

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CZTS PARA
APLICACIONES EN CELDAS SOLARES**

Edgardo Gabriel Santoro

**Trabajo final presentado como requisito para obtener el título de:
Ingeniero en Materiales**

**Directores:
Dra. Marcela Vázquez.
Dr. Matías Valdés.**

Universidad Nacional de Mar del Plata
Facultad de Ingeniería, División Electroquímica y Corrosión – INTEMA
Mar del Plata, Argentina
2013



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

Resumen

Con el objetivo de producir celdas solares fotovoltaicas más eficientes, de bajo costo y amigables con el medio ambiente, se están desarrollando permanentemente nuevos materiales. En este trabajo se sintetizó un semiconductor tipo p denominado CZTS ($\text{Cu}_2\text{SnZnS}_4$) utilizado como capa absorbadora de la radiación solar en las celdas solares de película delgada.

Se eligió un método de deposición de bajo costo denominado rocío pirolítico. Entre sus principales ventajas se pueden mencionar: no requiere vacío, equipamiento económico, fácilmente llevado a escala industrial, buen control sobre estequiometría, permite grandes áreas de deposición y con geometrías intrincadas. El objetivo de este trabajo es optimizar la deposición de CZTS identificando las variables experimentales que permitan obtener películas con adecuada microestructura, morfología y propiedades opto-electrónicas.

Se seleccionaron los siguientes parámetros para analizar: temperatura de deposición (325 °C, 375 °C y 425 °C), sustrato (vidrio y FTO), postratamiento de película (recocido a 500 °C durante 1 hora en atmosfera de Ar y de azufre).

La cristalinidad, morfología y estequiometría de las películas se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), espectroscopia *Raman* y microscopia electrónica de barrido (SEM) y análisis por energía dispersiva de electrones (EDS). Se realizaron ensayos fotoelectroquímicos y de espectroscopía UV-Visible para obtener propiedades eléctricas y ópticas.

La obtención de CZTS en todas las condiciones analizadas fue demostrada por DRX y *Raman*, con un importante incremento en la cristalinidad a mayores temperaturas de deposición o luego de un postratamiento. Se detectó con *Raman* la presencia de Cu_2S como fase secundaria en todos los casos aplicados. El tamaño medio de cristalita calculado se encuentra en el rango de 7 a 85 nm.

La composición química de las películas fue muy cercana a la estequiométrica en todos los casos, no hubo una mejora sustancial posterior a los tratamientos térmicos. Se observó mediante SEM una cobertura total del sustrato, no se percibió ninguna morfología particular de la estructura depositada, ni diferencias en las películas obtenidas a las distintas temperaturas analizadas. Posterior a un sulfurizado o recocido en Ar, hubo un importante crecimiento del tamaño de grano dependiente del tipo de tratamiento térmico. El espesor del depósito medido con FIB-SEM fue de 1,45 μm . El *band gap* calculado de las películas se encuentra en el rango de 1,3 a 1,6 eV, en buen acuerdo con los valores que se han reportado para el mismo material preparado por otras técnicas. Los ensayos fotoelectroquímicos revelaron que las películas son tipo p.

Índice

Resumen	1
Índice	3
Símbolos y abreviaciones	5
1. Introducción	6
Referencias.....	12
2. Objetivos	14
2.1 Objetivos generales.....	14
2.2 Objetivos específicos.....	14
3. CZTS	16
3.1 Estructura y síntesis.....	16
3.2 Historia del CZTS relacionada a celdas solares.	19
Referencias.....	21
4. Desarrollo experimental	22
4.1 Características generales del rocío pirolítico.	22
4.2 Sustratos utilizados.....	26
4.3 Placa calefactora.....	26
4.4 Solución precursora.....	27
4.5 Post-tratamiento en películas de CZTS.....	28
4.6 Técnicas de caracterización.....	29
4.6.1 Difracción de rayos X (DRX).....	29
4.6.2 Espectroscopia <i>Raman</i>	30
4.6.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	31
4.6.4 Análisis por dispersión de electrones.....	32
4.6.5 Espectros de absorción.....	33
4.6.6 Fotocorriente y fotopotencial.....	34
Referencias.....	36

5. Resultados y Discusiones	37
5.1 Caracterización del CZTS.....	37
5.2 Post-tratamiento de películas de CZTS.....	49
5.3 Comparación de sustratos.....	57
5.4 Ensayos preliminares de fotocorriente y fotopotencial.....	60
Referencias.....	62
6. Conclusiones	64
7. Trabajo a futuro	66

Símbolos y abreviaciones

λ	Longitud de onda
θ	Ángulo
α	Coefficiente de Absorción
ρ	Densidad
CZTS	$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$
Sulf	Tratamiento de sulfurizado
Rec	Tratamiento de recocido
%p/v	% peso en volumen
O.D.	Densidad óptica
δ	Espesor
E_{gap}	<i>Band Gap</i>
I	Intensidad óptica
CVD	Deposición química en fase vapor.

1. Introducción

La disponibilidad limitada de combustibles fósiles y los problemas ambientales asociados a ellos, han puesto en marcha la búsqueda de otras formas de generación de energía. Entre las que presentan un mayor potencial, la energía solar emerge como una de las más prometedoras soluciones para la producción de energía limpia. Actualmente la energía solar cubre $< 0.03\%$ [1] de las necesidades energéticas de todo el mundo. El bajo porcentaje es en parte debido a los costos asociados en la producción de energía por este método [2].

La energía solar se produce mediante dispositivos como celdas solares. Un conjunto de celdas conforma lo que se conoce como un panel fotovoltaico. Estos dispositivos convierten la luz del sol directamente en energía eléctrica. Una celda solar en estado sólido de película delgada consiste en un semiconductor que forma una unión rectificadora con otro semiconductor o metal, esta estructura es básicamente un diodo p-n. Las junturas p-n pueden ser clasificadas en homojuntas o heterojuntas, dependiendo de si la composición del material semiconductor de un lado de la unión es igual o diferente al del otro lado. También existen celdas solares con uniones líquidas, donde la unión está formada por un semiconductor y un electrolito. Cuando la unión es iluminada, el semiconductor absorbe los fotones que ingresan si la energía de estos es igual o mayor que el *band gap* (E_{gap}) del material semiconductor. El E_{gap} de un material semiconductor es la diferencia de energía en el nivel mínimo de energía que ocupan los electrones de conducción y el nivel máximo (de energía) de los electrones de valencia, ver fig. 1.1. El E_{gap} se clasifica en *band gap directo*, cuando el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción tienen el mismo momentum (el mismo k), por lo que un electrón solo necesita la absorción de un fotón para pasar de la banda de conducción a la banda de valencia; o cuando el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia tienen distinto momentum, se denomina *band gap indirecto*, en este caso la transición entre ambas bandas requiere tanto la presencia de un fotón, como de un fonón (modo cuantizado de vibración) que permite compensar la diferencia de momentum, ver Fig. 1.1 [3].

Si la energía del fotón es igual o mayor al E_{gap} se produce absorción y esta da lugar a la generación de pares electrón-hueco. Los pares electrón-hueco fotogenerados cerca de la juntura p-n son separados por el campo eléctrico interno de la unión en direcciones opuestas, lugar denominado “zona de carga especial” (ZCE), ver figura 1.2. Si se colocan contactos eléctricos en ambos extremos de la unión p-n puede extraerse energía eléctrica. La electricidad producida por una celda solar es corriente continua y puede ser usada como tal, convertida en corriente alterna o ser almacenada.

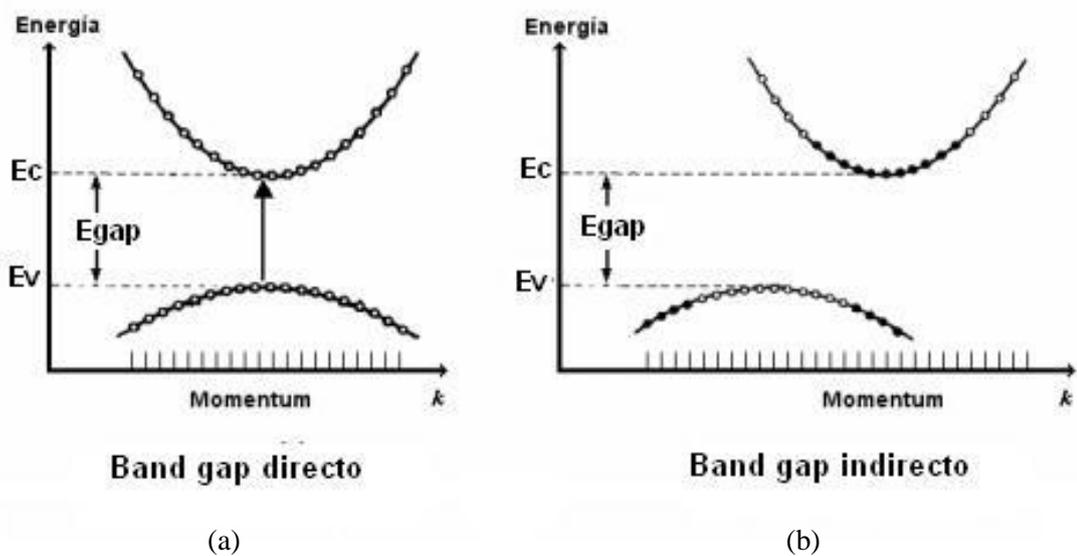


Figura 1.1 Esquemas de *band gap*. (a) directo. (b) indirecto.

El valor de *band gap* es la propiedad más importante de los semiconductores que actúan como capa tipo p en las celdas solares. El valor óptimo de E_{gap} para una celda solar formada por una única unión p-n, es de 1,35 eV, calculado mediante el balanceo entre una máxima densidad de corriente de corto-circuito (cantidad de fotones que excitan electrones para luego fluir a través del circuito, a menor E_{gap} , aumenta) y la tensión máxima de salida que puede otorgar la celda (a menor E_{gap} disminuye). [3]. Para este valor de *band gap*, la celda solar puede alcanzar teóricamente una eficiencia máxima de 31% [3]. Se pueden lograr eficiencias más elevadas usando concentradores de radiación o estructuras de celdas solares en tandem que están constituidas por dos o más juntas p-n [3, 4].

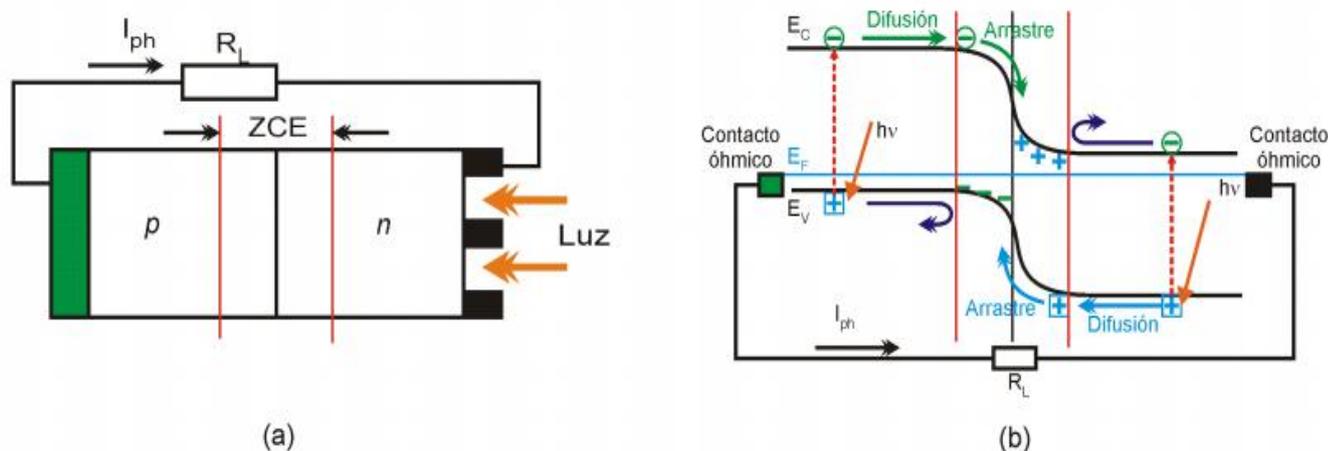


Fig. 1.2. (a) Estructura típica de una celda solar tipo homojuntura pn. (b) Diagrama de bandas de la celda mostrando el movimiento de cargas.

En la actualidad el 87% de la producción mundial de celdas solares se hacen en base a silicio [2], principalmente por la madurez alcanzada por la industria de la microelectrónica, por la atractiva estabilidad de las celdas y por las eficiencias en la conversión de energía que ofrecen (record de eficiencia submódulo o celda terrestre, de 25,0% para silicio monocristalino, 20,4% silicio policristalino) [5]. Sin embargo, este elemento posee *band gap* indirecto lo que hace necesario un espesor grueso de película, para absorber más del 90% de radiación solar incidente ($>100 \mu\text{m}$ asumiendo que no haya trampas de luz en el diseño de la celda). Esto implica que a pesar de ser un elemento abundante en la corteza terrestre, el silicio de grado fotovoltaico requiera de una extremada pureza. Teniendo en cuenta las distancias que deben atravesar los portadores sin recombinarse, los defectos cristalinos como por ejemplos los bordes de grano e inclusiones son centros activos de recombinación, por lo que se requiere condiciones de procesamiento en alto vacío y a altas temperaturas, que contribuyen a un incremento en los costos de producción [2, 6, 7].

Por otro lado, existen las celdas solares de película delgada que emplean materiales con *band gap* directo como CdTe, $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2(\text{CISSe})$ y $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$, y que poseen un coeficiente de absorción de luz $> 10^4 \text{ cm}^{-1}$, donde el espesor necesario de película se puede reducir hasta un tamaño de 1 a 2 μm para absorber más del 90% de la radiación solar incidente. La utilización de materiales en forma de película delgada permite

disminuir los requerimientos asociados a la calidad cristalina del material. Es decir, se pueden obtener dispositivos fotovoltaicos a partir de materiales con una tolerancia mayor a la presencia de defectos cristalinos. Se ha logrado una eficiencia record de submódulo o celda terrestre de 19,6% de película delgada de Cu(In,Ga)Se_2 [5], mediante la síntesis del material con una técnica de alto vacío, lo que hace complicado de implementarla a escala industrial para producción masiva por los elevados costos asociados [7, 8].

Con el objetivo de incrementar la producción de celdas solares y reducir los costos, en los últimos años se está buscando depositar películas delgadas mediante técnicas de bajo costo. Las técnicas inicialmente pueden ser divididas en las que necesitan alto vacío y altas temperaturas ($T > 500\text{ }^\circ\text{C}$) denominadas “**técnicas de vacío**”. Estas ofrecen una gran uniformidad de deposición, buen control estequiométrico y repetitividad en la producción aunque presentan elevados costos, baja escalabilidad industrial y la eficiencia en la utilización del material de partida es muy baja. Las técnicas de vacío más destacadas son *sputtering* y **evaporación**. La segunda división son las denominadas “**técnicas de no-vacío**”, que no emplean vacío y se llevan a cabo a temperaturas intermedias ($T < 500\text{ }^\circ\text{C}$) o a temperatura ambiente. Estas técnicas han ganado gran interés recientemente por su viabilidad económica a gran escala (bajo costo), alta velocidad de deposición y en grandes áreas, aunque las celdas obtenidas por estas técnicas presentan menores eficiencias (eficiencia en submódulo o celda terrestre cercanas al 10-11%) [9], pero con una relación costo/eficiencia muy favorable. Los métodos que se destacan son la **electrodeposición**, la **deposición directa de precursores líquidos** y el **rocío pirolítico** [7, 8, 10, 11, 12].

Otra forma de fomentar la producción, es mediante el desarrollo de nuevos materiales para aplicaciones en celdas solares, que permitan reducir el costo y el impacto ambiental asociado. Los materiales que actualmente son usados en celdas solares de película delgada están compuestos de elementos como el Cd, Se, In y Ga, poco abundantes en la corteza terrestre ($< 0,05\text{ ppm}$) [10], costosos y alguno de ellos tóxicos. El $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) con estructura de kesterita, se presenta actualmente como un material muy atractivo como absorbedor en celdas solares de película delgada, que entre sus principales ventajas presenta una composición con elementos abundantes en la corteza terrestre (Cu: 50 ppm, Zn: 75 ppm, Sn: 2.2 ppm, S: 260 ppm [10]), más económicos y

de menor toxicidad en comparación con el indio y el selenio. Su *band gap* se encuentra en el rango de 1,4-1,56 eV, lo que permite ser aprovechado para captar la radiación solar, tiene un elevado coeficiente de absorción, por encima de 10^4 cm^{-1} , y tiene una conductividad de tipo-p [8, 13].

A pesar de las buenas propiedades de este compuesto, su estructura, cristalografía y propiedades eléctricas están muy influenciadas por la composición estequiométrica, lo que resulta en la formación de defectos intrínsecos.

Debido a ser un compuesto cuaternario la estabilidad termodinámica del CZTS está restringida a ciertas condiciones de procesamiento, dando lugar fácilmente a la formación de fases secundarias como Cu_xS , ZnS o terciarias como Cu_2SnS_3 , las que crecen en equilibrio junto con el CZTS, por lo que es fundamental controlar la estequiometría. Esto puede depender principalmente de la forma de deposición del material. El creciente potencial del CZTS, también se debe a la variedad y cantidad de métodos o técnicas que pueden ser usadas para obtener el material. El CZTS se ha obtenido tanto en técnicas de “**técnicas de vacío**” como *sputtering* [14] y **evaporación** [10] como por “**técnicas de no vacío**” como **electrodeposición** [13, 15], **deposición directa de precursores líquidos** [7, 16] y **rocío pirolítico** [11, 12, 17, 18, 19, 20, 21].

La técnica de **rocío pirolítico**, es un proceso de deposición mediante el pulverizado de una solución sobre una superficie a temperatura y resulta una técnica muy atractiva para la síntesis del CZTS ya que el equipamiento asociado es simple y económico, permite grandes áreas de deposición, el empleo de diversos tipos de sustratos con diferentes geometrías y un control fino sobre la estequiometría. Mediante esta técnica, se ha depositado CZTS sobre vidrio a temperaturas de sustrato que van desde de 280 °C a 440 °C [11, 12, 17, 18, 19, 20, 21]. La mejor cristalinidad sin tratamiento térmico fue obtenida a 340° C y con una orientación preferencial de los granos en el plano [112] [11, 19, 20]. La composición de la película es generalmente no estequiométrica, usualmente deficiente en azufre [11, 17, 18, 20, 21], siendo frecuente la aparición de fases secundarias como ZnS [11, 18, 20], Cu_xS [11, 17, 18, 20, 21], SnS_2 [11, 18] o Cu_2SnS_3 [17, 20] muy dependientes de la composición de la solución precursora. Normalmente se utiliza una solución precursora con una concentración de Cu, Zn y Sn equivalente a la fórmula estequiométrica y con un exceso de S (de dos a cuatro veces

más de la cantidad estequiométrica) para compensar las pérdidas del elemento por su elevada volatilidad a altas temperaturas [17, 18, 19]. Algunos autores han reportado que a menores concentraciones de Cu (en relación a la fórmula estequiométrica) o a mayores concentraciones de azufre en la solución precursora, aumenta la tendencia a la formación de fases secundarias, dando lugar a la formación de una microestructura de tipo islas [20]. Otro estudio ha reportado que la disminución del pH de la solución precursora disminuye la aparición de segundas fases [18]. El *band gap* del CZTS depositado está comúnmente en el intervalo entre 1.42 a 1.72 eV [18, 19, 20, 21]. A menores concentraciones de Cu en la solución precursora aumenta el valor de *band gap* [20]. Se obtuvieron valores de movilidad de Hall (μ_H) del rango de 87-92 cm² V⁻¹ S⁻¹ [11]. Los valores de *band gap* y movilidad de Hall se ven afectados por las tensiones residuales generadas por la presencia de segundas fases [11]. El coeficiente de absorción obtenido del CZTS fue $> 10^4$ cm⁻¹ [18, 21] y la resistividad se encuentra en el rango de 0.1 a 200 Ω .cm [17, 18].

