dispersada débil o señal es pasada a través de un monocromador doble para rechazar la luz dispersada Raleigh y las longitudes de onda del corrimiento Raman son detectadas por un fotodetector. En la microprueba Raman, un láser ilumina la muestra a través de un microscopio comercial. La potencia del láser es usualmente mantenida por debajo de 5 mW para reducir el calentamiento de la muestra y la descomposición de ésta. Para separar la señal desde la aplicada es necesario que el láser sea una fuente luminosa y monocromática. La detección es dificultada por la señal débil contra un fondo intenso de radiación de luz dispersa. La relación señal-ruido aumenta si la radiación Raman se observa en ángulo recto con el haz de la bomba [55].

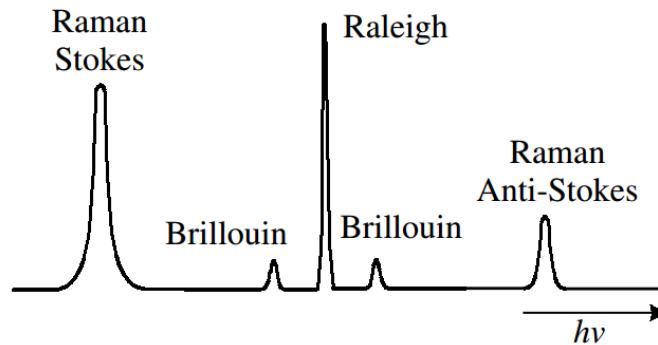


Figura III.6. Distribución de energía de la luz dispersada.

III.7. Medición de fotocorriente.

Uno de los parámetros importantes para la caracterización de celdas solares es obtener las curvas I-V bajo iluminación, así como determinar la eficiencia, factor de llenado y la potencia máxima. Para obtener estas curvas se utiliza un simulador solar. Los simuladores solares se emplean para la simulación de la radiación solar con un haz de luz colimado y uniforme, garantizando una irradiación más cercana posible a la luz solar. El uso de filtros de masa de aire permite simular la luz del sol a partir de una fuente de luz de xenón. La masa de aire es la distancia que recorre la luz del ambiente normalizado a la longitud más corta de distancia posible (es decir, cuando el sol está directamente sobre la cabeza). La masa de aire cuantifica la reducción en el poder de la luz a medida que pasa a través de la atmósfera y es absorbido por el aire y el polvo. La salida de energía radiante del sol se deriva de una reacción de fusión nuclear. Cada segundo, aproximadamente 6×10^{11} kg de hidrógeno es convertido en helio, con una masa neta perdida cercana a los 4×10^3 kg. La masa perdida es convertida a través de la relación de Einstein ($E=mc^2$) a 4×10^{20} J. Esta energía es emitida principalmente como radiación electromagnética en la región del ultravioleta a la región infrarroja (0.2 a 3 μm). El total de masa del sol es cercano a los 2×10^{30} kg, y una vida estable razonable con una constante de salida cercana a los 10 billones de años proyectada. La intensidad solar de radiación fuera de la atmósfera, en la distancia promedio de la órbita terrestre alrededor del sol, es definida como una constante solar que tiene como valor 1367 W/cm^2 . En la Tierra, la luz del sol es atenuada por las nubes y por el esparcimiento y absorción atmosférica. La atenuación depende principalmente en la longitud de la trayectoria de la luz a través de la atmósfera, o la masa de aire a través de la cual pasa. Esta “masa de aire” es definida como $1/\cos\phi$, donde ϕ es el ángulo entre la vertical y la posición del sol. La Figura III.7 muestra las dos curvas relacionadas a la irradiancia espectral solar (potencia por unidad de área por unidad de longitud de onda).

La curva superior, la cual representa el espectro solar de fuera de la atmósfera de la Tierra, es la condición de masa de aire cero (AM0). El espectro AM0 es relevante para satélites y aplicaciones espaciales. El desempeño de la celda solar terrestre es especificado con referencia al espectro de masa de aire global 1.5 (AM 1.5G).

Este espectro representa la luz del sol en la superficie de la Tierra cuando el sol está en un ángulo de 48° desde la vertical. En este ángulo, la potencia incidente es de 963 W/m^2 . También existe el AM 1.5D el cual es la radiación directa del sol sin las reflexiones dentro de la atmósfera, para este espectro la potencia incidente es de 768.3 W/m^2 [58, 59].

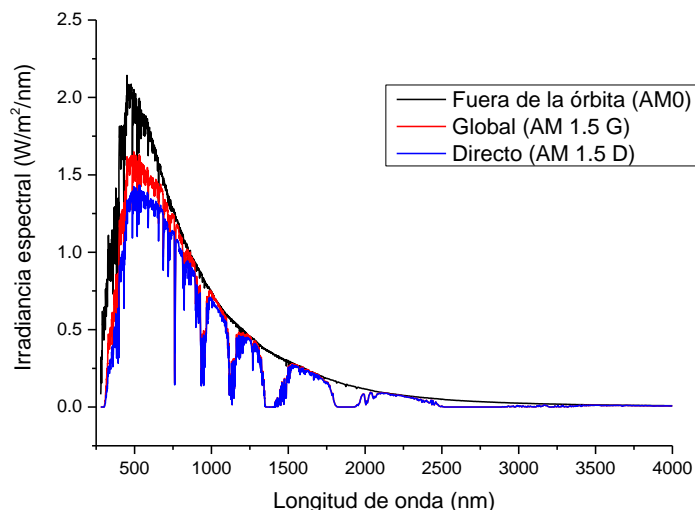


Figura III.7. Irradiancia espectral Solar para AM0, AM1.5G y AM 1.5D.

La caracterización de una celda solar se basa fundamentalmente en el cálculo de la eficiencia cuántica de la misma. En un día claro, la radiación solar en el ecuador es de hasta 1000 W/m^2 , por lo que un módulo fotovoltaico de un metro cuadrado con una eficiencia del 10%, puede producir alrededor de 100 W.

La eficiencia de las celdas solares actuales varía del 6% para las basadas en silicio amorfo hasta el 30% o más para prototipos de laboratorio con múltiples arreglos [60]. Sin embargo, una eficiencia alta puede no ser la mejor opción desde el punto de vista económico: las celdas basadas en materiales exóticos como el arseniuro de galio o de indio seleniuro pueden costar cientos de veces más que una celda de silicio amorfo comercial, siendo que produce una energía eléctrica sólo cuatro veces mayor. El material más común para las celdas solares es el silicio cristalino. Las normas actuales para la caracterización de las celdas proporcionan una densidad de potencia de 1 sol (1000 W/m^2) con el filtro de AM1.5G que permite la simulación del espectro solar en condiciones medias (ASTM) en la corteza terrestre, considerando los reflejos no deseados [61]. En la Figura III.8 se presenta el corte transversal de un simulador solar, donde podemos observar los elementos principales que lo constituyen, como son: una lámpara de Xenón, un reflector, espejos, un integrador óptico, un filtro corrector y lentes colimados. La luz proporcionada por la lámpara de Xenón, después de atravesar el arreglo óptico, se hace incidir sobre la superficie de la celda solar colocada debajo del cono correspondiente al área de trabajo del simulador. La corriente bajo iluminación es medida por un electrómetro y comparada con la corriente en oscuridad para poder obtener las figuras de mérito correspondientes a la celda solar [62].

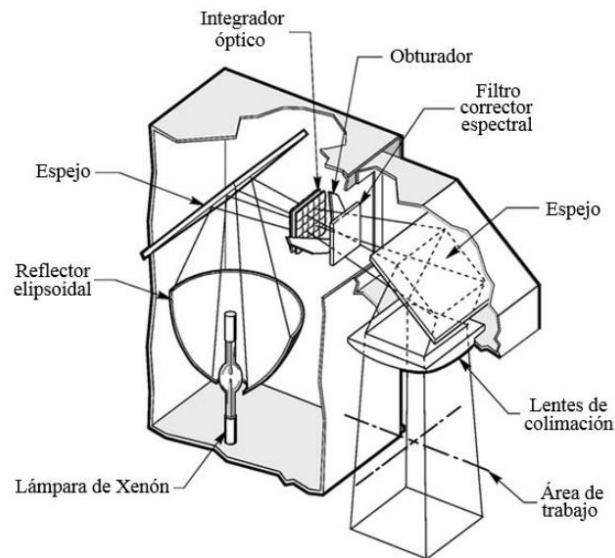


Figura III.8. Esquema de un simulador solar.

III.8. Eficiencia cuántica.

La eficiencia cuántica es la razón del número de portadores colectados por la celda solar respecto al número de fotones de una energía incidente dada en la celda solar. La eficiencia cuántica puede ser debida en función de la longitud de onda o energía. Si todos los fotones de una cierta longitud de onda son absorbidos y los portadores minoritarios resultantes son colectados, entonces la eficiencia cuántica es una longitud de onda en particular es igual a 1. La eficiencia cuántica para fotones con una energía menor al ancho de la banda prohibida es cero.

Mientras la eficiencia cuántica idealmente debe de tener una forma de cuadrado, la eficiencia cuántica para la mayoría de las celdas solares se reduce, debido a los efectos de recombinación. Los mismos mecanismos con los cuales se afecta la probabilidad de recolección también afectan la eficiencia cuántica. Por ejemplo, la pasivación de la superficie frontal puede llegar a afectar la generación de portadores cerca de la superficie, y ya que la luz azul es absorbida muy cerca de la superficie, una alta recombinación en la superficie frontal afectará la parte en azul de la eficiencia cuántica. De la misma manera, la luz verde es absorbida en el volumen de una celda solar y una baja longitud de difusión afectará la probabilidad de recolección desde el volumen de la celda solar y reducirá la eficiencia cuántica en la porción verde del espectro. La eficiencia cuántica puede ser vista como la probabilidad de recolección debido al perfil de generación de un solo fotón, integrado por el espesor del dispositivo y normalizado al número de fotones incidentes [63].

La eficiencia cuántica externa de una celda solar incluye el efecto de pérdidas ópticas, tales como la transmisión y la reflexión. Sin embargo, ésta es usada frecuentemente para observar la eficiencia cuántica de la luz después de que se perdió luz por transmisión y reflexión. La eficiencia cuántica interna o transmitida fuera de la celda solar puede generar portadores de carga recolectables. Por medición de reflexión y transmisión de un dispositivo, la curva de la eficiencia cuántica externa puede ser corregida obteniendo la curva de eficiencia cuántica interna. En la Figura III.9 se muestra la curva característica de una celda solar de kesterita (CZTSSe) incluyendo las pérdidas ópticas que se tienen en las celdas solares [64].

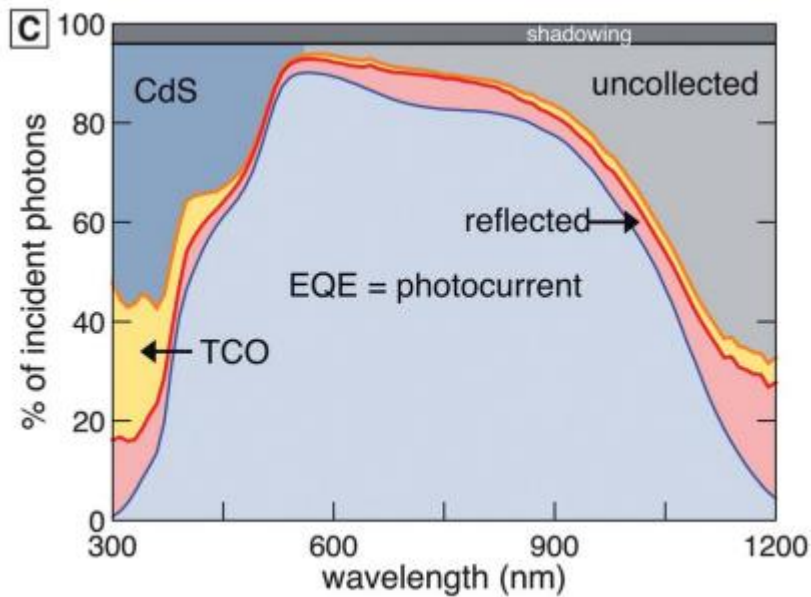


Figura III.9. Curva de eficiencia cuántica externa (EQE) característica de una celda solar de kesterita (CZTSSe) [64].

IV.1. Proceso general para obtención de Cu_2SnS_3 (CTS).

Proceso de depósito

Objetivo general. Obtener películas de CTS para su aplicación como películas absorbentes de radiación solar dependiendo de la temperatura de tratamiento térmico.

Objetivo particular. Observar la influencia de la temperatura en el tratamiento térmico para la obtención de películas de CTS.

Limpieza de sustratos de vidrio.

1. Acetona durante 5 minutos en ultrasonido.
2. Metanol durante 5 minutos en ultrasonido.
3. Secado con flujo de aire.

Nota: El proceso de limpieza se realizó previo al depósito.

Preparación de solución para depósito de CTS.

Se realizó el proceso 1 para obtener las muestras con nomenclatura: C8E1S3, 205C8E1S3, 245C8E1S3, 285C8E1S3, C10E1S3, 245C1E1S3, 285C1E1S3.

PROCESO 1.

Preparación de solución de Tiourea.

1. Pesar 0.61 g de Tiourea $[(\text{NH}_2)_2\text{CS}]$ para tener una molaridad de 0.3 M.
2. 40 ml de metanol en un vaso de precipitado.
3. Añadir Tiourea a los 40 ml de metanol.
4. Someter a baño ultrasónico durante 16 minutos para disolver el compuesto.

Preparación de solución de cloruro de estaño.

1. Pesar 0.45 g de cloruro de estaño $[\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ para tener una molaridad de 0.1 M.
2. 40 ml de metanol en un vaso de precipitado.
3. Añadir cloruro de estaño a los 40 ml de metanol.
4. Someter a baño ultrasónico durante 16 minutos para disolver el compuesto.

Preparación de solución de cloruro de cobre.

Para las soluciones de cloruro de cobre se eligieron tres molaridades (0.08 M, 0.1 M).

1. Pesar la cantidad de cloruro de cobre $[\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ según la molaridad para cada muestra, que se indica en la Tabla IV.1.

- 40 ml de metanol en un vaso de precipitado.
- Añadir cloruro de cobre en los 40 ml de metanol.
- Someter a baño ultrasónico durante 16 minutos para disolver el compuesto.

Tabla IV.1. Especificaciones de peso de cloruro de cobre para cada molaridad.

Muestra	Molaridad	Cantidad
SolCl0.08	0.08 M	0.55 g
SolCl0.1	0.1 M	0.68 g

Una vez obtenidas las soluciones por separado, se mezclaron las soluciones de Tiourea, cloruro de cobre y cloruro de estaño (estrictamente en ese orden). También a la solución se le agregaron 3 gotas de HCl al 37% para estabilizar el pH de la solución, siendo el valor de este igual a 3. Posteriormente, se sometió la mezcla a agitación con una velocidad de 700 rpm, durante 40 minutos y a 40°C.

Las mezclas tuvieron la molaridad que se indica en la Tabla IV.2.

Tabla IV.2. Especificaciones de molaridad para cada solución.

Muestra	Molaridad $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Molaridad $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$	Molaridad $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
SolC8E1S3	0.1 M	0.3 M	0.08 M
SolC1E1S3	0.1 M	0.3 M	0.1 M

Depósito de CTS por el método de rocío pirolítico ultrasónico.

El esquema del sistema de rocío pirolítico ultrasónico que se empleó se ilustra en la figura IV.1.

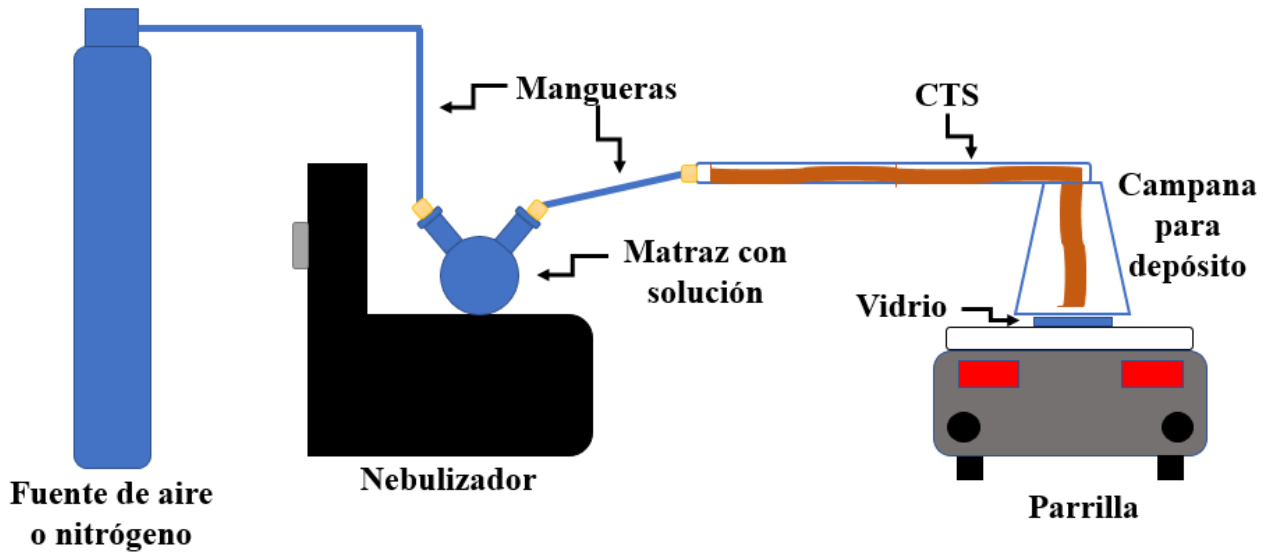


Figura IV.1. Sistema de rocío pirolítico ultrasónico.

A continuación, se describe el procedimiento para el depósito de CTS por rocío pirolítico ultrasónico:

1. Dentro del matraz de bola de dos boquillas, depositar 50 ml de la solución que contiene cloruro de estaño, cloruro de cobre y tiourea, con las molaridades anteriormente especificadas.
2. Colocar el matraz de bola de dos boquillas dentro del nebulizador y colocar los tapones con las mangueras. Una manguera contiene el nitrógeno o aire a utilizar como gas de arrastre y en la otra manguera está conectada a la campana de borosilicato, la cual, está encima de la parrilla.
3. Colocar sobre la parrilla un vidrio limpio.
4. Ajustar la temperatura de la parrilla a una temperatura de 450°C, (la temperatura real sobre la parrilla es de 365°C).
5. Encender el nebulizador y ajustar a la máxima potencia.
6. Cuando se forme completamente la nube dentro del matraz, abrir el flujo de nitrógeno o aire a 0.015 l/min (sccm).
7. Realizar el depósito durante 10 minutos.
8. Cerrar el flujo de nitrógeno y apagar parrilla.
9. Apagar el nebulizador.
10. Retirar vidrio con la capa de CTS.

En la Tabla IV.3 se especifica la nomenclatura para las muestras. Las muestras fueron sometidas a tratamiento térmico durante 30 minutos en ambiente de nitrógeno.

Tabla IV.3. Especificaciones para muestras de CTS obtenidas con fuente de cloruro de cobre y depositadas con nitrógeno como flujo de arrastre y agitación de solución a 700 rpm y su posible tratamiento térmico a 205°C, 245°C y 285°C.

Muestra	Molaridad SnCl ₂ ·2H ₂ O	Molaridad (NH ₂) ₂ CS	Molaridad CuCl ₂ ·2H ₂ O	Temperatura de solución	Tiempo de depósito	Tratamiento térmico
C8E1S3	0.1 M	0.3 M	0.08 M	40°C	10 minutos	-
205C8E1S3	0.1 M	0.3 M	0.08 M	40°C	10 minutos	205°C
245C8E1S3	0.1 M	0.3 M	0.08 M	40°C	10 minutos	245°C
285C1E1S3	0.1 M	0.3 M	0.08 M	40°C	10 minutos	285°C
C10E1S3	0.1 M	0.3 M	0.1 M	40°C	10 minutos	-
245C1E1S3	0.1 M	0.3 M	0.1 M	40°C	10 minutos	245°C
285C1E1S3	0.1 M	0.3 M	0.1 M	40°C	10 minutos	285°C

IV.2. Proceso general para la obtención de sustratos de molibdeno.

Para el proceso de obtención de sustratos de molibdeno, depósito de películas metálicas de Cu/Sn/Zn y, la obtención de la película delgada de kesterita inicialmente se necesita una ardua limpieza de los sustratos de vidrio, comúnmente llamado soda lime glass. La limpieza de los vidrios fue un paso fundamental ya que, al realizar el depósito de molibdeno, una mala limpieza podría generar burbujas en la película (pin holes), además de generar otros efectos por medio de la contaminación del mismo molibdeno. La limpieza de los sustratos de vidrio se realizó como se describe a continuación:

1. Sopletear el vidrio con argón para eliminar polvo.
2. Lavar el vidrio con jabón y agua de manera abundante.
3. Enjuagar con agua corriente.
4. Enjuagar con agua destilada.
5. Sumergir el sustrato de vidrio en agua durante 10 minutos y a temperatura de 55°C en baño ultrasónico.
6. Sumergir el sustrato de vidrio en acetona durante 10 minutos y a temperatura de 55°C en baño ultrasónico.
7. Sumergir el sustrato de vidrio en isopropanol durante 10 minutos y a temperatura de 55°C en baño ultrasónico.
8. Sumergir el sustrato de vidrio en agua durante 10 minutos y a temperatura de 55°C en baño ultrasónico.
9. Realizar el secado con argón.

Una vez limpio el sustrato de vidrio, inmediatamente se introduce a la precámara de vacío del sistema de Sputtering. La estructura del sustrato de molibdeno está compuesta por dos diferentes tipos de molibdeno: molibdeno A (MoA) y molibdeno B (MoB).

El molibdeno obtenido con baja presión y alta densidad de potencia muestra buenas características eléctricas, y además de una baja resistencia laminar (MoA), pero muestra problemas de selenización y sulfurización. En este caso, se ha reportado que la mejor estructura es MoA/MoB/MoA, ya que evita una sobresulfurización. En el caso del MoB, da una compresión ligeramente menor, lo cual, da un estrés menor, pero con mayores micro tensiones [65].

En la Figura IV.2 se especifican los espesores de cada capa de molibdeno. La última capa de 50 nm es de sacrificio la cual forma disulfuro de molibdeno (MoS_2) que no afecta el desempeño de las celdas. Además, las capas de molibdeno tienen ese orden con el objetivo de realizar un contacto óhmico con el CTS y CZTS y que no exista una gran pérdida de portadores creados. Finalmente, se obtienen sustratos de molibdeno de una resistencia laminar muy baja (entre $0.6 \Omega/\square$ y $0.9 \Omega/\square$) como ha sido reportado anteriormente [65].

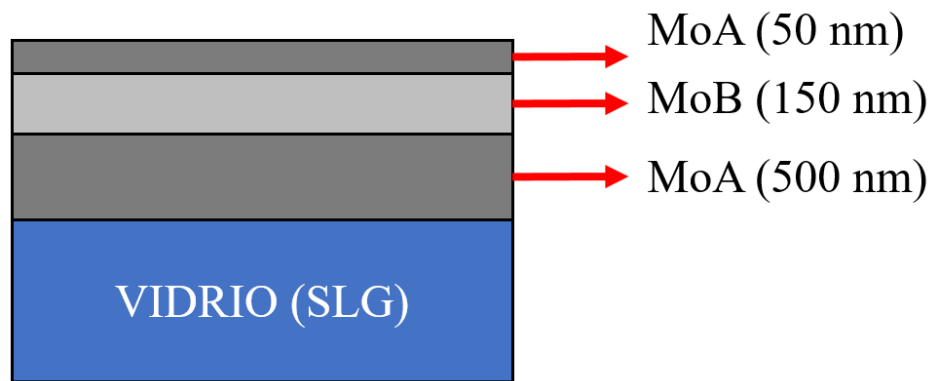


Figura IV.2. Esquema para la especificación de la composición del sustrato de molibdeno.

El depósito de molibdeno se realizó con un sistema de DC magnetron Sputtering marca Alliance Ac450. Los depósitos de cada capa de molibdeno fueron de 22 minutos y 30 segundos para la capa de molibdeno A (~500 nm), 9 minutos y 30 segundos para la capa de molibdeno B (~150 nm) y finalmente, 2 minutos y 10 segundos para la última capa de molibdeno A (~50 nm).

IV.3. Proceso general para la obtención de celdas solares de Cu_2SnS_3 (CTS).

El proceso para las celdas de CTS (Cu_2SnS_3) fue similar al proceso para las celdas de CZTS. Para la obtención de las películas de CTS se realizó el depósito de SLG/Mo, como ya se describió en la sección IV.2. Posteriormente se realizó el depósito de películas metálicas de cobre y estaño por medio del sistema de DC magnetron Sputtering marca Alliance CT100. En la Tabla IV.4 se describen los tiempos de depósito y espesores de cada capa metálica y las razones de Cu/Sn.

Tabla IV.4. Razones de depósito de las películas metálicas para la obtención de CTS.

Muestra	Tiempo de depósito (Cu y Sn)	Espesores de Cu y Sn (nm)	Cu/Sn
CTS1	Cu (15 min, 50 s) Sn (43 min, 40 s)	Cu (276 nm) Sn (384 nm)	1.57
CTS2	Cu (17 min, 40 s) Sn (40 min, 10 s)	Cu (269 nm) Sn (391 nm)	1.92
CTS3	Cu (17 min, 50 s) Sn (39 min, 30 s)	Cu (304 nm) Sn (356 nm)	1.94

La sulfurización de las capas metálicas se realizó dentro de una caja de grafito, donde se depositaron los vidrios con las capas metálicas, así mismo se introdujeron dos crisoles que contienen 100 mg de azufre y 5 mg de estaño, respectivamente. El perfil de temperatura para la obtención de CTS (Cu_2SnS_3) es similar al proceso para las celdas de CZTS. El cual también contiene dos escalones de temperatura, el primero a 350°C durante 30 minutos y el segundo a 550°C durante 15 minutos. Este perfil de temperatura ya ha sido reportado y en el cual, se obtuvieron buenos resultados [66].

Después de la obtención de películas de CTS, se procedió a la fabricación de los dispositivos fotovoltaicos. Para esto, se realizó el depósito de CdS (con espesor aproximado de 50 nm) sobre las estructuras SLG/Mo/CTS, por medio de la técnica de baño químico [67]. Finalmente, se depositaron las capas de i-ZnO (50 nm) e ITO (250 nm) por medio de un sistema de DC magnetron sputtering marca Alliance Ac450 (la resistencia de hoja de la estructura i-ZnO e ITO fue de $\sim 50\text{-}55 \Omega/\square$). Una vez fabricadas las estructuras, se procedió a realizar el rayado para obtener celdas solares de 3 mm X 3 mm. Una vez finalizadas las celdas solares, se procede a realizar las mediciones de J-V para poder obtener las figuras de mérito, y así, saber la eficiencia que proporcionan dichas celdas.

En resumen, se muestra el proceso en la figura IV.3, la cual muestra el depósito de las capas y la finalización de las celdas solares con la capa de CTS como capa absorbente.

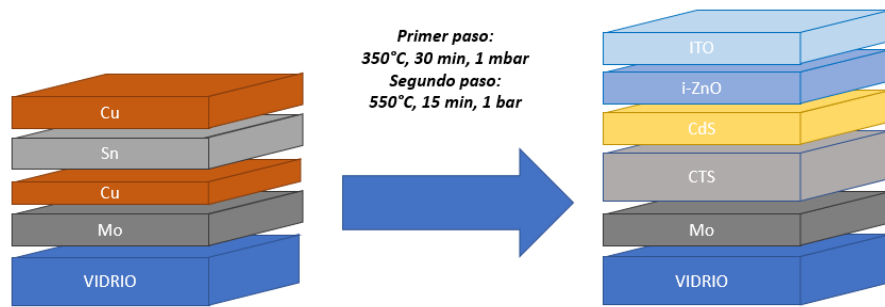


Figura IV.3. Esquema de la celda solar con CTS como capa absorbente, antes y después de la sulfurización y depósito de CdS, ZnO e ITO.

IV.4. Obtención de celdas solares de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) sobre sustratos de molibdeno y FTO.

El proceso experimental para las celdas solares de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ se divide en diferentes pasos. Inicialmente, se propuso utilizar 2 diferentes tipos de sustrato para la fabricación de las celdas solares: sustrato de molibdeno y sustrato de FTO.

Las celdas solares con sustrato de molibdeno y FTO, además de formar la estructura “convencional”: SLG/Mo/CZTS/CdS/i-ZnO/ITO, también se fabricaron celdas solares con una capa delgada de Al_2O_3 para pasivar la interfaz de CZTS/CdS: teniendo como estructura SLG/Mo/CZTS/ Al_2O_3 /CdS/i-ZnO/ITO. En el diagrama mostrado en la Figura IV.4 se presenta como se desarrolló el experimento, tomando en cuenta los tipos de sustrato, si cuentan con pasivación con Al_2O_3 y las diferentes caracterizaciones que se presentarán en el capítulo V.

Inicialmente, los tres sustratos fueron puestos en la misma caja de grafito, con las mismas razones catiónicas ($\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ & Zn/Sn) con el objetivo de que el perfil de temperatura no fuera variable, y que, por lo tanto, la película de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ no fuera variable sobre los tres diferentes tipos de sustrato.

Las películas metálicas de cobre, zinc y estaño se realizaron sobre sustratos de SLG, SLG/Mo y SLG/FTO/Mo, por medio de un sistema de DC magnetron sputtering (Alliance CT100).

Para los precursores de cobre, zinc y estaño se eligieron las razones mostradas en la Tabla IV.5.

Tabla IV.5. Espesores y razones de depósito para precursores de CZT.

No. de depósito	Espesor Cu (nm)	Espesor Sn (nm)	Espesor Zn (nm)	Zn/Sn	Cu / (Zn+Sn)	Espesor (nm)
A	209	290	201	1.21	0.737	700
B	192	300	180	1.05	0.704	672
C	188	257	171	1.15	0.761	616

En cada depósito se colocó un sustrato de SLG/Mo de 5 cm X 5 cm, un sustrato de SLG/FTO/Mo de 5 X 5 cm y un sustrato de vidrio de 10 cm X 5 cm.

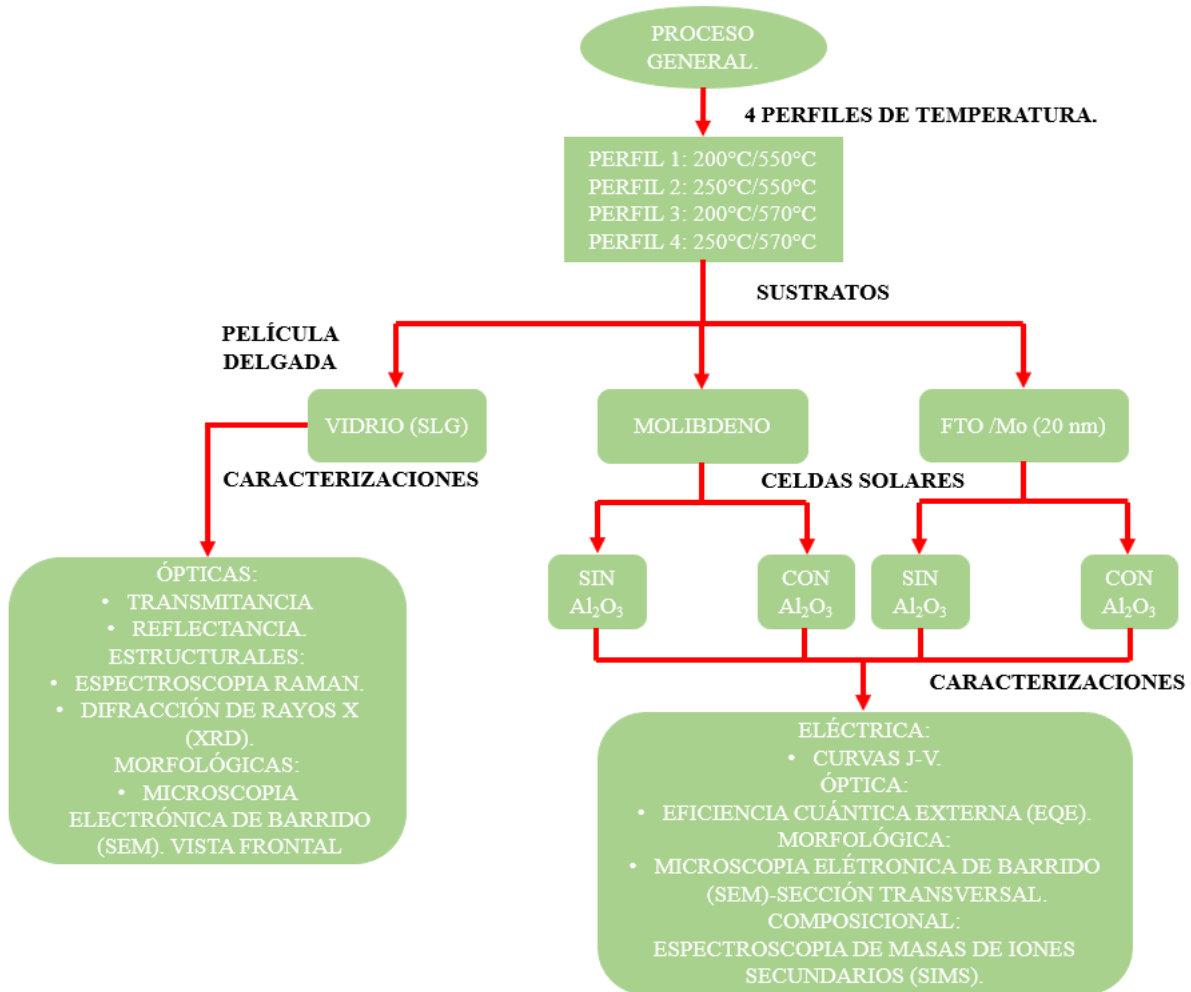


Figura IV.4. Diagrama del experimento realizado con diferentes perfiles de temperatura.

Los sustratos de SLG/Mo y SLG/FTO/Mo fueron cortados en 4 partes para obtener muestras de 2.5 cm X 2.5 cm. Los sustratos de vidrio de 10 cm X 5 cm fueron cortados en 4 partes y obtener muestras de 2.5 cm X 5 cm. Cada ejemplar de cada sustrato (1 muestra con sustrato de SLG, 1 muestra con sustrato de SLG/Mo y 1 muestra con sustrato de SLG/FTO/Mo) fueron sometidas a los respectivos perfiles de temperatura para la sulfurización: Perfil 1 (200°C/550°C), Perfil 2 (250°C/550°C), Perfil 3 (200°C/570°C) y Perfil 4 (250°C/570°C).

IV.4.1. Perfiles de temperatura.

Como se mencionó en la sección anterior, los procesos de sulfurización se realizaron con 4 diferentes perfiles de temperatura. Para cada proceso de sulfurización para las capas de cobre, zinc y estaño depositadas sobre SLG/Mo, SLG/FTO/Mo y SLG se introdujeron en una caja de grafito con 100 mg de azufre y 5 mg de estaño. Además, se ubicaron dentro de la caja como se muestra en la Figura IV.5. Se utilizaron 4 diferentes perfiles de temperatura para la sulfurización, como se describe a continuación.

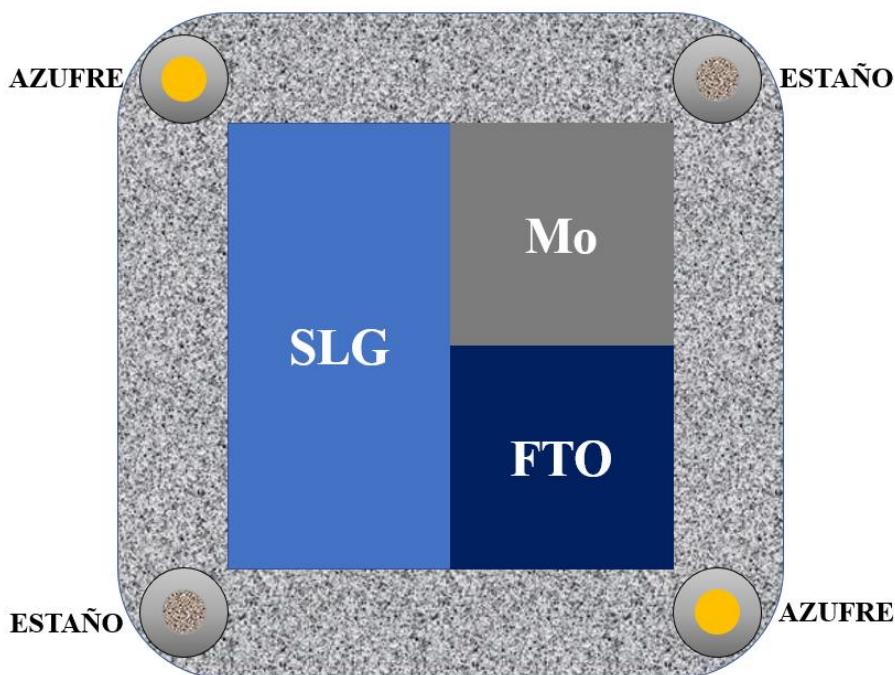


Figura IV.5. Diagrama de los diferentes procesos para las películas y celdas solares de kesterita con diferentes sustratos.

