



UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

# **Síntesis y caracterización de películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ depositadas por CBD, asistida con membranas de difusión**

**Raúl Andrés Becerra Arciniegás**

Universidad Nacional de Colombia

Ciencias, Química.

Bogotá, Colombia.

2016

# **Síntesis y caracterización de películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ depositadas por CBD, asistida con membrana de difusión.**

**Raúl Andrés Becerra Arciniegas.**

Tesis de investigación presentado como requisito parcial para optar al título de:  
**Magister en Ciencias- Química**

Director (a):

Dr.Rer.Nat. GERARDO GORDILLO GUZMÁN

Línea de Investigación:

Termodinámica

Grupo de Investigación:

Grupo de Materiales Semiconductores y energía solar.

Universidad Nacional de Colombia

Ciencias, Química

Bogotá, Colombia

2016



*A mis padres, Carmen y Raúl, por el buen ejemplo y el apoyo incondicional que me han brindado.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco al profesor Gerardo Gordillo Guzmán por darme la oportunidad de trabajar en este tema de investigación y por guiarme en la realización de este trabajo de maestría, a mis compañeros y amigos del grupo de Materiales Semiconductores y Energía Solar de la Universidad Nacional de Colombia, Mikel Fernando Hurtado Morales, John Michael Correa Hoyos, Eison Alejandro Aguilar Sierra, Hugo Alexander Suarez Ordúz, Luis Alejandro Duarte Rodríguez, Robinson Moreno Mendoza, Francisco Enrique Guzmán, los cuales han contribuido en el desarrollo de este trabajo.

## Resumen

En este trabajo se hicieron aportes a la síntesis y caracterización de películas delgadas del compuesto  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) lo cual condujo a obtener propiedades estructurales, ópticas y morfológicas, adecuadas para ser usadas como capa absorbente en celdas solares; la síntesis del CZTS se realizó mediante deposición secuencial de películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  y  $\text{ZnS}$  seguido de recocido en atmósfera de nitrógeno a  $500^\circ\text{C}$ . La deposición del compuesto ternario  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  se realizó siguiendo una ruta novedosa desarrollada por nuestro grupo de investigación que consiste en co-precipitar los compuestos  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{SnS}_2$  por el método CBD (Chemical Bath Deposition) asistido con membranas de difusión, con la finalidad de favorecer el crecimiento en fase heterogénea principalmente mediante un mecanismo ion-ion. El reactor usado para este propósito fue diseñado e implementado en el marco de este trabajo. A través de un exhaustivo estudio de parámetros se encontraron condiciones que condujeron a la formación de películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ; el conjunto de parámetros que dio lugar al crecimiento de películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  es el siguiente:  $[\text{Sn}^{2+}] = 70\text{mM}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 15\text{mM}$ ,  $[\text{Cit}^{3-}]/[\text{Sn}^{2+}] = 2,6$ ,  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 160\text{mM}$ ,  $\text{pH} = 5.5$ , tiempo de reacción = 1h, temperatura de síntesis =  $80^\circ\text{C}$ . Se encontró que el compuesto  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  se forma directamente a través de la co-precipitación de  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{SnS}_2$  sin necesidad de realizar un tratamiento térmico posterior. Por otro lado se realizó el estudio de parámetros que permitió encontrar condiciones de crecimiento del compuesto  $\text{ZnS}$  usando el método CBD convencional; este estudio indicó que el crecimiento del compuesto  $\text{ZnS}$  se puede realizar usando los siguientes parámetros:  $[\text{Zn}^{2+}] = 30\text{mM}$ ,  $[\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}] = 400\text{mM}$ ,  $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]$ ,  $[\text{H}_2\text{O}] = 48\text{mM}$ ,  $\text{pH} = 10$ , temperatura =  $80^\circ\text{C}$ .