Es muy usual el empleo de tratamientos térmicos posteriores a la deposición de películas de CZTS por rocío pirolítico, especialmente el sulfurizado para alcanzar una composición estequiométrica [17, 21], reducir la cantidad de fases secundarias presente en la película [17], aumentar la cristalinidad y morfología de los granos [17, 18, 26] y obtener un *band gap* de valor más cercano al teórico [18]. Propiedades del CZTS optimizadas se han reportado luego de un tratamiento térmico realizado a 550 °C en una atmósfera de 5% H₂S junto con un gas inerte como N₂ o Ar durante 1 a 2 horas [17, 21]. En términos de celdas solares, se han preparado celdas con sustratos de vidrio recubierto con óxidos de estaño e indio, CZTS obtenido mediante rocío pirolítico como capa p y como capa n se usó In₂S₃, donde la eficiencia en laboratorio alcanzó el 1,5% [22].

Referencias

- [1] Ginley, D; Cahen, D; Fundamental of Materials for Energy and Environmental Sustainability; Cambridge. p 216 (2012).
- [2] Sawin, J. Renewables 2012. Global Status. REN21. p 21, 49, 50. (2012)
- [3] Sze, S; Physics of Semiconductors devices. John wiley & Sons, Inc. 2da edición. P 796, 797 (1981).
- [4] Oyola Villegas, Johana Sofia. Desarrollo de celdas solares con estructura Mo/CuInS₂/In₂S₃/ZnO. Universidad Nacional de Colombia, Tesis de grado en Doctor en Ciencias-Física. (2012).
- [5] Green, M; Emery, K; Hishikawa, Y; Warta, W. Dunlop, E; Progress in Photovoltaics: Research and Applications, **21**:1-11 (2013).
- [6] Luque, A.; Hegedus, S. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering; John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, (2003).
- [7] Mitzi, D; Gunawan, O; Todorov, T; Wang, K; Guha, S; Solar Energy Materials & Solar Cells, **95**, 1421-1436 (2011).
- [8] Siebentritt, S; Schorr, S; Progress in Photovoltaics: Research and Applications, **20**, 512-519 (2012).
- [9] Valdés, M; Berruet, M; Goossens, A; Vázquez, M. Surface & Coatings Technology, **204**, 3995–4000. (2010).
- [10] Katagiri, H; Jimbo, K; Maw, W; Oishi, K, Yamazaki, M, Araki, H, Takeuchi, A; Thin Solid Films, **517**, 2455-2460 (2009).
- [11] Patel, M; Mukhopadhyay, I; Journal of Physics D: Applied Physics, **45**, 445103 (2012).
- [12] Wang, H; International Journal of Photoenergy, 801292 (2011).
- [13] Ahmed, S; Reuter, K; Gunawan, O; Guo, L; Romankiw, L; Deligianni, H; Advanced Energy Materials, 10.1002/aenm.201100526 (2011).
- [14] Flammersberger, Hendrik; Experimental study of Cu₂ZnSnS₄ thin films for solar cells. Universidad de Uppsala. Tesis Doctoral. (2010).
- [15] Scragg, Jonathan James. Studies of Cu₂ZnSnS₄ films prepared by sulfurisation of electrodeposited precursors. Universidad de Bath, Tesis de grado en Doctor en Filosofía. (2010).

- [16] Barkhouse, A; Gunawan, O; Gokmen, T; Todorov, T; Mitzi, D; Progress in Photovoltaics: Research and Applications, **20**:6-11 (2011).
- [17] Nakayama, N; Ito, K; Applied Surface Science, 92, 171-175. (1996).
- [18] Kumar, Y; Bhaskar, P; Babu, G; Raja, V; Physica Status Solidi. **207**, no. 1, 149-156 (2010).
- [19] Kamon, N; Bouzouita, H; Rezig, B; Thin Solid Films **515**, 5949-5952 (2007).
- [20] Kumar, Y; Bhaskar, P; Babu, G; Raja, V; Physica Status Solidi. **206**, no. 7, 1525-1530 (2009).
- [21] Das, S; Mandal, K; Low-Cost Cu₂ZnSnS₄ thin Films for large-area high-efficiency heterojunction solar cells. Department of electrical engineering, University of South Carolina, Columbia, SC 29208, USA. (2011).
- [22] Rajeshmon, V; Sudha Kartha, C; Vijayakumar, K; Sanjeeviraja, C; Abe, T; Kashiwaba, Y. Solar Energy, **85**, 249–255 (2011).

2. Objetivos

2.1 Objetivo general

El objetivo general es optimizar la deposición de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) por rocío pirolítico identificando las variables experimentales que permitan obtener películas del material con la microestructura, morfología y propiedades opto-electrónicas adecuadas para incorporarlas en celdas solares fotovoltaicas.

2.2 Objetivos específicos

- Preparar películas de CZTS depositadas sobre vidrio y vidrio conductor (FTO).
- Caracterizar morfológicamente los recubrimientos obtenidos mediante microscopía electrónica.
- Caracterizar químicamente los recubrimientos obtenidos mediante difracción de rayos X, microscopía *Raman* confocal y EDAX.
- Caracterizar en forma opto-electrónica las películas de CZTS mediante espectroscopía UV-Vis y ensayos fotoelectroquímicos.
- Relacionar las propiedades obtenidas con las variables de deposición utilizadas.
- Evaluar el impacto de un post-tratamiento térmico en atmósfera controlada.

Se plantean las siguientes hipótesis de trabajo:

- La deposición de películas de CZTS puede incrementar el grado de uso e inserción de la tecnología de celdas solares de película delgada al utilizar elementos abundantes y no contaminantes.
- Con la deposición por rocío pirolítico se puede lograr una reducción substancial en los costos de fabricación de celdas y paneles fotovoltaicos.

- La cristalinidad y estequiometría de películas de CZTS influyen sobre la eficiencia de las celdas solares y puede mejorarse ajustando las variables de síntesis o con post-tratamientos térmicos.

3. CZTS

3.1 Estructura y síntesis del CZTS

EL CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$) es un mineral que puede ser encontrado en la naturaleza. Posee una estructura similar a la calcopirita (CuInS_2) con la diferencia que la mitad de los átomos de In son reemplazados por Zn y la otra mitad por Sn. Es un semiconductor de tipo-p y posee un *band gap* directo. Esta y otras propiedades relevantes de este material se presentan en la tabla 3.1. Otra ventaja es que por su similitud con la calcopirita, podría sustituirla directamente en los dispositivos solares estandarizados ya existentes.

Cristalográficamente hablando, el CZTS tiene dos estructuras principales conocidas como: estanita y kesterita, como se muestra en la figura 3.1. La única diferencia entre ambas estructuras es el arreglo de átomos de Cu y Zn. Sin embargo, el CZTS usualmente aparece en la fase de kesterita por ser termodinámicamente más estable comparada con la estanita, y es preferible esa estructura para el uso en celdas solares por su valor de *band gap*, que es más cercano a 1.5 eV [1, 2, 3].

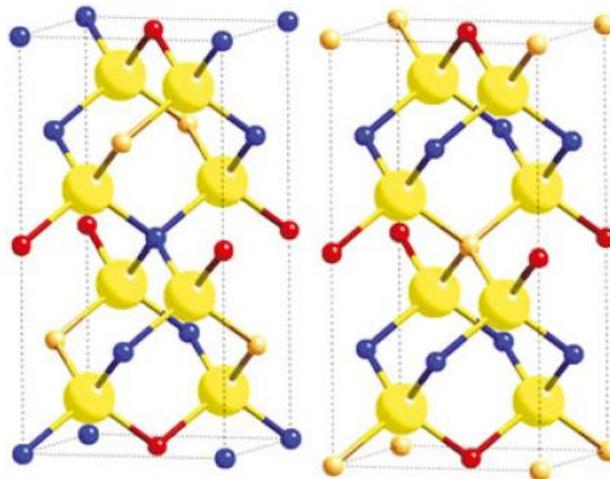


Figura 3.1. Estructura de la kesterita (izquierda) y la estanita (derecha), las esferas grandes amarillas son: S o Se; las pequeñas esferas azules: Cu, las amarillas Zn y las rojas Sn. [3]

El CZTS puede ser sintetizado en estado sólido mediante la reacción de ZnS, Cu₂S y SnS₂.



En la figura 3.2 se muestra el diagrama de fases ternario ZnS-SnS₂-Cu₂S. Como puede observarse en la figura, hay una pequeña región donde puede obtenerse el CZTS como única fase debido a la facilidad de formación de fases secundarias de composiciones binarias y ternarias. Actualmente uno de los principales desafíos en la síntesis de este compuesto es la obtención de cristales puros [2, 3].

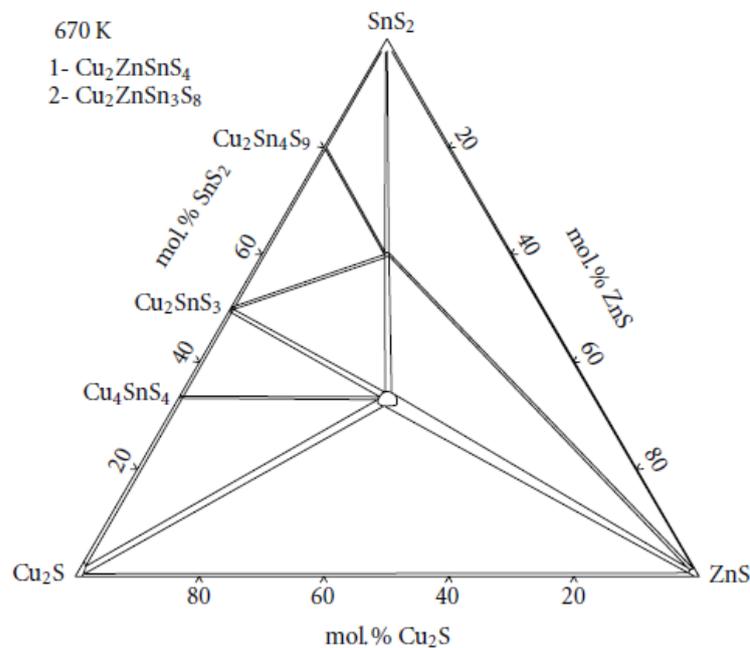


Figura 3.2. Diagrama de fase ternario ZnS-SnS₂-Cu₂S para la síntesis en forma sólida del CZTS

Las fases secundarias, dependiendo de su concentración, afectan las propiedades del CZTS para su uso en celdas solares. A continuación se comentan las fases secundarias o terciarias más comunes encontradas al sintetizar CZTS.

a) Cu₂S

El sulfuro de cobre se genera cuando inicialmente hay un exceso de Cu en los reactivos o una deficiencia de Sn o Zn. Cuando se emplea CZTS en celdas solares, la mayor amenaza que genera es la desviación de la corriente eléctrica de la celda. Lo que significa que los contactos frontales y posteriores (de la celda solar) están conectados de

modo que la corriente no puede ser utilizada para una carga externa. Si los granos del sulfuro de cobre tienen una longitud que atraviesan totalmente la celda, favorece la recombinación de portadores reduciendo la eficiencia de la celda [4].

b) SnS₂

El sulfuro de estaño es un semiconductor de tipo-n cuyo *band gap* es 2,2 eV. Generalmente aparece cuando, en los reactivos, hay un exceso de Sn o deficiencia en Cu o Zn. Puede actuar como aislante. Si está presente en grandes concentraciones, es posible que forme un segundo diodo con una polarización opuesta a la del CZTS que puede actuar como barrera, atrayendo los portadores y reduciendo la eficiencia de la celda [4].

c) ZnS

El sulfuro de zinc es una fase secundaria que aparece cuando, en la síntesis del CZTS, hay un exceso de Zn o deficiencia en Sn o Cu en los reactivos. Si cristaliza con estructura de esfalerita posee un *band gap* de 3,54 eV y si cristaliza como wurzita, su *band gap* es de 3.68 eV, en ambos casos presenta un E_{gap} elevado, actuando como aislante, reduciendo el área activa donde se generan los pares electrón-hueco e inhibiendo la conducción de corriente en el absorbente. Los parámetros de red son similares a los del CZTS lo que complica la distinción de fases mediante DRX [4].

d) CTS

El CTS (Cu_2SnS_3) es una fase secundaria que usualmente aparece cuando hay una deficiencia de Zn en los reactivos de partida, en la síntesis del CZTS. Este compuesto presenta propiedades metálicas y otorga las mismas complicaciones que el sulfuro de cobre. Su estructura es similar al CZTS lo que no permite el uso de DRX para diferenciar las fases. Generalmente no aparece en presencia del ZnS [4].

e) Óxidos

La presencia de óxidos es muy dependiente de la forma de deposición de CZTS. Se han reportado la presencia de ZnSnO_3 cuando se usan precursores líquidos con soluciones

de metanol o etanol [5, 6]. Cuando la temperatura es cercana a los 400 °C durante la síntesis, puede ocurrir la oxidación de los elementos constituyentes del CZTS originando Cu₂O, ZnO, SnO₂ que posteriormente quedan como fases secundarias [7]. En todos los casos, alteran las propiedades electro-ópticas buscadas en el CZTS depositado.

Propiedad		Valor	Unidades
Constantes de Red	a	0,5435	nm
	b	1,0843	nm
	z	2	nm
Masa molar		439,471	gr/mol
Densidad		4,56	gr/cm ³
Temperatura de fusión		990	°C
Estructura Cristalina		Tetragonal	
Coefficiente de absorción		10 ⁴	cm ⁻¹
Band Gap		1,4–1,5	eV

Tabla 3.1. Propiedades del CZTS- kesterita.

3.2 Historia de CZTS relacionado a celdas solares.

En 1967, se sintetizó por primera vez y en forma satisfactoria un monocristal de CZTS mediante transporte en yodo en fase vapor, *Nitsche y col.* [8]. Aunque el potencial del CZTS para uso en celdas solares fue reconocido en 1988 por *Ito y Nakazawa*, quienes sintetizaron una película de este material mediante *sputtering* y crearon una junta CZTS-Cd₂SnO₄ demostrando una respuesta fotovoltaica sin reportar ninguna eficiencia [9].

En 1996, se obtuvo CZTS mediante evaporación secuencial y crearon un dispositivo vidrio/Mo/CZTS/CdS/ZnO:Al con una eficiencia del 0,66% en laboratorio (*Katagiri y col*) [1]. Ese mismo año, se reportó por primera vez la deposición de CZTS mediante rocío pirolítico (*Nakamaya e Ito*) [6]. Un año más tarde, el grupo de la Universidad de Stuttgart dirigido por *Friedlmeier*, mejoró la eficiencia a 2,3% para un dispositivo creado en forma similar al de *Katagiri* [1].

En los siguientes años, *Katagiri y col.* continuaron realizando mejoras en la eficiencia de sus dispositivos y liderando el record en conversión de energía. En 2003, optimizaron el proceso de sulfurizado para obtener CZTS logrando alcanzar una eficiencia de 5,45% para el mismo tipo de celda [3]. En el 2007, llevaron la eficiencia a 6,7% con CZTS obtenido mediante una *co-sputtering* con un posterior sulfurizado en 3 horas en atmosfera de H₂S [1].

En 2011, se creó por primera vez una juntura CZTS-I₂S₃, con CZTS obtenido por rocío pirolítico y logrando una eficiencia de conversión en laboratorio de 1,5% (*Rajeshmon y col*) [10]. En la actualidad el record de eficiencia en laboratorio es de 9,7% para una celda solar con CZTSSe sintetizada en base a hidracina (*Mitzi y col*), ver fig. 3.3 [11].

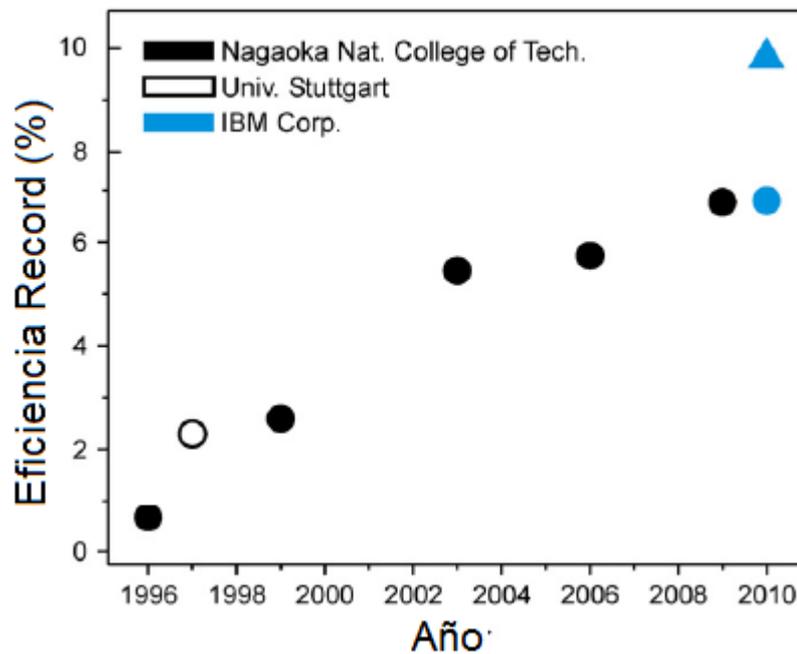


Fig. 3.3. Records de eficiencia de conversión en laboratorio de dispositivos que usan CZTS o CZTSSe a lo largo de los años, mostrando el progreso conseguido en la eficiencia de conversión. Los círculos responden a dispositivos que usan CZTS, mientras que los triángulos corresponden a CZTSSe.

Referencias

- [1] Mitzi, D; Gunawan, O; Todorov, T; Wang, K; Guha, S; Solar Energy Materials & Solar Cells 95, 1421-1436 (2011).
- [2] Siebentritt, S; Schorr, S; Progress in Photovoltaics: Research and Applications, **20**:512-519 (2012).
- [3] Wang, H; International Journal of Photoenergy, 801292 (2011).
- [4] Flammersberger, Hendrik; Experimental study of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films for solar cells. Universidad de Uppsala. Tesis Doctoral. (2010).
- [5] Daranfed, W; Aida, M; N. Attaf, N; J. Bougdira, J; H. Rinnert, H. Journal of Alloys and Compounds 542 22–27 (2012).
- [6] Nakayam, N; Ito, K; Applied Surface Science 92 171-175 (1996).
- [7] Madarász, J; Bombicz, P; Okuya, M; Kaneko, S; Solid State Ionics 141–142 439–446 (2001).
- [8] Kumar, Y; Babu, G; Bhaskar, P; Raja, V; Solar Energy Materials & Solar Cells 93 1230-1237 (2009).
- [9] Scragg, Jonathan James. Studies of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films prepared by sulfurisation of electrodeposited precursors. Universidad de Bath, Tesis de grado en Doctor en Filosofía. (2010).
- [10] Rajeshmon, V; Sudha, C; Vijayakumar, K; Solar Energy, vol. 85 pp 249-255 (2011).
- [11] Todorov, T; Reuter, K; Mitzi, D; Advanced Materials. 22 E04-E159 (2010).