El proceso 1 requirió de dos diferentes escalones de temperatura. El primer escalón se estableció a 200°C con una duración de 15 minutos a una presión de 1 mbar y el segundo escalón se estableció a 550°C con una duración de 30 minutos a una presión de 1 bar ilustrado en la Figura IV.6. Ambas rampas fueron a 20°C/min.

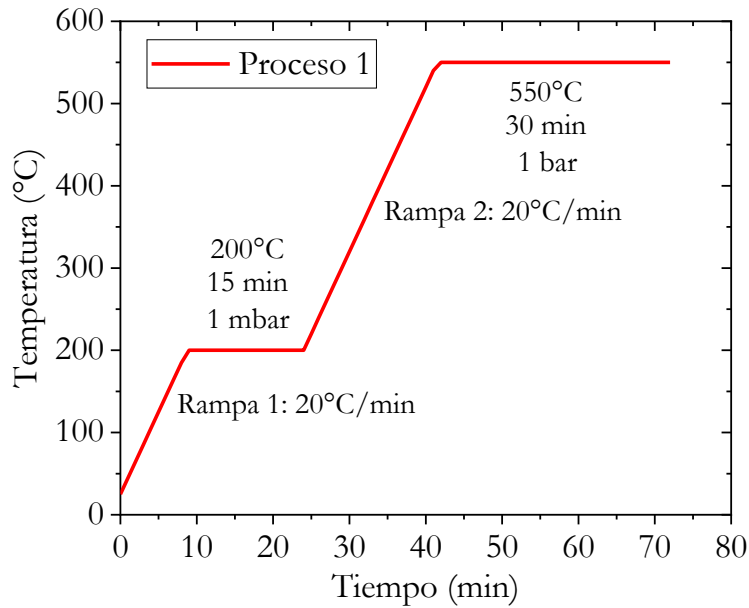


Figura IV.6. Perfil de temperatura para obtención de absorbedor de CZTS (Proceso 1).

El proceso 2 también requirió de dos diferentes escalones de temperatura. El primer escalón se estableció a 250°C con una duración de 15 minutos a una presión de 1 mbar y el segundo escalón se estableció a 550°C con una duración de 30 minutos a una presión de 1 bar ilustrado en la Figura IV.7. Ambas rampas fueron a 20°C/min.

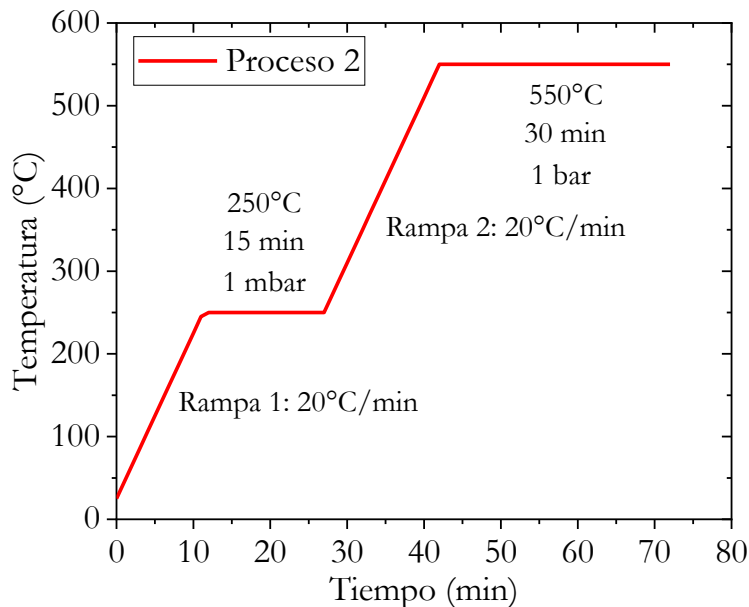


Figura IV.7. Perfil de temperatura para obtención de absorbedor de CZTS (Proceso 2).

El proceso 3 se realizó con dos diferentes escalones de temperatura. El primer escalón se estableció a 200°C con una duración de 15 minutos a una presión de 1 mbar y el segundo escalón se estableció a 570°C con una duración de 30 minutos a una presión de 1 bar ilustrado en la Figura IV.8. Ambas rampas fueron a 20°C/min.

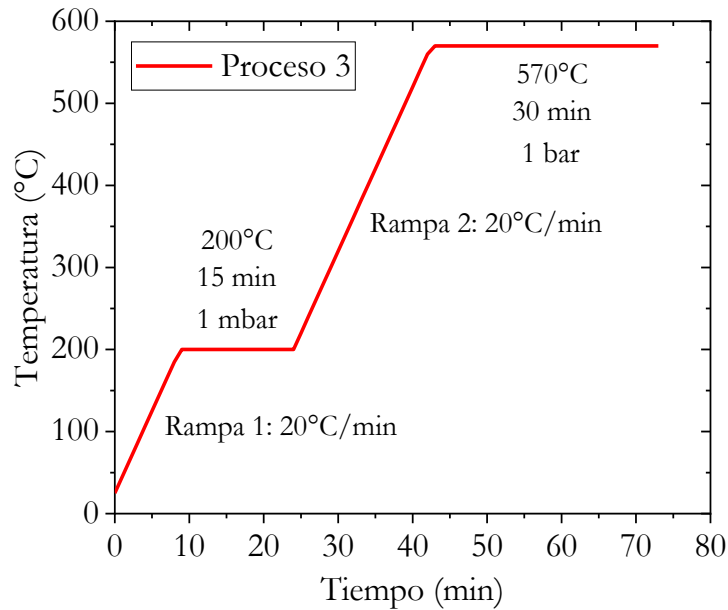


Figura IV.8. Perfil de temperatura para obtención de absorbedor de CZTS (Proceso 3).

El proceso 4 fue realizado con dos diferentes escalones de temperatura. El primer escalón se estableció a 250°C con una duración de 15 minutos a una presión de 1 mbar y el segundo escalón se estableció a 570°C con una duración de 30 minutos a una presión de 1 bar ilustrado en la Figura IV.9. Ambas rampas fueron a 20°C/min.

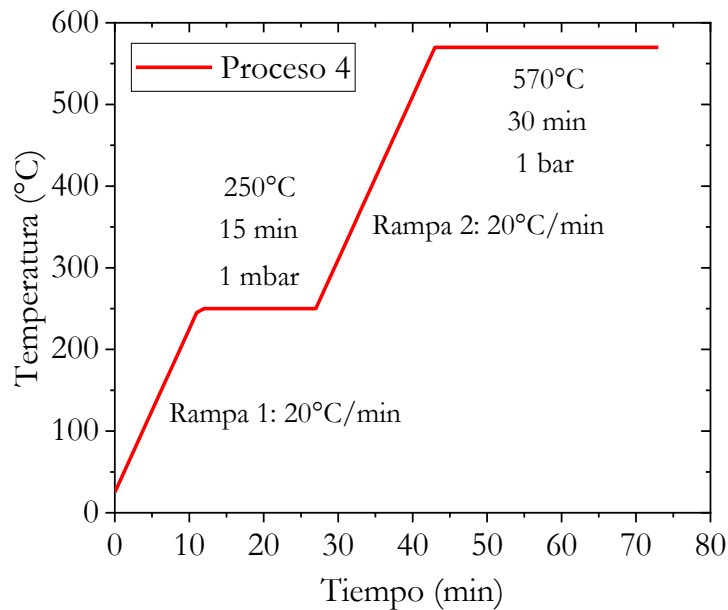


Figura IV.9. Perfil de temperatura para obtención de absorbedor de CZTS (Proceso 4).

Una vez realizadas las sulfurizaciones, se procedió a fabricar los dispositivos como se explicará en la siguiente sección.

IV.4.2. Fabricación de las celdas solares con sustrato de molibdeno y FTO sin/con Al_2O_3 .

Las muestras con sustrato de molibdeno y FTO se utilizaron para la fabricación de celdas solares, se realizaron las caracterizaciones: eléctricas, ópticas, morfológicas y composicionales.

Se empleó FTO comercial (Kaivo P001), con una resistividad de $<10 \Omega/\square$ y un espesor aproximado de 800 nm (esta capa de FTO está sobre SLG).

La limpieza del FTO se realizó como se describe a continuación:

1. Sopletear el vidrio con argón para eliminar polvo.
2. Enjuagar con agua corriente y finalmente, se enjuaga con agua destilada.
3. Sumergir el sustrato de vidrio en isopropanol durante 10 minutos y a temperatura de 55°C en baño ultrasónico.
4. Sumergir el sustrato de vidrio en agua durante 10 minutos y a temperatura de 55°C en baño ultrasónico.
5. Realizar el secado con argón.

Inmediatamente después de la limpieza se depositó 20 nm de MoA por medio del sistema de DC magnetron Sputtering marca Alliance Ac450.

Una vez finalizado el tratamiento de sulfurización, las muestras con sustratos de SLG/Mo y SLG/FTO/Mo se cortaron a la mitad para obtener muestras de 2.5 cm X 1.25 cm para así, realizar celdas solares con una interfaz de Al_2O_3 y hacer una comparación con las celdas solares que no contengan Al_2O_3 .

Posterior a la obtención de las películas de CZTS con los diferentes perfiles de temperatura, se les realizó a éstas, un tratamiento térmico en una parrilla (hot plate) a 280°C durante 7 minutos. Una vez finalizado el tratamiento térmico, se realizó un ataque químico con cianuro de potasio (KCN) al 2% a temperatura ambiente 2 minutos. Una vez obtenidas las muestras, con los tratamientos de hot plate y KCN, se dividieron como se mencionó anteriormente, y se procedió a realizar el depósito de Al_2O_3 (a las muestras que les corresponde) por medio de evaporación.

La evaporación de Al_2O_3 se realizó con el plato en movimiento, con una presión inicial de 2.7×10^{-5} mbar, un voltaje DC de 2.1 V, una corriente de 282 A, con una potencia máxima de 70% y un espesor de Al_2O_3 de 3 nm, aproximadamente. Posterior al depósito de Al_2O_3 , se realizó el baño químico para el depósito de CdS (50 nm) y el depósito de las capas ventana i-ZnO (50 nm) e ITO (200 nm) por medio de DC

magnetron sputtering (Alliance Ac450). Las estructuras obtenidas para conformar las celdas solares son las siguientes:

SLG/Mo/CZTS/CdS/i-ZnO/ITO, SLG/FTO/Mo/CZTS/CdS/i-ZnO/ITO, SLG/Mo/CZTS/Al₂O₃/CdS/i-ZnO/ITO & SLG/FTO/Mo/CZTS/Al₂O₃/CdS/i-ZnO/ITO.

Al finalizar el proceso de depósito, se procedió a realizar el paso de rayado (scribing), el cual, consistió en separar las celdas solares, dejando solamente como contacto común el molibdeno. Se propuso que las celdas solares tuvieran un tamaño de 3 mm X 3 mm.

Finalmente, se depositó una pequeña cantidad de Indio sobre el molibdeno para que éste sirviera como contacto. El esquema de la celda solar de CZTS sobre sustrato de molibdeno sin y con Al₂O₃ se muestra en la Figura IV.10. De igual manera, en la Figura IV.11 se muestra el esquema de la celda solar de CZTS sobre sustrato de FTO sin y con Al₂O₃.

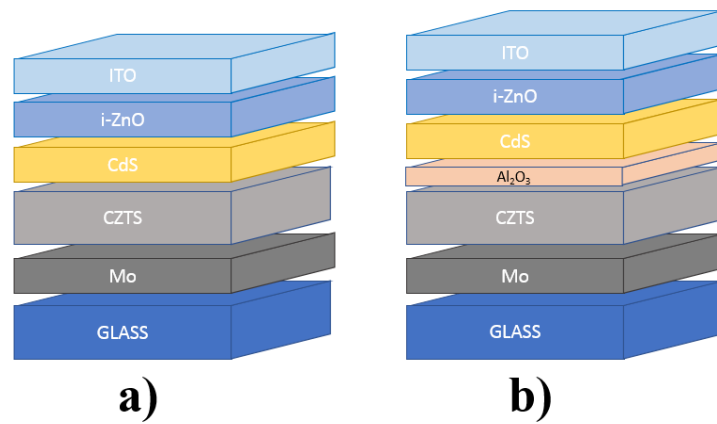


Figura IV.10. Esquema de celda solar con CZTS como capa absorbente sobre sustrato de molibdeno a) sin Al₂O₃ y b) con Al₂O₃, y depósito de CdS, ZnO e ITO.

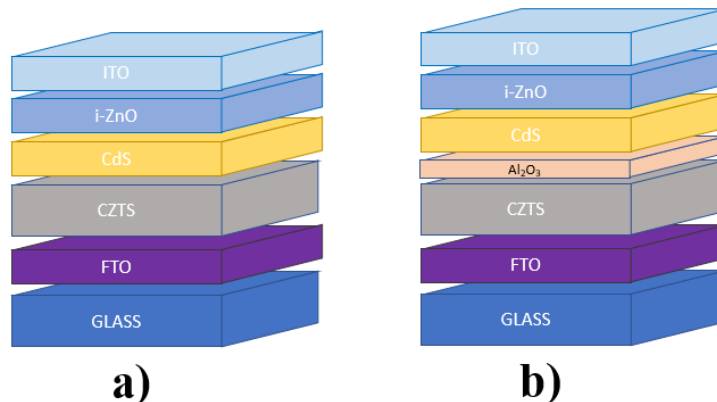


Figura IV.11. Esquema de celda solar con CZTS como capa absorbente sobre sustrato de FTO a) sin Al₂O₃ y b) con Al₂O₃, y depósito de CdS, ZnO e ITO.

En la Figura IV.12 se presenta el diagrama de bandas de los dispositivos con estructura a) CZTS/CdS/ZnO/ITO el cual pertenece a la estructura de la figura IV.10 a) y en el inciso b) se presenta el diagrama con estructura b) CZTS/Al₂O₃/CdS/ZnO/ITO, la cual, pertenece a la estructura de la figura IV.10 b).

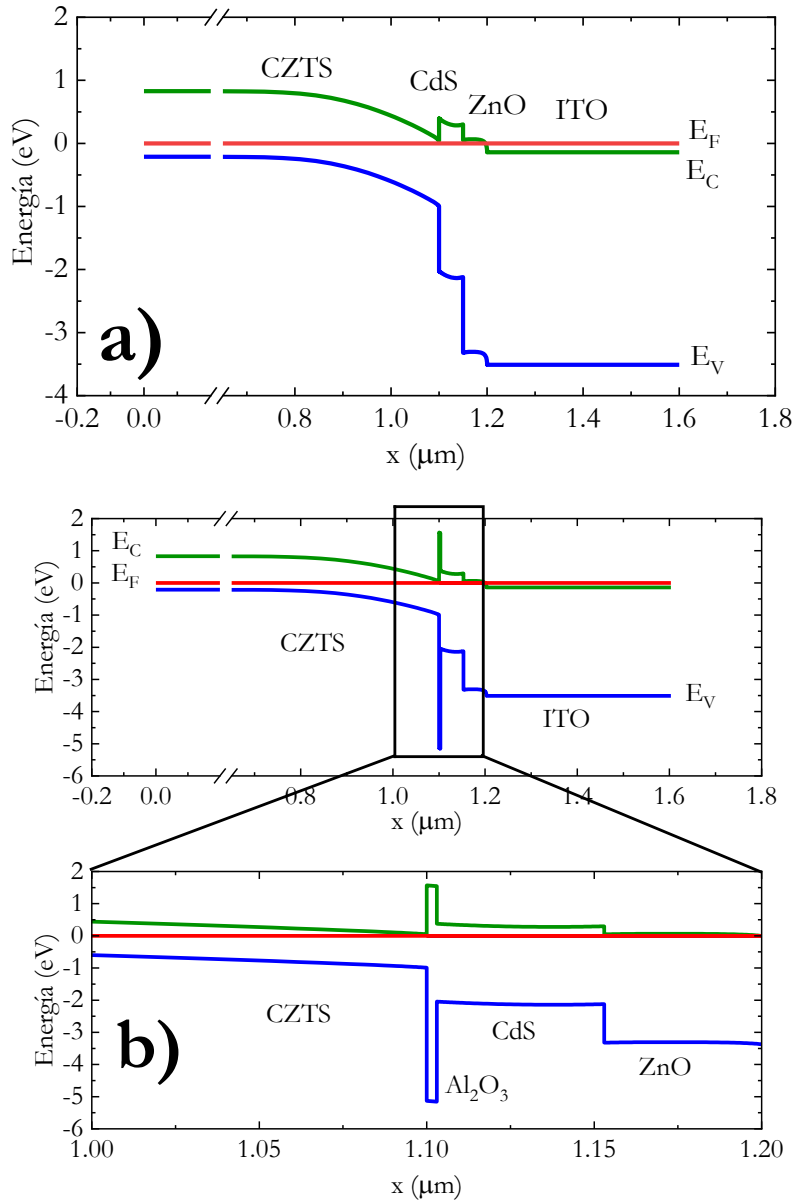


Figura IV.12. a) Diagrama de bandas del dispositivo CZTS/CdS/ZnO/ITO y b) diagrama de bandas del dispositivo CZTS/Al₂O₃/CdS/ZnO.

Con la ayuda de estos diagramas, se puede explicar detenidamente la función de cada una de las películas. La película de CZTS es la capa absorbente de radiación solar, la película de CdS es la capa buffer para formar una unión pn con la película de CZTS y así puedan ser separados los portadores de carga creados. La película de ZnO sirve para tener un mejor acople con el contacto superior y no existan barreras para los portadores de carga creados. Finalmente, la película de ITO funciona como contacto superior en los dispositivos. Cabe mencionar que en los diagramas de banda no está dibujado el contacto inferior, el cual, es de molibdeno. Por otra parte, en la figura IV.12 b) se observa una película de Al_2O_3 entre las películas de CZTS y CdS. Este es para realizar una pasivación en la interfaz CZTS/CdS y evitar la recombinación de portadores en este sitio.

Una vez finalizadas las celdas solares, se procedió a realizar las mediciones de J-V para poder obtener las figuras de mérito, y así, saber la eficiencia que proporcionan dichas celdas.

En la tabla IV.6, IV.7, IV.8 y IV.9 se muestran las especificaciones de cada muestra para diferente perfil de temperatura y si contiene o no contiene Al_2O_3 .

Tabla IV.6. Especificaciones de las muestras obtenidas con el proceso 1, sin/con Al_2O_3 .

Nombre	Zn/Sn	Cu / (Zn+Sn)	Al_2O_3
MA1A	1.21	0.737	X
MA1B	1.21	0.737	✓
FA1A	1.21	0.737	X
FA1B	1.21	0.737	✓
MB1A	1.05	0.704	X
MB1B	1.05	0.704	✓
FB1A	1.05	0.704	X
FB1B	1.05	0.704	✓
MC1A	1.15	0.761	X
MC1B	1.15	0.761	✓
FC1A	1.15	0.761	X
FC1B	1.15	0.761	✓

PROCESO 2.

Tabla IV.7. Especificaciones de las muestras obtenidas con el proceso 2, sin/con Al_2O_3 .

Nombre	Zn/Sn	Cu / (Zn+Sn)	Al_2O_3
MA2A	1.21	0.737	X
MA2B	1.21	0.737	✓
FA2A	1.21	0.737	X
FA2B	1.21	0.737	✓
MB2A	1.05	0.704	X
MB2B	1.05	0.704	✓
FB2A	1.05	0.704	X
FB2B	1.05	0.704	✓
MC2A	1.15	0.761	X
MC2B	1.15	0.761	✓
FC2A	1.15	0.761	X
FC2B	1.15	0.761	✓

PROCESO 3.

Tabla IV.8. Especificaciones de las muestras obtenidas con el proceso 3, sin/con Al_2O_3 .

Nombre	Zn/Sn	Cu / (Zn+Sn)	Al_2O_3
MA3A	1.21	0.737	X
MA3B	1.21	0.737	✓
FA3A	1.21	0.737	X
FA3B	1.21	0.737	✓
MB3A	1.05	0.704	X
MB3B	1.05	0.704	✓
FB3A	1.05	0.704	X
FB3B	1.05	0.704	✓
MC3A	1.15	0.761	X
MC3B	1.15	0.761	✓
FC3A	1.15	0.761	X
FC3B	1.15	0.761	✓

PROCESO 4.

Tabla IV.9. Especificaciones de las muestras obtenidas con el proceso 4, sin/con Al_2O_3 .

Nombre	Zn/Sn	Cu / (Zn+Sn)	Al_2O_3
MA4A	1.21	0.737	X
MA4B	1.21	0.737	✓
FA4A	1.21	0.737	X
FA4B	1.21	0.737	✓
MB4A	1.05	0.704	X
MB4B	1.05	0.704	✓
FB4A	1.05	0.704	X
FB4B	1.05	0.704	✓
MC4A	1.15	0.761	X
MC4B	1.15	0.761	✓
FC4A	1.15	0.761	X
FC4B	1.15	0.761	✓

V.1. Resultados del proceso de las películas de CTS.

El objetivo planteado para las películas de CTS fue observar la influencia del tratamiento térmico, reflejado en algún cambio estructural o morfológico. Por otra parte, como se explicó anteriormente, las películas de CTS se depositaron por medio del sistema de rocío pirolítico ultrasónico. En la Tabla V.1 se muestran las características de depósito en cuestión de molaridad. Además, se especifica si se les realizó algún tratamiento térmico.

Tabla V.1. Características de las muestras de CTS depositadas por spray pirólisis.

Muestra	CuCl ₂	SnCl ₂	Tiourea	Tratamiento térmico. (°C)
C8E1S3	0.08 M	0.1 M	0.3 M	-
205C8E1S3	0.08 M	0.1 M	0.3 M	205
245C8E1S3	0.08 M	0.1 M	0.3 M	245
285C8E1S3	0.08 M	0.1 M	0.3 M	285
C10E1S3	0.1 M	0.1 M	0.3 M	-
245C1E1S3	0.1 M	0.1 M	0.3 M	245
285C1E1S3	0.1 M	0.1 M	0.3 M	285

Inicialmente, se debe de tomar en cuenta la diferencia en molaridades, exclusivamente del CuCl₂.

V.1.1. Análisis de Perfilometría de las películas de CTS.

Los espesores de las películas depositadas fueron medidos con un perfilómetro Veeco (Bruker), DEKTAK 150 con un “stylus” de 12 μm. En la Tabla V.2. se muestran los espesores de cada ejemplar.

Tabla V.2. Espesores de las muestras de CTS.

Muestra	Tratamiento térmico (°C)	Espesor (nm)
C8E1S3	-	341±31
C10E1S3	-	393±28
205C8E1S3	205	381±15
245C8E1S3	245	312±17
245C1E1S3	245	200±26
285C8E1S3	285	333±37
285C1E1S3	285	205±29

V.1.2. Análisis de Difracción de rayos X (XRD) de las películas de CTS.

Las mediciones de difracción de rayos X (XRD) fueron obtenidas por un difractómetro D8 Discover Bruker usando una fuente de $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) en configuración de haz rasante con una incidencia de 1° . En la Figura V.1. se observan los patrones de difracción de rayos X de las muestras prístinas C8E1S3 y C10E1S3. Ambas películas mostraron la fase $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ (JCPDS No.051-0932).

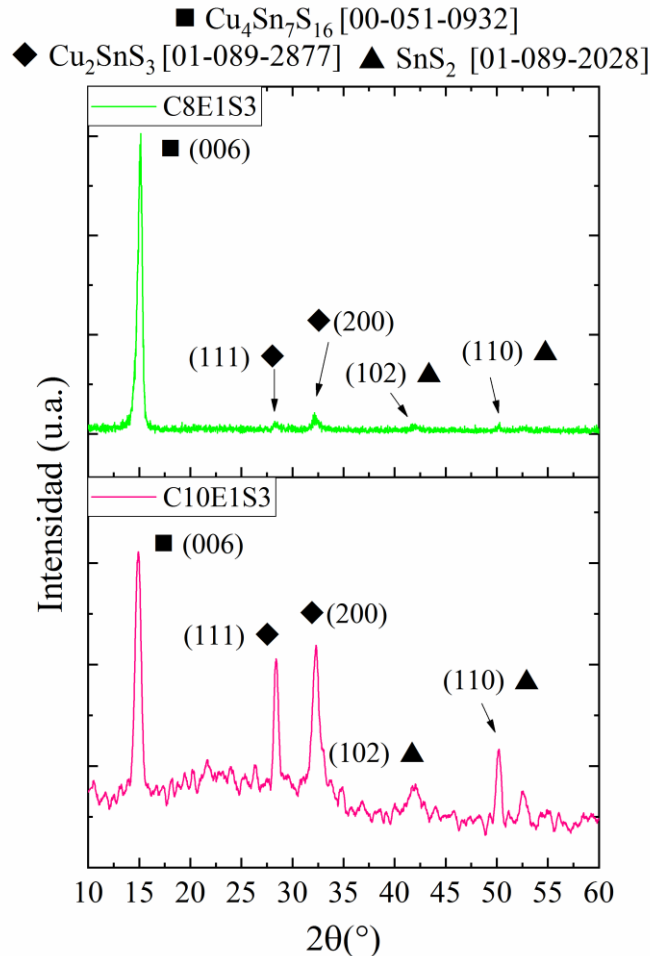


Figura V.1. Difractograma de GI-XRD de las películas de CTS sin tratamiento térmico. a) C8E1S3 y b) C10E1S3.

El pico asociado al plano cristalino (006) está relacionado a la fase $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$. Este pico es el más intenso en ambas muestras y está situado en $2\theta=14.799^\circ$. La fase Cu_2SnS_3 está identificada como fase secundaria. Los picos a $2\theta=28.447^\circ$ y $2\theta=32.965^\circ$ corresponden a la fase cúbica Cu_2SnS_3 orientada en los planos (111) y (200) (JCPDS No. 89-2877), respectivamente. Además, se muestran los picos que no corresponden a las fases de CTS. Los picos a $2\theta=41.916^\circ$ y $2\theta=50.005^\circ$ son relacionados a la fase SnS_2 (JCPDS No. 89-2028). La diferencia en intensidad entre ellos puede ser debido a la pobre calidad cristalina.

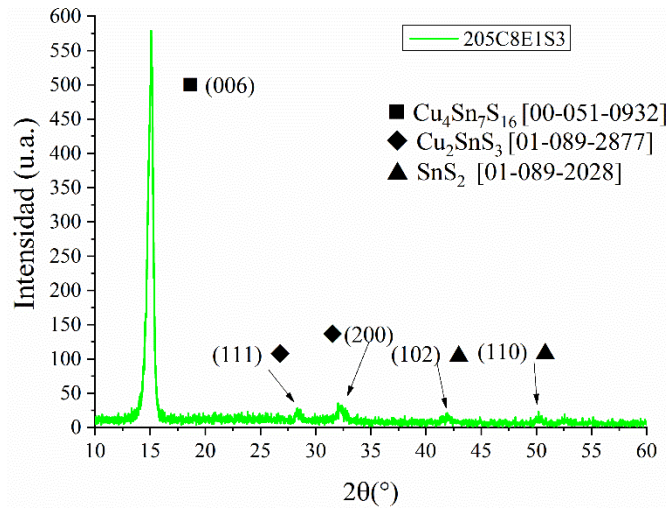


Figura V.2. Difractograma de GI-XRD de las películas de CTS con 0.08M de CuCl₂ (tratamiento térmico a 205°C).

La Figura V.3. se muestran los patrones de difracción de rayos X con configuración de haz rasante de las muestras 245C8E1S3, 285C8E1S3, 245C1E1S3 y 285C1E1S3. La muestra 245C8E1S3 mostró un pico intenso en $2\theta=14.799^\circ$, este pico pertenece a la fase Cu₄Sn₇S₁₆ (JCPDS No. 51-0932). También, el difractograma mostró dos picos en $2\theta=28.447^\circ$ y $2\theta=32.965^\circ$ que pertenecen a la fase Cu₂SnS₃ (JCPDS No. 89-2877). La muestra 285C8E1S3 presentó un pico intenso en $2\theta=14.799^\circ$ que pertenece a Cu₄Sn₇S₁₆, pero los picos que pertenecen a la fase Cu₂SnS₃ han reducido su intensidad y los picos de la fase de SnS₂ desaparecieron.

Para obtener más información de las películas de CTS: el tamaño de cristal (D), el estrés (ϵ), densidad de dislocación (δ) y el número de cristales por área (N), fueron calculados.

El tamaño de cristal (D) fue calculado de los difractogramas de XRD usando la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (V.1)$$

Donde λ es la longitud de onda de los rayos X utilizados, en nuestro caso $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$, β es el FWHM del pico en su máxima intensidad y θ es el ángulo de Bragg [68].

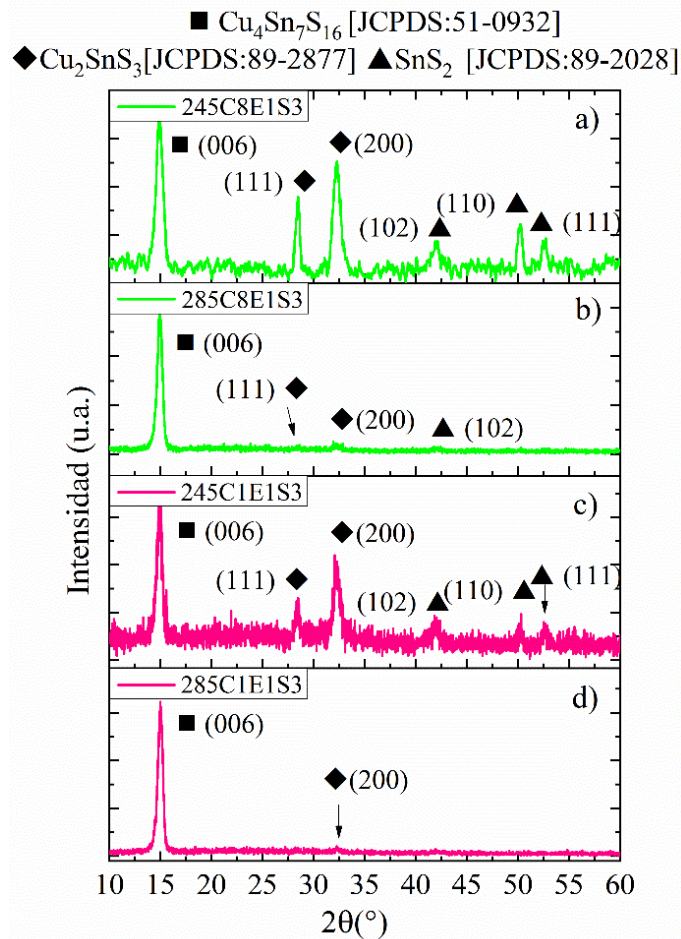


Figura V.3. Difractograma de GI-XRD de las películas de CTS depositadas con 0.08M de CuCl_2 con un tratamiento térmico a: a) 245°C (muestra 245C8E1S3), b) 285°C (muestra 285C8E1S3) y películas con 0.1M de CuCl_2 con tratamiento térmico a: c) 245°C (muestra 245C1E1S3) y d) 285°C (muestra 285C1E1S3).

El estrés debido a la imperfección de los cristales y la distorsión fueron calculados utilizando la fórmula [69]:

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (V. 2)$$

Donde β es el FWHM del pico en su máxima intensidad y θ es el ángulo de Bragg.

Las densidades de dislocación (δ) de las películas fueron calculadas usando la fórmula [70]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (V. 3)$$

Donde D es el tamaño de cristal calculado anteriormente.

El número de cristales (N) por área, fue determinado usando la ecuación [71]:

$$N = \frac{t}{D^3} \quad (V. 4)$$

Donde t es el espesor de la película y D es el tamaño de cristal. Todos los parámetros estructurales están mostrados en la Tabla V.3.

Tabla V.3. Parámetros estructurales calculados para las muestras de CTS de sus patrones de XRD.

Muestra	hkl	Tamaño del cristal D (nm)	Estrés ε $\times 10^{-2}$ (línea ⁻² m ⁻⁴)	Densidad de dislocación $\delta \times 10^{-3}$ (nm ⁻²)	$N \times 10^{-17}$ (m ⁻²)
C8E1S3	006	18.1	1.4	3.0	0.57
205C8E1S3	006	17.3	1.5	3.3	0.73
245C8E1S3	006	11.9	2.2	7.0	1.84
285C8E1S3	006	16.2	1.6	3.7	0.77
C10E1S3	006	15	1.7	4.4	1.12
245C1E1S3	006	14	1.9	5.1	0.72
285C1E1S3	006	17.3	1.5	3.3	0.39

En las películas de CTS, no fue suficiente el uso del análisis de rayos X para tener clara la fase predominante. En general, las películas de CTS tienen muchas fases, tales como: triclinica [24], monoclinica [72], cúbica [12, 26, 73] y tetragonal [74].

V.1.3. Análisis de Espectroscopia Raman de las películas de CTS.

Las mediciones Raman fueron hechas usando un equipo LabRam Horiba con un microscopio Olympus Serie BX41 con una longitud de onda de excitación de 632.8 nm. La espectroscopía Raman nos permitió la evaluación de fases secundarias de las películas. En la Figura V.4 se muestran los espectros Raman de las muestras 245C8E1S3, 285C1E1S3, 245C1E1S3 y 285C1E1S3. Todas las muestras presentaron sus picos en la posición: 313 cm⁻¹ y 355 cm⁻¹. El pico en 313 cm⁻¹ es atribuido a la posible ocupación de Sn⁺² en vacancias de Cu, dando lugar a un desplazamiento de los átomos vecinos, y así, induciendo estrés en la red. De igual manera provocando un acortamiento en distancias entre Sn⁴⁺ y Sn²⁻ o Cu⁺ y S²⁻ relacionados a la fase de Cu₄Sn₇S₁₆ [75, 76] y el pico en 355 cm⁻¹ es atribuido al modo principal A' de Cu₂SnS₃ [5, 9, 26, 77].

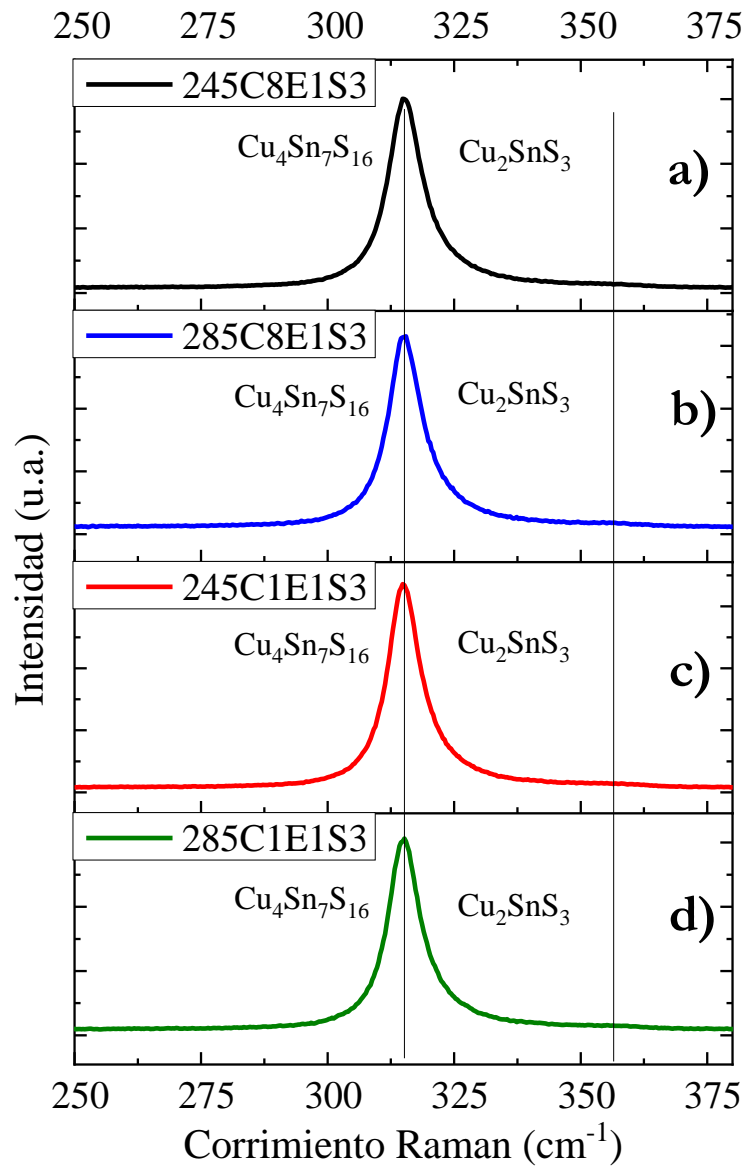


Figura V.4. Espectro Raman de películas CTS a) 245C8E1S3, b) 285C8E1S3, c) 245C1E1S3 y d) 285C1E1S3.

Es notable que la intensidad del pico en 355 cm^{-1} no es suficientemente claro para aseverar su existencia; por esta razón, en la Figura V.5. se realizó la identificación de picos en el espectro Raman de las muestras a) 245C8E1S3, b) 285C8E1S3, c) 245C1E1S3 y d) 285C1E1S3. En todas las muestras, existe un pico situado en 355 cm^{-1} , y con esto, se comprueba que las muestras tienen la fase cúbica de Cu_2SnS_3 .

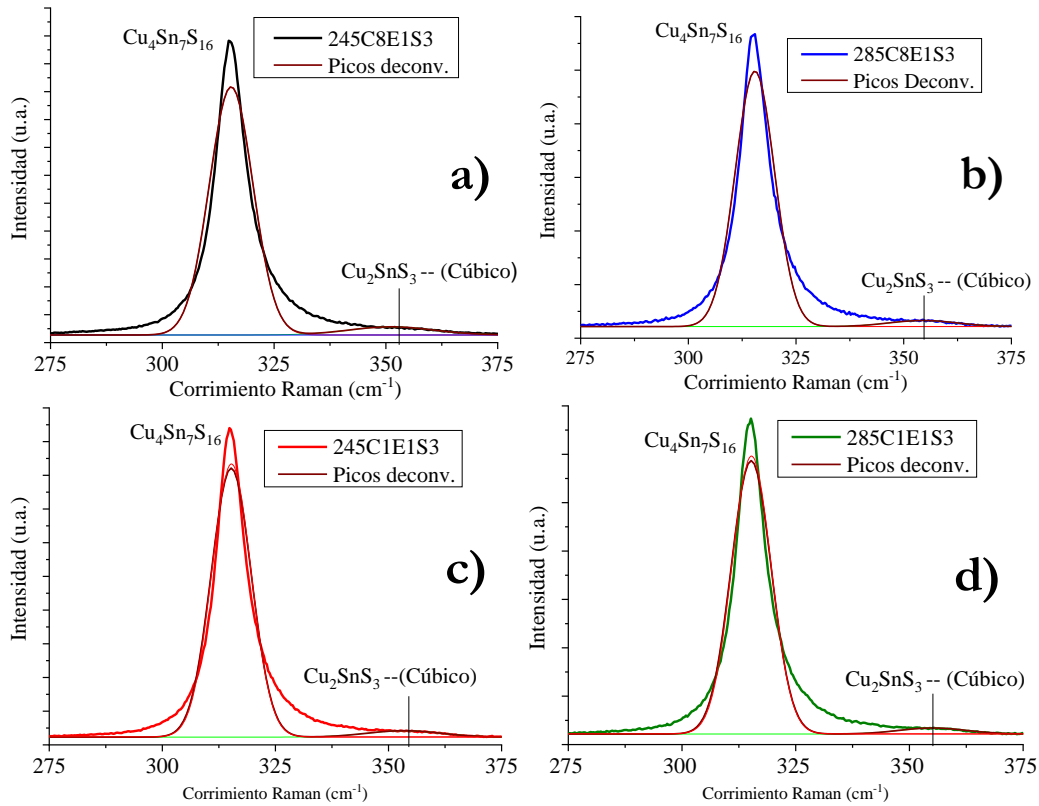


Figura V.5. Picos Raman deconvolucionados de las muestras a) 245C8E1S3, b) 285C8E1S3, c) 245C1E1S3, d) 285C1E1S3.

V.1.5. Análisis de Transmitancia y Reflectancia de las películas de CTS.

Las mediciones de transmitancia y reflectancia de las muestras de CTS fueron obtenidas por espectroscopía UV-Vis-NIR. La transmitancia y reflectancia fueron obtenidas usando un espectrómetro UV/Vis Lambda 950, Perkin Elmer. Una esfera integradora de 150 mm fue usada para reflectancia. El coeficiente de absorción de las muestras es presentado en la Figura V.6. El coeficiente de absorción fue calculado con los resultados de la transmitancia y reflectancia usando la fórmula [78]:

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{1 - R^2}{T} \right) \quad (V.5)$$

Donde t es el espesor de las películas, R es el espectro de reflectancia y T es el espectro de transmitancia. Se encontró que el coeficiente de absorción de las películas CTS está por encima de los 10^5 cm^{-1} . El valor del coeficiente de absorción concuerda con lo reportado por Adelifar *et al.* [24].

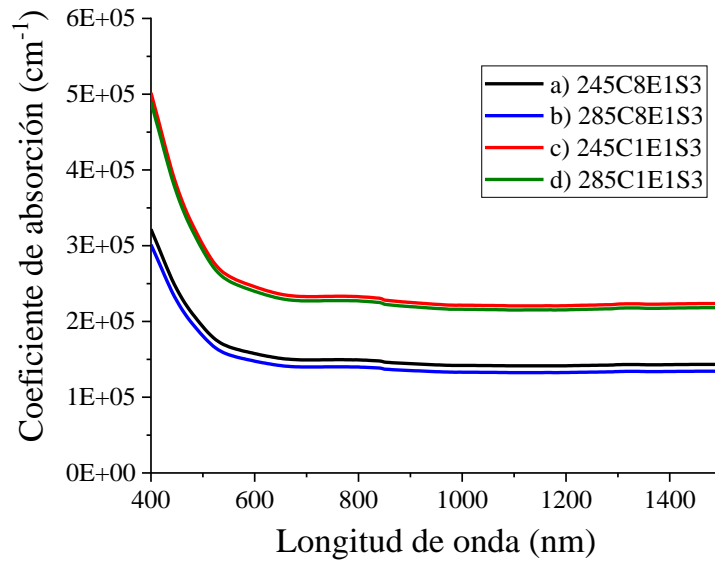


Figura V.6. Curvas de coeficiente de absorción de las muestras CTS: a) 245C8E1S3, b) 285C8E1S3, c) 245C1E1S3, d) 285C1E1S3.

El valor del band gap de las cuatro muestras fue calculado con la relación [78]:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (V.6)$$

Donde A es una constante y $n=2$ o $n=1/2$ para transiciones de band gap directo o indirecto, respectivamente. El valor de n en estas muestras se consideró de 2, ya que el CTS es un material con band gap directo [24]. Usando la gráfica de Tauc, podemos obtener los valores del band gap. En la gráfica V.7 se muestran las curvas graficadas de $(\alpha h\nu)^2$ contra $h\nu$. Extrapolando las curvas, fueron obtenidos los valores de la energía del band gap de las muestras 245C8E1S3, 285C8E1S3, 245C1E1S3 y 285C1E1S3.

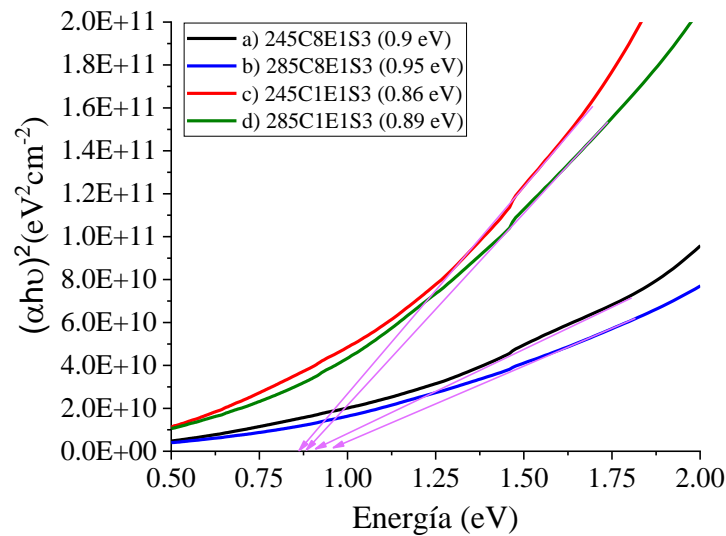


Figura V.7. Gráfica de Tauc para las películas de CTS a) 245C8E1S3, b) 285C8E1S3, c) 245C1E1S3, d) 285C1E1S3.

Los valores obtenidos para cada muestra son: $E_g = 0.9$ eV (245C8E1S3), 0.95 eV (285C8E1S3), 0.86 eV (245C1E1S3) y 0.89 eV (285C1E1S3).

V.1.6. Análisis de microscopía de barrido de electrones (SEM) de las películas de CTS.

Las imágenes SEM fueron tomadas con un microscopio Zeiss Series Auriga usando un voltaje de aceleración de 5kV. La Figura V.8 presenta las imágenes de la superficie de las muestras de CTS a) 245C8E1S3, b) 245C1E1S3, c) 285C8E1S3, d) 285C1E1S3. La imagen de la muestra a) 245C8E1S3 presenta la morfología de “pétalos entrelazados” sin una orientación específica, con tamaños mayores a los 300 nm, y con algunos huecos o cavidades entre ellos. La imagen de la muestra b) 245C1E1S3 presenta una morfología muy semejante a la muestra anterior (245C8E1S3) pero con menor cantidad de cavidades y mayor cantidad de pétalos entrelazados y, en algunos casos, mostrando estructura como rosas. Un tipo similar de morfología ha sido reportado anteriormente para las fases de CuS y SnS₂ [79,80].

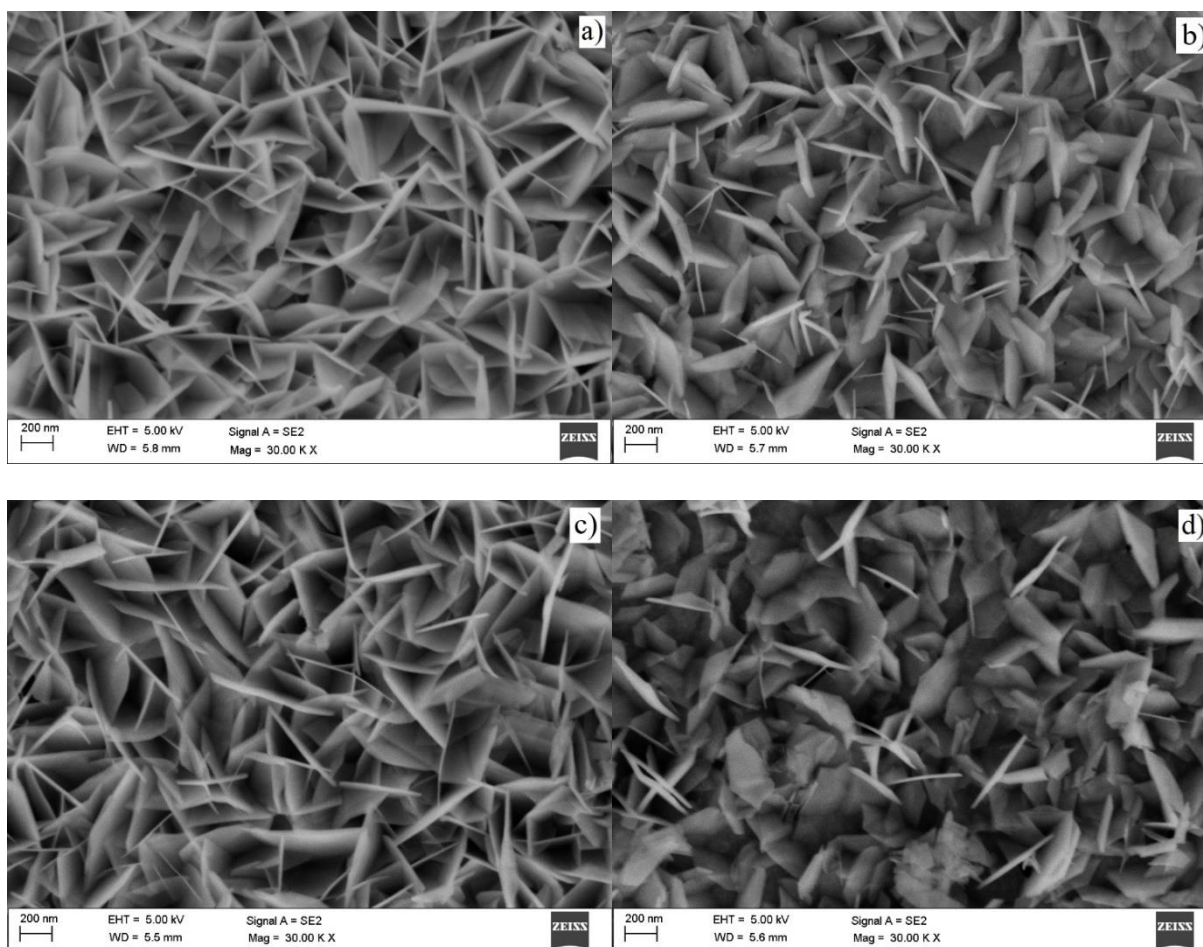


Figura V.8. Imágenes SEM de las muestras a) 245C8E1S3, b) 285C8E1S3, c) 245C1E1S3, d) 285C1E1S3.

V.2. Celdas solares de CTS depositadas por Sputtering.

El Cu_2SnS_3 se ha estudiado durante mucho tiempo, demostrando que tiene las características para poder ser aplicado como capa absorbente de luz en celdas solares. Por eso mismo, se decidió realizar un proceso para la obtención de celdas solares de Cu_2SnS_3 .

Para el proceso de Cu_2SnS_3 se decidió variar las razones de Cu/Sn para así, cambiar las propiedades de la capa absorbente y realizar un análisis de la importancia de esta razón de composición.

Las celdas solares de CTS se sulfurizaron con el perfil de temperatura y con las especificaciones de CdS/i-ZnO/ITO anteriormente descritas. Las curvas J-V fueron medidas bajo condiciones de luz usando un simulador solar Sun 3000 clase AAA Abet Technologies (iluminación de 1 Sol). Los parámetros obtenidos de esas celdas solares se muestran en la tabla V.4. En la Figura V.9. se presentan las curvas J-V de las muestras CTS1, CTS2 y CTS3.

Tabla V.4 Figuras de mérito de las celdas solares de CTS.

Muestra	Cu/Sn	Espesor total (nm)	Jsc (mA/cm^2)	Voc (mV)	FF(%)	η (%)
CTS1	1.57	660	13.8	44	25.7	0.15
CTS2	1.92	660	12.5	57	29.7	0.21
CTS3	1.94	660	15.0	64	30.7	0.29

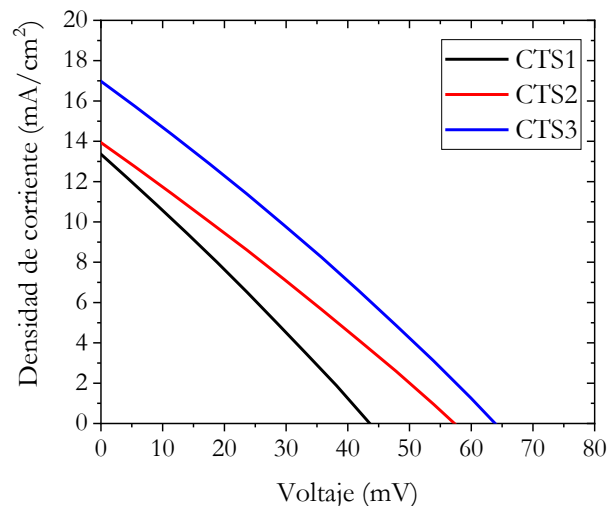


Figura V.9 Curvas J-V de las muestras CTS1, CTS2 y CTS3.

Después de realizar el estudio de las películas de CTS obtenidas por spray pirólisis, se observó que, en el desarrollo de los experimentos, existe una posible evaporación de la película para obtener la fase necesaria para la aplicación de estas películas en dispositivos fotovoltaicos. Además, debido a la técnica

de depósito se obtuvieron espesores muy bajos (entre 200 y 400 nm) los cuales, no pueden ser aplicados eficazmente en dichos dispositivos fotovoltaicos. Finalmente, por estas razones, se optó por no continuar con el desarrollo de estas celdas, y así, enfocarnos en las celdas solares de CZTS.

V.3. Películas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

El objetivo planteado en este experimento es observar algún cambio en el valor del band gap. Además, observar si existe algún tipo de cambio estructural o morfológico dependiendo del perfil de temperatura de sulfurización. Para este experimento, se escogieron los 4 perfiles de temperatura previamente mencionados (Proceso 1: 200°C y 550°C, Proceso 2: 250°C y 550°C, Proceso 3: 200°C y 570°C y Proceso 4: 250°C y 570°C). En las Tablas V.5, V.6, V.7 y V.8 se muestran las razones de Zn/Sn y Cu/(Zn+Sn) después de la sulfurización de los depósitos secuenciales de cobre, zinc y estaño. Además, se muestran los espesores de las tres películas de CZTS. Las razones catiónicas fueron determinadas por fluorescencia de rayos X por medio (XRF) de un equipo XRF Fisherscope XVD, de igual manera con este equipo se pudieron obtener los espesores aproximados de las películas.

Tabla V.5. Razones después de la sulfurización para las muestras obtenidas con el proceso 1.

Nombre	Zn/Sn	Cu/(Zn+Sn)	Espesor (nm)
MA1	1.26	0.764	1195±20
MB1	1.15	0.734	1480±24
MC1	1.19	0.765	1576±18

Tabla V.6. Razones después de la sulfurización para las muestras obtenidas con el proceso 2.

Nombre	Zn/Sn	Cu/(Zn+Sn)	Espesor (nm)
MA2	1.26	0.764	1195±19
MB2	1.15	0.736	1497±32
MC2	1.21	0.769	1427±23

Tabla V.7. Razones después de la sulfurización para las muestras obtenidas con el proceso 3.

Nombre	Zn/Sn	Cu/(Zn+Sn)	Espesor (nm)
MA3	1.25	0.764	1238±26
MB3	1.15	0.735	1490±19
MC3	1.2	0.766	1438±25

Tabla V.8. Razones después de la sulfurización para las muestras obtenidas con el proceso 4.

Nombre	Zn/Sn	Cu/(Zn+Sn)	Espesor (nm)
MA4	1.26	0.763	1169±23
MB4	1.16	0.735	1411±25
MC4	1.22	0.774	1292±23

Respecto a los espesores, no existe una diferencia importante dependiendo de las temperaturas de sulfurización. Las muestras MA y MB presentan una diferencia entre sus espesores de 50 nm y 80 nm, respectivamente. Para la muestra MC se ve una diferencia de hasta 280 nm; esto por una posible evaporación del estaño a temperaturas más altas (Proceso 4).

V.3.1. Análisis de Transmitancia, Reflectancia y valores de ancho de banda prohibida de las películas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

Las mediciones de Transmitancia y Reflectancia fueron obtenidas usando un espectrómetro UV/Vis Lambda 950, Perkin Elmer. En las Figuras V.10, V.11 y V.12 se presentan los espectros de Transmitancia y Reflectancia para las muestras A, B y C. Estas mediciones se realizaron sobre SLG.

La Transmitancia para la muestra A es prácticamente 0% de 350 nm a 800 nm. Posteriormente, de 800 nm a 1500 nm se observa un aumento en la Transmitancia hasta llegar aproximadamente a 20%. La Reflectancia, es alrededor de 15% de 350 nm a 800 nm y de 800 nm a 1500 nm tiene una reflectancia aproximadamente alrededor del 30%.

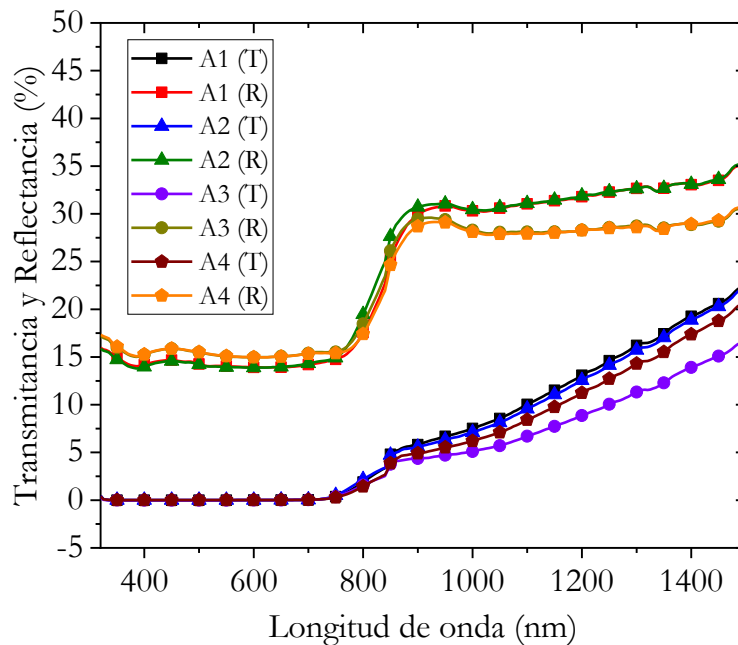


Figura V.10. Espectros de Transmitancia y Reflectancia de la muestra A con 4 diferentes perfiles de temperatura.

La respuesta de Transmitancia para la muestra B, de igual manera que la muestra A, presenta un valor del 0% en la región de 350 nm a 800 nm, y posteriormente de 800 nm a 1500 nm se incrementó hasta ~12%. En el caso de la respuesta de Reflectancia las muestras presentan una respuesta entre 350 nm y 800 nm de alrededor de entre 10% y 15% para que a mayores longitudes de onda tuviera una respuesta de ~30%, solo para la muestra B obtenida con el proceso 2 se obtuvo una respuesta de alrededor del 25%.

De igual manera que en las muestras A y B, la muestra C presenta respuesta de transmitancia de 0% de 350 nm a 800 nm y a longitudes de onda mayores presenta una respuesta de 10 a 20%. Y la respuesta en reflectancia es de ~15% en longitudes de onda de 350 nm a 800 nm. Para longitudes de onda de 800 nm a 1500 nm tiene una respuesta de hasta 35%.

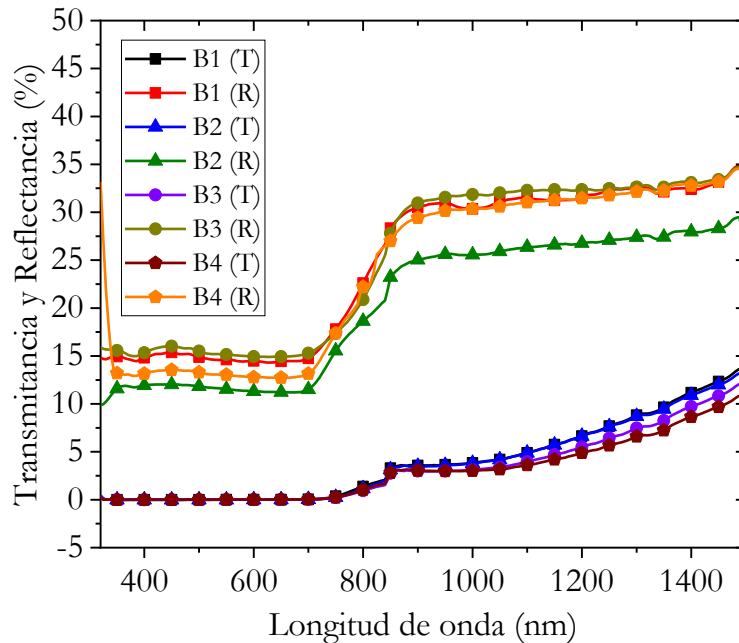


Figura V.11. Espectros de Transmitancia y Reflectancia de la muestra B con 4 diferentes perfiles de temperatura.

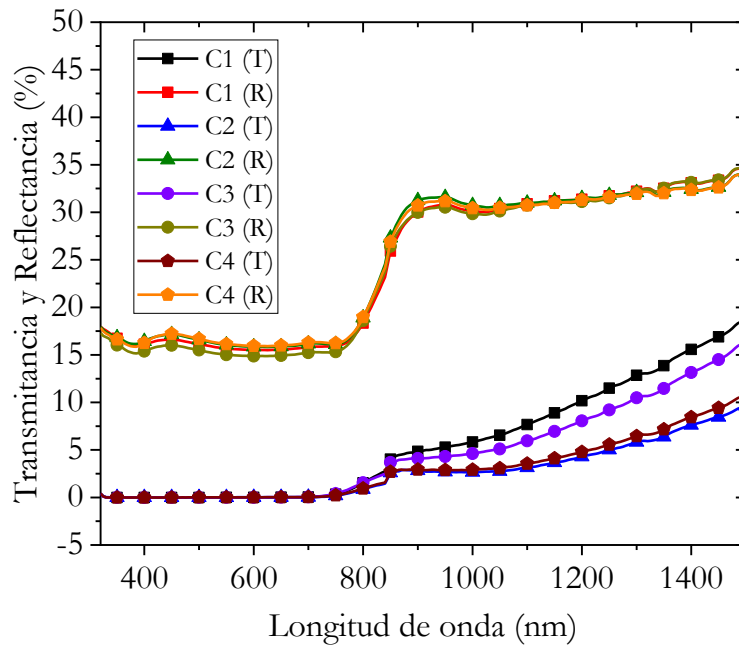


Figura V.12. Espectros de Transmitancia y Reflectancia de la muestra C con 4 diferentes perfiles de temperatura.

En las Figuras V.13, V.14 y V.15 se presentan las gráficas de Tauc para las muestras A, B y C, mostrando sus diferentes valores de ancho de banda prohibida (E_g). La muestra A, presenta solamente un ligero cambio en E_g , mostrando (al menos en este conjunto de muestras) que no se tiene un comportamiento definido del ancho de banda prohibida al aumentar de la temperatura. La muestra A3 es la que presentó un E_g mayor que las demás, obteniéndose un valor de 1.51 eV. La muestra A4 presentó un ancho de banda prohibida menor a 1.47 eV.

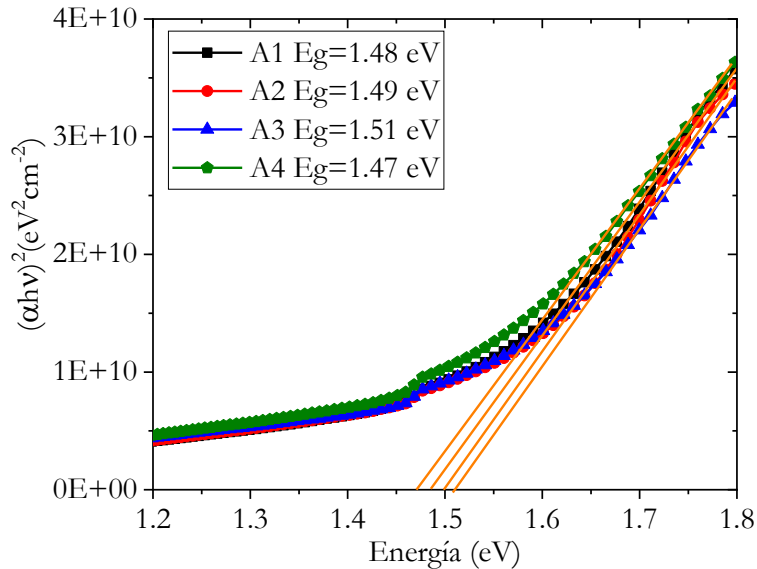


Figura V.13. Gráfica de Tauc de la muestra A obtenida con 4 diferentes procesos.

En la muestra B, de igual manera que la anterior, no se observa una gran diferencia entre los valores del ancho de banda prohibida obtenidos. Además, ahora la muestra B con el proceso 1, fue la que obtuvo un E_g mayor, siendo su valor de 1.50 eV. Por lo contrario, la muestra B3 presentó un E_g de 1.46 eV.

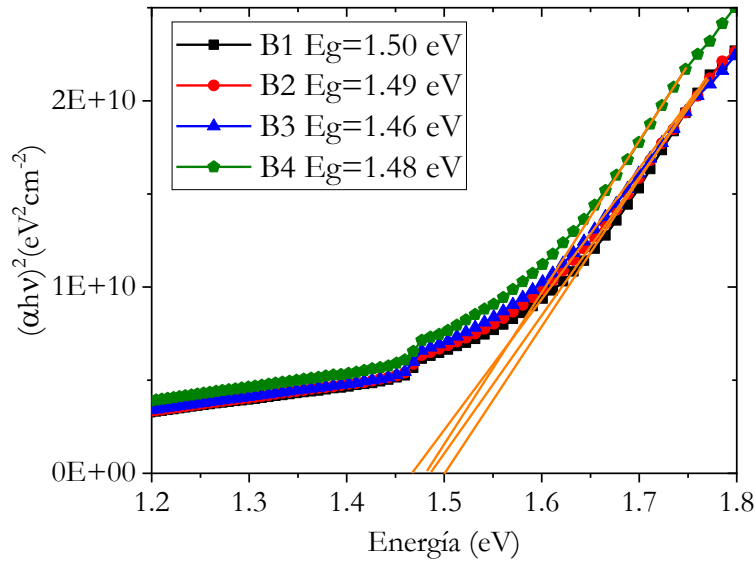


Figura V.14. Gráfica de Tauc de la muestra B obtenida con 4 diferentes procesos.

En la muestra C, se obtuvo un E_g con un valor máximo de 1.48 eV. La muestra con ese valor corresponde a la muestra obtenida con el proceso 3. Ahora, la muestra C4 es la que presentó un valor de E_g menor al de todas las demás, presentando un valor de 1.44 eV. Con esto podemos concluir que los procesos propuestos, no afectaron en gran proporción el valor del ancho de banda prohibida, siendo una diferencia de centésimas de electrón volts. El menor del E_g obtenido fue de 1.44 eV, mientras que el valor mayor fue de 1.51 eV.

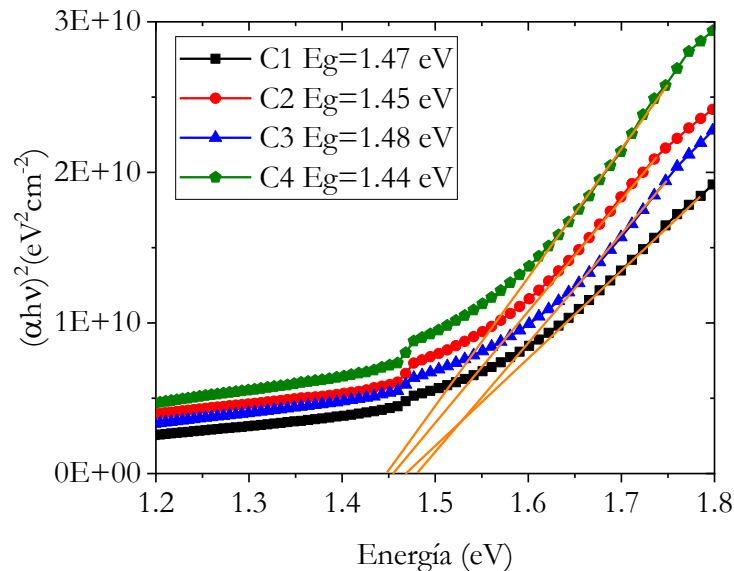


Figura V.15. Gráfica de Tauc de la muestra A obtenida con 4 diferentes procesos.

V.3.2. Análisis de difracción de rayos X de las películas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

Los patrones de difracción de rayos X (XRD) fueron obtenidos por un difractómetro D8 Discover Bruker usando $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) en configuración 2θ . En las figuras V.16, V.17 y V.18 se muestran los

difractogramas de las muestras A, B y C con los 4 procesos de sulfurización. En general, las muestras A, B y C, independientemente del proceso, muestran 5 diferentes picos, situados en: $2\theta=18.2^\circ$ (101), 28.5° (112), 33.0° (200), 47.3° (220) and 56.2° (312), relacionados al material $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (JCPDS:026-0575). En las muestras A, no se observa alguna diferencia importante en los difractogramas independientemente del proceso de sulfurización. Exclusivamente, se puede observar un ligero incremento en el pico situado en 47.3° en la dirección (220). Además, presenta un pequeño pico relacionado a la fase de SnS_2 (JCPDS:022-0951). Por otra parte, todas las muestras B, presentan la fase kesterita $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (JCPDS:026-0575) y de igual manera, presentan un pequeño pico relacionado a la fase de SnS_2 (JCPDS:022-0951) con orientación (001). En la muestra B3, se observó un cambio importante en la cristalinidad presentando un pico con mayor intensidad, y de la misma manera, se observó un pico en 31.8° relacionado a la fase CuS_2 (JCPDS:033-0492). En el mismo sentido, la muestra B4, presentó la fase CuS_2 (JCPDS:033-0492), además, presentó la fase ternaria $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ (JCPDS:051-0932) con un pico situado en 14.8° . La presencia de estas fases secundarias ($\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$, CuS_2 y SnS_2) puede provocar un decremento en el desempeño de las celdas solares [76, 81-83].

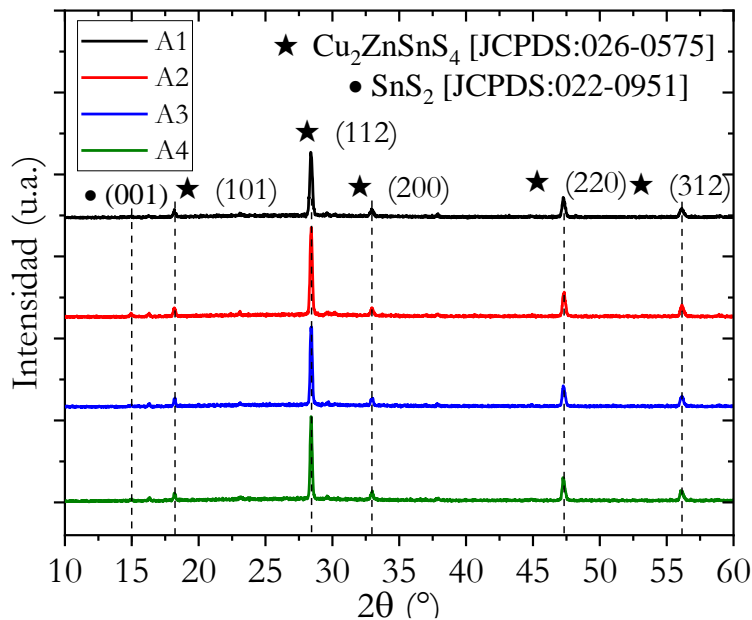


Figura V.16. Difractogramas de rayos X de la muestra A con 4 diferentes perfiles de temperatura.

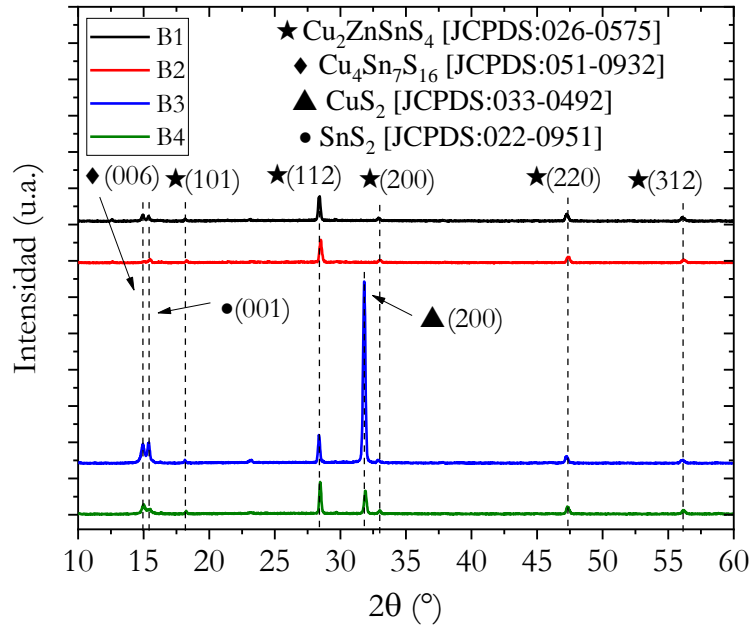


Figura V.17. Difractogramas de rayos X de la muestra B con 4 diferentes perfiles de temperatura.