4. Desarrollo Experimental

En primer lugar, se describirá la técnica de rocío pirolítico (*spray pyrolysis*) junto con las variables experimentales asociadas a esta técnica. Posteriormente se describirá la preparación de los sustratos utilizados para la deposición de películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) y finalmente se mencionarán las técnicas empleadas para la caracterización de las películas de CZTS obtenidas.

4.1. Características generales del rocío pirolítico

La técnica de rocío pirolítico consiste en la pirólisis de un aerosol que es impulsado hacia a un sustrato donde reacciona químicamente siendo promovida la descomposición térmica del compuesto rociado. Esta forma de síntesis es relativamente simple, económica y se pueden obtener películas homogéneas y con buena adherencia al sustrato donde crecen. Esta técnica de deposición es usada para obtener películas de gran variedad de materiales que van desde metales, óxidos, sulfuros y compuestos con más de un catión y/o anión. Sin embargo una de las principales desventajas que posee la técnica es la baja eficiencia de deposición debido a que el flujo de rocío sufre desviaciones en su trayectoria a lo largo de todo el proceso, cayendo fuera del sustrato caliente.

Para realizar el rocío pirolítico hay cuatro tipos de atomizadores disponibles: neumáticos, sin aire, neumáticos sin aire y ultrasónicos. En el sistema neumático la atomización se lleva a cabo por la acción de un gas comprimido, pulverizando la solución en un chorro fino. Este chorro se rompe por el flujo del aire a alta presión, obligando al líquido a salir del atomizador a través de un orificio estrecho. Este sistema fue usado en el trabajo final. En el sistema sin aire, se logra la atomización haciendo pasar la solución directamente a través de un orificio especialmente diseñado bajo alta presión. Las gotas tienen la velocidad suficiente para ser transportados al sustrato sin

necesidad de un gas. El tercer tipo de atomizadores (neumáticos sin aire), es una combinación de los dos primeros tipos, incrementando de este modo la uniformidad en la distribución del tamaño de gota generado. En el sistema ultrasónico se agita la solución violentamente dando como resultado una niebla, con una distribución de tamaño muy estrecha [1, 2].

La reacción pirolítica se produce sobre un sustrato caliente lo que genera una película. El sustrato caliente otorga la energía para que ocurra la descomposición y la recombinación para la sinterización y cristalización del compuesto. En la figura 4.1, (a) representa un arreglo típico de la técnica de rocío pirolítico, mientras que en (b) es el atomizador usado en este trabajo final.

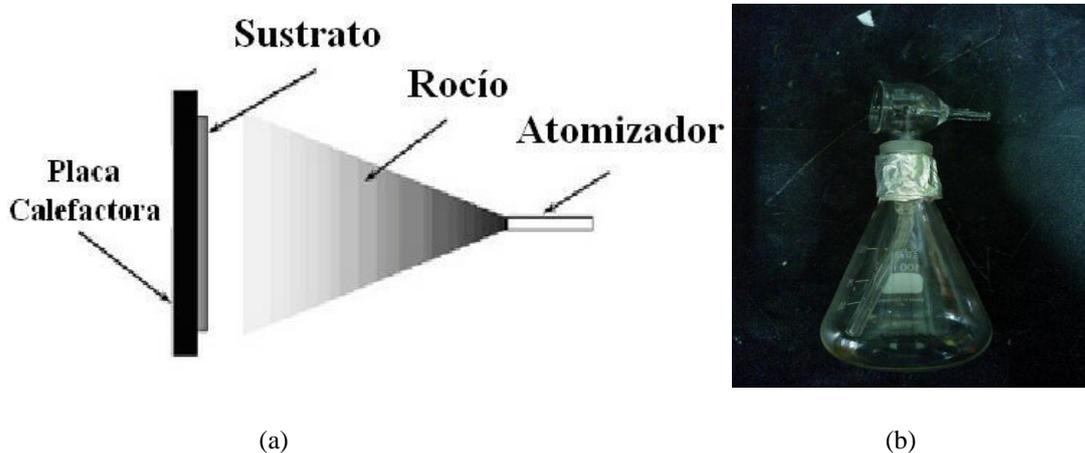


Figura 4.1. Esquema de un sistema de rocío pirolítico (a). Atomizador usado para el rocío (b).

Cuando las partículas atomizadas llegan a las cercanías del sustrato caliente, el disolvente se evapora y los productos resultantes de la reacción pirolítica se depositan sobre el sustrato. La figura 4.2 muestra esquemáticamente los cuatro mecanismos de deposición por reacción pirolítica en función de la temperatura (parámetro más importante en esta técnica de depósito de películas). A partir de la temperatura se tiene el control de la reacción química durante el proceso de deposición, determinando las propiedades del material obtenido. La cristalinidad es un ejemplo de las propiedades que dependen de la temperatura de síntesis y el resto de las propiedades del material se relacionan con ella [1, 2].

En cuanto al sustrato, debe ser elegido en función de sus propiedades térmicas ya que a las temperaturas de depósito debe permanecer estable. La naturaleza del sustrato tiene gran influencia en la morfología superficial, la adherencia y la cristalinidad de la película depositada. Si es policristalino, se inducirá el crecimiento policristalino del material debido a la gran cantidad de centros de nucleación presentes. La tasa de depósito es un parámetro que depende de la temperatura, de la concentración de la solución y de la cantidad de aerosol que llega al sustrato [1].

En el esquema A de la figura 4.2, la temperatura del sustrato es baja por lo que las gotas lo alcanzan en estado líquido. El solvente se evapora lentamente dejando el precipitado finamente dividido sobre el sustrato. Para el esquema B, la temperatura del sustrato es mayor y el solvente tiene más tiempo de evaporarse antes de alcanzar el sustrato, el precipitado llega a él en estado sólido.

En el esquema C, con una temperatura lo suficientemente alta y una solución muy volátil; la evaporación del solvente y la sublimación del precipitado ocurren en sucesión. Los vapores generados se difunden hacia el sustrato donde reaccionan químicamente en fase heterogénea sólido-gas lo que produce el compuesto final. A temperaturas aún mayores (esquema D), la reacción química ocurre antes que los vapores alcancen al sustrato. Los productos se depositan sobre el sustrato en forma de polvo muy fino.

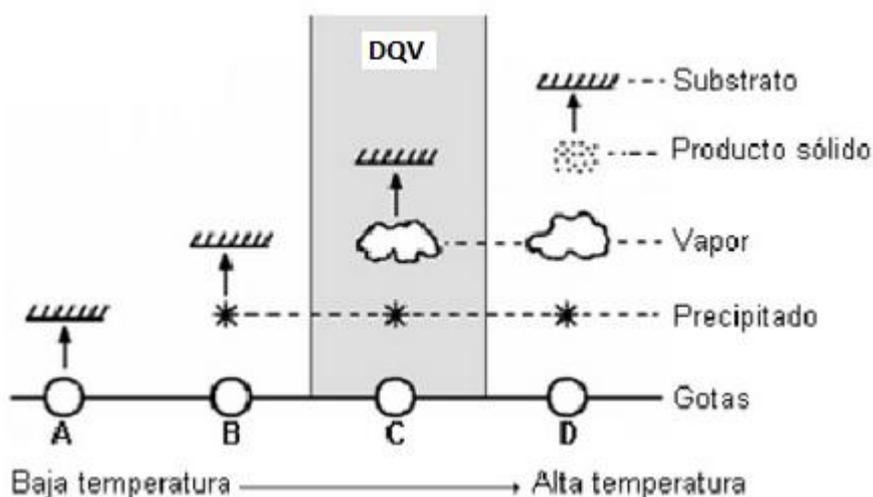


Figura 4.2 Etapas de descomposición de la solución precursora en función de la temperatura.

En los casos A, B y D, la adherencia no es muy buena aunque puede mejorarse con tratamientos térmicos posteriores con la conjunta modificación de las propiedades ópticas y eléctricas del material depositado. Con el esquema C, las películas depositadas tienen una excelente adherencia al sustrato y las propiedades ópticas y eléctricas son de alta calidad. [1].

Otra forma de controlar el mecanismo que ocurre durante el rocío pirolítico es mediante el tamaño de la gota que llega al sustrato. Es dependiente de la volatilidad del precursor, el solvente, la temperatura del sustrato y la distancia de rocío.

Cuanto más grande sea la gota mayor será la probabilidad de que el disolvente no se haya evaporado antes de llegar al sustrato. Por lo que el material precursor se acerca al sustrato como un soluto en un disolvente (similar al esquema A). Si el tamaño de las gotas es más pequeño, entonces se evaporará una proporción del disolvente antes de incidir en la superficie, de modo que el precursor llega como un precipitado seco que luego sufre la reacción de pirolisis (similar al esquema B).

Para tamaños aun más chicos de gotas, no solo el disolvente se evapora sino también los precursores. Estas especies difunden hacia la superficie del sustrato en forma de vapores antes de someterse a la reacción de pirolisis (similar al esquema C).

Cuando las gotas son muy pequeñas, los tres procesos ocurren poco después de dejar el aerosol (la evaporación del disolvente, la volatilización de precursor y la pirolisis) (similar a esquema D) [2].

En nuestro caso se trabajó con el esquema A por usarse una baja temperatura. El rocío pirolítico se realizó usando un flujo de gas nitrógeno de alta pureza para minimizar la presencia de oxígeno durante la deposición, y así evitar una posible oxidación del material. Se atomizó a una presión de 1,2 bares y a 30 cm de distancia del sustrato.

La deposición se realizó en ciclos. Un ciclo consistió en 30 s de rociado y entre ciclos se realizó una pausa de 1 min para favorecer la pirolisis de la capa previa y para que el vidrio recupere la temperatura de deposición. Una solución precursora de 100 mL alcanza para realizar 12 ciclos en promedio.

4.2. Sustratos utilizados

Como sustrato se usaron vidrios portaobjetos y vidrios conductores FTO (del inglés *flourine tin oxide*). Los vidrios de FTO son vidrios de borosilicato que en su superficie tienen depositada una película delgada (400-700 nm) de óxido de estaño altamente dopado con flúor (F:SnO₂), provistos por la empresa *Libbey Owen Ford*.

Primeramente los vidrios se cortaron en dimensiones específicas:

- ✓ Las medidas de los vidrios de FTO fueron de 2 cm x 2 cm (para poderlos ubicar dentro de una celda de teflón para realizar ensayos fotoelectroquímicos).
- ✓ Las medidas de los vidrios de portaobjeto fueron de 2.5 cm x 2 cm.

Luego se limpiaron en un baño ultrasónico con agua bidestilada y detergente para remover suciedad y grasa durante 5 min. Posteriormente se los enjuagó con agua bidestilada para eliminar trazas de detergente y se los colocó en un baño ultrasónico con agua bidestilada por 5 min. Por último, se realizó un baño ultrasónico con alcohol isopropílico por 5 min, se los secó con aire caliente y colocó sobre la placa calefactora.

4.3 Placa Calefactora

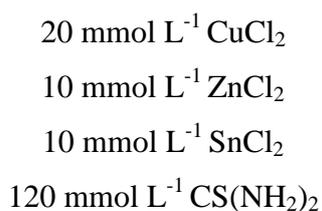
Se usó una placa calefactora marca Ceran 500. Para proteger la placa de la solución precursora se coloca sobre su superficie papel aluminio. Los sustratos se colocaron encima de ella, en la parte central y se rodeó todos los bordes con fragmentos de otros vidrios (para disminuir los gradientes de temperatura en los sustratos y evitar fracturas por shock térmico durante el *spray* con la solución a temperatura ambiente).

Luego se ajustó la temperatura a la cual se iba a realizar la deposición y se la dejó alcanzar esta temperatura por aproximadamente 1 hora. Para este trabajo se usaron temperaturas de: 325 °C, 375 °C y 425 °C.

Una vez terminada la deposición se apagó la placa calefactora y se dejaron enfriar las muestras para su posterior caracterización. Cabe destacar que todo el proceso fue llevado a cabo bajo campana por seguridad.

4.4 Solución Precursora

En este trabajo se empleó una solución precursora acuosa con la siguiente composición:



Se decidió agregar un exceso de S en relación a la fórmula estequiométrica para compensar las pérdidas debido a la evaporación del azufre en la placa por la elevada temperatura [3].

Para preparar una solución precursora de 100 mL, se partió de dos soluciones por separado (**solución “a”** y **solución “b”**) y posteriormente se las mezcló y se las llevó al volumen final.

Solución a: como fuente de estaño se usó SnCl_2 (10 mmol L⁻¹ o 0,226 % p/v). Por la inestabilidad y poca solubilidad que presentan las sales de estaño se decidió que fuera el primer reactivo en disolverse [4]. Se le agregó entre 2 a 3 mL de HCl, se lo llevó a temp. de ebullición de HCl y se lo agitó vigorosamente con ayuda de un agitador magnético. Posterior a su disolución total, se le agregó ZnCl_2 (10 mmol L⁻¹ o 0,341% p/v)), como fuente de zinc y se agregó 10 mL de agua bidestilada.

Solución b: en primer lugar se agregó CuCl_2 como fuente de cobre (20 mmol L^{-1} o 0.341 \% p/v), luego se agregó 15 mL de agua bidestilada y se agitó vigorosamente con un agitador magnético. Posteriormente se agregó tiourea como fuente de azufre (120 mmol L^{-1} o $0.914\% \text{ p/v}$) y se agregaron 10 mL de agua bidestilada.

Como último paso se mezclaron la “**solución a**” y la “**solución b**” y se la llevó al volumen final deseado. El pH promedio medido en las soluciones precursoras fue de $1,4$. El pH de las soluciones precursoras se midió usando un pH-metro Sension 378 marca Hach. El mismo fue calibrado usando dos soluciones reguladoras de pH 4 y 7 .

4.5 Post-Tratamientos en películas de CZTS

Para ajustar la composición química de las películas y mejorar la cristalinidad se realizaron tratamientos de recocido en atmósferas de Ar y Ar + azufre (denominado sulfurizado, el azufre evaporado se incorpora a la película). La atmósfera rica en vapor de azufre se produce al evaporarse pequeñas cantidades del elemento en polvo presentes dentro del tubo del reactor, ver Fig.4.3.

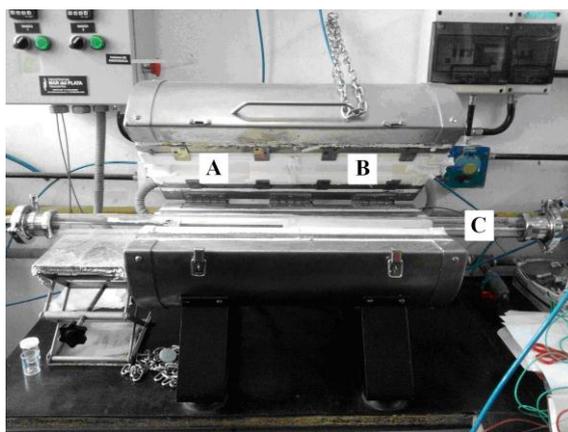


Figura 4.3. Reactor de tratamiento térmico.

El reactor de tratamiento térmico es un cilindro de acero inoxidable, que presenta dos zonas de temperatura independiente (zona A y B en la figura). Las muestras son colocadas junto al material sólido por evaporar (en caso de realizarse un sulfurizado)

dentro de un tubo de cuarzo (zona C), donde también hay un accesorio que permite mover las muestras longitudinalmente en caso de que sea necesario realizar enfriamientos rápidos (se mueven las muestras en partes alejadas de las zonas de temperatura).

4.6 Técnicas de caracterización

Las películas de CZTS obtenidas fueron caracterizadas utilizando en su mayoría el equipamiento disponible en el INTEMA, Facultad de Ingeniería de la ciudad de Mar del Plata, Argentina. Parte de la caracterización fue llevada a cabo en las instalaciones del National Center for Nano-Structured Materials (NCSM/CSIR) en Pretoria, República de Sudáfrica.

4.6.1 Difracción de rayos X (DRX)

Esta técnica fue usada en este trabajo final para identificar las fases presentes en las películas obtenidas. Está basada en la difracción de onda de rayos x provocadas por la red cristalina. La longitud de onda de la luz que ingresa tiene que ser del orden de los parámetros de red para que se produzca la difracción. Los parámetros de red de un cristal se encuentran en el orden de los nanómetros o angstroms, por lo que se usan rayos x con una longitud de onda del mismo orden. Considerando un cristal, las ondas de luz que ingresan son reflejadas por los planos cristalinos, con un cierto ángulo θ que depende de la longitud de onda λ y de la distancia de los planos cristalinos.

Las ondas reflejadas interfieren constructivamente y dan una medida de intensidad. Esto se describe mediante la Ley de Braggs: $\theta = \sin^{-1}(\lambda/ 2d)$, ver figura 4.4. Lo que hace posible determinar el espaciado entre planos cristalinos conociendo la longitud de onda y el ángulo. De esta forma, sin conocer las fases presentes, se pueden identificar mediante el patrón de reflexión característico dependiente del parámetro de red.

Las ventajas de la DRX es que es no destructiva y no se necesita una preparación previa de las muestras. Para las películas sin embargo, el poco volumen del material es un problema debido a que da una señal muy pequeña, una forma de evitarlo es trabajar con una configuración rasante, donde se trabaja con ángulos muy chicos lo que incrementa la efectividad del volumen de la muestra [5].

Los ensayos de difracción de rayos X se realizaron en configuración de incidencia rasante (GXRD), utilizando un equipo de difracción X'Pert PRO, con radiación Cu- α , a 40 KV y 40 mA. Para los difractogramas en configuración normal, se utilizó un equipo de difracción PANalytical X'Pert PRO, con radiación Cu- α , a 45 kV y 40 mA.

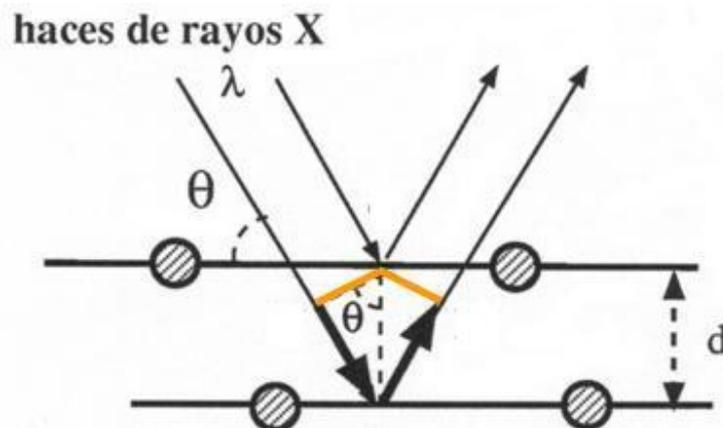


Figura 4.4 Esquema de la Ley de Bragg. Donde λ es la longitud de onda de los rayos X, θ es el ángulo que forma el rayo X con el plano y d es la distancia entre planos atómicos.