En todas las muestras C está presente la fase kesterita $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (JCPDS: 026-0575) y además presenta fases secundarias como lo son las fases $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ (JCPDS:051-0932) y la fase SnS_2 (022-0951). La fase $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ solo está presente en las muestras C con proceso 1 y 2.

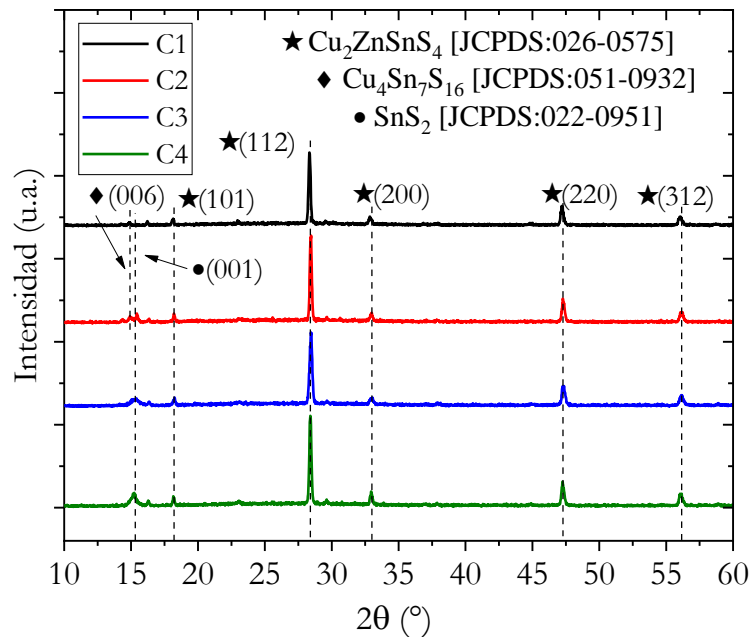


Figura V.18. Difractogramas de rayos X de la muestra C con 4 diferentes perfiles de temperatura.

Del análisis de difracción de rayos X (XRD) de las muestras A, B y C, se puede hacer un análisis más profundo. Por consiguiente, se puede calcular el tamaño de cristal (D) y el estrés (ϵ) de las películas.

Inicialmente, para poder calcular el tamaño del cristal, se necesita realizar la corrección del ancho medio del pico (β_{hkl}), por medio de la ecuación (Eq. V.7).

$$\beta_{hkl} = [(\beta_{hkl \text{ medido}})^2 - (\beta_{hkl \text{ instrumental}})^2]^{1/2} \quad (V.7)$$

El ancho medio del pico representa en mayor medida la cristalinidad de la muestra, a menor ancho medio del pico, existe una mayor cristalinidad, y viceversa. En la Figura V.19 se muestran los valores de β_{hkl} del plano (112) de las muestras A, B y C. El valor del β_{hkl} en las muestras A, fue disminuyendo según el proceso, es decir, se obtuvieron los siguientes valores: 0.20, 0.16, 0.13 y 0.12 para los procesos 1, 2, 3 y 4, respectivamente. Para las muestras B se presentaron los siguientes valores: 0.16, 0.17, 0.12 y 0.11 de acuerdo con los procesos 1, 2, 3 y 4. Finalmente para las muestras C, se presentaron los siguientes valores: 0.12, 0.11, 0.20 y 0.12 para los procesos 1, 2, 3 y 4, respectivamente. En el proceso 4 es donde las muestras obtuvieron valores bajos de β_{hkl} siendo esto importante de resaltar, lo cual sugiere que con este proceso se pueda obtener una mejor respuesta en las celdas solares, o al menos descartar posibles problemas de cristalinidad en la respuesta de las celdas solares.

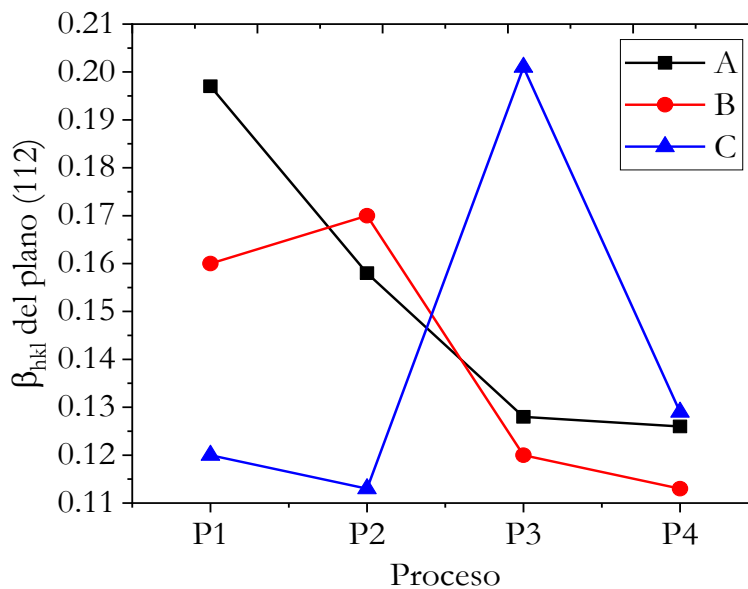


Figura V.19. β_{hkl} del plano (112) de las muestras A, B y C con diferentes procesos.

Posterior a la corrección al ancho medio del pico, se puede calcular el tamaño de cristal por medio del análisis de Williamson-Hall [84]. En este caso se requiere graficar $\beta_{hkl} \cos \theta$ vs. $4 \sin \theta$ y posteriormente, realizar un ajuste lineal de los puntos obtenidos, y así, se obtuvo una pendiente y la intersección en Y, con lo cual se puede obtener el tamaño de cristal (D) y el estrés (ϵ). El tamaño de cristal se puede obtener de la ecuación V.8.

$$D = \frac{K\lambda}{y\text{-intersección}} \quad (\text{V.8})$$

Donde K es el factor de forma (0.9) y λ es la longitud de onda de los rayos X ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). En la Tabla V.9 se presentan los valores de tamaño de cristal y de estrés de las muestras A, B y C.

En la muestra A3 existió un mayor tamaño de cristal comparado con las muestras A1, A2 y A4, además, mostró un mayor estrés. Las muestras B1, B2 y B4 presentan un tamaño de cristal similar. Finalmente, en lo que respecta a las muestras C, la muestra con el proceso 4 fue la que obtuvo un mayor tamaño de cristal. En todas las muestras, el tamaño de cristal estuvo entre los 41 nm y 69 nm.

En el grupo A, a pesar de que se tienen difractogramas similares, se obtuvieron diferentes tamaños de cristal. Dentro del grupo B, específicamente en la muestra B3, se obtiene un tamaño de cristal menor a las otras 3 muestras. Esto puede deberse a la intromisión de la fase de CuS_2 lo cual impediría un crecimiento mayor en el tamaño de cristal. Por otra parte, en las muestras C el estrés de las películas fue más uniforme, con un estrés de 2.6×10^{-2} a $3.5 \times 10^{-2} \text{ línea}^{-2} \text{ m}^{-4}$. Se puede observar que no existe una clara tendencia en ninguno de los parámetros, ya sea tamaño de cristal o estrés en la película.

Tabla V.9 Parámetros estructurales calculados para las muestras de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ de sus patrones de XRD.

Muestra	Tamaño del cristal D (nm)	Estrés $\epsilon \times 10^{-2}$ (línea ⁻² m ⁻⁴)
A1	41	1.6
A2	49	1.6
A3	69	4.7
A4	54	2.8
B1	66	3.1
B2	66	2.9
B3	48	2.1
B4	67	3.2
C1	52	2.6
C2	60	3.0
C3	41	3.5
C4	67	3.2

V.3.3. Análisis de espectroscopia Raman de las películas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

Una vez realizado el análisis de rayos X, se necesitó realizar mediciones con espectroscopia Raman, ya que, la fase de kesterita y la fase secundaria ZnS tienen difractogramas similares. Las mediciones de espectroscopia Raman fueron obtenidas usando un espectrómetro Horiba Jobin-Yvon FHR640 acoplado con una cámara CCD y con una excitación de un láser de estado sólido con longitud de onda de 532 nm. Las mediciones fueron hechas en configuración de retrodispersión a través de una prueba óptica específica diseñada en el laboratorio en IREC. En las figuras V.20, V.21 y V.22 se presentan los espectros Raman de las muestras A, B y C con los diferentes procesos.

En todas las gráficas de espectroscopia Raman, los picos observados fueron asociados a los diferentes modos de vibración de la kesterita, como se especifica a continuación: A_1 (338 cm^{-1}), B_1 (368 cm^{-1}), E (TO/LO) (250 cm^{-1} , 287 cm^{-1} , 348 cm^{-1}) [85, 86]. El modo A_1 incluye solamente el movimiento de los aniones, por otra parte, en el modo B_1 los cationes solo se mueven a lo largo de la dirección en Z, mientras esos cationes se mueven solamente dentro del plano XY en los modos E. Las divisiones de transversal óptico (TO) / longitudinal óptico (LO), son originadas por la perturbación del campo eléctrico en los modos B [85, 86].

Aparentemente, en las mediciones de espectroscopia Raman, no se observó alguna clara diferencia. Para saber más acerca de estos espectros, se calculó el ancho medio (FWHM) del pico principal (modo vibracional A_1). Los valores están representados en la gráfica V.23.

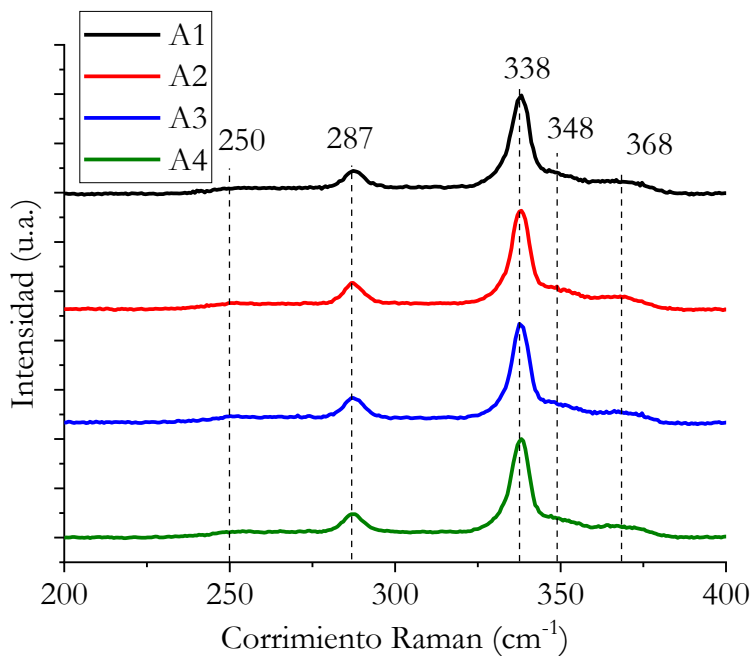


Figura V.20. Espectros Raman de las muestras A con 4 diferentes perfiles de temperatura.

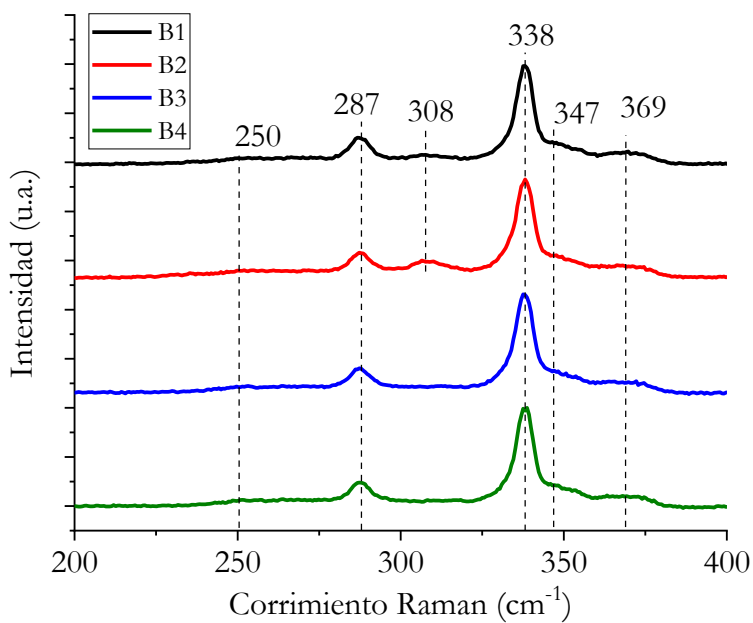


Figura V.21. Espectros Raman de las muestras B con 4 diferentes perfiles de temperatura.

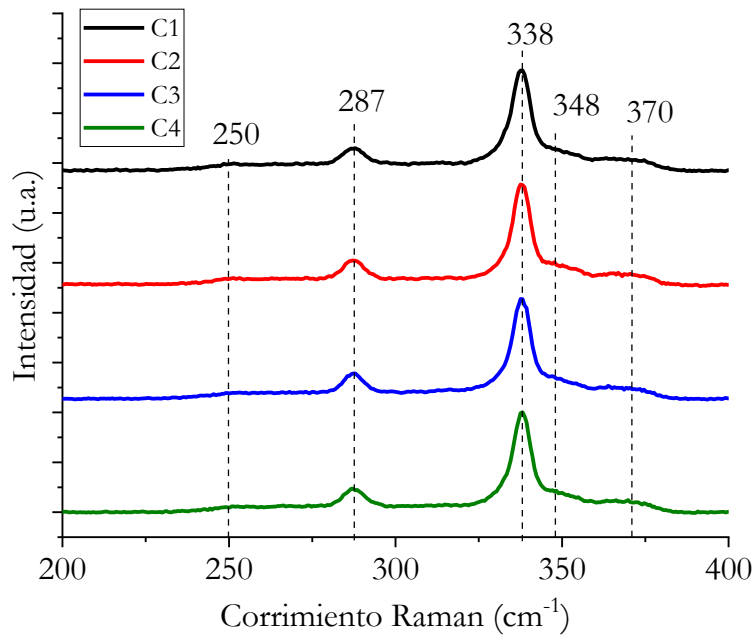


Figura V.22. Espectros Raman de las muestras C con 4 diferentes perfiles de temperatura.

En la gráfica V.23 se representan los valores de FWHM para las muestras A, B y C con los 4 diferentes procesos. La muestra A presenta una variación de 5.8 a 6.5 cm^{-1} , siendo la muestra A con el proceso 3 la del valor más pequeño. La muestra B presenta una variación de 5.9 a 6.4 cm^{-1} , siendo la muestra B con el proceso 1 la de menor valor. Finalmente, la muestra C tiene una variación de 5.9 a 6.8 cm^{-1} , siendo la muestra C con el proceso 2 la de menor valor.

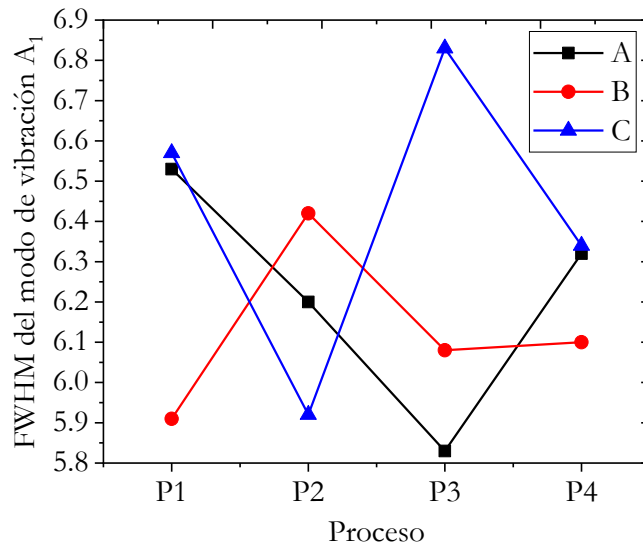


Figura V.23. FWHM del modo de vibración A_1 de las muestras A, B y C con diferentes procesos.

Entre las 12 muestras, la de menor valor fue la muestra A con el proceso 3, siendo ésta la que tiene mejor cristalinidad y correspondiendo con los resultados del cálculo de tamaño de cristal. La muestra A con el proceso 3 mostró un tamaño de cristal mayor al de las demás muestras (69 nm), significando una muy

buena cristalinidad. De igual manera, el rango de FWHM en las muestras $5.8-6.8 \text{ cm}^{-1}$ demuestran que el nivel de cristalinidad es muy bueno comparado con los valores reportados ($5-8 \text{ cm}^{-1}$) [85].

V.3.4. Análisis de microscopía de barrido de electrones (SEM) y del de tamaño de grano de las películas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

En este apartado, se muestran los resultados de microscopía de barrido de electrones (SEM) de las muestras A, B y C con los 4 diferentes procesos. Las imágenes SEM fueron tomadas con un microscopio Zeiss Series Auriga usando un voltaje de aceleración de 5kV y una magnificación de 40 kX. En la Figura V.24 se presentan las imágenes SEM del grupo A con los 4 diferentes perfiles de temperatura (a) P1, (b) P2, (c) P3 y (d) P4. Inicialmente, en la muestra A con el proceso 1, Figura V.24 a), se observan en su mayoría granos de tamaño mediano y muy pocos granos grandes. En el proceso 2 se observa una menor cantidad de granos pequeños y, además, se observa una formación de granos tipo escalones. Los granos pequeños se han adjudicado a fases secundarias de ZnS [87,88].

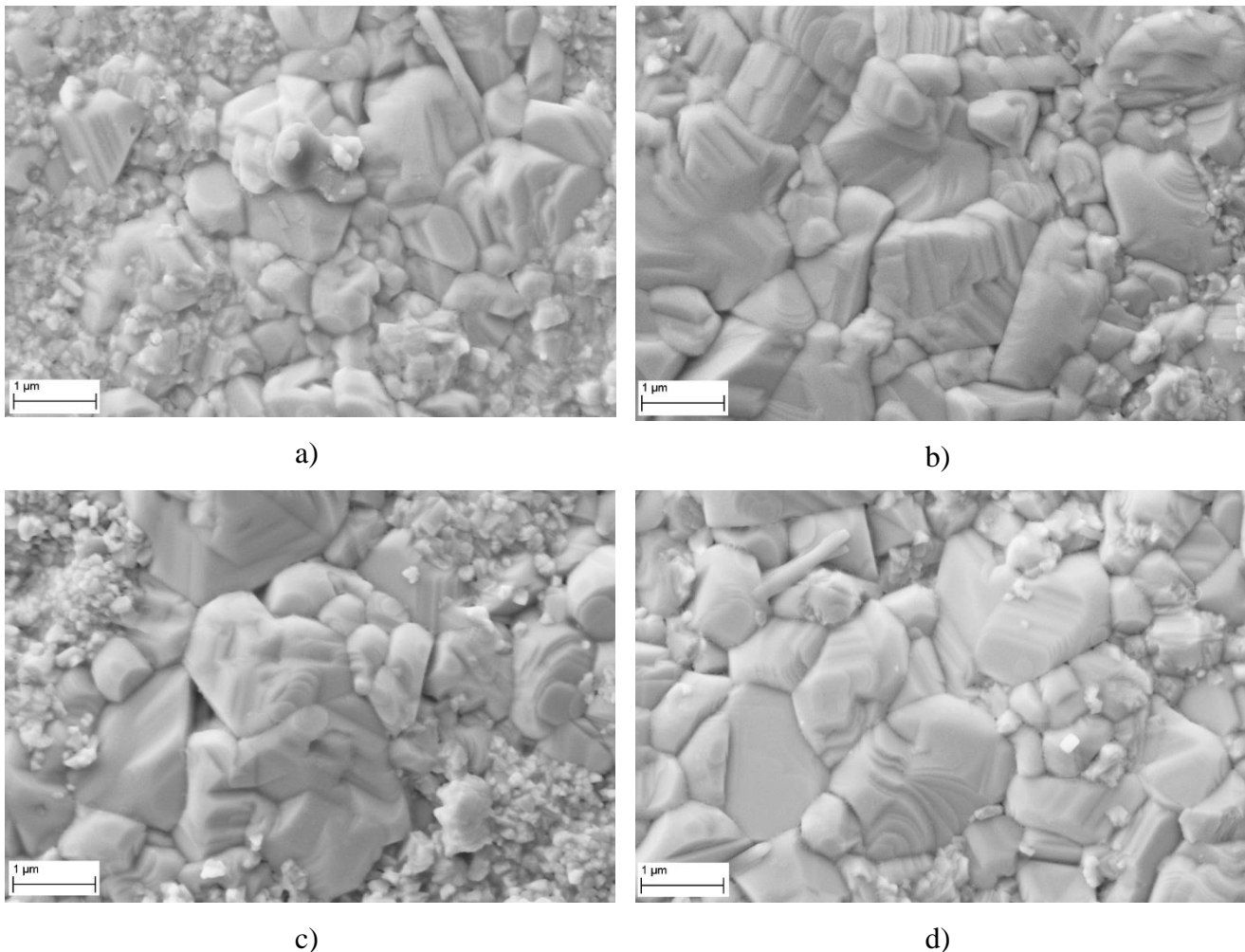


Figura V.24. Imágenes SEM vista frontal de la muestra A con perfil de temperatura a) P1, b) P2, c) P3 y d) P4.

En la Figura V.25 se presentan las imágenes SEM de las muestras B también con los 4 diferentes perfiles de temperatura. En el proceso 1 (a), destacan granos grandes de alrededor de $1\ \mu\text{m}$, además se pueden observar diferentes espacios entre los granos. Estos pueden afectar al desempeño de las celdas solares que se fabricarán. En el proceso 2 (b), de igual manera se observan granos grandes, pero con una menor cantidad de huecos. En el proceso 3 (c) se observan granos aún más grandes, pero en medio de la imagen, se observan algunos pequeños huecos, En el proceso 4 (d) se presentan los granos más grandes, hasta de $1\ \mu\text{m}$, pero de igual manera que el proceso 3, muestra huecos entre los granos.

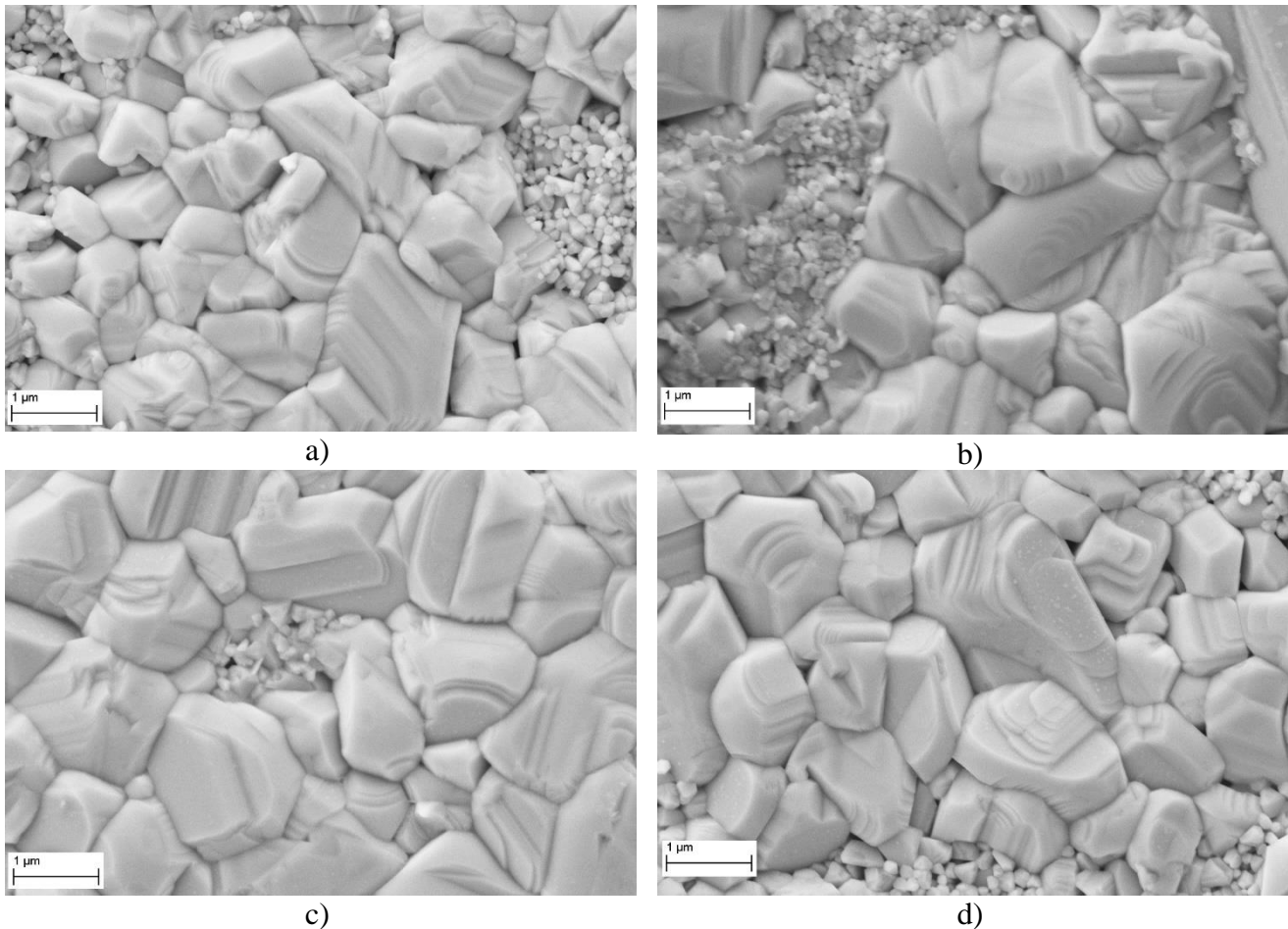


Figura V.25. Imágenes SEM vista frontal de la muestra B con perfil de temperatura a) P1, b) P2, c) P3 y d) P4.

En la Figura V.26 se presentan las imágenes SEM de la muestra C con los 4 diferentes perfiles de temperatura. En la imagen del proceso 1 (a), se observan granos pequeños y con una gran diversidad de tamaños. En la imagen del proceso 2 (b), se presentan granos de mayor tamaño que en (a), aunque en una pequeña región se observan granos muy pequeños, de igual manera, se pueden relacionar con la fase secundaria de ZnS. En la imagen del proceso 3 (c), se presentan granos de diversos tamaños, en particular, se muestra un grano muy grande que alcanza un tamaño de alrededor de $2\ \mu\text{m}$. En la imagen del proceso

4 (d), se muestran granos de tamaño alrededor de $1\ \mu\text{m}$, pero en menor cantidad que en las otras 3 muestras.

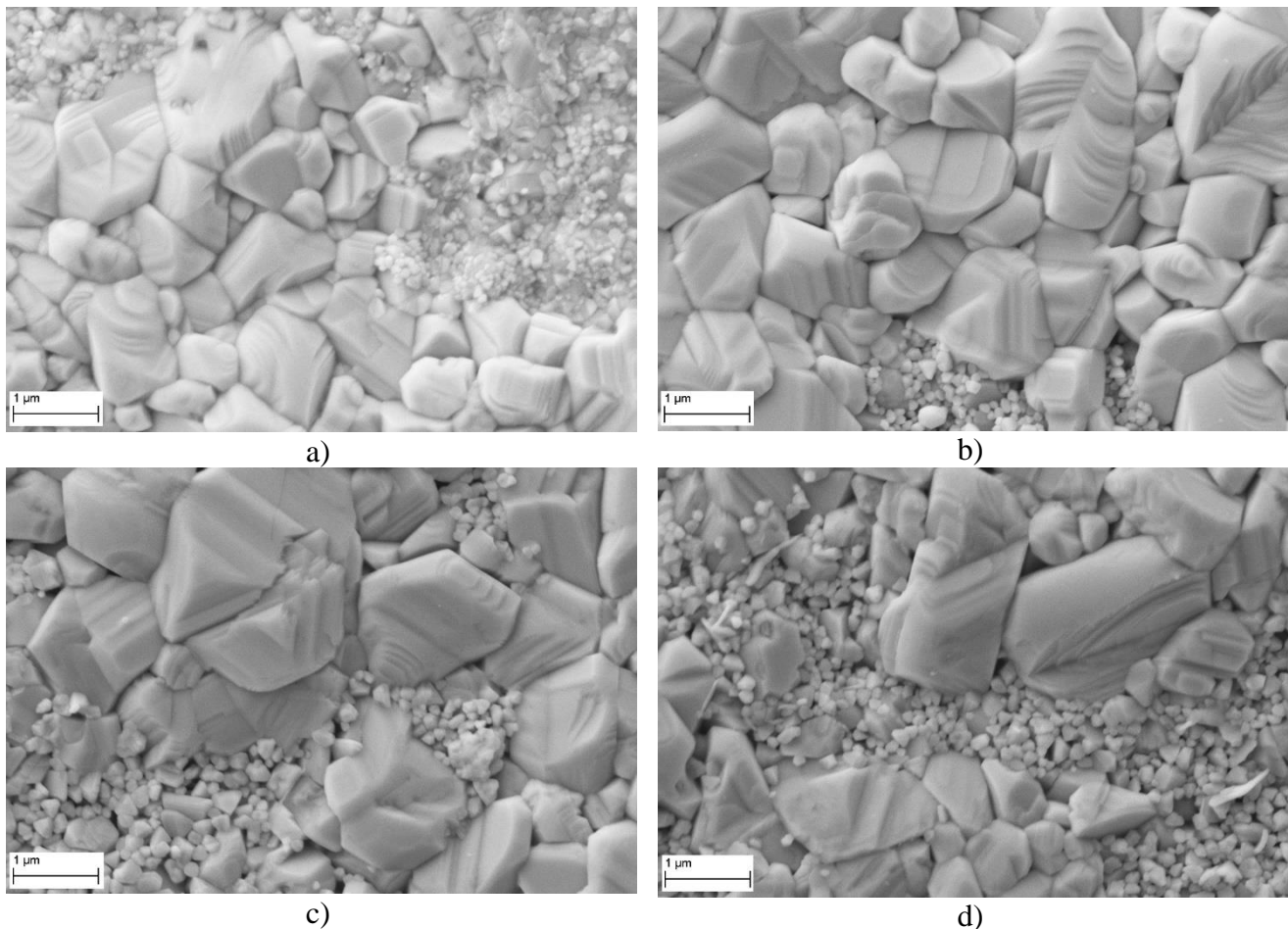


Figura V.26. Imágenes SEM vista frontal de la muestra C con perfil de temperatura a) P1, b) P2, c) P3 y d) P4.

En la Tabla V.10 se muestra el tamaño de grano de las muestras A, B y C dependiendo del proceso al que fueron sometidas. La muestra A tuvo una variación de $1.25\ \mu\text{m}$ a $1.63\ \mu\text{m}$ dependiendo del proceso al que fue sometida. El tamaño de grano mayor de esta muestra se obtuvo con el proceso 2, dando un tamaño de $1.63\pm 0.63\ \mu\text{m}$. Por otra parte, la muestra B presenta un tamaño de grano dentro del rango de $1.58\ \mu\text{m}$ a $1.73\ \mu\text{m}$, mostrando un tamaño de grano mayor con el proceso 2 con un valor de $1.73\pm 0.64\ \mu\text{m}$. Finalmente, la muestra C presentó un tamaño de grano dentro del rango de $1.40\ \mu\text{m}$ a $1.43\ \mu\text{m}$, siendo las de mayor tamaño de grano las muestras que fueron sometidas a los procesos 2 y 3. Los respectivos tamaños de grano fueron $1.59\pm 0.45\ \mu\text{m}$ y $1.59\pm 0.60\ \mu\text{m}$.

Tabla V.10. Tamaño de grano de las muestras A, B y C con los procesos 1, 2, 3 y 4.

Proceso	Muestra A (μm)	Muestra B (μm)	Muestra C (μm)
P1	1.25 \pm 0.30	1.58 \pm 0.53	1.40 \pm 0.37
P2	1.63 \pm 0.63	1.73 \pm 0.64	1.59 \pm 0.45
P3	1.51 \pm 0.78	1.67 \pm 0.46	1.59 \pm 0.60
P4	1.55 \pm 0.49	1.68 \pm 0.49	1.43 \pm 0.69

Como conclusión de estas mediciones, podemos mencionar que todas las películas mostraron tamaños de grano mayor a 1 μm , lo cual es esencial para un buen desempeño de las películas de CZTS cuando son utilizadas como capa absorbente de luz en celdas solares [89].

V.4. Celdas solares de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ sobre sustrato de Molibdeno y FTO.

En este apartado se presentan las figuras de mérito de las muestras A, B y C obtenidas con los 4 diferentes procesos, aplicadas directamente como dispositivos fotovoltaicos con sustrato de molibdeno o FTO. Las curvas J-V fueron medidas bajo condiciones de luz usando un simulador solar Sun 3000 clase AAA Abet Technologies (iluminación de 1 Sol). Además de presentar las figuras de mérito (densidad de corriente (J_{sc}), voltaje en circuito abierto (V_{oc}), factor de llenado (FF) y eficiencia (η)) de las celdas solares sin ningún tipo de pasivación, también se presentan las figuras de mérito de las celdas solares con una delgada capa de alúmina (Al_2O_3). Esta delgada capa de Al_2O_3 , como se explicó anteriormente, fue depositada por evaporación, además teniendo un espesor aproximado de ~ 3 nm. La nomenclatura de las muestras es como sigue: WXYZ, siendo W (M para sustrato de molibdeno y F para sustrato de FTO), X (A, B o C, dependiendo de la muestra A, B o C), Y (1, 2, 3 o 4, dependiendo del proceso de la muestra ya sea, proceso 1, proceso 2, proceso 3 o proceso 4) y Z (A o B, dependiendo si no tiene Al_2O_3 (A) o si tiene Al_2O_3 (B)). También se muestran los parámetros eléctricos como son: conductancia shunt (G_{sh}), resistencia en serie (R_s), factor idealidad (A) y corriente de saturación (J_0). Para calcular estos parámetros se usaron las curvas J-V en oscuridad y se utilizó el método de Sites [90,91]. Las gráficas realizadas para obtener los parámetros eléctricos son: V contra dJ/dV para obtener G_{sh} , $(J+J_{sc})^{-1}$ contra dV/dJ para obtener R_s y A, por último, $V-R_sJ$ contra $\ln(J-G_{sh}V)$ para obtener J_0 . Estos parámetros solamente se mostrarán para las celdas con mejor eficiencia, excepto para la celda FC1A, la cual también se le calcularon dichos parámetros para un futuro análisis.

Por otra parte, también se presentan las curvas de eficiencia cuántica externa (EQE). Dichas mediciones se obtuvieron con un sistema de respuesta espectral Bentham PVE3000 calibrado con fotodiodos de silicio y germanio. De las curvas obtenidas, además se puede calcular el ancho de banda prohibida usando

la inflexión de las curvas $dEQE/d\lambda$ [92]. De la misma manera, de las curvas de EQE se puede obtener la energía de Urbach (E_u). Esto debido a que la fotocorriente generada con energías de fotones menores que el band gap fundamental puede estar asociada a la excitación de portadores desde los estados de las colas de banda llamadas colas de Urbach. Para obtener el valor de E_u se necesita graficas $\ln(EQE)$ vs Energía y posteriormente aplicar un ajuste lineal. De la pendiente podemos obtener E_u ($E_u=1/\text{pendiente}$) [93].

V.4.1. Celdas solares de Cu_2ZnSnS_4 sobre sustrato de Molibdeno y FTO sin Al_2O_3 .

En la Figura V.27 se presentan las curvas J-V de las mejores celdas solares de los 4 procesos, con sustrato de molibdeno y sustrato de FTO sin Al_2O_3 . En el inciso a) se aprecian las curvas J-V de las muestras MB1A y FB1A, teniendo una eficiencia de 6.0% y 5.5%, respectivamente. En el inciso b) se aprecian las curvas J-V de las muestras MC2A y FC2A. En este caso la muestra que tiene mejor eficiencia es la muestra con sustrato de FTO con una eficiencia de 6.2% contra el 5.9% de eficiencia que obtuvo la muestra con sustrato de molibdeno. En el inciso c) se presentan las curvas de las muestras MB3A y FC3A. En estas muestras la celda que tuvo mejor eficiencia fue la muestra MB3A con una eficiencia de 5.7% y, por el contrario, la celda con sustrato de FTO tuvo una eficiencia de 5.2%. Finalmente, en el inciso d) se presentan las curvas de las muestras MA4A y FC4A. En este último para la celda con sustrato de molibdeno, se obtuvo una eficiencia de 5.0%, por el contrario, la celda con sustrato de FTO presentó una eficiencia de 7.7%. Esta última muestra, es la celda con la mejor eficiencia y, sobre todo, siendo con un sustrato poco explorado como lo es el sustrato de FTO. La muestra FC4A presentó las siguientes figuras de mérito: $J_{sc}=17.8 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=677 \text{ mV}$, $FF=63.8\%$ y $\eta=7.7\%$.