4.6.2 Espectroscopía Raman

El análisis de espectroscopía *Raman* se basa en el estudio de la luz que dispersa un material, proporcionando generalmente información química y estructural permitiendo así la identificación de la muestra. Al incidir sobre él un haz de luz monocromático de frecuencia ν_0 , la mayor parte de la luz es dispersada con la misma frecuencia que la luz incidente (conocida como dispersión *Rayleigh*) y no aporta ninguna información sobre la muestra, la otra parte presenta diferente frecuencia ν_r y es la que aporta información (conocida como dispersión *Raman*). Las variaciones de frecuencia son equivalentes a variaciones de energía. Los átomos y iones enlazados químicamente para formar

moléculas y redes cristalinas, están en constante movimiento rotacional y vibracional (que son función de la masa y comportamiento dinámico del enlace), por lo que le corresponde un valor determinado de energía molecular.

Cuando inciden los fotones del haz de luz, con energía $h\nu_0$, (h es la constante de Plank), si es mayor que la diferencia de energía entre dos niveles vibracionales o rotacionales de la muestra, una pequeña parte es dispersada, es decir que parte de los fotones llevan a algunas moléculas a un estado superior de energía no permitido, el que rápidamente es abandonado para pasar a un nivel inferior de energía permitido, liberando fotones con una frecuencia que dependerá del salto energético. Cada material tendrá un conjunto de valores de ν_r característicos, según su estructura y naturaleza de los enlaces químicos que lo forman [6].

Para los ensayos de espectroscopía *Raman* se utilizó un microscopio confocal *Raman Renishaw Invia Reflex*. Para las muestras sin tratamiento se realizaron espectros extendidos con un láser de argón de 514 nm (20s, 3 acumulaciones, 100% de intensidad y entre los límites 100-500 cm^{-1}) y con un láser de argón de 786 nm (20 s, 2 acumulados, a 0.05% intensidad y entre los límites 100-500 cm^{-1}), cada uno separado a modo de *backscattering* con un objetivo de 50X. También se realizó mapeos con el laser de Ar de 514 nm, a las muestras sin tratamientos térmicos, en un área de 40x40 μm^2 (25 espectros *Raman*, separados cada 20 μm de película).

Para las muestras con post-tratamiento, se usó un laser de argon de 514 nm y en modo de *backscattering* con un objetivo de 50X, se realizaron espectros extendidos de 20 s, 3 acumulaciones, a 100% intensidad y entre los límites 100-500 cm^{-1} .

4.6.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

El análisis morfológico de las películas puede realizarse mediante imágenes SEM. La funcionalidad de un microscopio electrónico es muy similar al microscopio óptico, pero en lugar de luz se usan electrones. La principal ventaja es su gran resolución debido a la longitud de onda de los electrones. En el microscopio electrónico, los electrones son

emitidos desde un filamento y acelerados hasta un ánodo, donde se enfoca el rayo con imanes y lentes electrostáticos. El rayo de electrones es barrido por toda la muestra, luego los electrones secundarios y/o dispersados que son producidos en el proceso, son colectados por un detector y se crea una imagen [5].

En este trabajo final se usó un Microscopio Electrónico de Barrido Jeol JSM-6460LV y un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL-Jem 2100. Se utilizó un equipo de FIB-SEM (*focus ion beam SEM, Auriga Cobra Carl Zeiss*) para decapar las muestras y realizar estimaciones del espesor de las películas de CZTS.

4.6.4 Análisis por dispersión de electrones

Esta técnica se basa en impactar la muestra con un rayo de electrones, excitando los electrones propios del material por lo que abandonan la capa atómica en la que se encuentran, generando vacancias que posteriormente son ocupadas por otros electrones ubicados en niveles superiores de energía. Esto a su vez produce fotones con características energéticas propias del elemento que son detectados para determinar el contenido del elemento. Los fotones característicos son nombrados con letras latinas (que corresponde a la capa de donde el electrón a sido golpeado) y griegas (la capa de la cual proviene el electrón que ocupa la vacancia). Estos fotones son captados por un detector de silicio dopado con Li, los fotones que ingresan producen pares electrón-hueco y la cantidad de ellos es proporcional a la energía de los fotones. Los impulsos generados son amplificados y clasificados en canales de acuerdo a su energía. El espectro resultante depende de la intensidad del rayo, la concentración atómica, la sección transversal de ionización, el coeficiente de absorción de la materia a los rayos X y la eficiencia del detector. Posteriormente un software analiza el espectro y respectivamente identifica y calcula el porcentaje de cada elemento en la muestra.

La penetración del rayo de electrones ronda cerca de 1 μm , por lo que hay que tenerlo en cuenta para películas mayores a esa dimensión, si existe la probabilidad de que haya fases secundarias segregadas debajo de la película, debido a que afectaría en parte al resultado del ensayo. [5].

El equipo utilizado para evaluar la composición química por espectroscopia de dispersión de rayos X fue un EDAX Génesis XM4 – Sys 60, equipado con un analizador multicanal EDAX modelo EDAM IV, un detector Sapphire Si(Li) y una ventana de Be ultra delgada. El espectro se analizó mediante el software EDAX Génesis versión 5.1.

4.6.5 Espectros de absorción

Las curvas de absorción y la energía de la zona prohibida (E_{gap}) de las películas se calcularon a partir de espectros de absorbancia, obtenidos mediante un espectrómetro Shimadzu UV-160 de doble haz en un intervalo de longitudes de onda comprendido entre 350-1100 nm. Estas mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente.

La absorción de un medio óptico puede ser cuantificada en términos de su densidad óptica (O.D.), también denominada absorbancia y se define como:

$$\text{O.D.} = -\log_{10}(I(\delta) / I_0)$$

donde δ es la longitud del medio absorbente. Esta ecuación puede relacionarse con la Ley de Beer que cuantifica la absorción de un medio óptico a través de su coeficiente de absorción:

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z}$$

donde I_0 es la intensidad óptica a $z=0$. Combinando las dos ecuaciones anteriores, se obtiene:

$$\text{O.D.} = \alpha \delta / \log_e(10) = 0.434 \alpha \delta \rightarrow \alpha = \text{O.D.} / 0.434 \delta$$

En los cálculos realizados para las películas delgadas de CZTS se utilizó el espesor medido mediante imágenes SEM para una muestra con 12 ciclos ($\delta = 1,45 \mu\text{m}$), ver figura 5.8, considerando que el espesor es igual para todas películas. Posterior al cálculo

del coeficiente de absorción se estimaron los valores de *band gap* (E_{gap}) para cada una de las películas [7].

4.6.6 Fotocorriente y Fotopotencial

La fotocorriente se define como la corriente eléctrica que se detecta en consecuencia del pasaje de los portadores minoritarios fotogenerados en el semiconductor hacia un electrólito. En la figura 4.5 se muestra un semiconductor tipo p, bajo iluminación, con un flujo G de electrones para la superficie del semiconductor. Los electrones reaccionan en el electrólito y las especies reducidas se oxidan nuevamente en el electrodo auxiliar, liberando electrones para el circuito externo. En este caso se observa una fotocorriente catódica (por ser un semiconductor de tipo p). La fotocorriente es dependiente de la velocidad de los procesos de recombinación superficial de los portadores (K_r) y de la velocidad de la reacción de transferencia de carga (K_t). En condiciones de circuito abierto, la energía luminosa absorbida por el semiconductor provoca una alteración en el potencial de circuito abierto de la celda, llamado fotopotencial, cuando se trata de un semiconductor tipo p, se desplaza hacia valores más positivos [8].

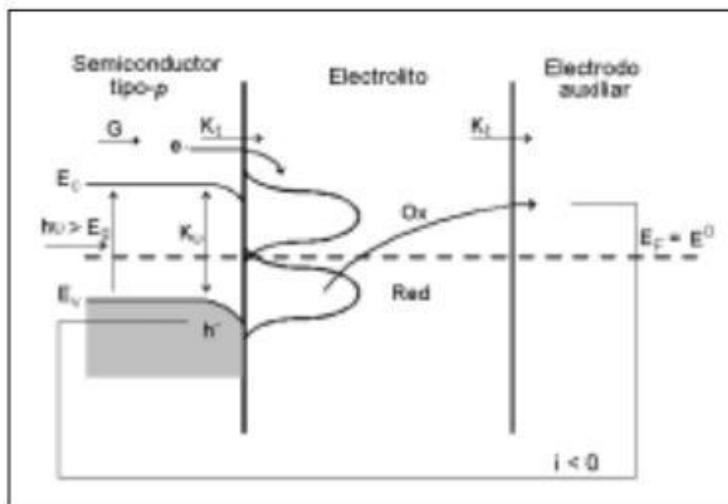


Figura 4.5. Representación del pasaje de fotocorriente en una celda fotoelectroquímica.

Para los ensayos fotoelectroquímicos (fotopotencial y fotocorriente) se utilizó una celda de teflón de 3 electrodos. Como electrodo de trabajo se usó FTO desnudo o recubierto con CZTS depositado por rocío pirolítico. Un alambre de platino fue el electrodo

auxiliar y como electrodo de referencia se usó un electrodo de calomel saturado ($\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ en KCl saturado) con un potencial $0,24 \text{ V}_{\text{SHE}}$ (electrodo normal de hidrogeno). La celda posee una ventana de cuarzo que permite la incidencia de luz para la realización de los ensayos. El contacto eléctrico con el electrodo de trabajo se realizó presionando el vidrio conductor contra un anillo de cobre que tiene un cable soldado conectado a un potencióstato.

Interiormente en la celda de teflón, hubo un electrolito de Na_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, acidulado con H_2SO_4 (c) para llevar la solución a un $\text{pH} \sim 2$. Posteriormente este electrolito fue el que interactuó con los portadores que se generaron en la interfaz electrolito-semiconductor. Para simular luz solar se usó una lámpara de Xe con filtros y para observar la respuesta de la película depositada, se hizo pasar el haz de luz por un obturador 10 s prendido/ 10 s apagado. Los valores de corriente y potencial fueron almacenados en una computadora y analizados mediante un programa adecuado.

Para tener una mejor visión de los resultados, en el ensayo de fotocorriente se aplicó una tensión de $0,5 \text{ V}$.

Referencias

- [1] Castillo Aguilar, Alfredo. Codopaje de Tb^{3+} Y Eu^{3+} trivalente para emisión verde y roja en HfO_2 . UNAM, Tesis de maestría en ciencia de los materiales. (2012).
- [2] Fiddes, Alexander James Crawford; Deposition of zinc oxide by spray pyrolysis. Durham University. Tesis Doctoral en Filosofía. (1993).
- [3] Daranfede, W; Aida, M; N. Attaf, N; J. Bougdira, J; H. Rinnert, H. Journal of Alloys and Compounds 542 22–27 (2012).
- [4] Vogel, A; Química Analítica cualitativa, vol 2. Editorial Kapelusz. P 179-180 (1953).
- [5] Flammersberger, Hendrik; Experimental study of Cu_2ZnSnS_4 thin films for solar cells. Universidad de Uppsala. Tesis Doctoral. (2010).
- [6] Dubessy J., Poty B., Ramboz C. Advances in C-O-H-N-S fluid geochemistry based on micro-Raman spectrometric analysis of fluid inclusions. - European Journal of Mineralogy, 1, pp. 517-534 (1989).
- [7] Valdés, Matías Hernán; Deposition de $CuInSe_2$ (CISe) y $CuInS_2$ (CIS) sobre películas semiconductoras para su aplicación en celdas solares fotovoltaicas. UNMdP. Tesis Doctoral en Ciencia de Materiales. (2011).
- [8] Alonso, N; Electroquímica y Electrocatálisis Vol. 1.a. Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones. p 340, 343, 351 (2002).

5. Resultados y discusión

Inicialmente se muestran los dos sustratos usados en este trabajo final (vidrio y FTO) y se los compara antes y después de la deposición por rocío pirolítico, ver Fig. 5.1.

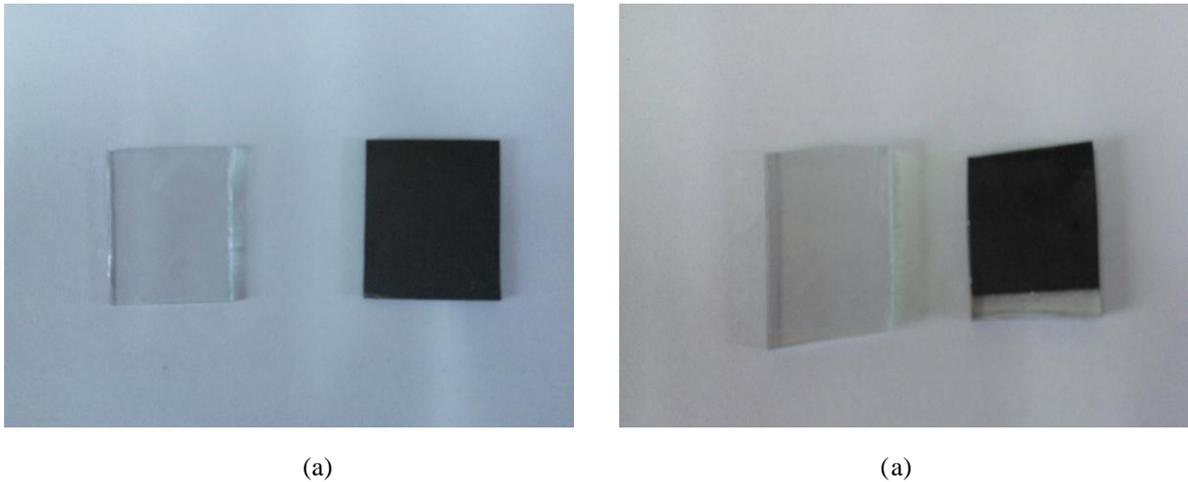


Fig. 5.1. Sustrato antes y después de la deposición. (a) a 425 °C sobre vidrio. (b) a 375 °C sobre FTO.

De ambas imágenes se puede observar que para ambos sustratos, a diferentes temperaturas y mediante la técnica de deposición empleada, se obtuvieron depósitos macroscópicamente homogéneos.

5.1 Caracterización del CZTS

Una de las principales técnicas de caracterización para identificar fases en una película delgada es la difracción de rayos X (DRX) en incidencia rasante. En la figura 5.2 se presentan difractogramas de películas delgadas depositadas por rocío pirolítico a diferentes temperaturas sobre vidrio. Los difractogramas se encuentran separados entre si para una mejor visualización.

La cartilla de DRX que más se ajusta a todos los difractogramas anteriormente presentados es el compuesto (kesterita de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) con código: 00-026-0575. Los tres picos más intensos corresponden a los planos (112) para 28.53° de 2θ , (220) para 47.33° de 2θ y (312) para 56.18° de 2θ y aparecen en todas las temperaturas analizadas. A medida que el procesamiento se realiza a mayores temperaturas, se van percibiendo otros picos también correspondientes al mismo compuesto: (101) para 18.21° de 2θ , (200) para 32.99° de 2θ , (211) para 37.97° de 2θ , (224) para 58.97° de 2θ y (008) para 69.23° de 2θ . No obstante mediante DRX no se puede descartar que sea CZTS con estructura de estanita ya que presenta prácticamente los mismos picos que la estructura de kesterita. Para poder diferenciar ambas fases es necesario recurrir a técnicas más complejas como difracción de neutrones [1], técnica no aplicada en este trabajo final. En todos los difractogramas, los picos del CZTS se encuentran señalados por (O). Debido a la configuración de incidencia rasante y la carencia de filtros adecuados, se aprecian picos producidos por radiación Cu-K_β no filtrados, señalados en todas las figuras como (*).

Para mostrar en forma más clara la tendencia de los picos del difractograma en función del incremento de la temperatura, se normalizó y realizó una ampliación en la zona del pico más intenso de CTZS depositado a 325°C y 425°C sobre vidrio. Ambos difractogramas se encuentran superpuestos, ver figura 5.3. Al aumentar la temperatura, se incrementa la definición y angostura de los picos, y aparecen nuevos. Esto puede ser explicado por un incremento en la cristalinidad de la película a mayores temperaturas de deposición.

No se detectó ninguna fase secundaria mediante los difractogramas seguramente por la similitud en la estructura cristalina que estas fases presentan respecto a la del CZTS. En la tabla 5.1 se muestran los principales compuestos que aparecen frecuentemente como fases secundarias junto con sus respectivos picos de difracción de rayos X más intensos.

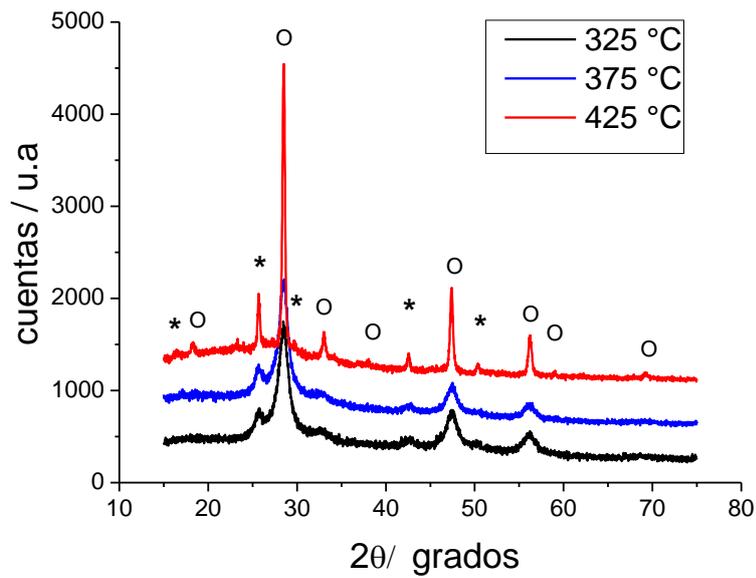


Figura 5.2 Difracción de rayos X en incidencia rasante para películas de CZTS obtenidas a diferentes temperaturas por rocío pirolítico sobre vidrio. Los picos del compuesto CZTS se encuentran marcados por “O” mientras que los producidos por radiación Cu-K β no filtrada, se encuentran señalados en la figura como “*”.