En la Tabla V.11 se muestran las figuras de mérito de las celdas solares con sustrato de molibdeno y sustrato de FTO sin Al_2O_3 . Los valores resaltados son las muestras de las cuales se graficaron las curvas de J-V y EQE. Además de las figuras de mérito, se presentan también los parámetros eléctricos. **La mejor muestra con sustrato de molibdeno fue la muestra MB1A** que presentó las siguientes figuras de mérito: $J_{sc}=16.5 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=665 \text{ mV}$, $FF=55.1\%$ y $\eta=6.0\%$. Además, sus parámetros eléctricos son MB1A fueron $G_{sh}=0.12 \text{ mS/cm}^2$, $R_s=19.6 \text{ }\Omega\text{cm}^2$, $A=1.78$ y $J_0=3.93 \times 10^{-7} \text{ mA/cm}^2$. Para la muestra FC4A fueron $G_{sh}=0.10 \text{ mS/cm}^2$, $R_s=5.5 \text{ }\Omega\text{cm}^2$, $A=1.76$ y $J_0=1.39 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$. En estos casos, los valores de G_{sh} concuerdan con los valores comunes reportados para celdas solares de kesterita. [14, 30]. La resistencia en serie, de igual manera está en concordancia con los valores obtenidos para celdas solares de CZTS ($0.7\text{-}6.0 \text{ cm}^2$) [30,94]. Estos valores pueden ser debido a la fase secundaria ZnS. El valor alto

de R_s puede ser atribuido al crecimiento de MoS_2 en la interfaz de Mo/CZTS y podría afectar directamente el factor de llenado de la celda solar [95].

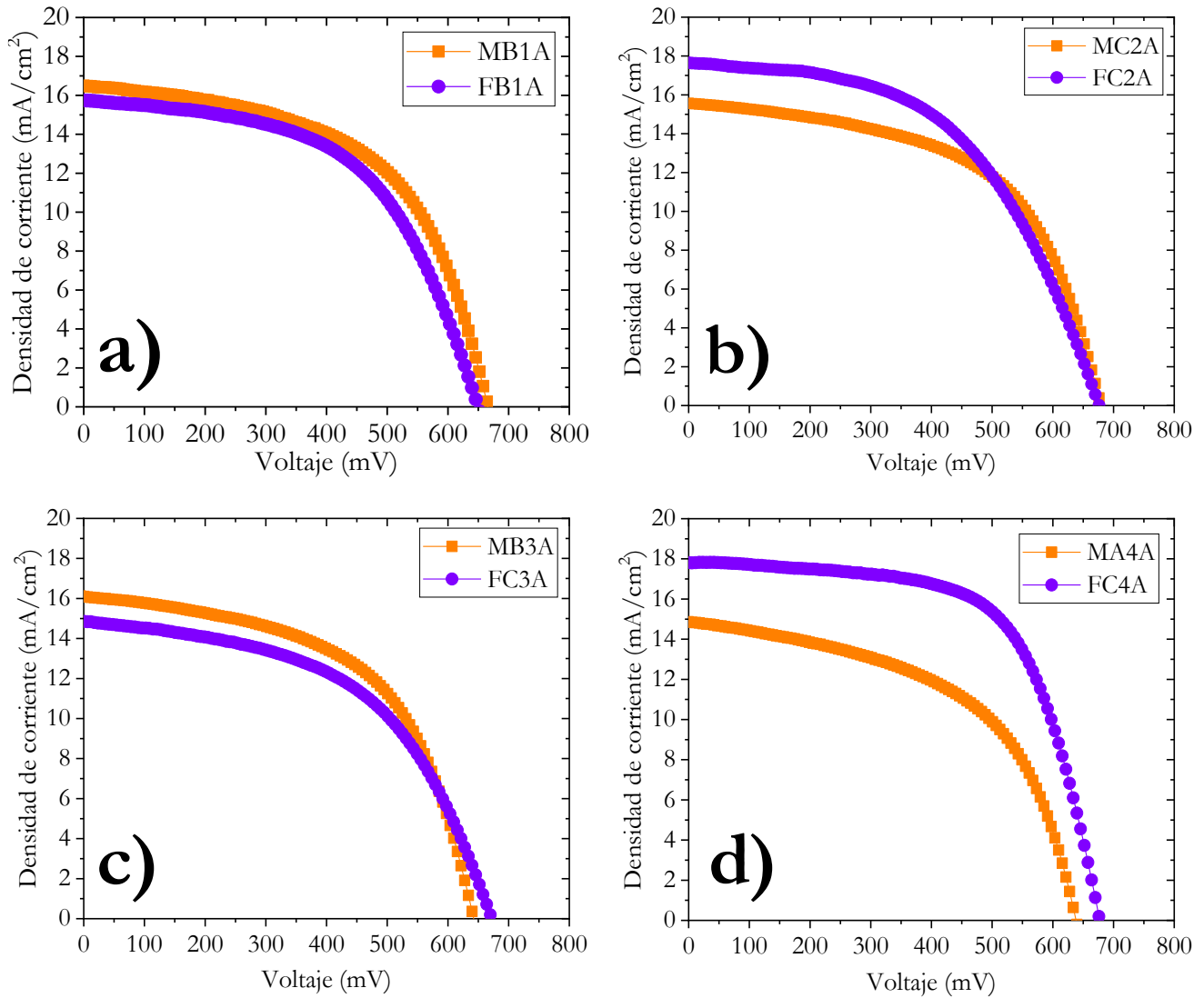


Figura V.27 Curvas J-V de las celdas solares con sustrato de molibdeno y sustrato de FTO y sin Al_2O_3 : a) MB1A y FB1A, b) MC2A y FC2A, c) MB3A y FC3A, d) MA4A y FC4A.

Tabla V.11. Figuras de mérito de las celdas solares con sustrato de molibdeno y sustrato de FTO y sin Al₂O₃ con los 4 diferentes procesos.

Muestra	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (mV)	FF (%)	η (%)	G _{sh} (mS/cm ²)	R _s (Ωcm ²)	A	J ₀ (mA/cm ²)
MA1A	15.3	641	55.3	5.4	-	-	-	-
MB1A	16.5	665	55.1	6.0	0.12	19.6	1.78	3.93x10⁻⁷
MC1A	14.3	664	52.0	4.9	-	-	-	-
FA1A	12.0	628	52.9	4.0	-	-	-	-
FB1A	15.7	649	54.3	5.5	0.42	7.3	1.89	3.93x10⁻⁵
FC1A	14.0	644	57.5	5.2	0.38	5.5	1.82	2.51x10 ⁻⁴
MA2A	14.3	655	57.7	5.4	-	-	-	-
MB2A	15.4	652	51.4	5.2	0.13	3.0	2.7	9.68x10 ⁻⁴
MC2A	15.6	679	55.8	5.9	0.41	19.2	1.79	3.99x10⁻⁵
FA2A	10.3	604	48.0	3.0	-	-	-	-
FB2A	10.5	518	32.3	1.8	-	-	-	-
FC2A	17.6	676	51.7	6.2	0.23	16.8	1.84	3.50x10⁻⁵
MA3A	15.0	633	48.3	4.6	-	-	-	-
MB3A	16.0	642	55.4	5.7	0.22	8.6	1.86	1.94x10⁻⁵
MC3A	14.8	654	47.3	4.6	-	-	-	-
FA3A	12.3	660	48.6	4.0	-	-	-	-
FB3A	15.9	669	44.9	4.8	-	-	-	-
FC3A	14.6	672	52.4	5.2	0.18	14.3	1.78	1.29x10⁻⁵
MA4A	14.8	638	53.1	5.0	0.15	10.5	2.43	1.16x10⁻³
MB4A	16.1	611	49	4.8	0.29	7.4	2.8	2.98x10 ⁻⁴
MC4A	15.5	498	39	3.0	-	-	-	-
FA4A	13.7	628	56.4	4.9	-	-	-	-
FB4A	14.9	609	53.6	4.9	-	-	-	-
FC4A	17.8	677	63.8	7.7	0.10	5.5	1.76	1.39 x10⁻⁴

Por otra parte, en la Figura V.28 se muestran las curvas de eficiencia cuántica externa (EQE) de las celdas solares con sustrato de molibdeno y sustrato de FTO y sin Al₂O₃. En el inciso a) la celda MB1A presentó una respuesta de alrededor del 75%, contrario a la celda FB1A que mostró una respuesta hasta del 60%. En el inciso b) se presenta la celda MC2A que mostró una respuesta máxima de alrededor del 75%. En este caso la diferencia en respuesta con la celda de FTO no es mucha, teniendo una respuesta máxima de alrededor del 71%. En el inciso c) la celda MB3A presentó una respuesta máxima de 75% y para la celda FC3A se obtuvo una respuesta de 70%. Finalmente, en el inciso d) la celda MA4A obtuvo una respuesta

de alrededor del 60% y para la celda FC4A se obtuvo una respuesta máxima de alrededor del 80%, siendo la mejor respuesta en celdas solares sin la película pasivante de Al_2O_3 .

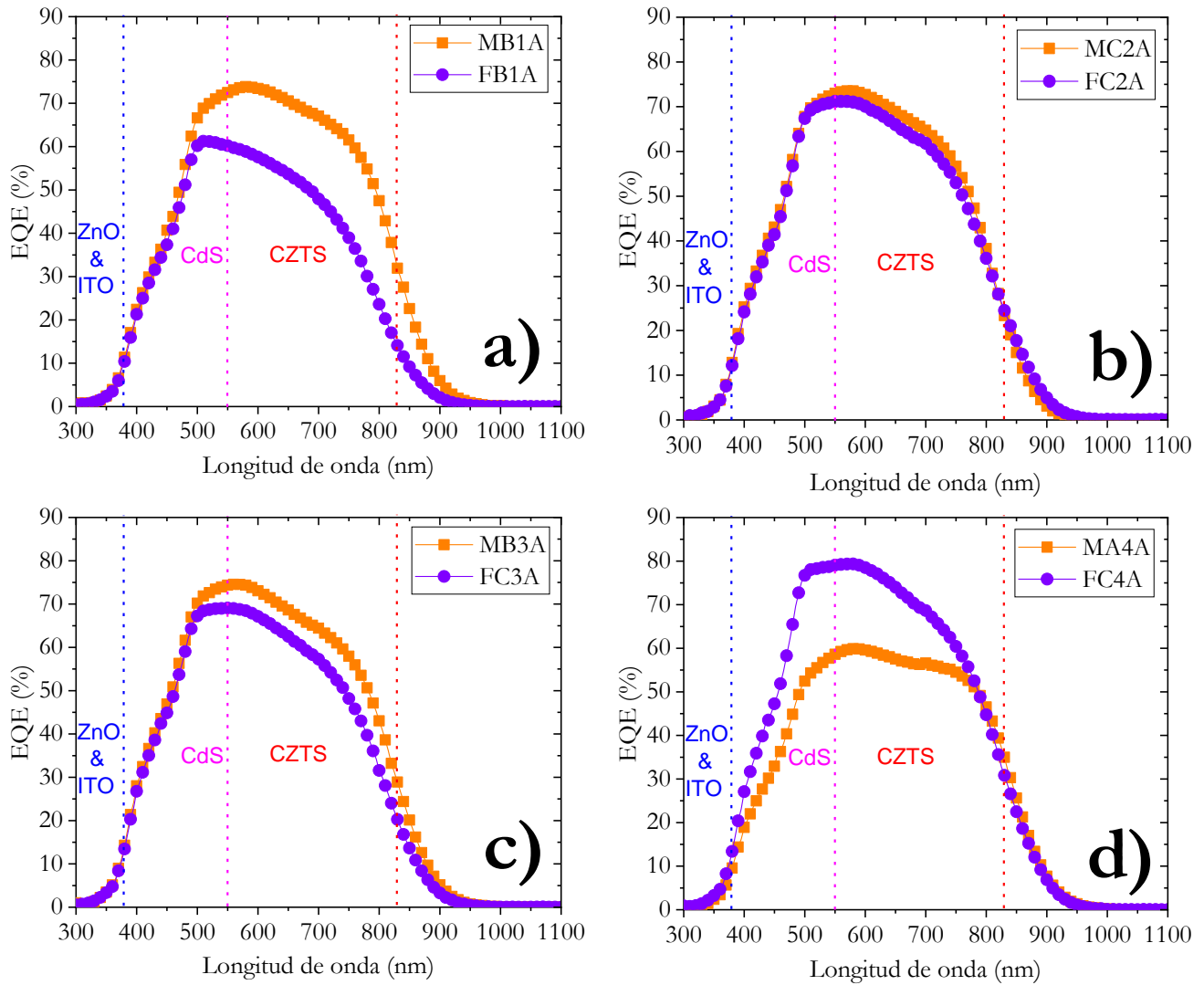


Figura V.28. Curvas de eficiencia cuántica externa (EQE) de las celdas solares con sustrato de molibdeno y sustrato de FTO y sin Al_2O_3 : a) MB1A y FB1A, b) MC2A y FC2A, c) MB3A y FC3A, d) MA4A y FC4A.

V.4.2. Celdas solares de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ sobre sustrato de Molibdeno y FTO con Al_2O_3 .

En la Figura V.29 se presentan las curvas J-V de las mejores celdas solares de los 4 procesos, con sustrato de molibdeno y sustrato de FTO con Al_2O_3 . En el inciso a) se muestran las celdas MA1B y FC1B, mostrando una mejor eficiencia la celda MA1B con $\eta=5.5\%$. En el inciso b) se presentan las celdas MC2B y FC2B, teniendo una mejor eficiencia la celda FC2B con $\eta=6.2\%$ y alcanzando un $V_{oc}=699\text{ mV}$. En el inciso c) se presentan las celdas MB3B y FC3B, teniendo una mejor eficiencia la celda MB3B con una $\eta=6.2\%$. Finalmente, en el inciso d) se muestran las celdas MB4B y FC4B. En este caso, la celda con mejor eficiencia fue la celda FC4B mostrando una $\eta=7.3\%$, además, con $V_{oc}=700\text{ mV}$. La muestra FC4B presentó las siguientes figuras de mérito: $J_{sc}=18.2\text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=700\text{ mV}$, $FF=57.0\%$ y $\eta=7.3\%$.

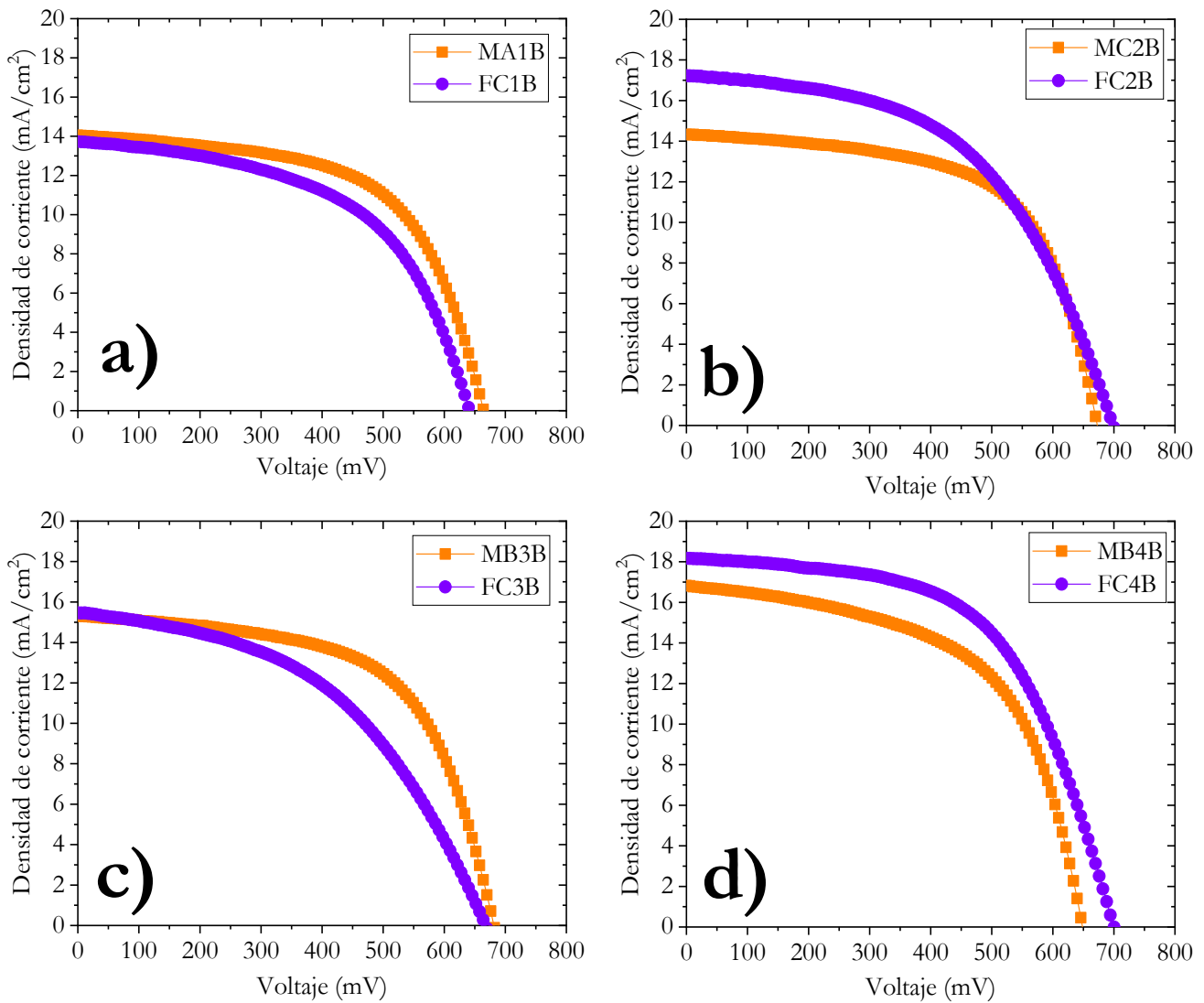


Figura V.29 Curvas J-V de las celdas solares con sustrato de molibdeno y sustrato de FTO y con Al_2O_3 :
a) MA1B y FC1B, b) MC2B y FC2B, c) MB3B y FC3B, d) MB4B y FC4B.

En la Tabla V.12 se muestran las figuras de mérito de las celdas solares con sustrato de molibdeno y sustrato de FTO con Al_2O_3 . Los valores resaltados son las muestras de las cuales se graficaron las curvas de J-V y EQE. Además de las figuras de mérito, se presentan también los parámetros eléctricos. La mejor muestra con sustrato de molibdeno fue la muestra MB3B que presentó las siguientes figuras de mérito: $J_{sc}=15.3 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=681 \text{ mV}$, $FF=59.8\%$ y $\eta=6.2\%$. Además, sus parámetros eléctricos son MB3B fueron $G_{sh}=45.36 \text{ mS/cm}^2$, $R_s=7.0 \text{ }\Omega\text{cm}^2$, $A=1.75$ y $J_0=8.74 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$. Para la muestra FC4B fueron $G_{sh}=0.25 \text{ mS/cm}^2$, $R_s=6.8 \text{ }\Omega\text{cm}^2$, $A=1.81$ y $J_0=2.32 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$.

Tabla V.12. Figuras de mérito las celdas solares con sustrato de molibdeno y sustrato de FTO con Al_2O_3 y con los 4 diferentes procesos.

Muestra	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)	G_{sh} (mS/cm^2)	R_s (Ωcm^2)	A	J_0 (mA/cm^2)
MA1B	14.0	664	59.2	5.5	0.15	7.5	1.77	1.42×10^{-7}
MB1B	16.3	655	51.3	5.5	-	-	-	-
MC1B	15.1	656	55.2	5.4	-	-	-	-
FA1B	12.8	660	54.7	4.6	-	-	-	-
FB1B	15.3	652	46.9	4.7	-	-	-	-
FC1B	13.7	640	53.3	4.7	1.53	6.2	2.05	2.27×10^{-4}
MA2B	15.3	668	56.2	5.7	-	-	-	-
MB2B	15.7	660	57.2	5.9	-	-	-	-
MC2B	14.3	672	61.4	5.9	1.70	10.5	1.75	1.73×10^{-3}
FA2B	10.5	606	46.6	2.9	-	-	-	-
FB2B	11.2	532	39.1	2.3	-	-	-	-
FC2B	17.2	699	51.7	6.2	5.82	8.8	1.68	7.17×10^{-4}
MA3B	16.2	649	54.5	5.7	-	-	-	-
MB3B	15.3	681	59.8	6.2	0.06	3.8	1.74	3.92×10^{-6}
MC3B	15.4	586	43.0	3.9	-	-	-	-
FA3B	14.3	633	42.1	3.8	-	-	-	-
FB3B	17.0	623	44.4	4.7	-	-	-	-
FC3B	15.4	667	46.6	4.8	0.35	11.1	2.06	3.51×10^{-6}
MA4B	15.4	602	53.6	4.9	-	-	-	-
MB4B	16.8	648	56.7	6.1	1.47	1.16	2.61	5.86×10^{-3}
MC4B	15.6	653	57.1	5.8	-	-	-	-
FA4B	13.6	645	50.7	4.4	-	-	-	-
FB4B	15.5	648	55.3	5.5	-	-	-	-
FC4B	18.2	700	57.0	7.3	0.25	6.8	1.81	2.32×10^{-4}

En la Figura V.30 se presentan las curvas de eficiencia cuántica externa (EQE) de las celdas solares con sustrato de molibdeno y sustrato de FTO con Al_2O_3 como película pasivante. En el inciso a) se presentan las celdas solares MA1B y FC1B. En el caso de la celda MA1B, alcanza su respuesta máxima hasta alrededor del 70% y la celda FC1B alcanza su respuesta máxima hasta alrededor del 68%. En el inciso b) se presentan las celdas solares MC2B y FC2B. En este caso la celda FC2B alcanzó una respuesta máxima de hasta ~75%. De la misma manera, la celda MC2B alcanzó su máxima respuesta hasta ~67%. En el inciso c) se presentan las celdas MB3B y FC3B. Para este inciso la muestra con sustrato de FTO presentó una mejor respuesta alcanzando ~77% y la muestra con sustrato de molibdeno alcanzó ~66%. Finalmente, el inciso d) presenta las celdas solares MB4B y FC4B. En este caso, la mejor la celda es la celda FC4B alcanzando ~82%, y por el caso de la celda MB4B alcanzó una respuesta de ~76%.

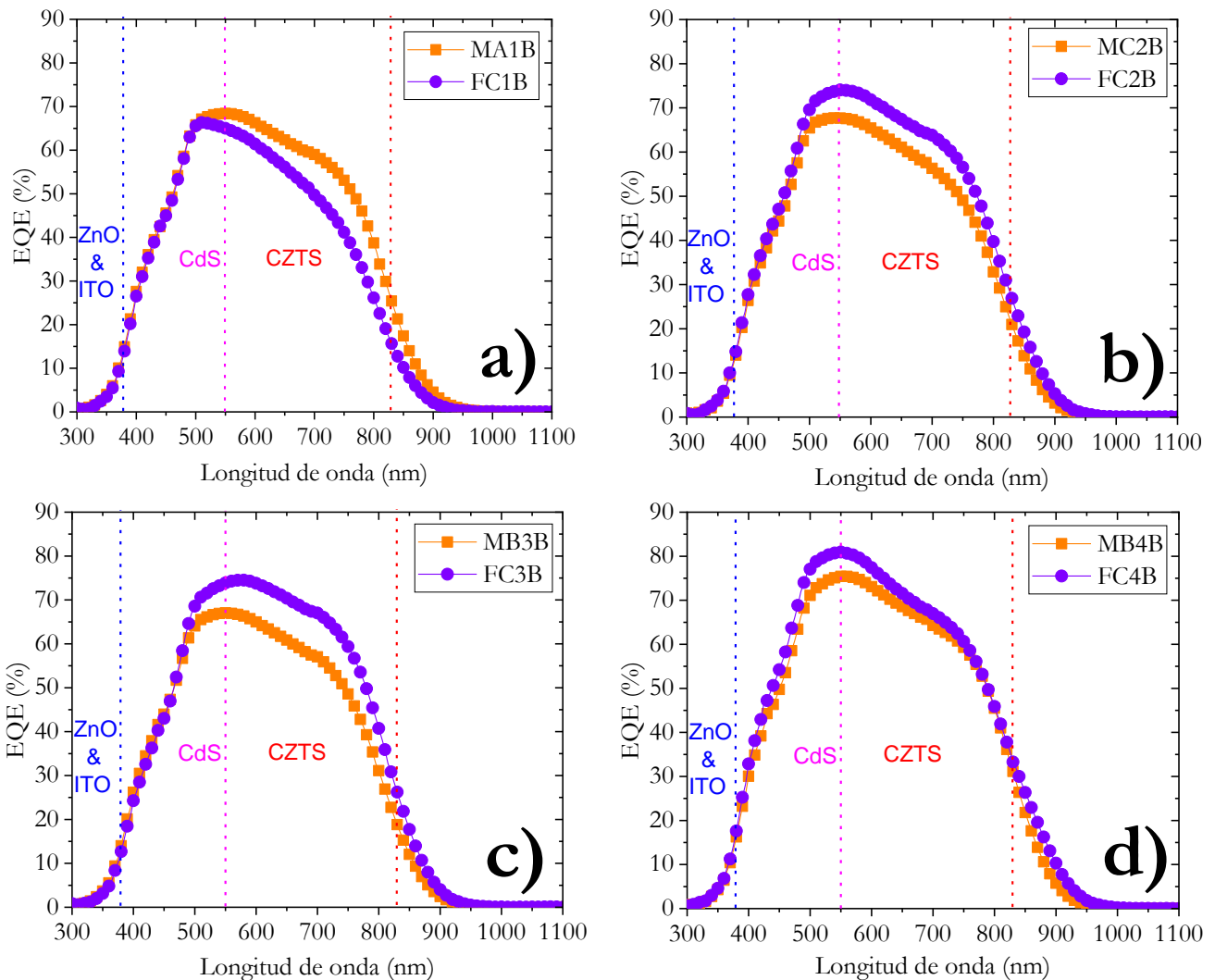


Figura V.30. Curvas de eficiencia cuántica externa (EQE) de las celdas solares con sustrato de molibdeno y sustrato de FTO y con Al_2O_3 : a) MA1B y FC1B, b) MC2B y FC2B, c) MB3B y FC3B, d) MB4B y FC4B.

V.4.3. Tablas comparativas de las celdas solares de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, con sustrato de molibdeno y sustrato de FTO, sin/con Al_2O_3 .

En las Tablas V.13 y V.14 se muestra un compilado de las celdas solares con sustrato de molibdeno y sustrato de FTO, respectivamente. Esto con el objetivo de hacer una comparación directa respecto a las figuras de mérito. Además de dicha comparación, se realiza una comparación del valor del ancho de banda prohibida (obtenido por la gráfica de Tauc) y la derivada de la curva de EQE, la energía de Urbach y el déficit de V_{oc} según la teoría de Shockley-Queisser (V_{ocSQ}) [101].

Tabla V.13. Parámetros de las muestras con sustrato de Molibdeno sin/con Al_2O_3 .

Muestra	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)	Band gap Tauc (eV)	dEQE/d λ (eV)	Energía de Urbach (meV)	Déficit V_{ocSQ} (mV)
MA1A	15.3	641	55.3	5.4	1.48	1.51	73	599
MA1B	14	664	59.2	5.5	1.48	1.51	74	576
MB1A	16.5	665	55.1	6	1.50	1.50	76	566
MB1B	16.3	655	51.3	5.5	1.50	1.50	70	576
MC1A	14.3	664	52	4.9	1.47	1.54	60	604
MC1B	15.1	656	55.2	5.4	1.47	1.51	68	584
MA2A	14.3	655	57.7	5.4	1.49	1.52	68	594
MA2B	15.3	668	56.2	5.7	1.49	1.52	67	581
MB2A	15.4	652	51.4	5.2	1.49	1.54	71	616
MB2B	15.7	660	57.2	5.9	1.49	1.51	72	580
MC2A	15.6	679	55.8	5.9	1.45	1.53	63	580
MC2B	14.3	672	61.4	5.9	1.45	1.53	68	587
MA3A	15	633	48.3	4.6	1.51	1.50	74	598
MA3B	16.2	649	54.5	5.7	1.51	1.48	85	563
MB3A	16	642	55.4	5.7	1.46	1.51	75	598
MB3B	15.3	681	59.8	6.2	1.46	1.54	63	587
MC3A	14.8	654	47.3	4.6	1.48	1.50	75	577
MC3B	15.4	586	43	3.9	1.48	1.49	79	635
MA4A	14.8	638	53.1	5	1.47	1.47	86	565
MA4B	15.4	602	53.6	4.9	1.47	1.47	85	601
MB4A	16.1	611	49	4.8	1.48	1.49	80	610
MB4B	16.8	648	56.7	6.1	1.48	1.50	76	583
MC4A	15.5	498	39	3	1.44	1.50	76	733
MC4B	15.6	653	57.1	5.8	1.44	1.49	78	568

Las muestras remarcadas en verde son las celdas que se presentaron en las Figuras V.27, V.28, V.29 y V.30. Finalmente, las muestras remarcadas en amarillo son las celdas solares con mejor eficiencia.

Tabla V.14. Parámetros de las muestras con sustrato de FTO sin/con Al_2O_3 .

Muestra	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)	Band gap Tauc (eV)	dEQE/d λ (eV)	Energía de Urbach (meV)	Déficit Vocsq (mV)
FA1A	12	628	52.9	4	1.48	1.57	68	668
FA1B	12.8	660	54.7	4.6	1.48	1.55	69	617
FB1A	15.7	649	54.3	5.5	1.50	1.50	82	582
FB1B	15.3	652	46.9	4.7	1.50	1.51	76	588
FC1A	14	644	57.5	5.2	1.47	1.56	65	643
FC1B	13.7	640	53.3	4.7	1.47	1.55	65	637
FA2A	10.3	604	48	3	1.49	1.58	64	701
FA2B	10.5	606	46.6	2.9	1.49	1.58	62	699
FB2A	10.5	518	32.3	1.8	1.49	1.59	63	797
FB2B	11.2	532	39.1	2.3	1.49	1.57	67	764
FC2A	17.6	676	51.7	6.2	1.45	1.53	83	583
FC2B	17.2	699	51.7	6.2	1.45	1.52	81	550
FA3A	12.3	660	48.6	4	1.51	1.58	62	645
FA3B	14.3	633	42.1	3.8	1.51	1.53	79	626
FB3A	15.9	669	44.9	4.8	1.46	1.53	68	590
FB3B	17	623	44.4	4.7	1.46	1.51	84	617
FC3A	14.6	672	52.4	5.2	1.48	1.54	63	596
FC3B	15.4	667	46.6	4.8	1.48	1.53	69	592
FA4A	13.7	628	56.4	4.9	1.47	1.49	87	621
FA4B	13.6	645	50.7	4.4	1.47	1.50	76	623
FB4A	14.9	609	53.6	4.9	1.48	1.53	71	659
FB4B	15.5	648	55.3	5.5	1.48	1.48	72	601
FC4A	17.8	677	63.8	7.7	1.44	1.48	87	563
FC4B	18.2	700	57	7.3	1.44	1.48	114	531

V.5. Discusión de los resultados.

En el siguiente apartado se presentará la discusión de las películas de Cu_2SnS_3 y $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Además, se discutirá el funcionamiento de las celdas solares y el efecto de la capa pasivante de Al_2O_3 en el desempeño de las celdas solares.

V.5.1. Películas de Cu_2SnS_3 .

Respecto a los espesores mostrados en la Tabla V.2. Los espesores de las muestras de Cu_2SnS_3 se encuentran en el rango entre 200 nm y casi 400 nm. Es importante notar que la diferencia de espesores es más de 100 nm entre las muestras 245C8E1S3 y 245C1E1S3. Esto puede ser debido a la densidad de la nube durante el depósito. A primera vista, la solución química de C1E1S3 parece ser más densa que la solución química de C8E1S3 y, por consiguiente, su depósito fue más lento. Después de los pasos de tratamiento térmico, la muestra C8E1S3 disminuyó su espesor, debido a una posible evaporación de la película de CTS causada por la volatilidad del azufre. La muestra C10E1S3 mostró el mismo comportamiento que la muestra C8E1S3. El espesor disminuyó conforme la temperatura aumentó.

Respecto a las mediciones de difracción de rayos X, de las figuras V2 y V.3 y de la Tabla V.3. El tamaño de cristal se encuentra en los rangos de 11.9 nm a 18.1 nm y de 14 a 17.3 nm para las muestras C8E1S3 y C10E1S3, respectivamente. Las muestras con el tamaño de cristal más grande fueron aquellas que tuvieron un tratamiento térmico a 245°C . Las muestras 245C8E1S3 y 245C1E1S3 tienen valores mayores de estrés, densidad de dislocación y números de cristal por área. Esto puede ser debido a la fase de SnS_2 que está presente en ambas películas y, con la temperatura de tratamiento térmico de 285°C , la fase SnS_2 desapareció. Esto debido a una posible evaporación de azufre y estaño. Este hecho puede liberar átomos de azufre y estaño, y, por lo tanto, los valores de estrés, la densidad de dislocación y números de cristal por área fueron reducidos significativamente.

En las Figuras V.4 y V. 5 se mostraron los resultados del análisis de espectroscopia Raman. El pico en 313 cm^{-1} puede atribuirse a la posible ocupación de Sn^{+2} en vacancias de Cu, dando lugar a un desplazamiento de los átomos vecinos, y así, induciendo estrés en la red. De igual manera provocando un acortamiento en distancias entre Sn^{4+} y Sn^{2-} o Cu^+ y S^{2-} relacionados a la fase de $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ [75,76] y el pico en 355 cm^{-1} es atribuido al modo principal A' de Cu_2SnS_3 [5,26,77].

De las mediciones de transmitancia y reflectancia se calculó el ancho de banda prohibida utilizando la Figura V.7. En la figura se pudo observar que el cambio en el valor de E_g entre las muestras 245C8E1S3 y 285C8E1S3 fue de +0.05 eV. Este resultado sugiere una mayor contribución de la fase cúbica de Cu_2SnS_3 en 285C8E1S3. La fase cúbica de Cu_2SnS_3 tiene un ancho de banda prohibida entre 0.93 eV y 1 eV [26,96] mientras que para la fase de $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ tiene un ancho de banda prohibida cercano a los 0.8 eV [97]. Por otra parte, el cambio en el ancho de banda prohibida entre las muestras 245C1E1S3 y 285C1E1S3 fue de +0.03 eV. De nuevo, esto pudo ser debido a una contribución mayor de la fase de Cu_2SnS_3 , pero no siendo suficiente para cambiar significativamente el valor del ancho de banda prohibida.

Los materiales Cu_2SnS_3 y $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ tienen una estructura electrónica similar, pero solo la fase Cu_2SnS_3 es factible para ser aplicada a una celda solar como capa absorbente, debido a que el material $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ tiene una probabilidad máxima de carga atrapada debido a su ancho de banda prohibida y su alta densidad de estados [98].

Por otra parte, el material Cu_2SnS_3 tiene diversas estructuras cristalinas tales como la cúbica, tetragonal y monocónica, y que han reportado valores de ancho de banda prohibida de 1, 1.28 y 0.92 eV, respectivamente [99,100]. Por tanto, en este material la estructura cúbica es preferible para aplicaciones fotovoltaicas, debido a que la mayoría de la zona más intensa del espectro solar está situada entre 300 y 1500 nm (0.8-4.13 eV).

El cambio en el valor del ancho de banda prohibida entre las muestras 245C8E1S3 y 285C8E1S3 fue de +0.05 eV. Este resultado sugiere una mayor contribución de la fase cúbica de Cu_2SnS_3 en 285C8E1S3. La fase cúbica de Cu_2SnS_3 tiene una energía de ancho de banda prohibida entre 0.93 eV y 1 eV [26,96] mientras que la fase de $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ tiene un ancho de banda prohibida cercano a los 0.8 eV [95]. Por otra parte, el cambio en el ancho de banda prohibida entre las muestras 245C1E1S3 y 285C1E1S3 fue de +0.03 eV. De nuevo, esto puede ser debido a una contribución mayor de la fase de Cu_2SnS_3 , pero no siendo suficiente para cambiar significativamente el valor del ancho de banda prohibida.

V.5.2 Películas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

Para la obtención de las películas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ se depositaron diferentes razones de Zn/Sn y Cu/(Zn+Sn) siendo para las muestras A de Zn/Sn = 1.26 y Cu/(Zn+Sn) = 0.764, muestras B de Zn/Sn = 1.15 y Cu/(Zn+Sn) = 0.734 y finalmente, para las muestras C de Zn/Sn = 1.19 y Cu/(Zn+Sn) = 0.765. De las mediciones de transmitancia y reflectancia, obtenidas por medio de espectroscopia UV-Vis, las películas de CZTS no muestran gran diferencia entre ellas. De la figura V.10, de las muestras A con los diferentes procesos todas presentan un aumento en reflectancia en ~800 nm, pasando de un ~15% a un máximo de ~30%. Es importante mencionar que existe una diferencia en reflectancia en longitudes mayores a los 800 nm. Las muestras A1 y A2 presentaron un aumento en reflectancia llegando hasta 35%. Para las muestras A3 y A4 se mantuvo casi lineal a partir de los 900 nm, obteniendo una reflectancia de ~30% después de los 900 nm. Respecto a la transmitancia de igual manera existió un aumento de desde ~800 nm, teniendo un crecimiento prácticamente lineal hasta llegar al ~20%. De la Figura V.11, las muestras B presentaron una reflectancia de alrededor del 35% después de los 800 nm, excepto para la muestra B2 la cual mostró una reflectancia máxima de ~25%. Esto pudo haber sido ocasionado por un ligero cambio en el valor del ancho de banda prohibida. De igual manera que las muestras A, las muestras B presentaron una transmitancia ~10% en longitudes de onda mayores a los 800 nm. De la Figura V.12, todas las muestras C presentaron un comportamiento similar en reflectancia teniendo un aumento en reflectancia de 15% a ~35%. En el análisis de transmitancia de igual manera, se observó un aumento lineal, solo las muestras C2 y C4 obtuvieron una transmitancia máxima de alrededor del 10%, contrario a las muestras C1 y C3, las cuales mostraron una transmitancia de ~18% y 16%, respectivamente para una longitud de onda de 1500 nm. Es de suma importancia mencionar que todas las muestras no presentaron transmisión en longitudes de onda menores a los 800 nm. En las Figuras V.13, V.14 y V.15 se mostraron las diferentes gráficas de Tauc para la obtención del valor del ancho de banda prohibida. En Figura V.13 se presentan las gráficas de las muestras A1, A2, A3 y A4, teniendo un valor menor la muestra A4, con un valor del ancho de banda prohibida de 1.47 eV. En la Figura V.14 se presentan las gráficas de las muestras B1, B2, B3 y B4. La muestra B3 fue la que obtuvo un E_g menor, siendo de 1.46 eV. En la Figura V.14 se presentan las gráficas de las muestras C1, C2, C3 y C4, mostrando un valor menor de E_g la muestra C4, siendo de 1.44 eV. En el caso de aplicaciones de celdas solares, el valor de E_g es un punto muy importante, para el cual este valor debe de ser cercano a ~1.35 eV donde, según la teoría de Shockley-Queisser se obtiene la eficiencia máxima posible de ~33.6% [101]. De igual manera, de las figuras mostradas, se presenta un decaimiento alrededor de 1.4 eV, esto puede ser debido a las colas de banda que presenta este material [92].

De las mediciones de difracción de rayos X, se presentaron las Figuras V.16, V.17 y V.18 las cuales muestran los patrones de difracción de las muestras A, B y C. En la Figura V.16 se presentan los patrones de difracción de las muestras A1, A2, A3 y A4. En estas muestras solo se observó la fase de kesterita y, además, la fase secundaria de SnS_2 . En la Figura V.17 se presentan los patrones de difracción de rayos X de las muestras B1, B2, B3 y B4. En la serie de muestras B se presentaron diversas fases secundarias, como por ejemplo las fases $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$, CuS_2 y SnS_2 . En particular, la muestra que tuvo mayor cantidad de fases secundarias fue la muestra B3, que presentó todas las fases mencionadas. Finalmente, en la Figura V.18, se presentan los patrones de difracción de rayos X que corresponden a la serie de muestras C. Las muestras C1 y C2 además de presentar la fase de kesterita, también presentan fases secundarias como lo son las fases de $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ y SnS_2 . Las muestras C3 y C4 solo presentaron la fase secundaria de SnS_2 . La fase de SnS_2 está presente cuando la concentración de Cu está reducida, esto podría afectar el desempeño de las celdas solares [76,81-83]. Las fases de $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ pueden afectar el desempeño de las celdas debido a una posible formación de defectos profundos.

Por otra parte, de los patrones de difracción de rayos X se puede obtener el ancho medio del pico y el tamaño de cristal, este último calculado por medio del método de Williamson-Hall. Respecto al ancho medio del pico, en la Figura V.19 se presenta un esquemático de los valores obtenidos. En la muestra A, se observa un comportamiento en el cual el ancho va disminuyendo conforme se aumenta la temperatura, lo cual indica una mejora en la cristalinidad. En el caso de la muestra B, se observa un valor menor en el proceso 4, esto indicando de igual manera una mejora en la cristalinidad. En el caso de la muestra C se obtuvieron valores pequeños en el ancho, pero mostrando una discrepancia en el proceso 3, el cual, presentó un ancho del pico mayor a los de las demás muestras. Respecto al tamaño de cristal mostrado en la Tabla V.9, el grupo de muestras A presentaron un valor mayor de tamaño de cristal, mostrando un valor de alrededor de 69 nm en el proceso 3. En las muestras B, se presentó un tamaño mayor en el proceso 4, mostrando un valor de 67 nm. Finalmente, en las muestras C, también se presentó un tamaño mayor en el proceso 4 con un valor de 67 nm.

Además de realizar las mediciones de difracción de rayos X, se realizaron las mediciones de espectroscopia Raman, para evitar una confusión en los picos de difracción de ZnS y $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Todos los espectros obtenidos de las muestras A, B y C, presentaron los picos relacionados a la fase de kesterita (CZTS). De estos espectros se calcularon los valores de FWHM del modo de vibración A_1 (pico en 338 cm^{-1}). En la Figura V.23 se pudo observar que todos los valores se encuentran entre 5.8 y 6.9 cm^{-1} , no habiendo demasiada diferencia entre ellos. En el proceso 1, la muestra que obtuvo un valor menor fue la muestra B. En el proceso 2 la muestra que obtuvo un valor menor fue la muestra C. En el proceso 3 la

muestra que obtuvo un menor valor fue la muestra A. Finalmente, entre todas las muestras, la muestra con el FWHM de valor menor fue la muestra B. De estas mediciones podemos concluir que el nivel de cristalinidad de todas las muestras es muy bueno según lo reportado en la literatura [85].

Finalmente, según lo mostrado en las imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido se observaron tamaños de grano mayores a $1\ \mu\text{m}$. De todas las muestras el tamaño mayor obtenido fue de $1.73\ \mu\text{m}$ en la muestra B2. Es importante mencionar en este aspecto que los huecos en la superficie pueden afectar severamente las propiedades de las celdas solares, disminuyendo la resistencia shunt y deteriorando el factor de llenado.

V.5.3. Celdas solares con sustrato de molibdeno, sin y con película pasivante de Al_2O_3 .

En este apartado, se realizará la discusión de las celdas solares con sustrato de molibdeno y sin/con película pasivante de Al_2O_3 . Primeramente, las celdas solares con sustrato de molibdeno y sin Al_2O_3 , presentaron diferentes eficiencias. Las celdas solares sin Al_2O_3 dependiendo el proceso fueron para el proceso 1 la celda MB1A, mostrando las siguientes figuras de mérito $J_{sc}=16.5\ \text{mA}/\text{cm}^2$, $V_{oc}=665\ \text{mV}$, $\text{FF}=55.1\%$ y $\eta=6.0\%$; para el proceso 2 la celda MC2A presentó las siguientes figuras de mérito $J_{sc}=15.6\ \text{mA}/\text{cm}^2$, $V_{oc}=679\ \text{mV}$, $\text{FF}=55.8\%$ y $\eta=5.9\%$; para el proceso 3 la celda MB3A presentó las siguientes figuras de mérito: $J_{sc}=16.0\ \text{mA}/\text{cm}^2$, $V_{oc}=642\ \text{mV}$, $\text{FF}=55.4\%$ y $\eta=5.7\%$ y finalmente, el proceso 4 tuvo como mejor celda la muestra MA4A, la cual, presentó las siguientes figuras de mérito: $J_{sc}=14.8\ \text{mA}/\text{cm}^2$, $V_{oc}=638\ \text{mV}$, $\text{FF}=53.1\%$ y $\eta=5.0\%$. De estas muestras podemos observar que hay una tendencia en la cuál es la mejor razón catiónica para obtener buenas eficiencias. Se observa que tenemos eficiencias de 6.0% y 5.7% , para las muestras con razón catiónica del depósito B ($\text{Zn}/\text{Sn} = 1.15$ & $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 0.734$). Con el objetivo de realizar un análisis mejor de las celdas solares con esas razones catiónicas se calcularon los parámetros eléctricos de las cuatro celdas: MB1A, MB2A, MB3A y MB4A. Además de los parámetros eléctricos, se calcularon los anchos de banda prohibida, energía de Urbach y déficit de V_{ocSQ} . Los parámetros eléctricos se calcularon con las curvas J-V en oscuridad que se presentan en la Figura V.31b). Las curvas con iluminación de las celdas se presentan en la Figura V.31 a). Todos estos parámetros se muestran en la Tabla V.15. Para realizar una comparación directa con figuras de mérito, parámetros eléctricos, ancho de banda prohibida, energía de Urbach, déficit de V_{oc} y morfología, en la Figura V.32 se muestran las secciones transversales de las celdas solares MB1A, MB2A, MB3A y MB4A.

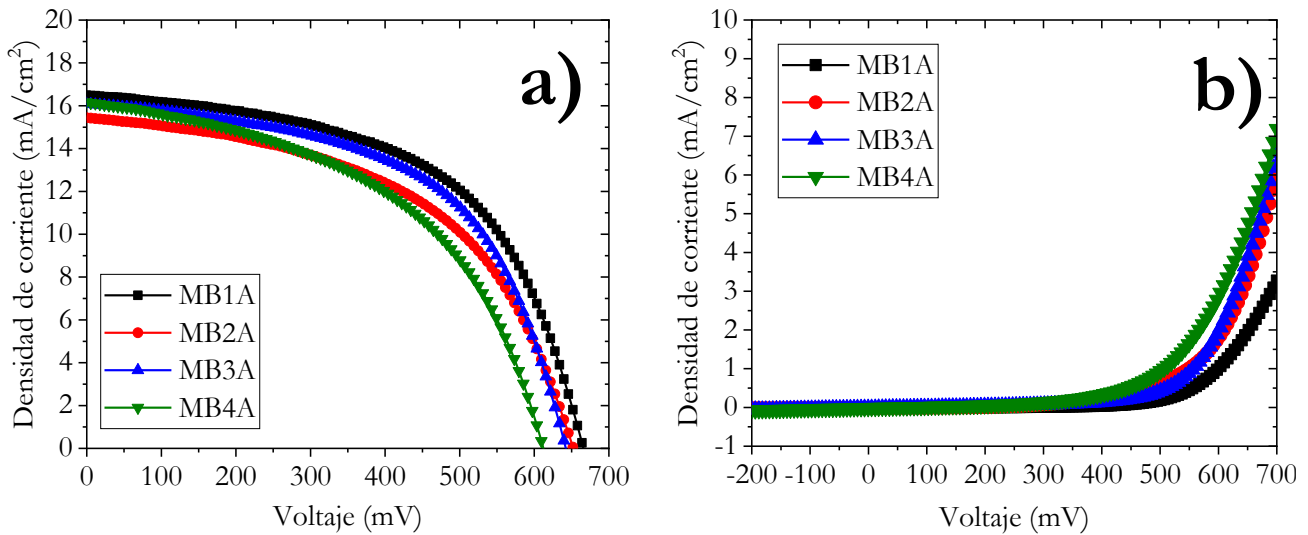


Figura V.31. Curvas J-V a) con iluminación y b) en oscuridad de las celdas MB1A, MB2A, MB3A y MB4A.

Tabla V.15. Figuras de mérito, parámetros eléctricos, E_g , Energía de Urbach y déficit de V_{oc} de Shockley-Queisser de las celdas MB1A, MB2A, MB3A y MB4A.

Muestra	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)	G_{sh} (mS/cm ²)	R_s (Ω cm ²)	A	J_0 (mA/cm ²)	E_g Tauc (eV)	Energía de Urbach (meV)	Déficit V_{ocSQ} (mV)
MB1A	16.5	665	55.1	6	0.12	19.6	1.78	3.93×10^{-7}	1.50	76	566
MB2A	15.4	652	51.4	5.2	0.13	3.0	2.7	9.68×10^{-4}	1.54	71	616
MB3A	16	642	55.4	5.7	0.22	8.6	1.86	1.94×10^{-5}	1.51	75	598
MB4A	16.1	611	49	4.8	0.29	7.4	2.8	3.00×10^{-4}	1.47	79	610

Iniciando con la celda MB1A, la cual presentó la eficiencia de 6.0%, también presentó otros parámetros eléctricos sobresalientes tales como $G_{sh}=0.12$ mS/cm², $R_s=19.6$ Ω cm², A=1.78 y $J_0=3.93 \times 10^{-7}$ mA/cm². Es importante notar la baja conductancia shunt (G_{sh}) que tiene esta muestra y siendo la mínima obtenida para las 4 celdas. Desafortunadamente la resistencia en serie es un poco alta, siendo de 19.6 Ω cm², esto puede ser debido a una posible degradación del contacto trasero (Mo) por la formación del MoS₂. El factor de idealidad (A) que presentó la celda fue de 1.78. Cabe mencionar que el valor del factor de idealidad es un parámetro importante, ya que muestra el mecanismo de transporte de carga dominante. Si el factor de idealidad se acerca a 1, la corriente de difusión es mayor que la corriente de recombinación. De igual manera, si la corriente de recombinación es mayor que la corriente de difusión, entonces el factor de idealidad se acercará al valor de 2. Si el factor de idealidad es mayor que 2, entonces el transporte de carga en la región de la frontera de grano del material está controlado por una

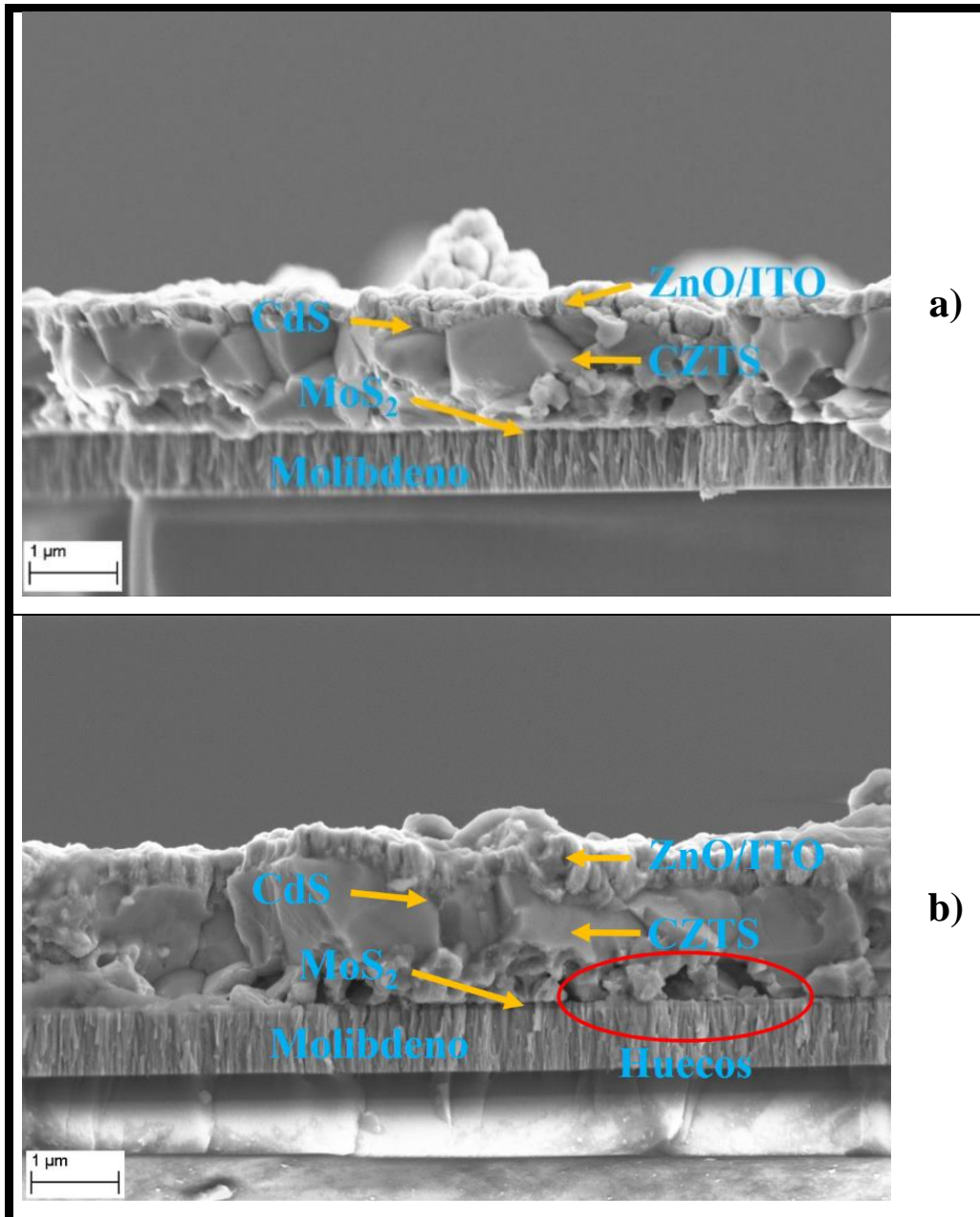
recombinación en una densidad de defectos muy alta [102]. Cuando el ancho de banda prohibida tiene un valor de 1.50 eV, respecto al valor de la energía de Urbach se puede observar que tiene un valor de 76 meV y finalmente, el déficit de V_{ocSQ} tiene un valor de 565 mV. En el inciso a) de la figura V.32 se muestra la sección transversal de la celda MB1A. Se puede observar granos grandes de CZTS, y de igual manera se observa un ligero crecimiento de MoS_2 y de una posible degradación del contacto trasero de molibdeno. En la celda MB2A que presentó una eficiencia de 5.2% y presentó los parámetros eléctricos $G_{sh}=0.13 \text{ mS/cm}^2$, $R_s=3.0 \text{ } \Omega\text{cm}^2$, $A=2.7$ y $J_0=9.68 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$. El valor del ancho de banda de energía es de 1.49 eV, la energía de Urbach es de 71 meV y el déficit de V_{ocSQ} es de 618 mV. En este caso, el problema de la baja eficiencia es en gran parte morfológico ya que, en la figura V.32 b) se muestra una degradación del contacto trasero, además de una gran cantidad de huecos entre los granos de CZTS, afectando directamente el factor de llenado y la J_0 .

En la Figura V.32 c) se muestra la imagen de sección transversal de la celda MB3A, esta imagen presenta una degradación del contacto trasero, formando huecos en una parte. Esto pudo haber afectado el desempeño de la celda solar, incrementando la resistencia en serie y disminuyendo el factor de llenado [95]. Los parámetros eléctricos obtenidos de la celda MB3A con eficiencia de 5.7% fueron $G_{sh}=0.22 \text{ mS/cm}^2$, $R_s=8.6 \text{ } \Omega\text{cm}^2$, $A=1.86$ y $J_0=1.94 \times 10^{-5} \text{ mA/cm}^2$. Como se observa, dicha degradación del contacto trasero afectó la resistencia en serie.

Finalmente, en la Figura V.32 d) se muestra la imagen de sección transversal de la celda MB4A. Esta celda de eficiencia de 4.8% presentó los siguientes parámetros eléctricos: $G_{sh}=0.29 \text{ mS/cm}^2$, $R_s=7.4 \text{ } \Omega\text{cm}^2$, $A=2.8$ y $J_0=3.00 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$. En la imagen de sección transversal, se puede observar una ligera degradación del contacto trasero, además, un tamaño de grano no tan grande como el que venían presentando las demás celdas. Todas estas características de la celda solar afectaron el factor de llenado, la conductancia en paralelo y el factor de idealidad.

Para realizar un análisis completo de este conjunto de celdas, se muestran las curvas de eficiencia cuántica externa (EQE) de las celdas MB1A, MB2A, MB3A y MB4A en la Figura V.33.

BUAP



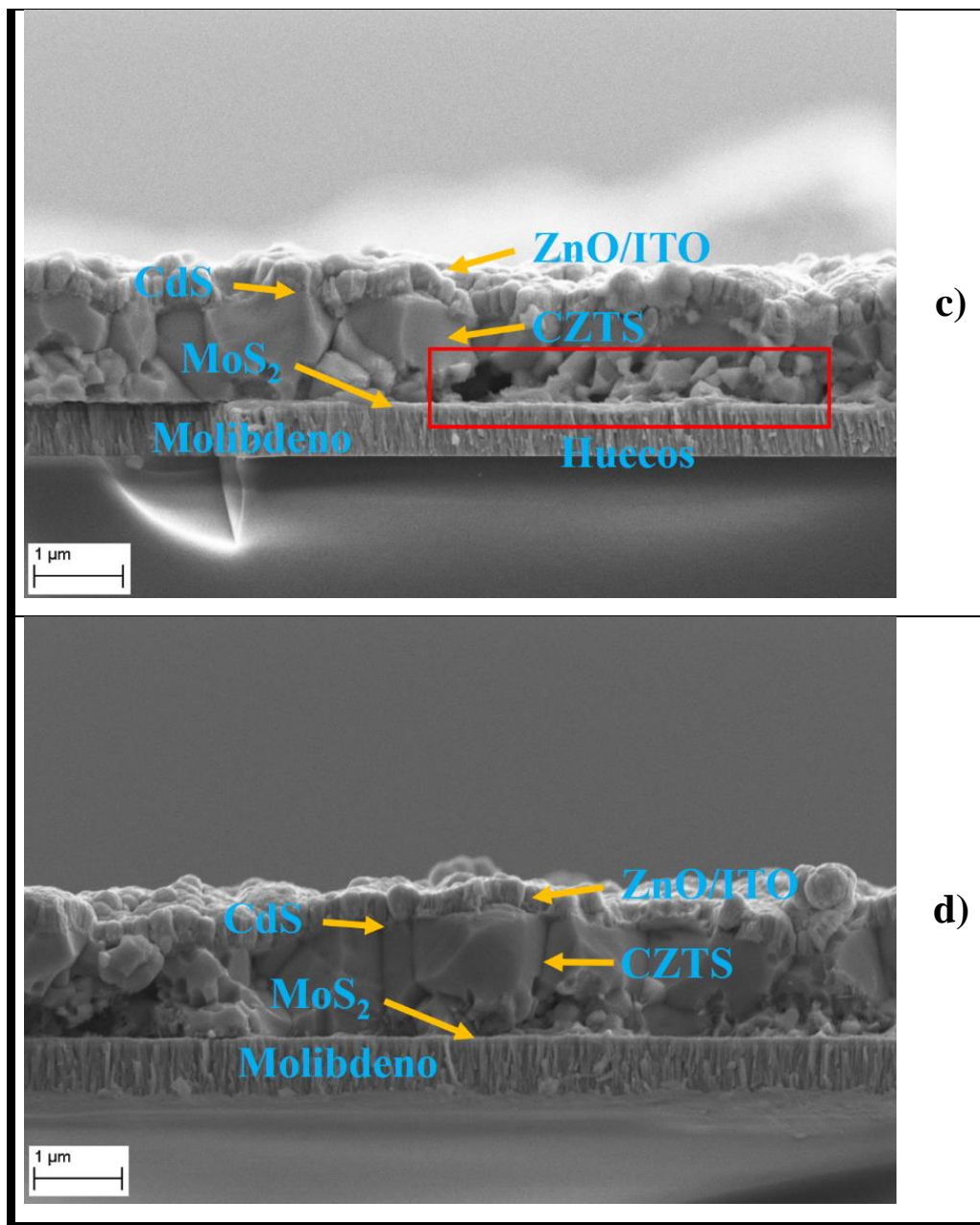


Figura V.32. Imágenes SEM de sección transversal de las celdas solares MB1A, MB2A, MB3A y MB4A.

Inicialmente, la densidad de corriente en corto circuito (J_{sc}) depende de varios parámetros dentro de la celda solar: el área de la celda solar, el número de fotones, el espectro de luz incidente, las propiedades ópticas de la celda y la probabilidad de recolección de fotones. Como se mostró en la Tabla V.15, la celda que presentó la densidad de corriente menor fue la celda MB2A. En la Figura V.33, se puede observar que la muestra MB2A tiene una menor respuesta en el rango de 700-900 nm. Esto influye directamente en el valor de la J_{sc} . Además de lo ya mencionado: la degradación del contacto trasero de molibdeno y la formación de MoS₂. Esto aumenta la densidad de corriente de saturación en inversa (J_0).

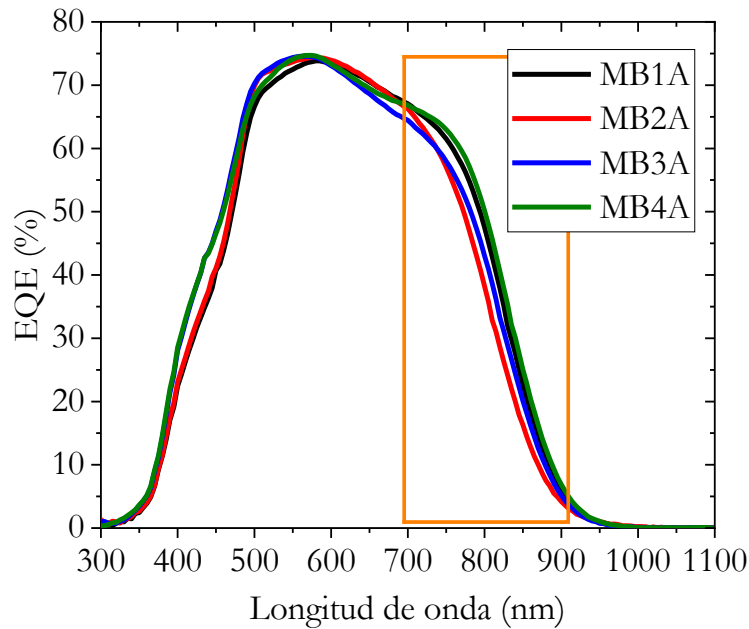


Figura V.33. Curvas de eficiencia cuántica externa (EQE) de las celdas, MB1A, MB2A, MB3A y MB4A.

Por otra parte, la celda con menor eficiencia es la celda MB4A. Esta celda presentó eficiencia de 4.8% y un $V_{oc}=611$ mV. Este V_{oc} es el menor presentado en el conjunto de muestras. Cabe mencionar que el V_{oc} disminuye conforme aumenta el valor de corriente de saturación en inversa (J_0), es por esta razón que el valor de la corriente de saturación es el segundo más alto. Esto también, se puede relacionar con la energía de Urbach, la cual presentó un valor de 79 meV (el mayor obtenido en el conjunto de celdas). Esto es relacionado directamente a la cantidad de defectos que pueda tener la celda solar indicando una alta recombinación, esto respaldado con el factor de idealidad obtenido: 2.8, el cual, indica que el transporte de carga en la región de la frontera de grano del material está controlado por una recombinación en una densidad de defectos muy alta. En este caso se descartaron los posibles problemas de colección de portadores.

En la Figura V.34 se presentan las curvas en iluminación (a) y en oscuridad (b) de las celdas solares MB1B, MB2B, MB3B y MB4B. Estas celdas solares tienen una película de Al_2O_3 en la interfaz de CZTS/CdS para que funcione como pasivante y así poder incrementar directamente el V_{oc} . Para entender el funcionamiento de la película de Al_2O_3 , es importante saber los dos tipos de mecanismos pasivación que la película de Al_2O_3 puede llevar a cabo. Como Dingemans *et al.* [103] reportaron, la pasivación de Al_2O_3 puede generar dos tipos de reducción de recombinación: la pasivación química y la pasivación por efecto de campo [104].

La pasivación química consiste en la reducción de la recombinación superficial (U_s), la cual es debida a las variaciones en la estructura, debido a los enlaces sueltos o defectos profundos que están distribuidos a través del ancho de banda de energía. Estos enlaces sueltos o defectos profundos son parte de la densidad de defectos en la interfaz (N_{it}) [103]. Por otra parte, la pasivación del efecto de campo consiste en la reducción de la recombinación superficial, disminuyendo la densidad de electrones o huecos en la superficie o en la interfaz de la celda solar por medio de un campo eléctrico debido a la repulsión Coulómbica [103-105]. De la misma manera, un factor importante de la pasivación con Al_2O_3 es el espesor de la película. Se ha demostrado que un nivel alto de pasivación superficial puede ser mantenido cuando el espesor está por debajo de 10 nm [103,106]. La causa de la deterioración (debido a un posible tratamiento térmico o recocido durante la fabricación de la celda solar) es una disminución en la pasivación química. Esto ha sido reportado ya que la pasivación de efecto de campo es constante mientras disminuye el espesor de la película a 2 nm [103,107]. Con esta información se puede clarificar que el efecto de pasivación dominante es el efecto de pasivación química, debido a la cantidad de defectos profundos o enlaces sueltos que puede tener en la interfaz relacionada con el incremento del V_{oc} , que muestran las celdas solares. Los valores de las celdas solares se muestran en la Tabla V.16

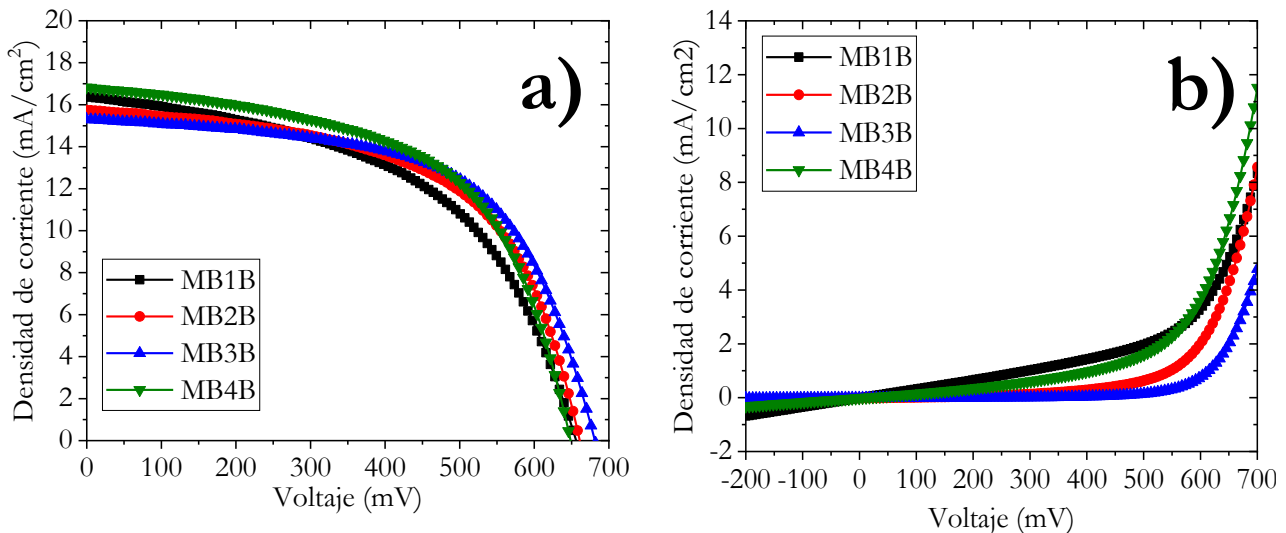


Figura V.34. Curvas J-V a) con iluminación y b) en oscuridad de las celdas MB1B, MB2B, MB3B y MB4B.

En la Tabla V.16 se presentan las figuras de mérito, los parámetros eléctricos, el band gap, el valor de la energía de Urbach y el déficit de V_{oc} de Shockley-Queisser de las celdas MB1B, MB2B, MB3B y MB4B. La celda solar con mejor eficiencia fue la celda MB3B la cual presentó las siguientes figuras de mérito: $J_{sc}=15.3 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=681 \text{ mV}$, $FF=59.8\%$ y $\eta=6.2\%$. Respecto a los parámetros eléctricos la celda presentó los siguientes parámetros: $G_{sh}=0.06 \text{ mS/cm}^2$, $R_s=3.8 \text{ } \Omega\text{cm}^2$, $A=1.74$ y $J_0=3.92 \times 10^{-6}$

mA/cm^2 . Esta celda, demuestra que respecto a la celda MB3A disminuyó la energía de Urbach, pasando de 75 mV a 63 mV, indicando que se logró pasivar la interfaz CZTS/CdS. De igual manera, mostrando un aumento de V_{oc} de 642 mV a 681 mV. Este aumento en V_{oc} también se presentó en las celdas MB2B y MB4B. En estas mismas celdas que presentaron el aumento en V_{oc} (MB2B, MB3B y MB4B), también presentaron un aumento en eficiencia. Exclusivamente, la celda MB1B presentó una disminución en todas sus figuras de mérito (J_{sc} , V_{oc} , FF y η). Dentro de sus parámetros eléctricos se observa un aumento en la conductancia shunt; esto puede ser debido a un defecto de fabricación al realizar el depósito de CdS (posible contaminación de la muestra). Debido a esta conductancia mayor, la densidad de corriente de saturación en inversa (J_0) aumentó considerablemente, y esto dando cabida a un aumento en las figuras de mérito de la celda.

Tabla V.16 Figuras de mérito, parámetros eléctricos, band gap, Energía de Urbach y déficit de V_{oc} de Shockley-Queisser de las celdas MB1B, MB2B, MB3B y MB4B.

Muestra	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)	G_{sh} (mS/cm^2)	R_s (Ωcm^2)	A	J_0 (mA/cm^2)	Band gap Tauc (eV)	Energía de Urbach (meV)	Déficit VocSQ (mV)
MB1B	16.3	655	51.3	5.5	3.2	5.0	1.83	1.11×10^{-3}	1.50	70	576
MB2B	15.7	660	57.2	5.9	0.10	1.2	2.44	3.45×10^{-3}	1.51	72	580
MB3B	15.3	681	59.8	6.2	0.06	3.8	1.74	3.92×10^{-6}	1.54	63	587
MB4B	16.8	648	56.7	6.1	1.47	1.2	2.61	5.86×10^{-3}	1.47	76	583

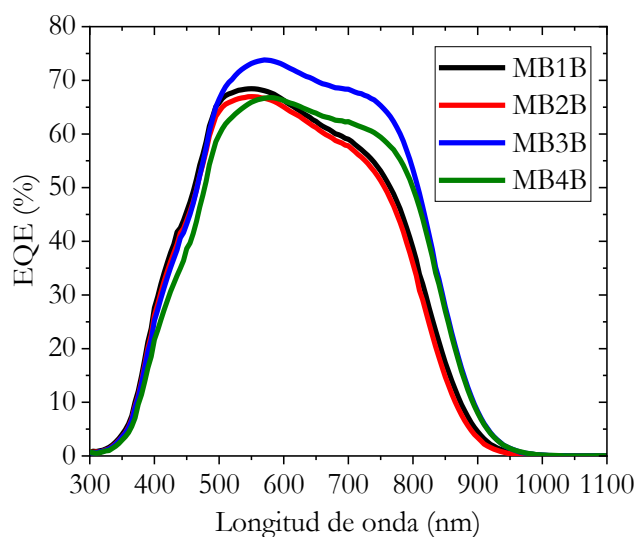


Figura V.35. Curvas de eficiencia cuántica externa (EQE) de las celdas, MB1B, MB2B, MB3B y MB4B.

En la Figura V.35 se presentan las curvas EQE de las celdas solares con sustrato de molibdeno y pasivación con Al_2O_3 . Se puede observar que las celdas solares ya no tuvieron un comportamiento similar a las muestras sin película de Al_2O_3 . En este caso las celdas solares disminuyeron su EQE en la región de la interfaz (entre 500 y 600 nm), presentando una respuesta de alrededor del 70%. Solo la muestra MB3B conservó la respuesta al 75%. Esto es debido a la opacidad del Al_2O_3 , el cual pudo haber reducido la absorción de fotones, pero con los parámetros obtenidos por medio de las figuras de mérito. Se observa que ayudó en el aumento del V_{oc} y, por lo tanto, de la eficiencia.