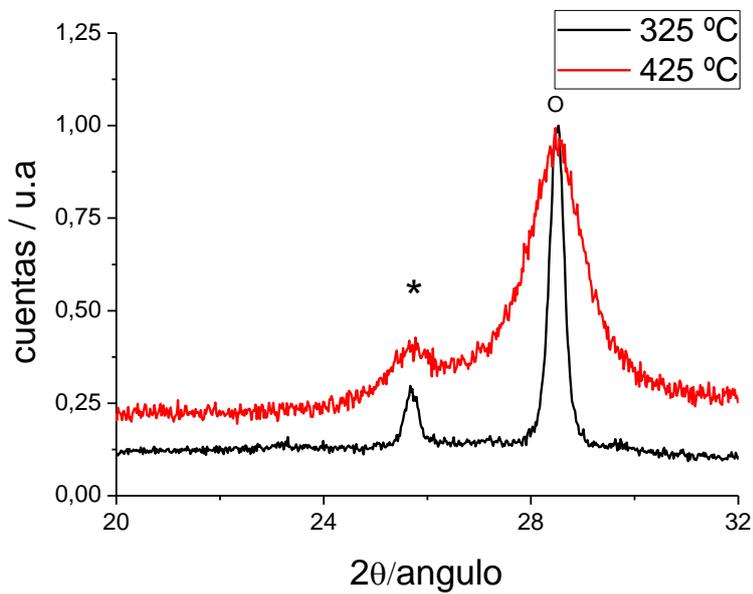


Figura 5.3. Ampliación del pico más intenso (normalizado) de los difractogramas de menor y mayor temperatura de síntesis de CZTS depositados en vidrio. El pico del compuesto CZTS se encuentra marcado por “O” mientras que el producido por radiación Cu-K β no filtrada, se encuentra señalado en la figura como “*”.

Compuesto	3 picos más intensos/ grados	Referencia
CZTS	28,6° ; 47,6° ; 56,4°	[2]
ZnS	28,6° ; 47,6° ; 56,4°	[2]
CTS (Cu ₂ SnS ₃)	28,6° ; 47,6° ; 56,4°	[3]
SnS ₂	25,6° ; 33,0° ; 47,3°	[4]
Cu ₂ S	28,3° ; 47,4° ; 56,2°	[5]
ZnO	31,2° ; 34,5° ; 36,6°	[6]
Cu ₂ O	36,5° ; 42,5° ; 61,5°	[7]
SnO ₂	26,5° ; 34,1° ; 52,5°	[8]

Tabla 5.1. Tres picos más intensos de las posibles segundas fases del CZTS.

Otra de las aplicaciones que tienen los difractogramas de rayos X es que permiten calcular los tamaños medios de cristalita para cada temperatura, a partir de la ecuación de Scherrer [9].

$$\text{Ecuación de Scherrer: } L := \frac{k * \lambda}{B_m * \cos \theta} \quad (\text{Ec. 5.1})$$

donde k es una constante relacionada a la forma del cristal y usualmente se usa un valor cercano a la unidad [9]. El valor de λ es la longitud de onda del rayo X (0,154178 nm). El valor de θ se obtiene de la ubicación del pico más intenso en el difractograma (en este caso 28,6 ° en 2θ , correspondiente al plano [112]) y B_m se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$B_m^2 = B^{*2} + B_{\text{inst}}^2$$

El valor B^* es el ancho del pico de mayor intensidad a mitad de altura, aproximado a una función Lorentziana en radianes, como se muestra en la Fig.5.4. El valor de B_{inst} es la contribución del equipo, normalmente denominado ancho instrumental, y fue calculado a partir de una muestra patrón de silicio. En configuración de incidencia rasante el ancho instrumental es muy elevado, por lo que los difractogramas empleados para el cálculo de tamaño de cristalita fueron obtenidos en configuración *Bragg-Bentano* ($\theta - 2\theta$). Los tamaños de cristalita calculados para cada temperatura se presentan en la tabla 5.2.

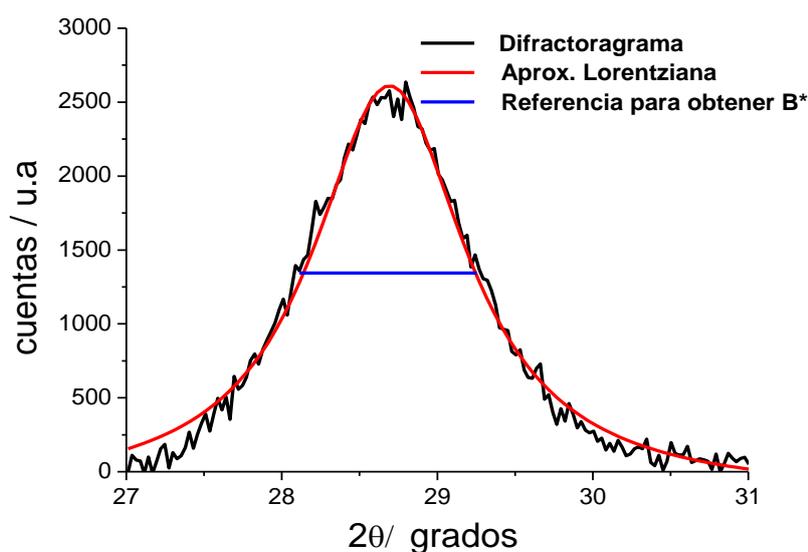


Figura 5.4. DRX para una muestra obtenida a 325 °C depositada sobre vidrio, junto con su respectiva aproximación Lorentziana y la referencia usada a mitad de la intensidad máxima para obtener el valor de B*.

En la tabla 5.2 se observa la tendencia del aumento del tamaño de cristalita al incrementarse la temperatura de deposición. Al aumentar la temperatura, aumenta el dominio con igual estructura cristalográfica debido a los procesos de nucleación y crecimiento asociados. Resultados similares también han sido obtenidos en literatura para CZTS obtenido mediante rocío pirolítico a 250 °C [10] y a 400 °C [11].

Temperatura / °C	Tamaño medio / nm
325	7,4
375	10,1
425	14,5

Tabla 5.2. Tamaño medio de cristalita calculado a partir de la ecuación de Scherrer a diferentes temperaturas.

Como se mencionó anteriormente, muchos de los compuestos que pueden aparecer como segundas fases en el CZTS poseen igual estructura cristalina, impidiendo que pueda descartarse la presencia de estas fases mediante DRX. Es importante complementar el estudio de fases con una segunda técnica. En este trabajo final se usó para tal fin la espectroscopía *Raman*.

En la figuras 5.5 y 5.6 se presentan diferentes espectros *Raman* de películas delgadas de CZTS, obtenidas por rocío pirolítico a 425°C sobre vidrio, usando dos láseres distintos (514 nm y 786 nm).

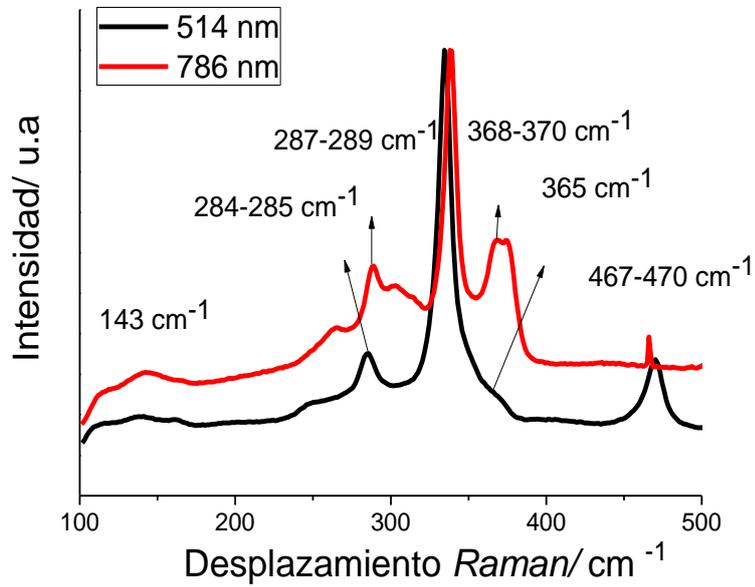


Figura 5.5. Espectro *Raman* para una película de CZTS depositada a 425 °C sobre vidrio, obtenidos con láseres de 514 nm y 786 nm.

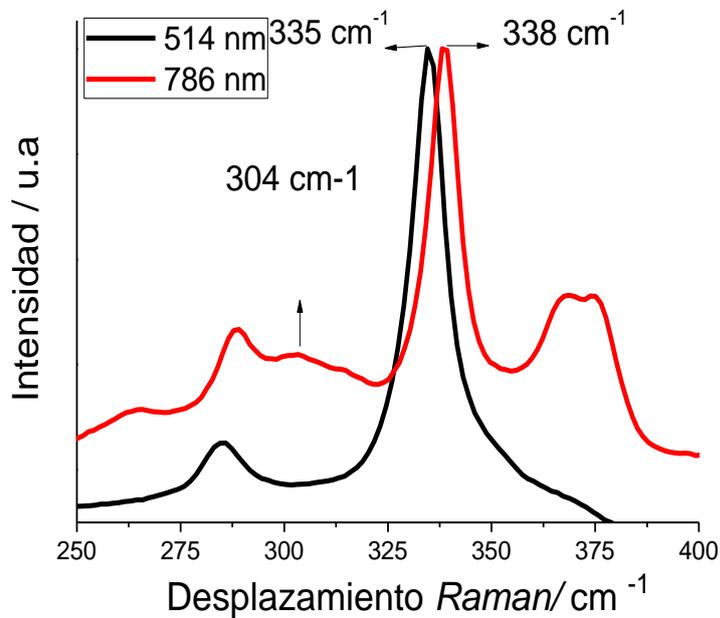


Figura 5.6 Ampliación de los picos más intensos de los espectros *Raman* obtenidos con láseres de 514 nm y 786 nm.

Para el láser de 786 nm se detectaron picos en 338 cm^{-1} y $287\text{-}289\text{ cm}^{-1}$ (identificados como los modos simétricos de vibración A1 del CZTS), a 304 cm^{-1} (identificado como modo de vibración A2 del CZTS) y $368\text{-}370\text{ cm}^{-1}$ (una contribución a altas energías del mismo compuesto). Iguales resultados han sido obtenidos por diferentes autores y catalogados como los modos característicos de vibración del compuesto CZTS [12,13]. El pico en 143 cm^{-1} ha sido asociado por algunos autores al modo de vibración E/B del CZTS [15]. Al pico entre $467\text{-}470\text{ cm}^{-1}$ se lo identifica con el modo principal de vibración del compuesto Cu_2S , ver tabla 5.3.

En el espectro realizado con el láser de 514 nm se detectaron picos en 335 cm^{-1} , $284\text{-}285\text{ cm}^{-1}$ y 365 cm^{-1} , levemente corridos hacia menores valores de desplazamientos *Raman* comparando con resultados obtenidos en bibliografía. No obstante hay una publicación de caracterización vibracional del CZTS mediante cálculo computacional que presenta valores similares a los obtenidos experimentalmente con este láser [14]. La ligera diferencia entre los resultados obtenidos se debe a que los láseres pueden excitar de manera distinta los enlaces del compuesto originando esta pequeña variación en los desplazamientos *Raman*.

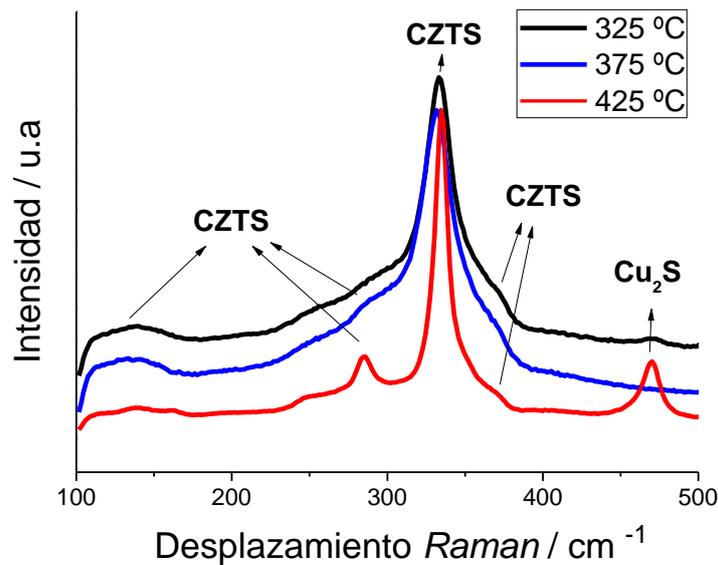
Compuesto	Desplazamiento Raman, ordenados por mayor intensidad / cm^{-1}	Referencias
CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$)	338, 287, 352, 351, 368, 143	[12, 13, 15]
CTS (Cu_2SnS_3 tetragonal $<400^\circ\text{C}$)	336, 351	[13]
CTS (Cu_2SnS_3 cúbico $>400^\circ\text{C}$)	303, 355	[13]
ZnS	348	[2]
Cu_2S	476	[13]
SnS_2	476	[13]
ZnO	565-569	[13]
Cu_2O	220	[7]
SnO_2	437, 376	[8]

Tabla 5.3. Modos de vibración de mayor intensidad para espectros *Raman* de las posibles segundas fases del CZTS, junto con sus referencias.

En la figura 5.7 se muestran espectros *Raman* obtenidos con el láser de 514 nm para películas de CZTS obtenidas a diferentes temperaturas. En todos los casos aparecen los picos característicos de los modos de vibración del compuesto CZTS al igual que la presencia de Cu_2S .

Al irse incrementando la temperatura de deposición hay una tendencia de los picos a moverse hacia desplazamientos *Raman* mayores, tendiendo a los valores reportados en bibliografía. Este ligero corrimiento puede estar relacionado a una menor generación de tensiones residuales en la película a mayores temperaturas de deposición. Los espectros se aprecian más claros a mayores temperaturas de sustrato (los modos de vibración más marcados y la mayor definición en los picos), lo que podría reflejar un aumento en la cristalinidad de las fases, corroborando lo observado en los DRX.

En la figura 5.8 se muestran mapeos de espectros *Raman* realizados para analizar la homogeneidad de los compuestos a lo largo de las películas. El CZTS aparece a lo largo de todo el depósito, mientras que la fase secundaria Cu_2S se encuentra dispersa por todo el sustrato.



Figuras 5.7 Espectros *Raman* para películas de CZTS depositada a diferentes temperaturas sobre vidrio, usando un láser de 514 nm.

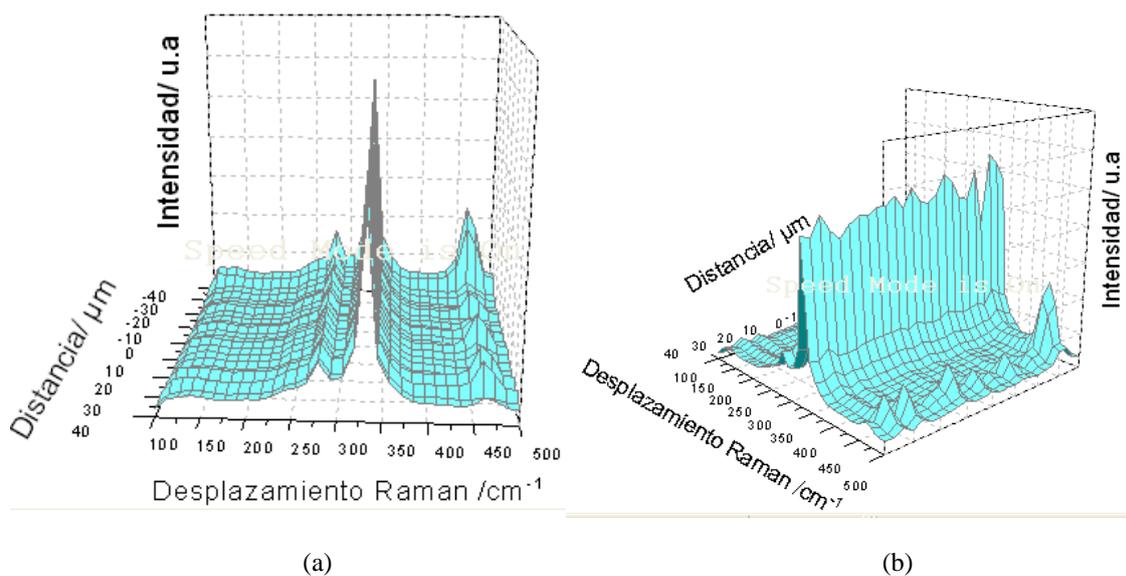


Figura 5.8. Mapeos de espectros *Raman* para una película de CZTS depositada a 425 °C sobre vidrio, vistos en diferentes ángulos. (a) a 0°. (b) a 45°.

La composición química de las películas obtenidas se presenta en la tabla 5.4. Los valores fueron obtenidos como un promedio de al menos dos espectros en diferentes zonas de la muestra. El análisis es semicuantitativo por no contar con un patrón de CZTS para calibrar el equipo.

Característica de película	EDX (%)			
	Cu	Zn	Sn	S
Estequiométrica	25,0	12,5	12,5	50,0
325 °C	26,7 +/- 0,6	12,8 +/- 0,1	13,4 +/- 0,1	47,1 +/- 0,5
375 °C	25,1 +/- 0,3	12,7 +/- 0,2	13,2 +/- 0,5	49,0 +/- 0,4
425 °C	25,5 +/- 0,1	11,2 +/- 0,2	13,5 +/- 0,1	49,8 +/- 0,1

Tabla 5.4. Composición química de películas de CZTS obtenidas a diferentes temperaturas mediante rocío pirolítico sobre vidrio. Obtenidos mediante EDS.

Para todas las temperaturas de deposición, se obtuvo una composición muy cercana a la estequiométrica, sin necesidad de ningún tratamiento de sulfurizado para llegar casi al 50% de azufre. Resultados similares se han encontrado en bibliografía al depositar CZTS mediante rocío pirolítico [4, 5].

En la figura 5.9 se muestran imágenes SEM de CZTS depositado sobre vidrio a diferentes temperaturas y magnificaciones. Los parámetros de deposición tales como la presión de nitrógeno, concentración de la solución precursora, tiempo de deposición, tipo de sustrato, distancia de rociado, entre otros, se mantuvieron constantes.

Todas las temperaturas de deposición poseen una buena cobertura del sustrato. No se observan diferencias notables en los distintos rocíos realizados. No se perciben bordes de grano ni alguna geometría en particular del depósito. La imagen SEM a menores aumentos (d) no aporta información extra sobre el procesamiento.

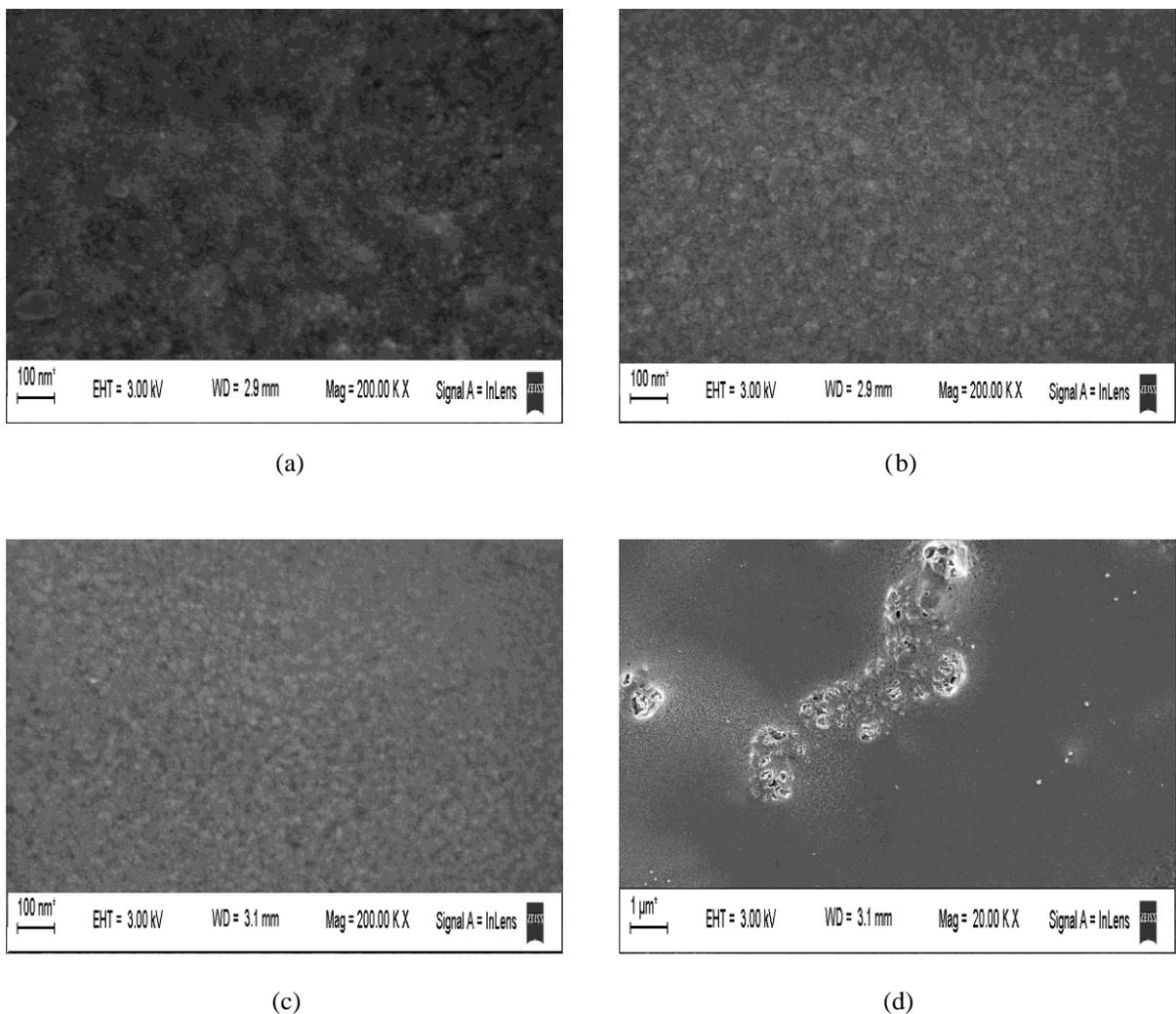


Figura 5.9. Imágenes SEM de películas de CZTS obtenidas a diferentes temperaturas sobre vidrio y magnificaciones. (a) depositada a 325 °C a 200.000X. (b) depositada a 375 °C a 200.000X. (c) depositada a 425 °C a 200.000X. (d) depositada a 425 °C a 20.000X.

El cálculo del espesor de la película se realizó mediante una imagen de microscopía FIB-SEM de un corte transversal, para una película depositada a 375 °C sobre FTO y posteriormente recocida a 500 °C durante 1 hora en atmosfera de Ar, ver Fig. 5.10

El valor del espesor fue de 1,45 μm.

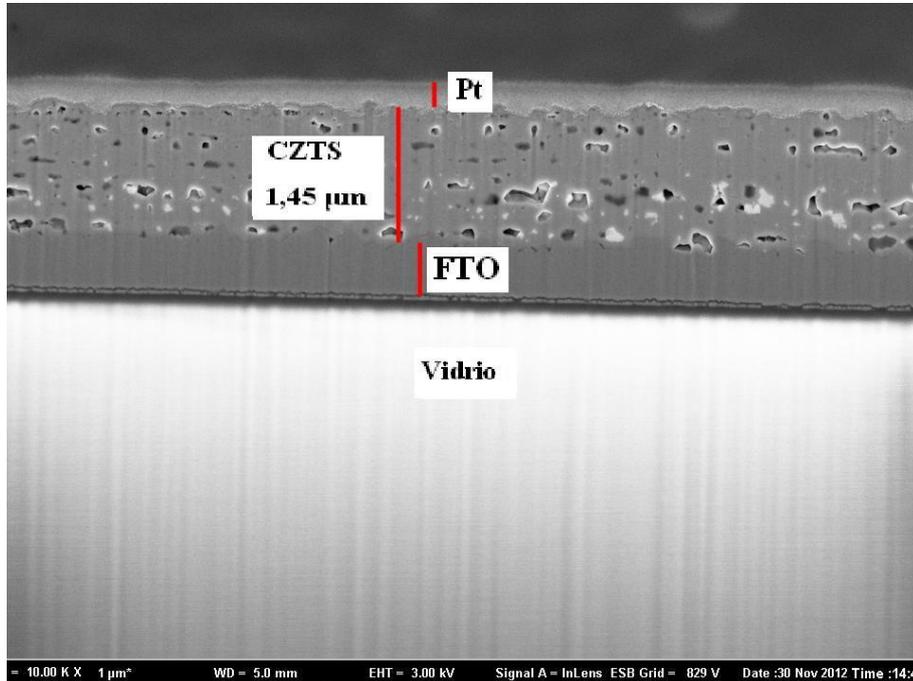


Figura 5.10. FIB-SEM de una película de CZTS depositada a 375 °C y posteriormente recocida en Ar a 500 °C durante 1 hora.

Para analizar la distribución en el plano de los elementos que componen al CZTS (Cu, Zn, Sn y S) se realizó un mapeo EDS para una película obtenida a 425 °C depositada sobre vidrio, ver Fig. 5.11. Se puede observar una distribución homogénea de todos los elementos que componen al CZTS (Cu, Zn, Sn y S) en el sector analizado. No hay presencia de cúmulos de átomos.

La energía de *band gap* del CZTS se determinó a través de espectros de absorción de luz monocromática y utilizando una correlación con la energía de los fotones absorbidos ($h\nu$), el coeficiente de absorción (α) y la energía de *band gap*.

$$(\alpha \cdot h\nu)^2 = C (h\nu - E_{\text{gap}}).$$

Con $C=1$, siendo una constante del material. Por lo tanto al graficar $(\alpha \cdot h\nu)^2$ vs $h\nu$, la energía de *band gap* se obtuvo extrapolando la zona lineal de la curva que intercepta al

eje de energía de los fotones ($h\nu = E_{\text{gap}}$). Los resultados obtenidos se muestran en la figura 5.12 para las tres temperaturas evaluadas, empleando vidrio como sustrato. El *band gap* obtenido es dependiente de la temperatura de deposición. Los valores obtenidos concuerdan con los reportados en la literatura para este material: para 1.3 eV [16, 17], ~1.4 eV [1, 5, 18], ~1.54 eV [19, 20].

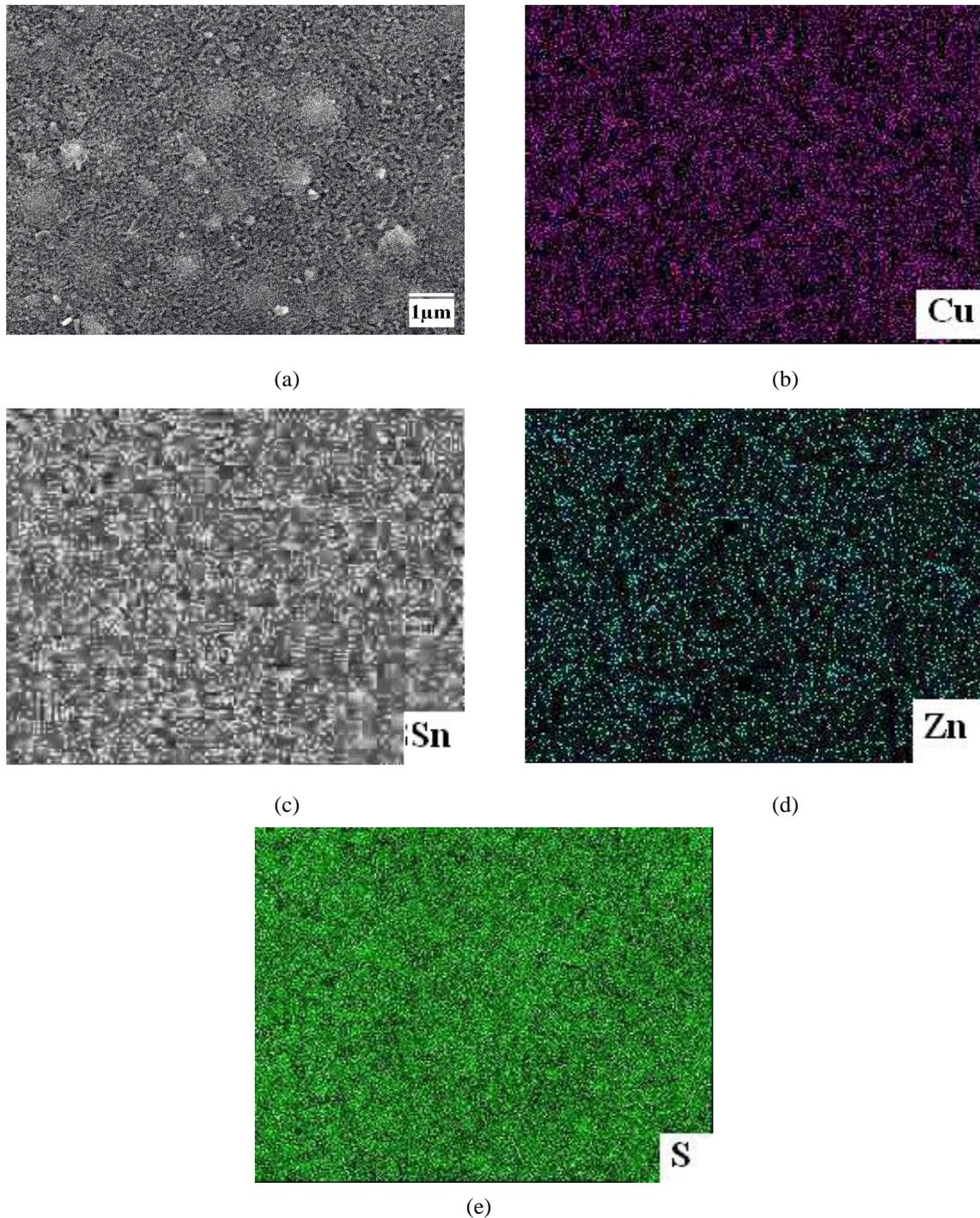


Fig. 5.11. (a) Imagen SEM de película de CZTS obtenida a 425 °C depositada sobre vidrio, donde se realizó mapeo. (b) Mapeo de EDS para la misma película mostrando la distribución de Cu. (c) Distribución de Sn. (d) Distribución de Zn. (e). Distribución de S.

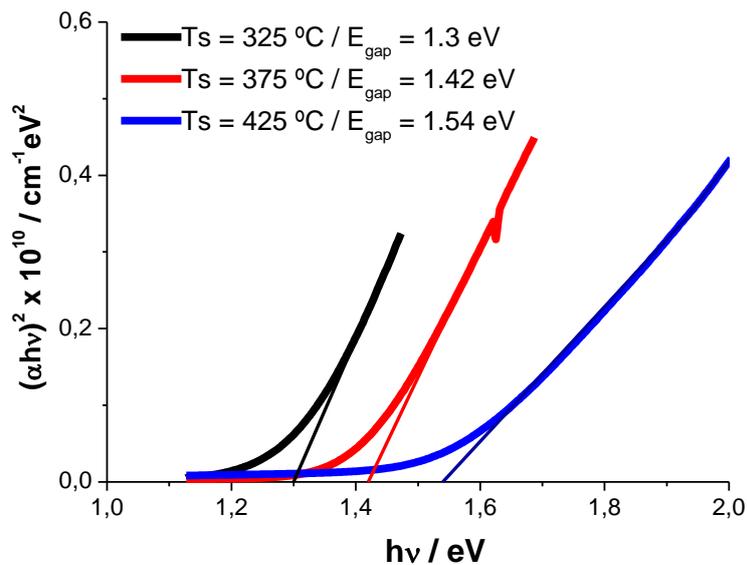


Figura 5.12. Determinación del E_{gap} del CZTS depositado a diferentes temperaturas.

5.2 Post-Tratamientos en películas de CZTS

Se analizaron dos tratamientos térmicos. El recocido en Ar, donde la muestra estuvo expuesta a 500 °C durante 1 hora, en una atmosfera de Ar. El segundo tratamiento se denomina sulfurizado, donde la muestra se expuso a 500 °C durante 1 hora, en una atmosfera de S+Ar.

En primer lugar, el efecto producido por los diferentes tratamientos térmicos empleados se estudió por DRX. Se realizaron difractogramas en tres muestras en configuración rasante para una película de CZTS obtenida a 375 °C: una sin tratamiento, otra con un post-tratamiento de recocido en Ar y la tercera con un post-tratamiento de sulfurizado, todos depositadas sobre vidrio, ver Fig. 5.13.

En los tres difractogramas se pudieron observar los picos característicos de la kesterita, señalados como “O”, al igual que los picos originados por la radiación no filtrada Cu-K_β (marcados como “*”). Para una mejor visualización se encuentran separados entre si por 500 cuentas.

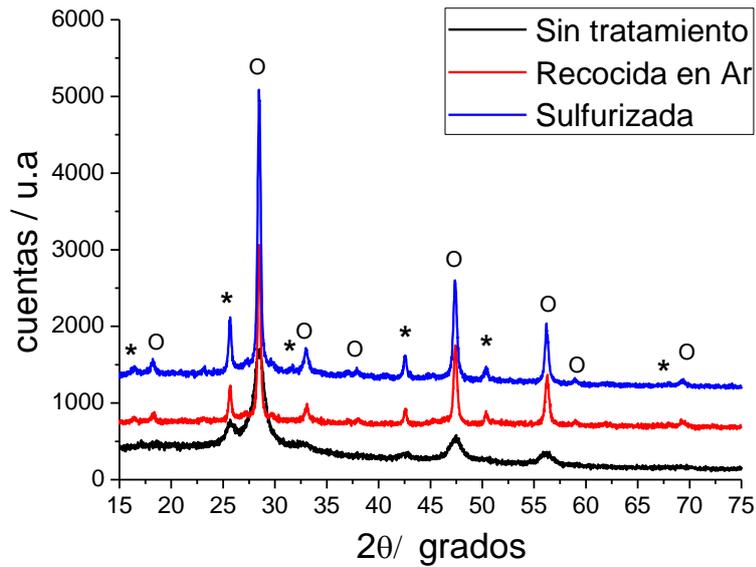


Figura 5.13. Difracción de rayos X en configuración rasante para películas de CZTS obtenidas a 375°C sobre vidrio, sin tratamiento térmico, recocida en Ar y sulfurizada. Los picos del compuesto CZTS se encuentran marcados por “o” mientras que los producidos por radiación Cu-K β no filtrada, se encuentran señalados en la figura como “*”.

Luego de ambos tratamientos térmicos se aprecia un incremento en la cantidad de picos visibles correspondientes al CZTS y en la definición del difractograma, justificado con el aumento en la cristalinidad de la película obtenida. Resultados similares han sido obtenidos por diversos grupos tanto para el recocido en Ar [5] como para el sulfurizado [1, 16, 20, 21, 22] en variadas condiciones experimentales de tiempo, temperatura y atmosfera.

Una ampliación del pico de mayor intensidad (normalizado) se puede apreciar en la Fig. 5.14. No obstante de las similares condiciones experimentales (misma temperatura y al tiempo de exposición) la muestra expuesta al vapor de azufre pareciera presentar una levemente mayor cristalinidad, comparada a la muestra recocida en Ar.

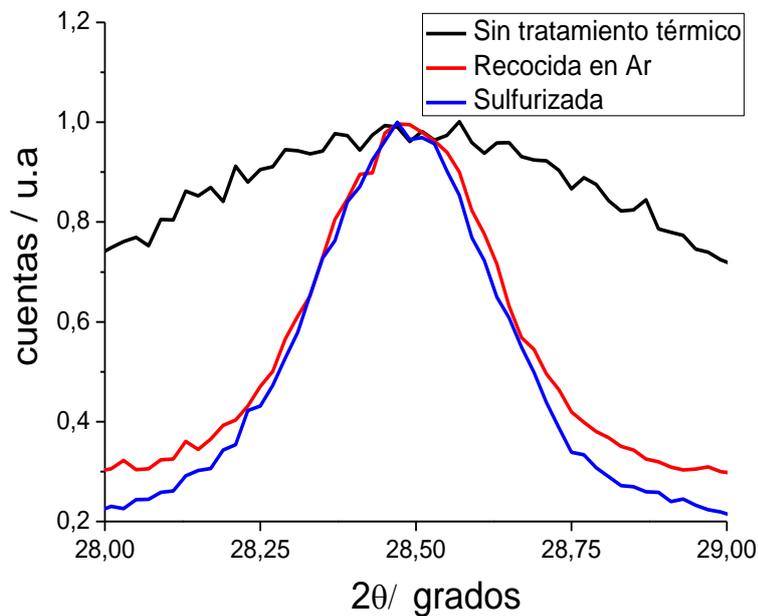


Figura 5.14. Ampliación del pico más intenso (normalizado) de los difractogramas con y sin tratamientos térmicos, todos depositados sobre vidrio a 375 °C.

Se calculó el tamaño medio de cristalita mediante la ecuación de Scherrer (Ec. 5.1), antes y después de cada tratamiento térmico para todas las temperaturas de deposición. Se aplicó igual metodología de cálculo que la usada con los difractogramas de DRX en configuración normal a diferentes temperaturas, los resultados pueden verse en la tabla 5.5.

Temp. de deposición / °C	Sin tratamiento/ nm	Ar (500 °C 1h)/ nm	Sulfurizado (500 °C 1h)/ nm
325	7,4	34,2	82,4
375	10,1	41,5	59,1
425	14,5	51,3	62,6

Tabla 5.5. Tamaño medio de partícula calculado a partir de la ecuación de Scherrer para muestras depositadas a diferentes temperaturas, antes y después de los post-tratamientos.

Se observa un aumento en el tamaño medio de cristalita luego de haber realizado algún tratamiento térmico. A menores temperaturas de deposición el efecto es más visible, es decir que los tratamientos impactan más en el CZTS obtenido a 325 °C que en las películas depositadas a 425 °C. La diferencia entre ambos postratamientos se hace más

evidente también cuando las películas son depositadas a menores temperaturas. Los tamaños medios obtenidos son comparables a valores reportados en literatura [16].

La identificación de fases postratamientos se complementó con *espectroscopía Raman*. Se analizaron tres muestras depositadas sobre vidrio, la primera depositada a 375 °C sin tratamiento térmico, la segunda con un tratamiento de recocido en Ar posterior al rocío pirolítico y la tercera sulfurizada en lugar de recocida en Ar (ver Fig.5.15).