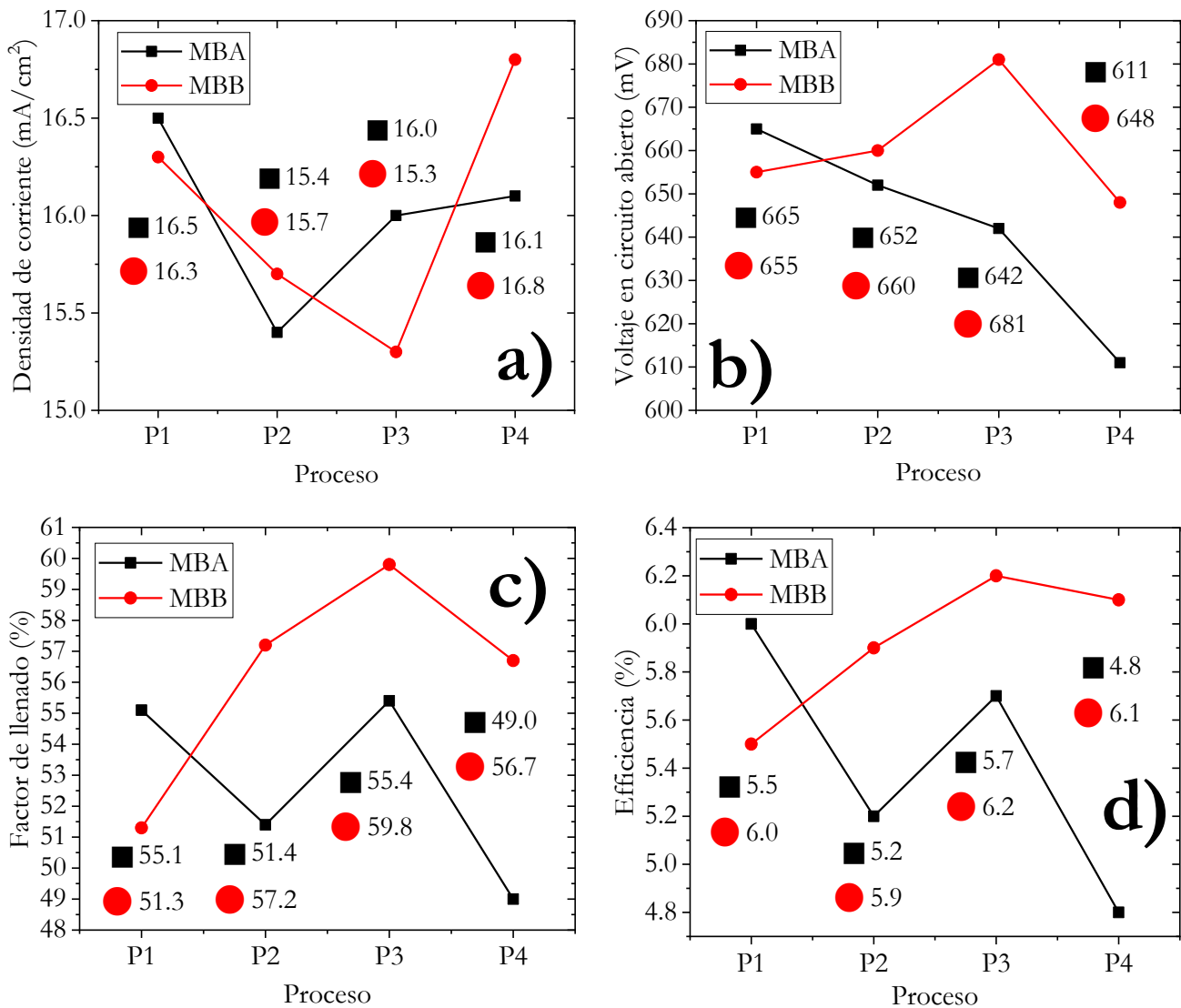


Figura V.36. Gráficas de comparación de las figuras de mérito: a) J_{sc} , b) V_{oc} , c) FF y d) η de las celdas solares con sustrato de molibdeno sin/con Al_2O_3 .

En la Figura V.36 se presenta la comparación de las figuras de mérito de las celdas solares con sustrato de molibdeno entre las celdas que están pasivadas en su interfaz y las que no tienen pasivación. En el inciso a) se puede observar que la J_{sc} con pasivación fue de 16.8 mA/cm^2 en el proceso 4, aún mejor que la J_{sc} obtenida en el proceso 1 sin pasivación (16.3 mA/cm^2). En el inciso b) se observa una clara tendencia en mejora, presentando el mejor V_{oc} en el proceso 3 para la muestra con pasivación (681 mV). En el inciso c) de igual manera se observa el mejor factor de llenado en el proceso 3 con una celda solar pasivada, mostrando un FF de 59.8%. Finalmente, en el inciso d) es aún más clara la tendencia del aumento de la eficiencia y solo mostrando una disminución de eficiencia en el proceso 1. Para los procesos 2, 3 y 4 se mostró un incremento en la eficiencia, lo cual puede ser relevante y declara un conjunto de parámetros elementales para obtener mejores eficiencias como lo son las temperaturas de sulfurización y el uso de una capa pasivante en la interfaz.

V.5.4 Celdas solares con sustrato de FTO, sin y con película pasivante de Al_2O_3 .

En este apartado se realizará la discusión de las celdas solares con sustrato de FTO y sin/con película pasivante de Al_2O_3 . Inicialmente, se propuso realizar el experimento con FTO, ya que se han reportado trabajos en los cuales han demostrado el uso posible sobre sustrato transparente. Este hecho puede dar cabida a fabricar celdas solares tándem con kesterita o celdas solares que puedan tener iluminación por ambas caras, y así, alcanzar eficiencias aún más altas. Se ha demostrado que las celdas solares de kesterita se pueden fabricar con sustratos transparentes como lo reportan Ge *et al.* [108], y en particular cuando la kesterita de CZTSSe se ha depositado sobre un sustrato de óxido de estaño indio (ITO), se ha obtenido una eficiencia de 1.79%. De igual manera reportes de celdas solares con kesterita sobre sustratos de FTO donde se ha obtenido una eficiencia de 5.17%. Finalmente, Espindola-Rodríguez *et al.* [109] fabricó celdas solares de CZTSSe usando FTO como sustrato, obteniendo una eficiencia de conversión de 6.3% con iluminación frontal y 7.7% con iluminación por ambas caras. En ese trabajo, al sustrato de FTO se le depositó una película ultra delgada de molibdeno (~20 nm) para poder bloquear la difusión de átomos de flúor y evitar la degradación del sustrato, a pesar de la formación del MoS_2 [109-111].

En la Figura V.37 se presentan las curvas J-V de las celdas solares con sustrato de FTO sin Al_2O_3 en a) iluminación y b) oscuridad. De las curvas en iluminación se obtuvieron las figuras de mérito de las celdas solares y de las curvas en oscuridad se obtuvieron los parámetros eléctricos.

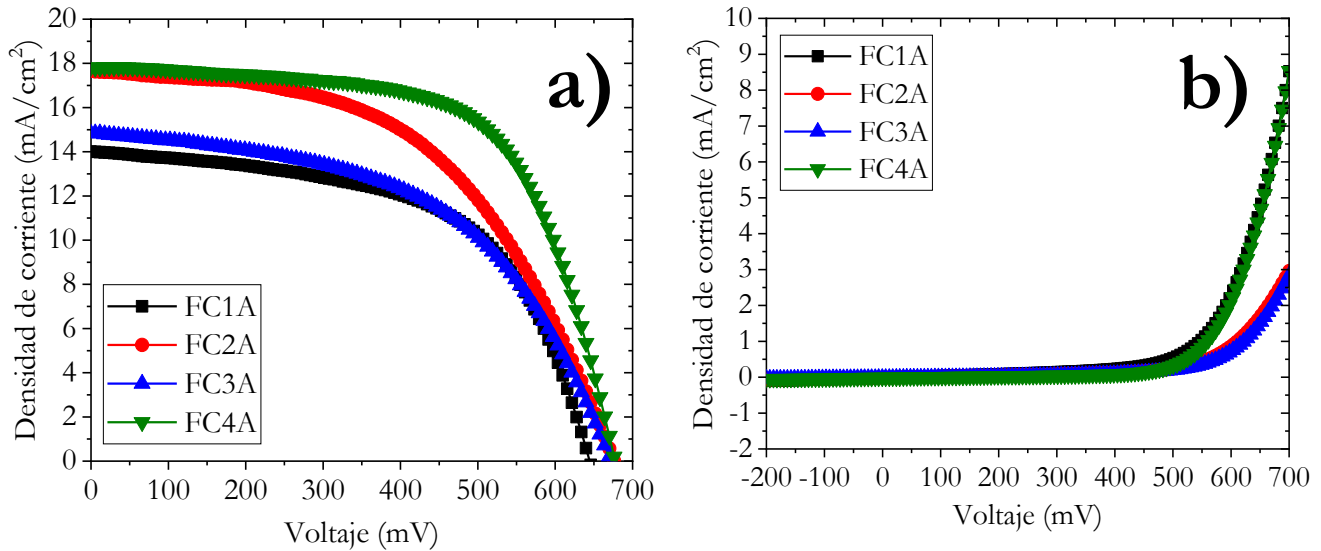


Figura V.37. Curvas J-V a) con iluminación y b) en oscuridad de las celdas FC1A, FC2A, FC3A y FC4A.

En la Tabla V.17 se presentan las figuras de mérito, parámetros eléctricos, valor de E_g , energía de Urbach y déficit de V_{oc} de Shockley-Queisser de las celdas solares FC1A, FC2A, FC3A y FC4A. Inicialmente las celdas presentaron muy buenas eficiencias, siendo la mejor la celda FC4A, la cual mostró una eficiencia de 7.7%, siendo el mejor valor alcanzado en los experimentos. Esta celda solar presentó las siguientes figuras de mérito: $J_{sc}=17.8 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=677 \text{ mV}$, $FF=63.8\%$ y $\eta=7.7\%$. Respecto a los parámetros eléctricos la celda presentó los siguientes parámetros: $G_{sh}=0.10 \text{ mS/cm}^2$, $R_s=5.5 \text{ }\Omega\text{cm}^2$, $A=1.76$ y $J_0=1.39 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$.

Tabla V.17. Figuras de mérito, parámetros eléctricos, E_g , Energía de Urbach y déficit de V_{oc} de Shockley-Queisser de las celdas FC1A, FC2A, FC3A y FC4A.

Muestra	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)	G_{sh} (mS/cm ²)	R_s (Ωcm^2)	A	J_0 (mA/cm ²)	E_g Tauc (eV)	Energía de Urbach (meV)	Déficit V_{ocSQ} (mV)
FC1A	14	644	57.5	5.2	0.38	5.5	1.82	2.51×10^{-4}	1.56	65	643
FC2A	17.6	676	51.7	6.2	0.23	16.8	1.84	3.50×10^{-5}	1.53	83	583
FC3A	14.6	672	52.4	5.2	0.18	14.3	1.78	1.29×10^{-5}	1.54	63	596
FC4A	17.8	677	63.8	7.7	0.10	5.5	1.76	1.39×10^{-4}	1.48	87	563

Las demás celdas solares FC1A, FC2A y FC3A obtuvieron eficiencias de 5.2%, 6.2% y 5.2%, respectivamente. Cabe mencionar que la celda FC4A obtuvo un déficit de V_{ocSQ} de 563 mV a pesar de la energía de Urbach que presenta esta muestra (87 mV, mayor al presentado por las celdas solares con sustrato de molibdeno). Se puede obtener en un futuro una mejor eficiencia, disminuyendo la conductancia y así, disminuir la densidad de corriente de saturación en oscuridad (J_0). Respecto a las

celdas FC1A, FC2A y FC3A, se obtuvieron valores de V_{oc} de 644 mV, 676 mV y 672 mV. Finalmente, respecto a los parámetros eléctricos, todas las celdas tuvieron un valor de factor idealidad dentro del rango de 1 a 2 y, además, la máxima conductancia dentro de los valores de las celdas fue de 0.38 mS/cm^2 .

En la Figura V.38 se presentan las curvas de eficiencia cuántica externa (EQE) de las celdas FC1A, FC2A, FC3A y FC4A. Como se mencionó anteriormente, con las celdas solares con sustrato de molibdeno, en la región de 700 a 900 nm se puede observar la contribución de la absorción de los portadores y la generación. Según la teoría, la celda FC1A presentó la menor J_{sc} , mostrando un valor de 14 mA/cm^2 . Y la celda que debe de tener mejor J_{sc} , debe de ser la celda FC4A, la cual presentó un valor de 17.8 mA/cm^2 . Finalmente, esta misma celda alcanzó un 80% de respuesta.

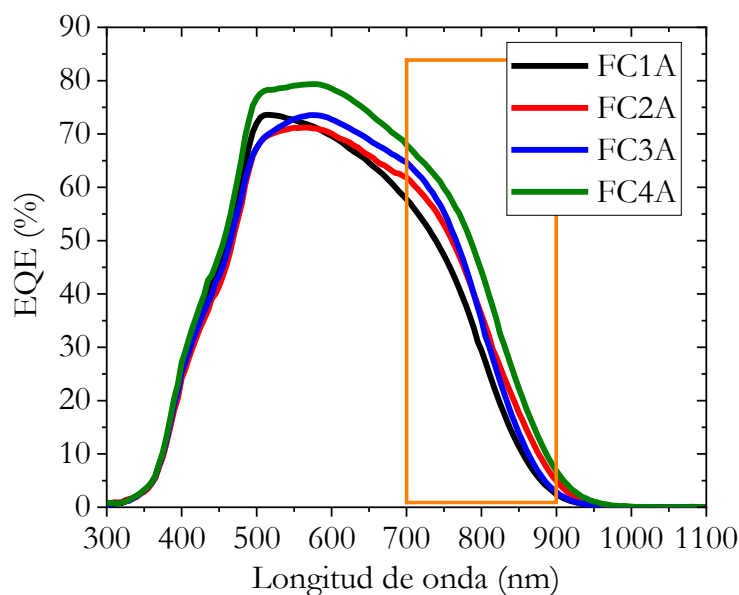


Figura V.38. Curvas de eficiencia cuántica externa (EQE) de las celdas, FC1A, FC2A, FC3A y FC4A.

En la Figura V.39 se presentan las curvas J-V a) en iluminación y b) en oscuridad de las celdas solares con sustrato de FTO y con película pasivante. Complementando estas curvas, se muestra la Tabla V.18 donde se presentan las figuras de mérito y los parámetros eléctricos de las celdas solar FC1B, FC2B, FC3B y FC4B.

Dentro de las figuras de mérito, se puede observar un incremento en V_{oc} , solamente en las celdas FC2B y FC4B, alcanzando los 699 mV y 700 mV, respectivamente. La celda FC4B, además del aumento en V_{oc} , aumentó la J_{sc} , presentando un valor de 18.2 mA/cm^2 . Desafortunadamente, el único parámetro en el cual, se observa un aumento es en el V_{oc} . Respecto a los parámetros eléctricos, las celdas mostraron un aumento en conductancia en todas las muestras, esto posiblemente provocado por la película de Al_2O_3 .

Por otra parte, el factor idealidad aumentó considerablemente en las celdas FC1B y FC3B. A pesar de los diferentes aumentos en conductancia shunt, resistencia en serie, y disminución del factor de llenado, la celda FC4B presentó una eficiencia de 7.3%, la cual, aún sigue siendo una eficiencia considerable para las celdas solares de CZTS. Por la parte del déficit de V_{ocSQ} , la celda FC4B presentó un déficit de 531 mV, el cual, es un valor cercano a los mejores obtenidos en el mundo. Finalmente, la energía de Urbach obtenido presentó un valor de 114 meV el cual, es un valor muy grande. En la siguiente sección se profundizará para saber la causa de ese valor.

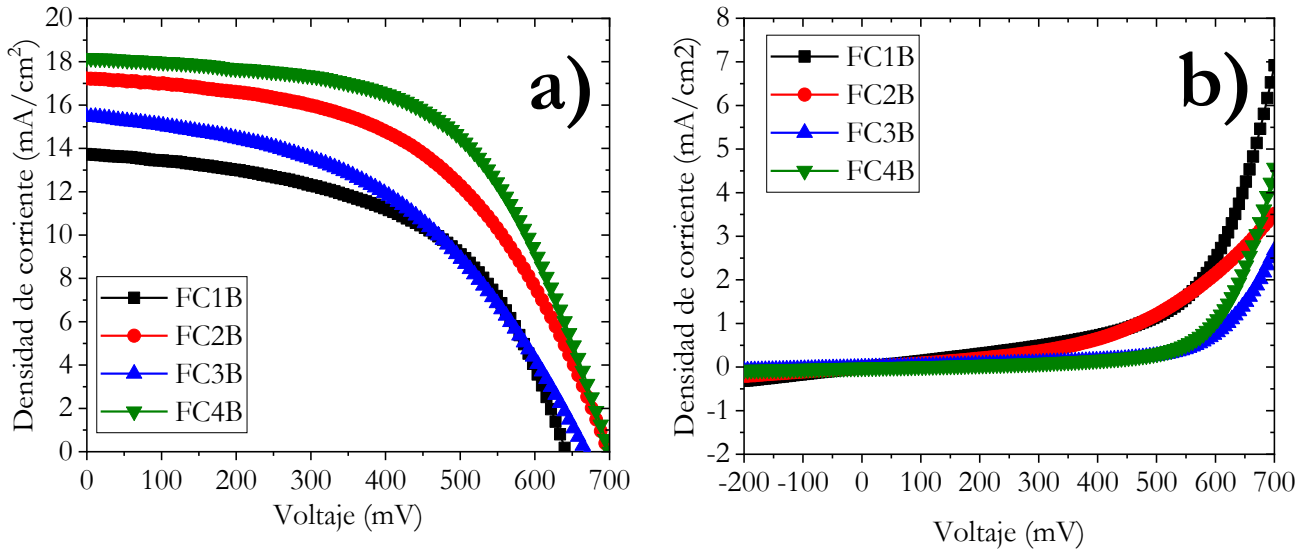


Figura V.39. Curvas J-V a) con iluminación y b) en oscuridad de las celdas FC1B, FC2B, FC3B y FC4B.

Tabla V.18. Figuras de mérito, parámetros eléctricos, E_g , Energía de Urbach y déficit de V_{oc} de Shockley-Queisser de las celdas FC1B, FC2B, FC3B y FC4B.

Muestra	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)	G_{sh} (mS/cm ²)	R_s (Ω cm ²)	A	J_0 (mA/cm ²)	E_g Tauc (eV)	Energía de Urbach (meV)	Déficit V_{ocSQ} (mV)
FC1B	13.7	640	53.3	4.7	1.53	6.2	2.05	2.27×10^{-4}	1.55	65	637
FC2B	17.2	699	51.7	6.2	5.82	8.8	1.68	7.17×10^{-4}	1.52	81	550
FC3B	15.4	667	46.6	4.8	0.35	11.1	2.06	3.51×10^{-6}	1.53	69	592
FC4B	18.2	700	57.0	7.3	0.25	6.8	1.81	2.32×10^{-4}	1.48	114	531

En la Figura V.40 se presentan las curvas de eficiencia cuántica externa (EQE) de las celdas FC1B, FC2B, FC3B y FC4B. En estas curvas se puede observar la curva de la mejor celda (FC4B), la cual, muestra una respuesta máxima, cercana a los 85%. Por el contrario, la celda FC1B presenta la peor respuesta, apenas superando los 65%.

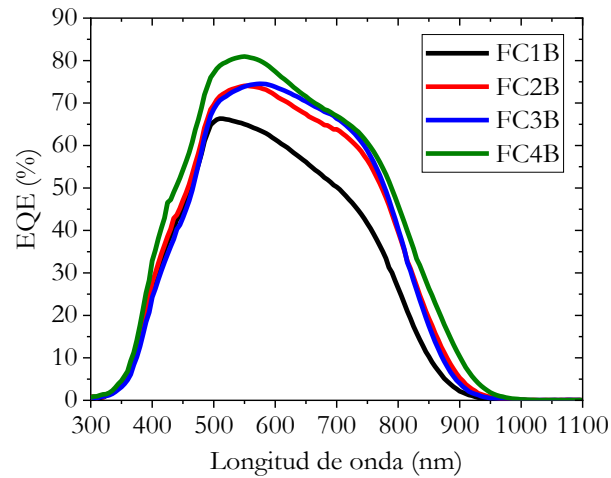


Figura V.40. Curvas de eficiencia cuántica externa (EQE) de las celdas, FC1B, FC2B, FC3B y FC4B.

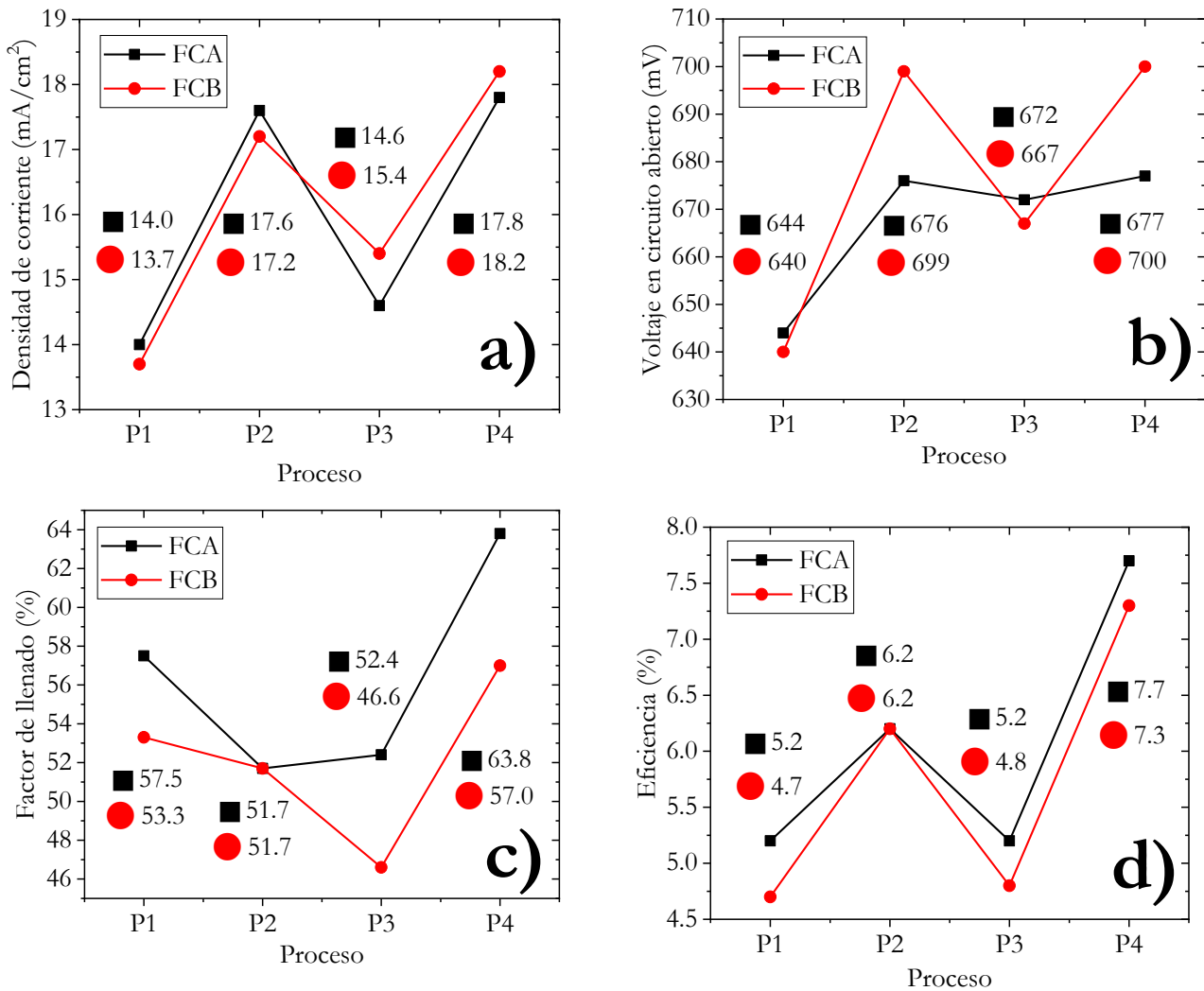


Figura V.41. Gráficas de comparación de las figuras de mérito: a) J_{sc} , b) V_{oc} , c) FF y d) η de las celdas solares con sustrato de FTO sin/con Al_2O_3 .

En la Figura V.41 se muestra la comparación de las figuras de mérito de las celdas con sustrato de FTO sin/con Al_2O_3 . En el inciso a) se muestra la comparación de la J_{sc} , mostrándose en ambos casos mejores valores en los procesos 2 y 4. Y claramente, alcanzando una J_{sc} con valor de 18.2 mA/cm^2 para la celda con Al_2O_3 . En el inciso b) se muestra la comparación del V_{oc} , evidenciando en los mismos procesos (2 y 4) un aumento en este valor, hasta alcanzar los 700 mV de la celda FC4B. En el inciso c) se muestran los valores de FF, y de igual manera muestra que el mejor valor de FF es para el proceso 4, el cual llegó a alcanzar el valor de 63.8% (esto para la celda sin Al_2O_3). Finalmente, en el inciso d) se muestran los valores de eficiencia de las celdas sin y con Al_2O_3 . En esta gráfica se observa una tendencia similar mostrada en las gráficas de J_{sc} y V_{oc} . Mostrando una eficiencia máxima de 7.7% para la celda sin Al_2O_3 y 7.3% para la celda con Al_2O_3 .

V.5.4.1 Celdas solares con mejor eficiencia: FC4A y FC4B.

En este apartado, se explicará por qué la muestra que tiene la capa pasivante de Al_2O_3 presenta una eficiencia menor a la que no tiene capa pasivante. Si relacionamos la pasivación directamente con la eficiencia de las celdas solares (poniendo como ejemplo las de sustrato de molibdeno) se supone que además del aumento en V_{oc} , por consecuencia aumentaría directamente la eficiencia. Sin embargo, se logró el aumento en V_{oc} pero en las demás figuras de mérito presentó una disminución en su valor. Inicialmente, se considera una posible mayor densidad de desorden en Cu/Zn. Para aclarar si existe una mayor densidad de desorden, se realizó la medición de espectroscopia Raman con excitación de 785 nm. En la Figura V.42 se presentan los espectros Raman de las celdas FC4A y FC4B con una excitación de 785 nm.

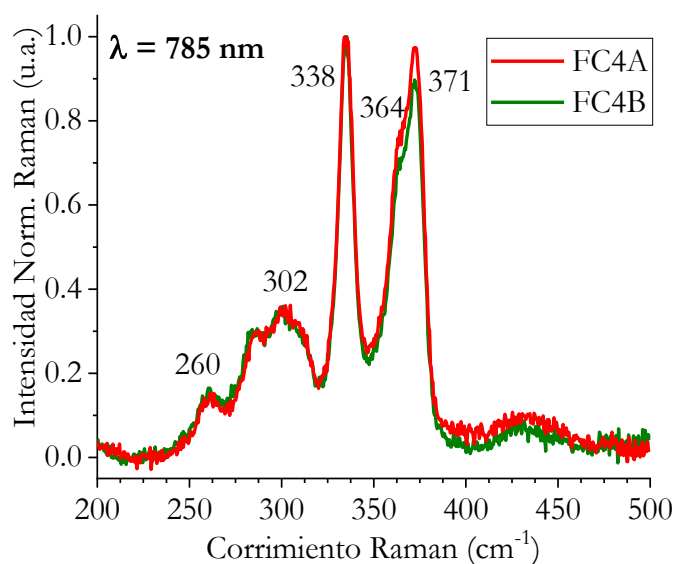


Figura V.42. Corrimiento Raman con excitación de 785 nm.

La excitación con una longitud de onda de 785 nm funciona para observar si existe una mayor cantidad de desorden de átomos Cu/Zn en la estructura de CZTS, ya que los defectos complejos ($Zn_{Cu}+Cu_{Zn}$) y ($Zn_{Cu}+V_{Cu}$) cambian el band gap del material. Estos defectos tienen condiciones resonantes con una longitud de 785 nm [112,113]. Este desorden puede ser debido a un alto contenido de Zn, debido a que el exceso de átomos de Zn debe ocupar sitios de red reemplazando al Cu. De la Figura V.42 podemos concluir que no existe una diferencia en sus espectros y de esta manera descartamos un posible cambio en el band gap.

Habiendo descartado las diferencias de desorden Cu/Zn entre las celdas, debemos de considerar otro tipo de defectos que puede afectar en las colas de la banda. El uso de la espectroscopia de masa de iones secundarios de tiempo de vuelo (ToF-SIMS) puede ser utilizada como una vista completa acerca del comportamiento de los elementos químicos en una celda solar. Esta medición se realizó con un instrumento ToF-SIMS V de Ion-TOF GmbH con una microprueba Ion Cameca IMS-6F. El haz primario usado fue de iones de Bi a 30 keV. El área analizada fue de $100 \mu m^2$. El haz para ir devastando fue un haz primario de Cs^+ con una energía de impacto de 2 keV. Los elementos químicos medidos fueron $^{133}Cs^{16}O$, $^{133}Cs^{23}Na$, $^{133}Cs^{27}Al$, $^{133}Cs^{32}S$, $^{133}Cs^{63}Cu$, $^{133}Cs^{64}Zn$, $^{133}Cs^{98}Mo$, $^{133}Cs^{113}In$, $^{133}Cs^{114}Cd$ and, $^{133}Cs^{120}Sn$.

La Figura V.43 muestra el perfil de los elementos químicos obtenido por medio de SIMS en las celdas a) FC4A y b) FC4B. En la celda FC4A se muestra una difusión completa de sodio (Na) que puede beneficiar el crecimiento del grano, principalmente cerca de la interfaz FTO/Mo/CZTS [114,115]. Se muestra que el contacto trasero (donde se encuentra el molibdeno de 20 nm de espesor) existió un crecimiento de MoS_2 el cual podría afectar el desempeño de la celda solar. De la misma manera, se muestra una pequeña cantidad de oxígeno (desde el vidrio hacia CZTS) y de Indio (desde el contacto superior al CZTS); ambos elementos se difundieron. Se ha reportado que la difusión de In en CZTS no daña a la celda solar de kesterita [116,117], sin embargo, la difusión de oxígeno si puede ser contraproducente para el desempeño de celdas solares de kesterita. Grini *et al.* reportó una fuerte interacción entre el sodio y el oxígeno en las celdas solares de kesterita, de tal manera que comprobó que se forma una constante difusión de Na-O (formando complejos NaO o Na_2O) [118]. Esto podría afectar el desempeño de la celda solar formando defectos profundos. Estos complejos NaO están localizados mayormente en las fronteras de grano [118,119]. En lo que respecta a la celda FC4B, se muestra que efectivamente está la película de Al_2O_3 , demostrando la posible eliminación de esta película debido al uso de hidróxido de amonio utilizado en el proceso de depósito de CdS. De igual manera, Na y O se difundieron a lo largo de toda la celda, ambos siendo constantes en concentración en toda la celda. Esta

difusión pudo ser causada por una alta temperatura de sulfurización y una posible contaminación de Mo o FTO [118-120].

Este hecho, pudo haber afectado el desempeño de la celda solar, afectando directamente el valor de G_{sh} y actuando como defecto profundo [118-120].

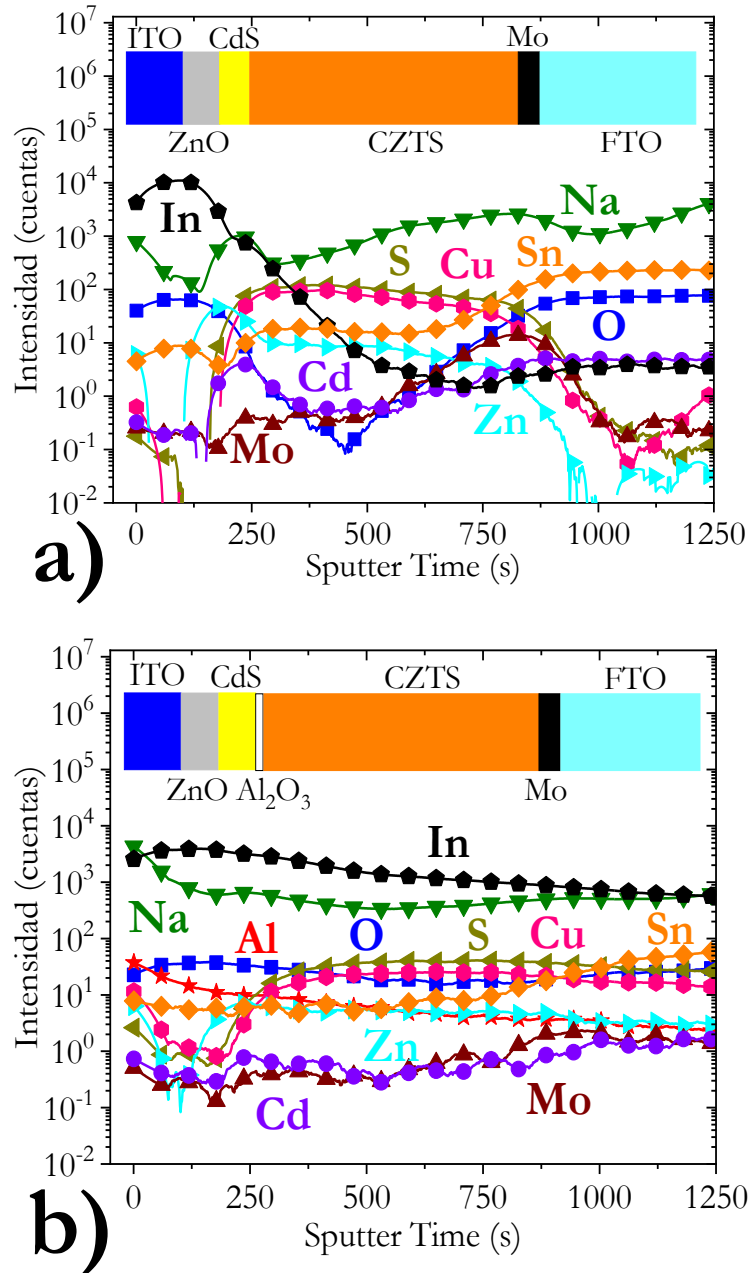


Figura V.43. Perfiles químicos obtenidos por SIMS de las muestras a) FC4A y b) FC4B.

La Figura V.44 muestra las imágenes SEM transversales de las celdas a) FC4A y b) FC4B. En la celda FC4A se pueden observar huecos en la interfaz FTO/Mo/CZTS. Estos huecos pueden ser debido a la alta

temperatura de sulfurización. De la misma manera, se muestra la imagen de la celda FC4B. La imagen muestra huecos aún más grandes comparados con la celda FC4A. Se observa una clara degradación de la interfaz de FTO/Mo/CZTS. Esta degradación puede estar relacionada directamente con la disminución en el valor del factor de llenado, pasando de 63.8% a 57%.