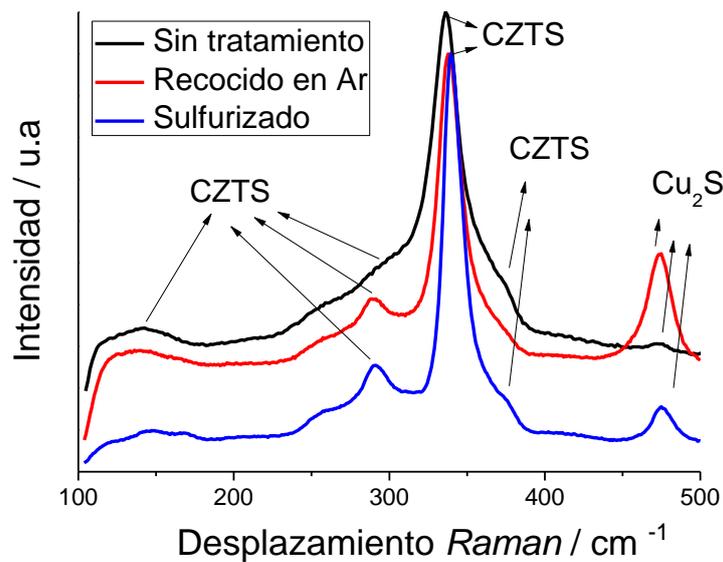


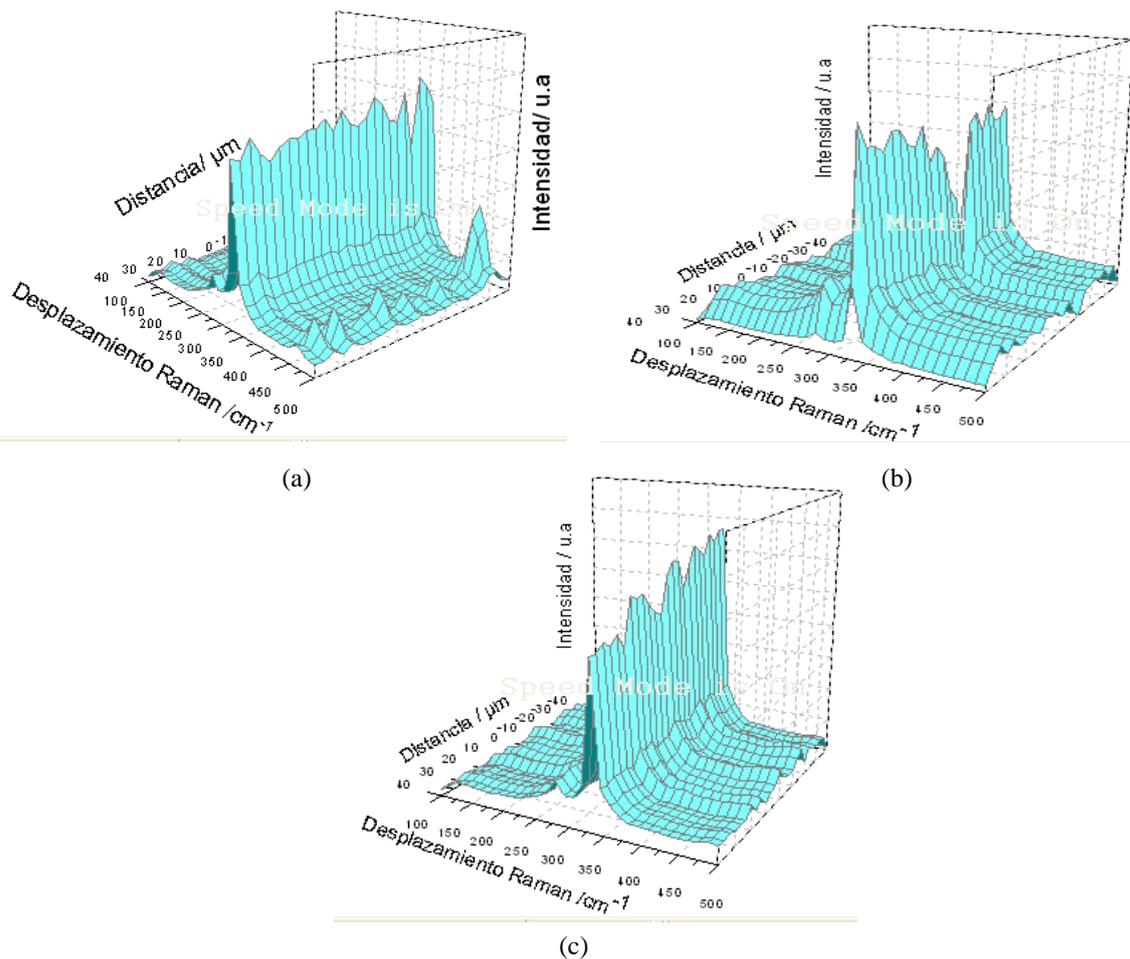
Figura 5.15. Espectros *Raman* para películas de CZTS obtenidas a 325°C sobre vidrio, sin tratamiento térmico, recocida en Ar y sulfurizada.

Los espectros de las muestras sometidas a post-tratamientos presentan un leve corrimiento de los picos de los modos principales de vibración del CZTS hacia valores reportados en literatura, ver tabla 5.3, identificados como los modos simétricos A1 de vibración principal que aparecen en: 287 cm^{-1} y 338 cm^{-1} , el modo de vibración E/B a 143 cm^{-1} y una contribución a altas frecuencias en 370 cm^{-1} .

Este corrimiento puede estar relacionado a un alivio de tensiones residuales (generadas durante la deposición). Al igual que en los difractogramas, se aprecia el aumento de la cristalinidad en las películas de CZTS reflejándose en la cantidad de modos de vibración observados, en la definición y angostura de los picos.

El pico 467-470 cm^{-1} correspondiente al modo principal de vibración del Cu_2S se encuentra en los tres espectros analizados.

Para analizar la distribución de fases se realizaron mapeos para las tres condiciones (depositada sin tratamiento (a), recocida en Ar (b) y sulfurizada (c)), ver Fig. 5.16. El CZTS aparece a lo largo de todo el depósito en todas las condiciones analizadas, mientras que el Cu_2S se encuentra disperso por todo el sustrato observado en (a), en (b) y (c) no es muy notable la presencia de la fase secundaria. Al encontrarse disperso por toda la película es estadística la aparición de este pico en los espectros. En la Fig. 5.15 los espectros *Raman* realizados en películas con postratamientos presentaban el pico de Cu_2S .



Figuras 5.16 Mapeos de Espectros *Raman* para una película de CZTS depositada a 375 $^{\circ}\text{C}$ sobre vidrio, (a) sin tratamiento térmico. (b) recocida en Ar. (c) sulfurizada.

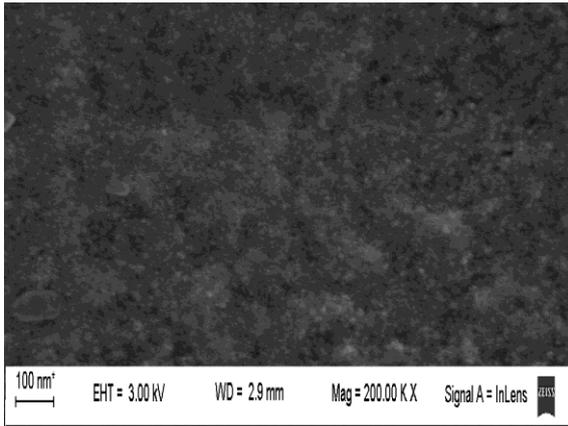
La composición química posterior a un tratamiento térmico suele verse modificada especialmente luego de un sulfurizado, frecuentemente usado para lograr composiciones estequiométricas de CZTS inicialmente deficientes de azufres [1, 15, 20, 21]. En la tabla 5.6 se presentan los valores correspondientes al ensayo de EDS realizado a muestras depositadas a 325 °C y 425 °C, antes y después de algún tratamiento térmico. Al igual que los resultados anteriores de EDS, estos son semicuantitativos por no contar con una muestra patrón de CZTS al realizar los ensayos.

Característica de película	EDX (%)			
	Cu	Zn	Sn	S
Estequiométrica	25,0	12,5	12,5	50,0
325 °C	26,7 +/- 0,6	12,8 +/- 0,1	13,4 +/- 0,1	47,1 +/- 0,5
325 °C + recocido	28,4 +/- 0,1	12,1 +/- 0,1	12,9 +/- 0,1	46,6 +/- 0,1
325 °C + sulfurizado	24,3 +/- 0,2	11,4 +/- 0,8	12,4 +/- 0,6	51,9 +/- 0,8
425 °C	25,5 +/- 0,1	11,2 +/- 0,2	13,5 +/- 0,1	49,8 +/- 0,1
425 °C + recocido	26,7 +/- 0,4	11,6 +/- 0,2	12,6 +/- 0,5	49,2 +/- 0,7
425 °C + sulfurizado	23,2 +/- 0,4	11,1 +/- 0,2	13,1 +/- 0,4	52,6 +/- 0,2

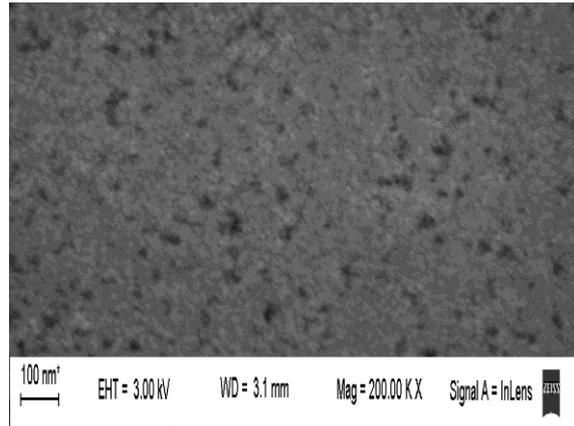
Tabla 5.6. Composición química de películas de CZTS con y sin tratamiento de sulfurizado.

Posterior a todos los tratamientos de sulfurizado el contenido de azufre se ve levemente incrementado llegando a superar la composición estequiométrica como era de esperarse, resultados similares han sido reportados en literatura [1, 16, 19, 21, 22]. Cuando se realiza un tratamiento de recocido en Ar, el contenido de S disminuye, debido a la volatilización de algunos compuestos con azufre [16]. Las películas que no poseen postratamientos tienen muy buena composición, muy cercana a la estequiométrica. No se observa una mejora sustancial en la estequiometría de las películas luego de la realización del recocido en Ar o S (las variaciones de composición elemental son pequeñas entre las condiciones analizadas, <5%).

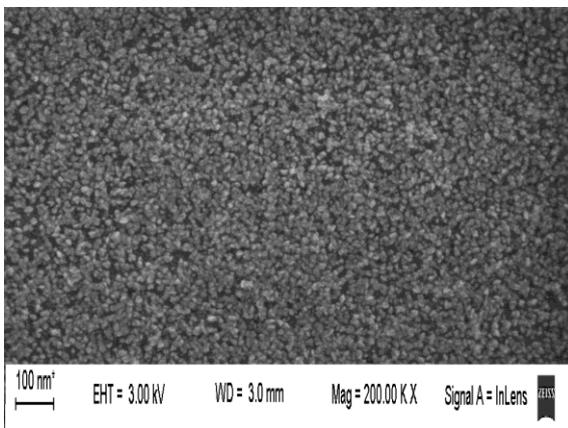
En la Fig. 5.17 se muestran imágenes SEM de películas de CZTS depositadas sobre vidrio. Sin tratamiento térmico: obtenida a 325 °C (a), a 425 °C (b). Recocida en Ar: obtenida a 325 °C (c), a 425 °C (d). Sulfurizada: obtenida a 325 °C (e), a 425 °C (f).



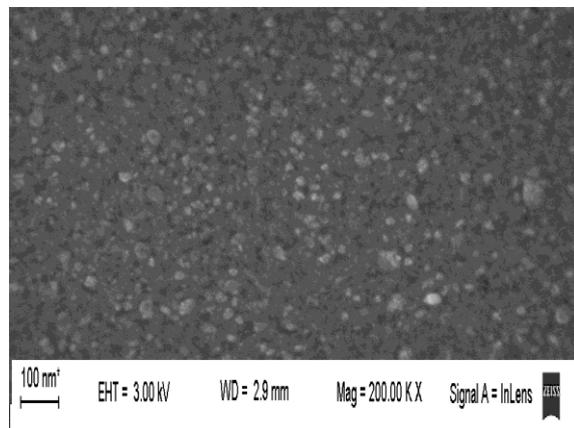
(a)



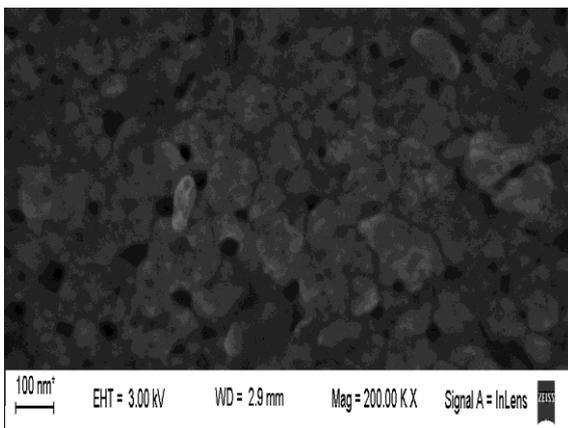
(b)



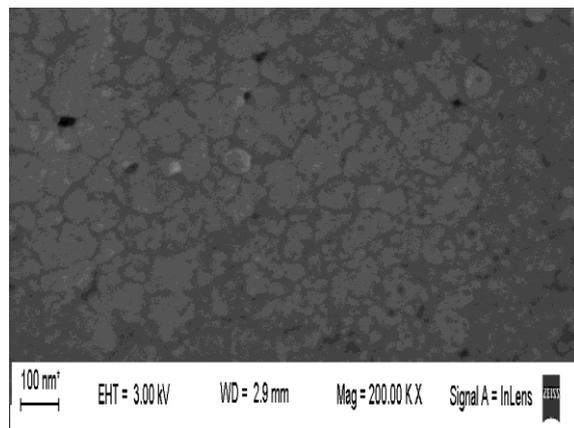
(c)



(d)



(e)



(f)

Figuras 5.17. Imágenes SEM de películas de CZTS depositadas sobre vidrio. Sin tratamiento térmico: obtenida a 325 °C (a), a 425 °C (b). Recocida en Ar: obtenida a 325 °C (c), a 425 °C (d). Sulfurizada: obtenida a 325 °C (e), a 425 °C (f).

Posterior a los tratamientos térmicos la película sufre importantes cambios estructurales. Se observa un notorio crecimiento de grano o cúmulos, principalmente después del sulfurizado, apreciándose claramente los bordes de grano en la imagen y con un tamaño promedio $<$ a 100 nm. Esto Corrobora el aumento de cristalinidad percibido en los DRX y espectros *Raman*. Los granos no poseen ninguna geometría en particular. En la película sulfurizada, sobre los bordes de grano se encuentran pequeños huecos, a lo largo de toda la película. La película recocida en Ar presenta pequeños granos $<$ 50 nm distribuidos uniformemente. Los cambios se perciben más cuando las películas previamente se depositaron a menores temperaturas.

El *band gap* calculado para muestras antes y después de un tratamiento de recocido en Ar y sulfurizado se muestra en la Fig. 5.18. Todas las películas fueron depositadas a 375 °C sobre vidrio.

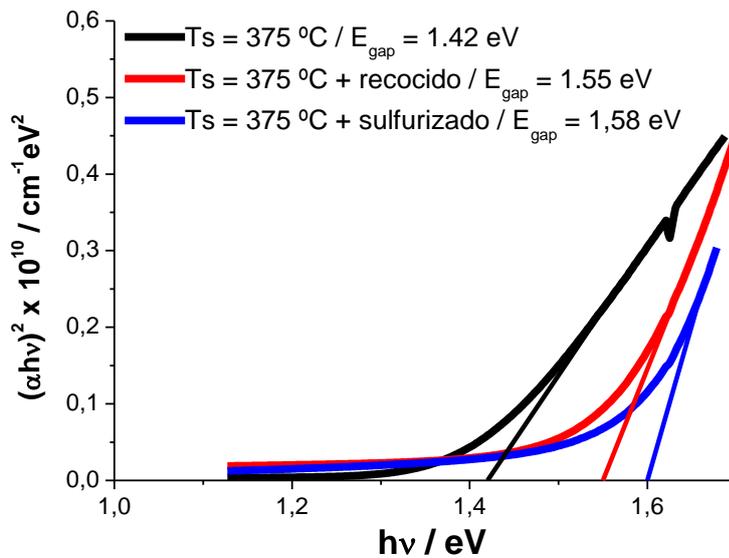


Figura 5.18. Determinación del E_{gap} del CZTS depositado a 375 °C sobre vidrio, con y sin tratamientos térmicos.

Luego de los tratamientos térmicos, el *band gap* del CZTS obtenido se ve modificado, seguramente debido a los importantes cambios en tamaño de grano y cristalinidad de las películas. Los valores obtenidos concuerdan con los reportados en la literatura para el CZTS: $\sim 1.4 \text{ eV}$ [1, 5, 18], $\sim 1.5 \text{ eV}$ [16] $\sim 1.58 \text{ eV}$ [19, 20]. Los resultados anteriores denotan la buena calidad de las películas depositadas.

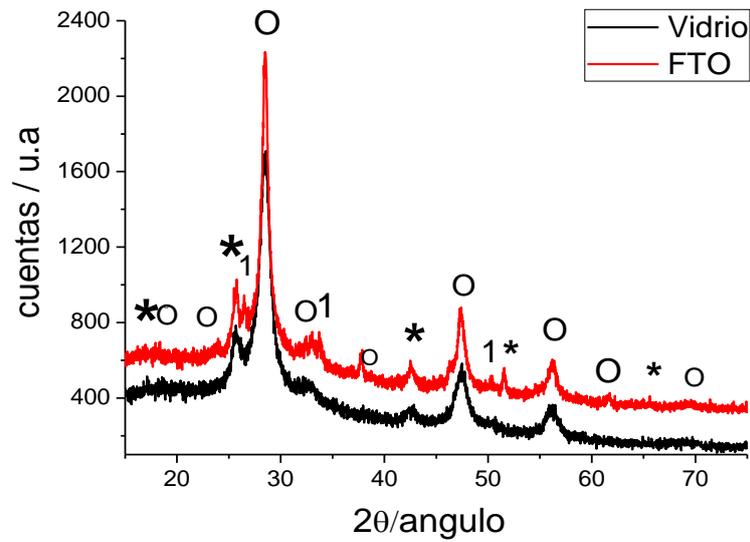
5.3 Comparación de sustratos

El tipo de sustrato puede tener influencia en la cristalinidad, morfología y adherencia de la película. Para realizar ciertos ensayos electroquímicos como fotocorriente o fotopotencial se necesita que el CZTS sea depositado en un sustrato conductor, en este trabajo final se usó FTO. A continuación se muestran algunos resultados que buscan caracterizar la deposición sobre vidrio y FTO.

En la Fig. 5.19 se muestran difractogramas obtenidos a 375 °C, depositados sobre diferentes sustratos. Los picos del CZTS se muestran marcados con el símbolo “O”, los picos secundarios generados por radiación Cu-K β no filtrada “*” y los picos correspondientes al SnO₂ (compuesto que forma parte del sustrato FTO) se señalan como “1”. Para una mejor visualización, los difractogramas de la Fig. 5.19 se encuentran separados. Una ampliación del pico más intenso (normalizado) puede verse en la Fig.5.20.

En el difractograma con el sustrato FTO se observan los 3 picos más intensos del compuesto SnO₂ (~ 26°, ~34° y ~51° [8]) aunque con una menor intensidad comparado con los picos pertenecientes al CZTS. El CZTS depositado sobre FTO pareciera presentar una levemente mayor cristalinidad que el caso sobre vidrio. Se logró depositar CZTS sobre ambos sustratos.

En la figura 5.21 se muestran espectros *Raman* obtenidos con el láser de 514 nm para películas de CZTS depositadas sobre diferentes sustratos a 375 °C. En todos los casos aparecen los picos característicos de los modos de vibración del compuesto CZTS. No se aprecia el pico característico correspondiente al Cu₂S en los espectros, no obstante no se puede descartar la presencia de la fase secundaria debido a que se encuentra dispersa por toda la película y es estadística la aparición.



Figuras 5.19. DRX en incidencia rasante para películas de CZTS depositadas sobre diferentes sustratos, a 375 °C. Los picos del compuesto CZTS se encuentran marcados por “O” el pico del SnO₂ se señala como “1” mientras que el producido por radiación Cu-Kβ no filtrada, se muestra en la figura como “*”.

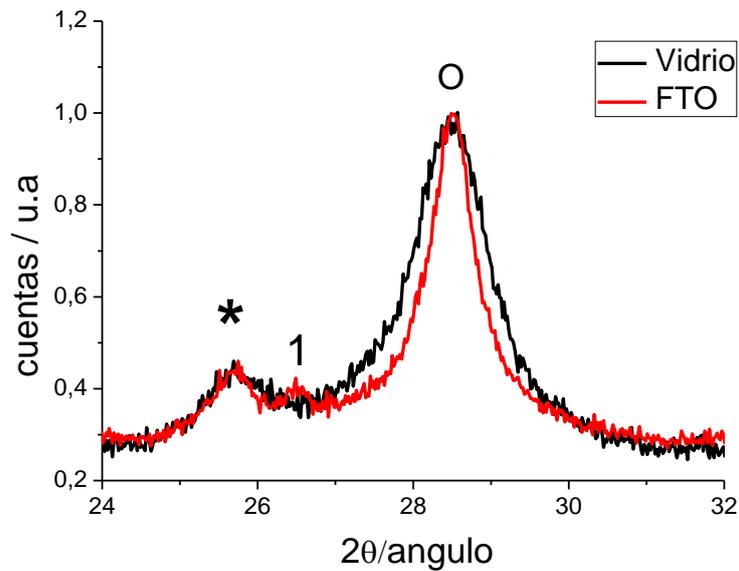


Figura 5.20. Ampliación del pico más intenso (normalizado) de los difractogramas de menor y mayor temperatura de síntesis de CZTS depositados en vidrio. El pico del compuesto CZTS se encuentra marcado por “O”, el pico del SnO₂ se señala como “1” mientras que el producido por radiación Cu-Kβ no filtrada, se muestra en la figura como “*”.

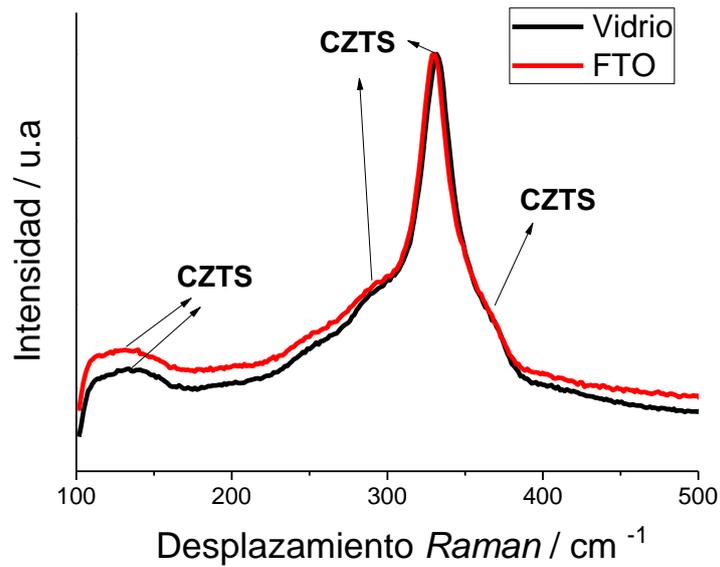


Figura 5.21. Espectros *Raman* de CZTS depositados a 375 °C sobre Vidrio y FTO.

En la figura 5.22 se muestran mapeos de espectros *Raman* realizados para analizar la homogeneidad del compuesto a lo largo de las películas depositadas los diferentes sustratos. Tanto para el vidrio como para el FTO, el CZTS aparece a lo largo de todo el depósito.

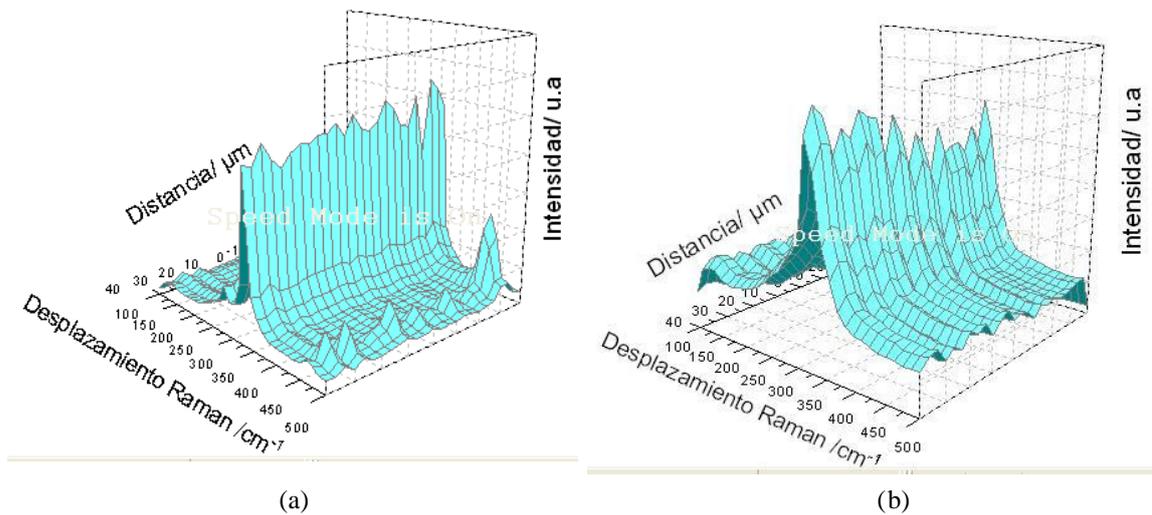


Figura 5.22. Mapeos de espectros *Raman* para una película de CZTS depositada a 375 °C sobre diferentes sustratos. (a) vidrio. (b) FTO.

También se realizaron cálculos de *band gap* para una película depositada a 375 °C, sobre vidrio y FTO, ver Fig. 5.23.

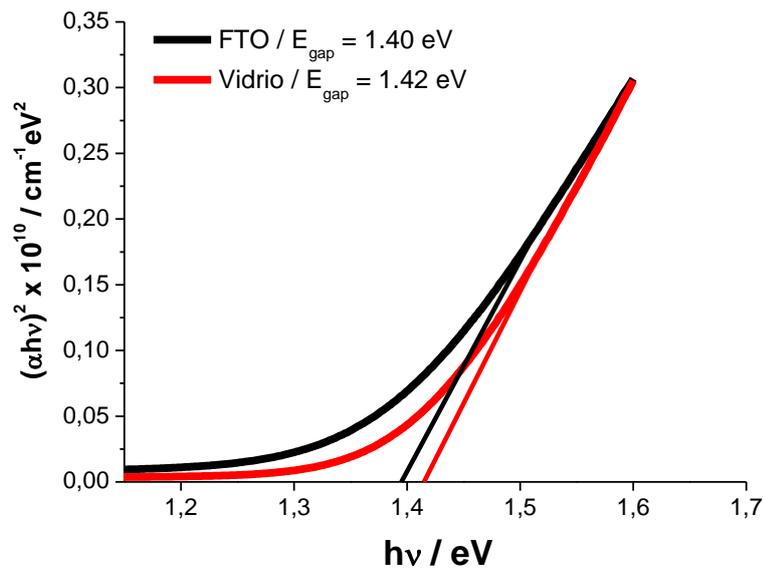


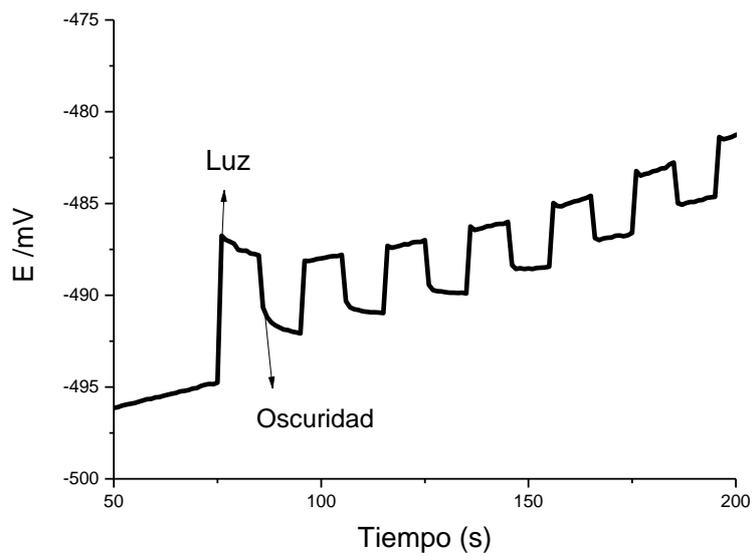
Figura 5.23. Determinación del E_{gap} del CZTS depositado a 375 °C sobre vidrio y FTO.

La diferencia entre ambos valores de *band gap* es ínfima y se encuentra dentro del error experimental, las películas depositadas sobre diferentes sustratos no presentan diferencias notorias. Valores de $E_{\text{gap}} \sim 1.4 \text{ eV}$ se han reportado para el CZTS [1, 5, 17].

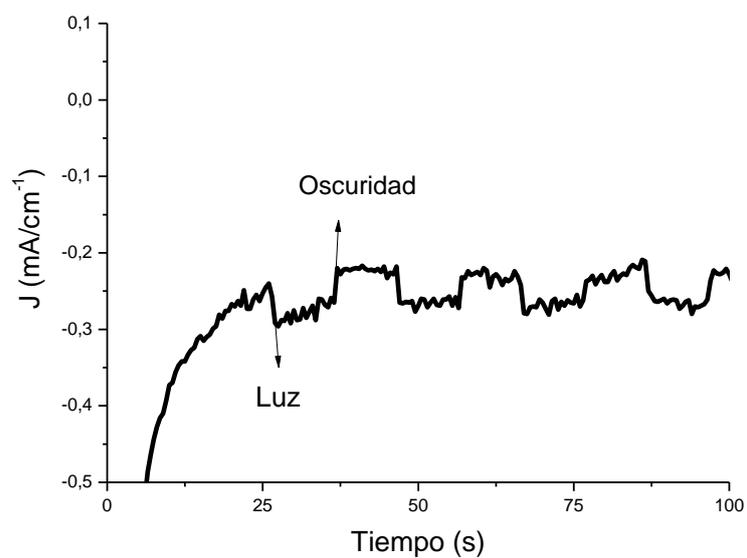
5.4 Ensayos preliminares de fotocorrientes y fotopotencial

En la figura 5.24 se muestra la variación del potencial de circuito abierto en presencia y ausencia de iluminación y en la figura 5.25 se muestra la fotoconductividad aplicando un potencial de 0,5 V. En ambos casos se muestran resultados para una película de CZTS obtenida a 425 °C y depositada sobre FTO.

Al iluminar la muestra, el valor de potencial se desplaza a valores más positivos (fotopotencial positivo) mientras que en la fotocorriente pasa lo opuesto, lo que es característico de un material semiconductor de tipo p [23].



Figuras 5.24. Ensayo de fotopotencial para una muestra de CZTS obtenida a 425 °C.



Figuras 5.25. Ensayo de fotocorriente para una muestra de CZTS obtenida a 425 °C.

Referencias

- [1] Kumar, Y. B; Babu, G; Bhaskar, P; Raja, V. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93: 1230-1237 (2009).
- [2] Göde, F. *Physica B*. 406:1653–1659 (2011).
- [3] Adelifard, M; Mohagheghi, M; Eshghi, H. *Physica Scripta*. **85**: 035603 (2012).
- [4] Kumar, Y.B; Bhaskar, P; Babu, G; Raja, V; *Physica Status Solidi*. **207**. No. 1, 149-156 (2010).
- [5] Kumar, Y.B; Bhaskar, P; Babu, G; Raja, V; *Physica Status Solidi*. **206**. No. 7, 1525-1530 (2009).
- [6] Madarász. J; Bombicz, P; Okuya, M; Kaneko, S; *Solid State Ionics* 141-142, 439-446 (2001).
- [7] H. Solache, H; Juárez, G; Martínez, J; Peña, R. *Revista Mexicana de Física*.55 (5) 393–398 (2009).
- [8] Acosta, D; Ortega, J; *Revista Mexicana de Física*.53 (5) 29-34 (2007).
- [9] Viorel Marin Rusu, V; Chuen-How Nga; Wilkec, M; Tiersch, B; Fratz, P, Peter, M. *Biomaterials* 26: 5414–5426 (2005).
- [10] Khan, M; Kumar, S; Alhoshan, M; Dwayyan, A; *Optics & Laser Technology*. 49: 196-201 (2013).
- [11] Rajeshmon, V; Kartha, C; Vijayakumar, K; Sanjeeviraja, C; Abe, T; Kashiwaba, Y; *Solar Energy* 85: 249-255 (2011).
- [12] Fontané, X; Calvo, L; Izquierdo, V; Saucedo, E; Perez, A; Morante, J, Berg, D, Dale, P, Siebentritt, S; *Applied Physics Letters* **98**:181905 (2011),
- [13] Scragg, Jonathan James. *Studies of Cu₂ZnSnS₄ films prepared by sulfurisation of electrodeposited precursors*. Universidad de Bath, Tesis de grado en Doctor en Filosofía. (2010).
- [14] Gurel, T; *Physical Review B* **84**: 205201 (2011).
- [15] Fontané, X; Calvo, L; Izquierdo, V; Saucedo, E; Perez, A; Morante, J, Berg, D, Dale, P, Siebentritt, S; *Journal of Alloys and Compounds* 539 190–194 (2012).
- [16] Daranfede, W; Aida, M, Attaf, N; Bougdira, J; Rinnert, H; *Journal of Alloys and Compounds* 542 22-27 (2012).
- [17] Chen, Q; Cheng, S; Zhuang, S; Dou, X; *Thin Solid Films* 520 6256-6261 (2012).

- [18] Kumar, Y; Bhaskar, P; Babu, G; Raja, V; *Physica Status Solidi A* **207**, No. 1, 149-156 (2010).
- [19] Kamoun, N; Bouzouita, H; Rezig, B; *Thin Solid Films* 515 5949-5952 (2007).
- [20] Prabhakar, T; Jampana, N; *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 1001-1004 (2011).
- [21] Nakayama, N; Ito, K; *Applied Surface Science* 92 171-175 (1996).
- [22] Das, S; Mandal, K; Low-Cost Cu₂ZnSnS₄ thin Films for large-area high-efficiency heterojunction solar cells. Department of electrical engineering, University of South Carolina, Columbia, SC 29208, USA. (2011).
- [23] Alonso, N; *Electroquímica y Electrocatálisis* Vol. 1.a. Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones. p 340, 343, 351 (2002).

6. Conclusiones del trabajo realizado

- Se demostró que es factible la síntesis del CZTS por medio de la técnica de rocío pirolítico en las condiciones analizadas y usando como sustratos vidrio y FTO.
- Mediante la técnica de rocío pirolítico se obtuvo una película con buena adherencia. Se logró un depósito homogéneo, a nivel macro y microscópico, con una cobertura pareja del sustrato. La naturaleza del sustrato no muestra efectos sobre las propiedades del depósito obtenido.
- La composición química de la película resultó estar muy cerca de la relación estequiométrica a todas las temperaturas de deposición analizadas, aún sin realizarles tratamientos térmicos.
- Los espectros de DRX permiten confirmar la formación de CZTS pero no son herramienta suficiente para detectar la presencia de fases indeseadas de compuestos binarios o ternarios. El menor ancho del pico típico del plano (112) del CZTS en los espectros de difracción de rayos X sugiere que a mayores temperaturas de deposición las películas obtenidas presentan mejor cristalinidad.
- No se pudo identificar, mediante SEM, una morfología característica y tampoco se apreciaron diferencias notables en películas de CZTS obtenidas a diferentes temperaturas.
- Los mapeos Raman realizados sobre muestras de CZTS mostraron que las bandas características de dicho compuesto están homogéneamente distribuidas a lo largo de toda la muestra. Se obtuvo evidencia de la formación de Cu_2S como fase secundaria. Se la encontró dispersa a lo largo de toda la película, en pequeña proporción a juzgar por la intensidad relativa de las bandas características.

- El valor de *band gap* depende de la temperatura de deposición y en todos los casos, los valores obtenidos están en buen acuerdo con los que aparecen reportados para este material obtenido por otras técnicas de síntesis.
- El grado de cristalinidad mejoró y el tamaño de las cristalitas y los granos aumentó notablemente después de realizar tratamientos térmicos.
- La atmosfera durante el tratamiento térmico influyó sobre la composición y propiedades del deposito resultante:
 - El sulfurizado permitió lograr la cantidad estequiométrica de azufre en películas que presentan deficiencias del elemento. En cambio, el recocido en Ar produjo una disminución en la cantidad de azufre. Las variaciones de composición posterior a ambos tratamientos son bajas (< 5%).
 - Luego de los tratamientos térmicos, el *band gap* de las películas depositadas se desplaza hacia mayores valores justificado por el importante cambio microestructural que sufren. Las E_{gap} obtenidas concuerdan con lo reportado en bibliografía para el material.
- Los signos del fotopotencial y de la fotocorriente confirman que las películas depositadas son de tipo p.
- La calidad y propiedades de las películas obtenidas son adecuadas para su uso en celdas solares fotovoltaicas.

7. Trabajo a futuro

Sobre la base de los resultados obtenidos en el presente trabajo, se proponen algunas ideas para continuar la investigación de esta temática.

- Estudiar la influencia de los parámetros asociados al rocío pirolítico (distancia de rociado, tiempo entre cada ciclo, composición de las soluciones precursoras, entre otras) sobre: cambios morfológicos y estructurales de los granos de la película, formación de segundas fases, variación en las propiedades optoelectricas.
- Realizar ensayos de fotocorriente y fotopotencial en las muestras obtenidas a temperaturas de 325 °C, 425 °C y posterior a los tratamientos térmicos.
- Realizar una investigación sobre la síntesis del CZTS obtenida a partir de una solución precursora ligeramente deficiente en cantidad de estequiometría en Cu para intentar mejorar en la respuesta de los ensayos electroquímicos.
- Preparar algún dispositivo fotovoltaico con el material y analizar su respuesta o eficiencia.