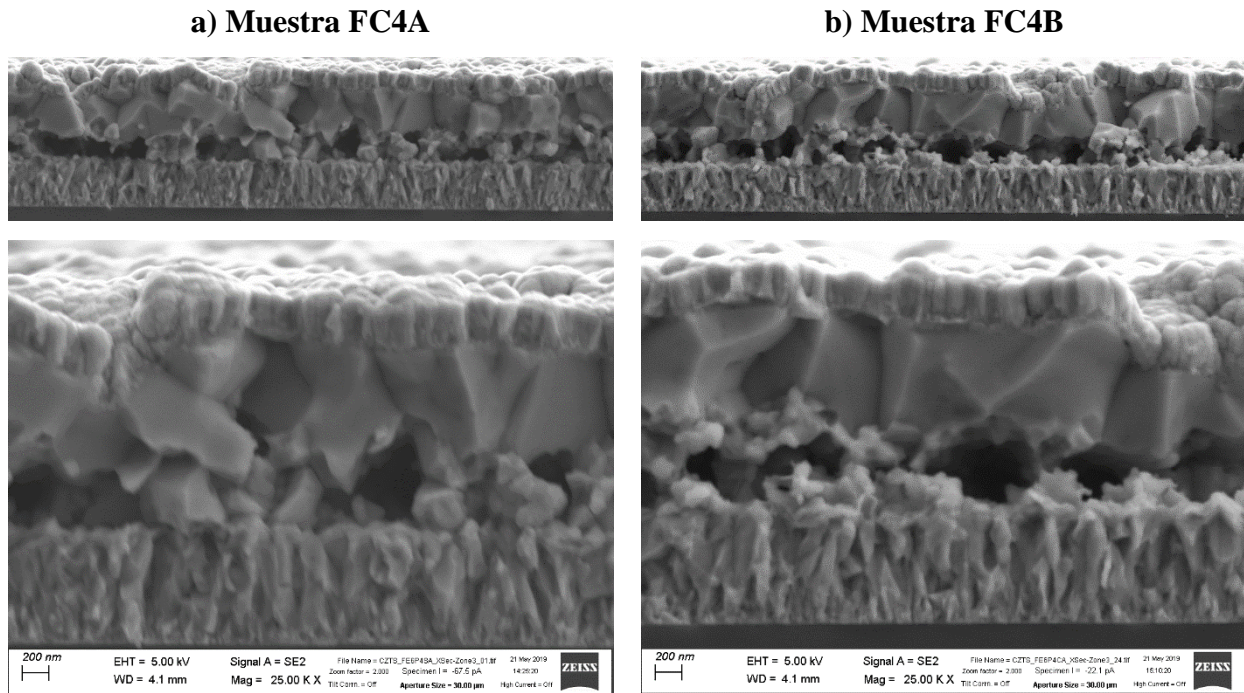


Figura V.44. Imágenes SEM vista transversal de las muestras a) FC4A y b) FC4B.

En esta sección se mencionan algunos de los resultados interesantes obtenidos durante la realización de este trabajo, de tal forma que:

Respecto a las películas de CTS.

- Se encontraron las condiciones experimentales, tales como las molaridades de CuCl_2 , $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ y SnCl_2 para la obtención de películas de CTS con la fase de $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ empleando un sistema de rocío pirolítico ultrasónico.
- Se demostró que para la obtención de la fase de Cu_2SnS_3 la mejor temperatura de tratamiento térmico es a 245°C .
- Se obtuvieron tamaños de cristal de 12 nm para la muestra con 245C8E1S3 y de 14 nm para la muestra 245C1E1S3 en las películas depositadas por rocío pirolítico ultrasónico y con un tratamiento térmico de 245°C .
- El espesor de las películas de CTS que se obtuvieron mediante spray pirólisis no es el adecuado para una posible aplicación a dispositivos fotovoltaicos.

Respecto a las películas de CZTS.

- Se observó que las películas no mostraron transmitancia por debajo de longitudes de onda de 800 nm y tan solo 15% de reflectancia por debajo de estas mismas longitudes de onda.
- Las películas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ mostraron valores del ancho de banda de energía cercanos a 1.5 eV, el cual, es un valor apropiado para la aplicación del material en celdas solares.
- Las películas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ mostraron valores de tamaño de cristal de 41 a 69 nm. Siendo las muestras A1 y C3 con el menor valor (41 nm) y A3 siendo la muestra con el mayor valor (69 nm).

Respecto a los dispositivos fotovoltaicos con sustrato de molibdeno.

- Se obtuvieron eficiencias máximas de 6.0% para la muestra MB1A (muestra sin Al_2O_3) y de 6.2% para la muestra MB3B (muestra con Al_2O_3).
- Se mostró la evolución de los dispositivos fotovoltaicos dependiendo del perfil de temperatura.

- Se demostró que el uso de Al_2O_3 puede incrementar el valor de Voc realizando la pasivación de la interfaz de CZTS/CdS.

Respecto a los dispositivos fotovoltaicos con sustrato de FTO.

- Se obtuvieron eficiencias máximas de 7.7%, específicamente para la muestra FC4A (sin Al_2O_3) y 7.3% para la muestra FC4B (con Al_2O_3).
- El uso de Al_2O_3 aumenta el valor de Voc teniendo como máximo valor 700 mV, específicamente para la muestra FC4A.
- La causa del aumento en Voc pero disminución en eficiencia de la muestra FC4B puede ser debida a una difusión de oxígeno en el dispositivo fotovoltaico.
- La película pasivante de Al_2O_3 en los dispositivos con sustrato de molibdeno disminuye la conductancia y en los dispositivos con sustrato de FTO solo disminuye en los dispositivos donde la capa absorbente fue sulfurizada con el proceso 2 y 4.
- Se demostró que con sustratos de FTO aún hay mucho campo de investigación y puede crecer aún más pudiendo obtener eficiencias aún mayores y teniendo como posible aplicación el desarrollo de celdas solares tándem o bicara.

Aceptado el 05 de Julio de 2019.
Factor de impacto 1.449 (Q2).

IOP Publishing

Mater. Res. Express 6 (2019) 096427

<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab2fbb>

Materials Research Express



PAPER

The evolution of the crystallinity depending on the annealing temperature in the CTS films obtained by spray pyrolysis

E Ojeda-Durán¹, K Monfil-Leyva¹, J A Luna-López¹, J Martínez-Juárez¹,
J Álvaro David Hernández-de-la-Luz¹, A L Muñoz-Zurita², R C Ambrosio-Lázaro² and
M Moreno-Moreno³

¹ Research Centre of Semiconductor Devices, Science Institute. Meritorious University Autonomous of Puebla, 14th south, Col. San Manuel, C.P. 72750, Puebla, Mexico

² Electronics Faculty. Meritorious University Autonomous of Puebla, 14th south, Col. San Manuel, C.P. 72750, Puebla, Mexico

³ National Institute of Astrophysics, Optics and Electronics. Luis Enrique Erro 1, Cholula, Puebla. Mexico

E-mail: esteban.ojeda@alumno.buap.mx

Keywords: CTS, spray pyrolysis, annealing.

RECEIVED
9 May 2019

REVISED
12 June 2019

ACCEPTED FOR PUBLICATION
5 July 2019

PUBLISHED
17 July 2019

Publicado el 02 de Febrero de 2020.
Factor de impacto 4.674 (Q1).

Solar Energy 198 (2020) 696–703

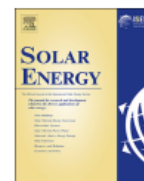


ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Solar Energy

journal homepage: www.elsevier.com/locate/solener



CZTS solar cells and the possibility of increasing V_{OC} using evaporated Al_2O_3 at the CZTS/CdS interface



E. Ojeda-Durán^{a,*}, K. Monfil-Leyva^a, J. Andrade-Arvizu^b, I. Becerril-Romero^b, Y. Sánchez^b,
R. Fonoll-Rubio^b, M. Guc^b, Z. Jehl^b, J.A. Luna-López^a, A.L. Muñoz-Zurita^c,
J.A.D. Hernández-de la Luz^a, V. Izquierdo-Roca^b, M. Placidi^b, E. Saucedo^b

^a Research Center of Semiconductor Devices, Meritorious University Autonomous of Puebla, 14th South, Col. San Manuel, C.P. 72750 Puebla, Mexico

^b Catalonia Institute for Energy Research-IREC, Jardins de les Dones de Negre, 1, 2^a pl., 08930 Sant Adrià de Besòs, Barcelona, Spain

^c Electronics Faculty. Meritorious University Autonomous of Puebla, Av. San Claudio, Col. San Manuel, C.P. 72570 Puebla, Mexico

From $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ phase toward the Cu_2SnS_3 phase obtained by ultrasonic spray pyrolysis system. European Materials Research Society (EMRS). Warsaw, Poland. Fall Meeting. 17-20 de Septiembre 2018. (Póster).

*E. Ojeda-Durán (a), K. Monfil-Leyva (a), J.A. Luna-López (a), E. Saucedo** (b).*

Efficient $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells developed onto transparent substrates. European Materials Research Society (EMRS). Niza, Francia. Spring Meeting. 27-31 de Mayo 2019. (Oral).

*E. Ojeda-Durán (a), K. Monfil-Leyva (a), J.A. Andrade-Arvizu (b), I. Becerril-Romero (b), Y. Sánchez (b), R. Fonoll-Rubio (b), J.A. Luna-López (a), M. Guc (b), V. Izquierdo-Roca (b), M. Placidi (b), E. Saucedo** (b).*

Front Passivation in CZTS solar cells via thermally evaporated Al_2O_3 . IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC). Chicago, Illinois, E.U.A. 16-21 Junio 2019. (Póster).

*E. Ojeda-Durán** (a), K. Monfil-Leyva (a), J.A. Andrade-Arvizu (b), I. Becerril-Romero (b), Y. Sánchez (b), R. Fonoll-Rubio (b), J.A. Luna-López (a), M. Guc (b), V. Izquierdo-Roca (b), M. Placidi (b), E. Saucedo (b).*

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells onto FTO substrates and the use of front passivation by evaporated Al_2O_3 . XXVIII International Materials Research Congress (MRS). Cancún, Quintana Roo, México. 18-23 Agosto 2019. (Oral).

*E. Ojeda-Durán** (a), K. Monfil-Leyva (a), J.A. Andrade-Arvizu (b), I. Becerril-Romero (b), Y. Sánchez (b), R. Fonoll-Rubio (b), J.A. Luna-López (a), M. Guc (b), V. Izquierdo-Roca (b), M. Placidi (b), E. Saucedo (b).*

Como trabajo a futuro se propone el desarrollo de celdas solares de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ sobre FTO utilizadas como celdas solares de doble cara, mejorando la interfaz de FTO/Mo y pudiendo agregar una capa delgada de MoOx.

Por otra parte, observando la posibilidad de usar sustrato de FTO, se puede fabricar una celda solar tándem con algún material con un ancho de banda prohibida menor al del material cuaternario $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ y de igual manera, pudiendo agregar una capa delgada de MoOx.

Ambos procesos se tendrían que llevar a cabo con el perfil de temperatura 4, el cual demostró los mejores resultados con sustrato de FTO.

- [1] www.globalsolaratlas.info/map.
- [2] Arturo Morales Acevedo. Can we improve the record efficiency of CdS/CdTe solar cells?. Sol. Ene. Mat. Sol. Cells 90(15) (2006) 2213-2220
- [3] R. Klenk, J. Klaer, R. Scheer, M.Ch. Lux-Steiner, I. Luck, N. Meyer, u. Rühle. Solar cells based on CuInS₂-an overview. Thin Solid Films 480-481 (2005) 509-515
- [4] P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. White, M. Powalla “Effects of heavy alkali elements in Cu (In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 22.6%” Physica Status Solidi (RRL). Vol. 10, 583-586, 2018.
- [5] D.M. Berg, R. Djemour, L. Gütay, S. Siebentritt, P.J. Dale, X. Fontane, V. Izquierdo-Roca, A. Pérez Rodríguez. “Raman analysis of monoclinic Cu₂SnS₃ films” Appl. Phys. Lett. 100, 192103 (2012).
- [6] J. Han, Y. Zhou. Y. Tian, Z. Huang, X. Wang, J. Zhong, Z. Xia, B. Yang, H. Song, J. Tang. “Hydrazine processed Cu₂SnS₃ thin film and their application for photovoltaic devices. Front. Optoelectron. 7(1): 37-45 (2014).
- [7] K. Chino, J. Koike, S. Eguchi, H. Araki, R. Nakamura, K. Jimbo and H. Katagiri. “Preparation of Cu₂SnS₃ thin films by sulfurization of Cu/Sn stacked precursors”. J. Journal of Appl. Phys. 51, 10S, (2012).
- [8] M. Nakashima, J. Fujimoto, T. Yamaguchi, and M. Izaki. “Cu₂SnS₃ thin-film solar cells fabricated by sulfurization from NaF/Cu/Sn stacked precursor”. Appl. Phys. Express 8, 042303 (2015).
- [9] J.Y. Lee, I.Y. Kim, M.P. Surywanshi, U.V. Ghorpade, D.S. Lee, J.H. Kim. “Fabrication of Cu₂SnS₃ thin film solar cells using Cu/Sn layered metallic precursors prepared by a sputtering process”. Solar Energy 145, 27-32 (2017).
- [10] V. Robles, J.F. Trigo, C. Guillén, J. Herrero. “Copper tin sulfide (CTS) absorber thin films obtained by co-evaporation: Influence of the ratio Cu/Sn” J. All. Com. 642, 40-44 (2015).
- [11] H.D. Shelke, A.C. Lokhande, J.H. Kim, C.D. Lokhande. “Photoelectrochemical (PEC) studies on Cu₂SnS₃ (CTS) thin films deposited by chemical bath deposition method”. J. Coll. Int. Scie. 506, 144 (2017).

- [12] M. Bouaziz, M. Amlouk, S. Belgacem. “Structural and optical properties of Cu₂SnS₃ sprayed thin films”. *Thin Solid Films*. 517, 7, 2527-2530 (2009).
- [13] 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.* 2019, 31, 1806692.
- [14] W. Wang, Mark 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.* Vol. 4, 1301465, 2014.
- [15] T. Reuters. “Web of Science Core Collection-Journal Citation Reports”. <https://webofknowledge.com>
- [16] D. Kim, A. L. Fahrenbruch, A. Lopez-Otero, R. H. Bube and K. M. Jones. “Measurement and control of ion-doping-induced defects in cadmium telluride films”. *J. Appl. Phys.* (1994) 75, 5, 2673–2679.
- [17] G. C. Morris, A. Tottszer and S. K. Das. “Comparison between evaporated and electrodeposited cadmium sulfide for nCdS/pCdTe solar cells”. *Mater. Forum* 15, 164–170 (1991).
- [18] A. K. Berry, P. M. Amirtharaj, J. Du, J. L. Boone and D. O. Martin. “Photoluminescence and Raman studies of CdS films grown by metal-organic chemical vapor deposition on Si (111) substrates”. *Thin Solid Films* 219, 153-156 (1992).
- [19] Y. Tomita, T. Kawai and Y. Hatanaka “Properties of sputter-deposited CdS/CdTe heterojunction photodiode”. *Jpn. J. Appl. Phys.* 33, 3383-3388 (1994).
- [20] B. R. Lanning and J. H. Armstrong. “Behavior for solution grown CdS for thin-film solar cell technologies”. *Int. J. Solar Energy* 12, 247-255 (1992).
- [21] T. M. Cheng and C. Y. Chang J. H. Huang. “Luminiscence of low-temperature GaAs in a GaAs/In_{0.2}Ga_{0.8}As multiple quantum well structure”. *Appl. Phys. Lett.* 66, 16 (1998).
- [22] L. L. Kazmerski. “Ternary-compound thin-film solar cells”. *Il Nuovo Cimento D* (1983) 2: 2013.
- [23] T. Feurer, R. Carron, G. Torres Sevilla, F. Fu, S. Pisoni, Y. E. Romanyuk, S. Buecheler, and Ayodhya N. Tiwari. “Efficiency Improvement of Near-Stoichiometric CuInSe₂ Solar Cells for Application in Tandem Devices” *Adv. Energy Mater.* 2019, 9, 1901428.

- [24] M. Adelifard, M.M.B. Mohagheghi, H. Eshghi. "Preparation and characterization of Cu₂SnS₃ ternary semiconductor nanostructures via the spray pyrolysis technique for photovoltaic applications" *Phys. Scr.* 85, 035603 (2012).
- [25] T. A. Kuku, O. A. Fakolujo. "Photovoltaic characteristics of thin films of Cu₂SnS₃". *Optical materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion V*, 321, (1986).
- [26] P. A. Fernandes, M.P. Salomé, A. F. da Cunha. "A study of ternary Cu₂SnS₃ and Cu₃SnS₄ thin films prepared by sulfurizing stacked metal precursors". *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 215403 (2010).
- [27] D. M. Berg, R. Djemour, L. Gütay, G. Zoppi, S. Siebentritt, P. J. Dale. "Thin film solar cells based on the ternary compound Cu₂SnS₃". *Thin Solid Films.* 520, 19, 6291-6294 (2012).
- [28] T. Nomura, T. Maeda, T. Wada. "Preparation of narrow band-gap Cu₂Sn(S,Se)₃ and fabrication of film by non-vacuum process". *J. J. of Appl. Phys.* 52, 4S (2013).
- [29] Yawei Shen, Chao Li, Rong Huang, Ruoming Tian, Yang Ye, Lin Pan, Kunihiro Koumoto, Ruizhi Zhang, Chunlei Wan, Yifeng Wang. "Eco-friendly p-type Cu₂SnS₃ thermoelectric material: crystal structure and transport properties". *Scientific Reports* 6, Article number: 32501 (2016).
- [30] C. Yan J. Huang, K. Sun, S. Johnston, Y. Zhang, H. Sun, A. Pu, M. He, F. Liu, K. Eder, L. Yang, J.M. Cairney, N.J. Ekins-Daukes, Z. Hameiri, J.A. Stride, S. Chen, M.A. Green, X. Hao. "Cu₂ZnSnS₄ solar cells with over 10% power conversion efficiency enabled by heterojunction heat treatment". *Nature energy.* 3, 764-772 (2018).
- [31] F. Meillaud, A. Shah, C. Droz, E. Vallat-Sauvain and C. Miazza. "Efficiency limits for single-junction and tandem solar cells". *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90, 2952–2959, 2006.
- [32] C.H.L. Goodman M.A., B.Sc. "The prediction of semiconducting properties in inorganic compounds". *J. of Phys. and Chemistry of Solids.* 6, 4, 305-314 (1958).
- [33] B. R. Pamplin, "A systematic method of deriving new semiconducting compounds by structural analogy". *J. of Phys. and Chemistry of Solids.* 25, 7, 675-684 (1964).
- [34] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca 1939.

- [35] N. V. Sidgwick, H. M. Powell. “Bakerian lecture. Stereochemical types and valency groups”. Proceedings of the Royal Society A. 176, 965, 153-180 (1940).
- [36] Gilbert N. Lewis. “The atom and the molecule”. J. Am. Chem. Soc. 38, 762 (1916).
- [37] J. E. Jaffe and Alex Zunger. “Theory of the band-gap anomaly in ABC₂ chalcopyrite semiconductors”. Physical Review B, 29, 4, 1882-1906 (1984).
- [38] L. Pauling, “The principles determining the structure of complex ionic crystals”. J. Am. Chem. Soc. 51, 1010 (1929).
- [39] A. Walsh, S. Chen, Su-Huai Wei, Xin-Gao Gong. “Kesterite thin-film solar cells: advances in materials modelling of Cu₂ZnSnS₄”. Advanced Energy Materials. 2, 4, 400-409 (2012).
- [40] Shiyong Chen, Aron Walsh, Ye Luo, Ji-Hui Yang, X. G. Gong, and Su-Huai Wei. “Wurtzite-derived polytypes of kesterite and stannite quaternary chalcogenide semiconductors”. Phys. Rev. B. 82, 195203 (2010).
- [41] C. H. Park, Byoung-Ho Cheong, Keun-Ho Lee, and K. J. Chang. “Structural and electronic properties of cubic, 2H, 4H, and 6H SiC”. Phys. Rev. B 49, 4485 (1994).
- [42] A. Walsh, S. Chen, Su-Huai Wei, Xin-Gao Gong. “Kesterite thin-film solar cells: advances in materials modelling of Cu₂ZnSnS₄”. Advanced Energy Materials. 2, 4, 400-409 (2012).
- [43] K. Ito, T. Nakazawa, “Electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin films”. Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) 2094.
- [44] K. Oishi, G. Saito, K. Ebina, M. Nagahashi, K. Jimbo, W.S. Maw, H. Katagiri, M. Yamazaki, H. Araki, A. Takeuchi, “Growth of Cu₂ZnSnS₄ thin films on Si (100) substrates by multisource evaporation”. Thin Solid Films 517 (2008) 1449.
- [45] K. Moriya, K. Tanaka, H. Uchiki, “Fabrication of Cu₂ZnSnS₄ thin-film solar cell prepared by pulsed laser deposition”. Jpn. J. Appl. Phys. 46 (2007) 5780.
- [46] H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, T. Yokota, “Preparation and evaluation of Cu₂ZnSnS₄ thin films by sulfurization of E-B evaporated precursors”. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 49 (1997) 407.
- [47] K. Monfil-Leyva, X. Mathew and N.R. Mathews. “Development of Cu₂ZnSnS₄ obtained by co-evaporation of binary sources for photovoltaic applications”. IMRC 2012. Cancún, Quintana Roo. México

- [48] K. Monfil-Leyva, P.J Sebastian, A. Muñoz-Zurita, J. Carrillo, F.J. Flores. “Development of Cu₂ZnSnSe₄ obtained by sputtering of single metallic sources for photovoltaic applications”. IMRC 2013. Cancún, Quintana Roo. México.
- [49] A. R. Balkenende, A. A. M. B. Bogaerts, J. J. Scholtz, R. R. M. Tijburg and H. X. Willems. “Thin MgO layers for effective hopping transport of electrons”. Philips J. Res. 50, 365-373 (1996).
- [50] S. P. S. Arya, H. E. Hintermann. “Growth of Y-Ba-Cu-O superconducting thin films by ultrasonic spray pyrolysis”. Thin Solid Films, 193 (1-2), 841-846 (1990).
- [51] C. Chen, E. M. Kelder, P. J. J. M. van der Put, J. Schoonman. “Morphology control of thin LiCoO₂ films fabricated using the electrostatic spray deposition (ESD) technique”. J. Mater. Chem. 6, 765-771 (1996).
- [52] R. V. Stuart. Vacuum technology, thin films, and sputtering. An introduction. 2nd Edition. Academic press (1983).
- [53] James D. Plummer, Michael D. Deal, Peter B. Griffin. Silicon VLSI Technology. Fundamentals, practice and modeling. 1st Edition. Prentice Hall (2000).
- [54] Y. Pauleau. Chemical Physics of thin film deposition processes for micro- and nano- technologies. Kluwer Academic Publishers. (2002).
- [55] Dieter K. Schroder. Semiconductor material and device characterization. 3a Edición. John Wiley & Sons, Inc. (2006). ISBN 978-0-471-73906-7.
- [56] http://www2.uned.es/cristamine/cristal/drx_ec.htm
- [57] Donald E. Sands. Introducción a la cristalografía. 1ª Edición. Editorial Reverté S.A. (1993). ISBN 84-291-4150-2.
- [58] S.M. Sze and M.K. Lee. Semiconductor devices: physics and technology. 3a Edición. John Wiley & Sons, Inc. (2012). ISBN 978-0470-53794-7.
- [59] C. Julian Chen. Physics of Solar Energy. John Wiley & Sons, Inc. (2011). ISBN 978- 0-470-64780-6.
- [60] <http://www.lot-qd.de/ib/es/home/lightsources/solar-simulators/>
- [61] <http://www.lot-qd.de/ib/es/home/solar-simulator/>

- [62] <http://pveducation.org/pvcdrom/properties-of-sunlight/air-mass>
- [63] Martin A. Green. Operating principles, technology, and system applications. ISBN 0-13-822270-3.
- [64] M. T. Winkler, W. Wang, O. Gunawan, H. J. Hovel, T. K. Todorov, D. B. Mitzi. “Optical designs that improve the efficiency of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ solar cells”. *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7, 1029.
- [65] 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, (2016) 708-721.
- [66] L. Acebo, I. Becerril-Romero, D. Sylla, Y. Sánchez, F. Oliva, V. Izquierdo-Roca, P. Pistor, E. Saucedo. “Development of Cu_2SnS_3 based solar cells by a sequential process”. 978-1-5090-5605-7/17 IEEE. 2017 IEEE 44th photovoltaic specialist conference (PVSC).
- [67] M. Neuschitzer, Y. Sanchez, S. López-Marino, H. Xie, A. Fairbrother, M. Placidi, S. Haass, V. Izquierdo-Roca, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo. “Optimization of CdS buffer layer for high-performance $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ solar cells and the effects of light soaking: elimination of crossover and red kink”. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2015; 23: 1660-1667.
- [68] J. Cha, K. Ashok, N.J. Kissinger, Y.-Ho Ra, J.-K. Sim, J.-Soo Kim, C.-Ro Lee. “Effect of Thermal Annealing on the Structure, Morphology, and Electrical Properties of Mo Bottom Electrodes for Solar Cell Applications” *J. of the Kor. Phys. Soc.* 59, 3, 2280-2285 (2011).
- [69] V.D. Mote, Y. Purushotman and B.N. Dole. “Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles”. *Journal of Theoretical and Applied Physics* 6:6 (2012).
- [70] H.D. Shelke, A.C. Lokhande, J.H. Kim, C.D. Lokhande. “Photoelectrochemical (PEC) studies on Cu_2SnS_3 (CTS) thin films deposited by chemical bath deposition method”. *J. Coll. Int. Scie.* 506, 144 (2017).
- [71] M. Dhanam, P.K. Manoj, Rajeev R. Prabhu. “High-temperature conductivity in chemical bath deposited copper selenide thin films”. *J. Cryst. Growth* 280, 425-435 (2005).
- [72] A. Kanai, K. Toyonaga, K. Chino, H. Katagiri, H. Araki. “Fabrication of Cu_2SnS_3 thin-film solar cells with power conversion efficiency of over 4%”. *J. J. of Appl. Phys.* 54, 08KC06 (2015).

- [73] A. Amlouk, K. Boubaker, M. Amlouk. “A new procedure to prepare semiconducting ternary compounds from binary buffer materials and vacuum-deposited copper for photovoltaic applications” *Vacuum* 85, 60-64 (2010).
- [74] Z. Jia, Q. Chen, J. Chen, T. Wang, Z. Li, X. Dou. “The photovoltaic properties of novel narrow band gap Cu_2SnS_3 films prepared by a spray pyrolysis method.” *RSC. Adv.* 5, 28885 (2015).
- [75] T. He, N. Lin, Z. Du, Y. Chao, J. Cui, “The role of excess Sn in $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ for modification of the band structure and a reduction in lattice thermal conductivity”. *J. Mater. Chem. C*, 5, 4206 (2017).
- [76] F. Oliva, L. Arqués, L. Acebo, M. Guc, Y. Sánchez, X. Alcobé, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo, V. Izquierdo-Roca. “Characterization of Cu_2SnS_3 polymorphism and its impact in optoelectronic properties”. *J. Mater. Chem. A*, 5, 23863-23871 (2017).
- [77] P. A. Fernandes, P.M.P. Salomé, and A.F. da Cunha. “ $\text{Cu}_x\text{SnS}_{x+1}$ ($x=2,3$) thin films grown by sulfurization of metallic precursors deposited by dc magnetron sputtering”. *Phys. Status Solidi C*, 7, No. 3-4, 901-904 (2010).
- [78] Pankove I V 1975 *Optical Processes in Semiconductors* (New York: Dover) p.34.
- [79] H. Ke, W. Luo, G. Cheng, X. Tian, Z. Pi. “Synthesis of Flower-Like CuS Nanostructured Microspheres Using Poly(ethylene glycol) 200 as Solvent”. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10, 7770-7773 (2010).
- [80] H. Ke, W. Luo, G. Cheng, X. Tian, Z. Pi. “Synthesis of flower-like SnS_2 nanostructured microspheres using PEG 200 as solvent”. *Micro Nano Lett.* 4, 177-180 (2009).
- [81] M. Kumar, A. Dubey, N. Adhikari, S. Venkatesan and Q. Qiao, “Strategic review of secondary phases, defects and defect-complexes in kesterite CZTS-Se solar cells”, *Energy Environ. Sci.*, 2015, 8, 3134–3159.
- [82] W. Wang, G. Chen, H. Cai, B. Chen, L. Yao, M. Yang, S. Chen and Z. Huang. “The effects of SnS_2 secondary phases on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells: a promising mechanical exfoliation method for its removal” *J. Mater. Chem. A.*, 2018, 6, 2995.
- [83] S. C. Ray, M. K. Karanjai, D. DasGupta. “Structure and photoconductive properties of dip-deposited SnS and SnS_2 thin films and their conversion to tin dioxide by annealing in air” *Thin Solid Films*, 350 (1999) 72-78.
- [84] V.D. Mote, Y. Purushotham, B.N. Dole. “Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles”. *J. Theor. Appl. Phys.* (2012) 6: 6.

- [85] 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.* Vol. 6, 19414, 2016.
- [86] T. Gürel, C. Sevik, T. Cagin. “Characterization of vibrational and mechanical properties of quaternary compounds $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ in kesterite and stannite structures”. *Phys. Rev. B* 84, 205201 (2011).
- [87] W. Li, J. Chen, C. Yan, X. Hao. “The effect of ZnS segregation on Zn-rich CZTS thin film solar cells”. *J. Alloy. Compd.* 632 (2015) 178-184.
- [88] O. Awadallah, Z. Cheng. “In Situ Raman characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar absorber material”. 2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference (PVSC).
- [89] H. Nazem, H. Pourasiab Dizaj, N. E. Gorji. “Modeling of J_{sc} and V_{oc} versus the grains size in CdTe, CZTS and Perovskite thin film solar cells”. *Superlattices Microstruct.* 128 (2019) 421-427.
- [90] J. R. Sites, P. H. Mauk. “Diode quality factor determination for thin-film solar cells”. *Solar cells*, 27 (1989) 411-417.
- [91] S. S. Hegedus, W. N. Shafarman. “Thin-film solar cells: device measurements and analysis”. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2004; 12: 155-176.
- [92] T. Gokmen, O. Gunawan, T. K. Todorov, D. Mitzi. “Band tailing and efficiency limitation in kesterite solar cells”. *Appl. Phys. Lett.* 103, 103506 (2013).
- [93] H. Xie, S. López-Marino, T. Olar, Y. Sánchez, M. Neuschitzer, F. Oliva, S. Giraldo, V. Izquierdo-Roca, I. Lauermann, A. PérezRodríguez, E. Saucedo. “Impact of Na dynamics at the $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4/\text{CdS}$ Interface during post low temperature treatment of absorbers. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016, 8, 5017-5024.
- [94] A. Fairbrother, E. García-Hemme, V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, F.A. Pulgarín-Agudelo, O. Vigil-Galán, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo. “Development of a selective chemical etch to improve the conversion efficiency of Zn-rich $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells”. *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 134, 8018-8021, 2012.
- [95] U. V. Ghorpade, M. P. Suryawanshi, S. W. Shin, I. Kim, S. K. Ahn, J. H. Yun, C. Jeong, S. S. Kolekar, J. H. Kim. “Colloidal wurtzite Cu_2SnS_3 (CTS) nanocrystals and their applications in solar cells”. *Chem. Mater.* 2016, 28, 3308-3317.

- [96] S. Fiechter, M. Martinez, G. Schmidt, W. Henrion, Y. Tomm. "Phase relations and optical properties of semiconducting ternary sulfides in the system Cu-Sn-S. *J. Phys. Chem. Solids.* 64, 1859-1862 (2003).
- [97] Jean Paul Feudjio Jemetio, Pingjian Zhou, Holger Kleinke. "Crystal structure, electronic structure and thermoelectric properties of Cu₄SnS₇S₁₆". *J. Alloy. Compd.* 417, 55-59 (2006).
- [98] L. L. Baranowski, P. Zawadzki, S. Christensen, D. Nordlund, S. Lany, A.C. Tamboli, L. Gedvilas, D. S. Ginley, W. Tumas, E. S. Toberer, A. Zakutayev. "Control of Doping in Cu₂SnS₃ through defects and alloying". *Chem. Mater.* 4951-4959 (2014).
- [99] R. Bodeux, J. Leguay, S. Delbos, Influence of composition and annealing on the characteristics of Cu₂SnS₃ thin films grown by cosputtering at room temperature, *Thin Solid Films* 582 (2015) 229–232.
- [100] R. Chierchia, F. Pigna, M. Valentini, C. Malerba, E. Salza, P. Mangiapane, T. Polichetti, A. Mittig, Cu₂SnS₃ based solar cell with 3% efficiency, *Phys. Status Solidi C* 13 (2016) 35–39.
- [101] W. Shockley, H. Queisser. "Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells". *J. of Appl. Phys.* 32, 510 (1961).
- [102] 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". *J. Phys. Chem. Solids.* 73 (2012) 735-740.
- [103] G. Dingemans, W. M. M. Kessels. "Status and prospects of Al₂O₃-based surface passivation schemes for silicon solar cells". *J. Vac. Sci. Technol. A*, 30 040802 (2012).
- [104] M. E. Erkan, V. Chawla, M. A. Scarpulla. "Reduced defect density at the CZTSSe/CdS interface by atomic layer deposition of Al₂O₃". *J. Appl. Phys.* 2016, 119, 194504.
- [105] Armin G. Aberle, Stefan Glunz, Wilhelm Warta. "Field effect passivation of high efficiency silicon solar cells". *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 29 (1993) 175-182.
- [106] P. Saint-Cast, Y.-H. Heo, E. Billot, P. Olwal, M. Hofmann, J. Rentsch, S. W. Glunz, R. Preu. "Variation of the layer thickness to study the electrical property of PECVD Al₂O₃/c-Si interface". *Energy Procedia* 8 (2011) 642.
- [107] N.M. Terlinden, G. Dingemans, M.C. M. van de Sanden, and, W. M. M. Kessels. "Role of field-effect on c-Si surface passivation by ultrathin (2-20 nm) atomic layer deposited Al₂O₃". *Appl. Phys. Lett.* 96, 112101 (2010).

- [108] J. Ge, J. Chu, J. Jiang, Y. Yan, P. Yang. “The interfacial reaction at ITO back contact in kesterite CZTSSe bifacial solar cells”. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2015, 3, 3043-3052.
- [109] M. Espindola-Rodriguez, D. Sylla, Y. Sánchez, F. Oliva, S. Grini, M. Neuschitzer, L. Vines, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, M. Placidi. “Bifacial kesterite solar cells on FTO substrates”. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2017, 5, 11516-11524.
- [110] Tokio Nakada. “Microstructural and diffusion properties of CIGS thin film solar cells fabricated using transparent conducting oxide back contacts”. *Thin Solid Films* 480-481 (2005) 419-425.
- [111] J. J. Scragg, J. Timo Wätjen, Marika Edoff, Tove Ericson, Tomas Kubart, Charlotte Platzer-Björkman. “A detrimental reaction at the molybdenum back contact in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ thin-film solar cell”. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 19330-19333.
- [112] D. Huang, C. Persson. “Band gap change induced by defect complexes in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ”. *Thin solid films.* 535, 265-269 (2013).
- [113] J. Andrade-Arvizu, V. Izquierdo-Roca, I. Becerril-Romero, P. Vidal-Fuentes, R. Fonoll-Rubio, Y. Sánchez, M. Placidi, L. Calvo-Barrio, O. Vigil-Galán, E. Saucedo. “Is it possible to develop complex S-Se graded band gap profiles in kesterite-based solar cells?” *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, 11, 32945-32956.
- [114] C. M. Sutter-Fella, J. A. Stückelberger, H. Hagendorfer, F. La Mattina, L. Kranz, S. Nishiwaki, A. R. Uhl, Y. E. Romanyuk, A. N. Tiwari. “Sodium assisted sintering of chalcogenides and its application to solution processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ thin film solar cells”. *Chem. Mater.* 2014, 26, 3, 1420-1425.
- [115] A. Rockett, J.S. Britt, T. Gillespie, C. Marshall, M. M. Al Jassim, F. Hasoon, R. Matson, B. Basol. “Na in selenized $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ on Na-containing and Na-free glasses: distribution, grain structure, and device performances”. *Thin Solid Films* 372 (2000) 212-217.
- [116] S. Giraldo, C. M. Ruiz, M. Espindola-Rodriguez, Y. Sánchez, M. Placidi, D. Cozza, D. Barakel, L. Escoubas, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo. “Optical and electrical properties of In-doped $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ”. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 151 (2016) 44-51.
- [117] S. Hartnauer, L. A. Wägele, E. Jarzembowski, R. Scheer. “In-situ XRD study of alloyed $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ - CuInSe_2 thin films for solar cells”. *Thin Solid Films.* 582 (2015) 272-275.

- [118] S. Grini, K. V. Sopiha, N. Ross, X. Liu, T. S. Bjørheim, C. Platzer-Björkman, C. Persson, L. Vines. “Strong interplay between sodium and oxygen in kesterite absorbers: Complex formation, incorporation, and tailoring depth distributions”. *Adv. Energy Mater.* 2019, 9, 1900740.
- [119] R. Haight, X. Shao, W. Wang, D. B. Mitzi. “Electronic and elemental properties of the $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ surface and grain boundaries”. *Appl. Phys. Lett.* 104, 033902 (2014).
- [120] T. Yamamoto, T. Watanabe, Y. Hamashoji. “Effects of codoping using Na and O on Cu-S divacancy in p-type CuInS_2 ”. *Physica B* 308-310 (2001) 1007-1010.