Posterior al estudio que permitió encontrar condiciones óptimas para el crecimiento de películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  y  $\text{ZnS}$ , estos materiales se usaron como precursores para la formación del compuesto cuaternario  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  a través de deposición secuencial de estos y posterior recocido a  $500^\circ\text{C}$  en atmósfera de nitrógeno a presión controlada del orden de  $1 \times 10^{-1}$  mBar. Un estudio que incluyó el efecto del espesor de las capas precursoras permitió encontrar condiciones para la formación de la fase  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . La caracterización realizada usando espectroscopía Raman y difracción de rayos x (XRD) corroboró la formación del compuesto  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  con estructura tetragonal tipo kesterita, libre de fases secundarias. Análisis a través de la técnica XPS reveló que este material presenta estados de oxidación propios del compuesto de interés CZTS. Mediante caracterización óptica realizada a través de medidas de transmitancia y reflectancia espectral se encontró que el compuesto CZTS presenta un gap de energía de  $1,41\text{eV}$  y un coeficiente de absorción mayor a  $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , lo cual indica que este material tiene propiedades adecuadas para ser usado como capa absorbente en celdas solares.

**Palabras clave:** (Películas delgadas,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  con estructura Kesterita, CBD, co-precipitación controlada con membranas de difusión, semiconductores, celdas solares).

# Abstract

In this work we made contributions to the synthesis and characterization of thin films of compound  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) with structural, optical and morphological properties, suitable to be used as an absorbent layer in solar cells. The synthesis of CZTS was performed by sequential deposition of thin films of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  and ZnS followed by annealing at  $550^\circ\text{C}$  in a nitrogen atmosphere. The deposition of the ternary compound  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  was carried out following a new route developed by our research group consisting of co-precipitating the binary compounds  $\text{Cu}_2\text{S}$  and  $\text{SnS}_2$  by the CBD (Chemical Bath Deposition) method assisted with diffusion membranes, in order to favor the heterogeneous growth mainly through an ion-ion mechanism. The reactor used for this purpose was designed and implemented in the framework of this work. Through an exhaustive study of parameters were found conditions that led to the formation of thin films of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ . The set of parameters that gave place to the growth of thin films of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  is the following one:  $[\text{Sn}^{2+}] = 70\text{mM}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 15\text{mM}$ ,  $[\text{Cit}^{3-}]/[\text{Sn}^{2+}] = 2,6$ ,  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 160\text{mM}$ ,  $\text{pH} = 5,5$ , reaction time = 1h, synthesis temperature =  $80^\circ\text{C}$ . It was found that the compound  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  is formed directly through the co-precipitation of  $\text{Cu}_2\text{S}$  and  $\text{SnS}_2$  without the need to make a subsequent heat treatment. On the other hand, there was realized a study of parameters that allowed to find conditions to grow the compound ZnS using the conventional CBD method; this study indicated that the growth of the ZnS compound can be performed using the following parameters:  $[\text{Zn}^{2+}] = 28\text{mM}$ ,  $[\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}] = 400\text{mM}$ ,  $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7] \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 48\text{mM}$ ,  $\text{pH} = 10$ , temperature =  $80^\circ\text{C}$ .

Subsequent to the study that enabled us to find optimal conditions for the growth of thin films of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  and ZnS, these materials were used as precursors for the formation of the quaternary compound  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  through the sequential deposition of these and subsequent annealing at  $550^\circ\text{C}$  in an atmosphere of nitrogen under a controlled  $\text{N}_2$  pressure of the order of  $1 \times 10^{-1}$  mbar. A study that included the effect of the thickness of the precursor layers and parameters of post annealing allowed to find conditions for the formation of the  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  phase. Characterization performed using Raman spectroscopy and x-ray diffraction confirmed the formation of the  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  compound with kesterite type tetragonal structure, free of secondary phases. XPS analysis revealed that this material presents oxidation states proper of the compound of interest CZTS. Using optical characterization performed through measures of spectral transmittance and reflectance was found that the compound CZTS presents a gap of energy of 1.41 eV and an absorption coefficient greater than  $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , indicating that this material has properties suitable to be used as absorbent layer in solar cells.

**Keywords:** thin films,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  with Kesterite structure, CBD, co-precipitation controlled by diffusion membrane, semiconductor, solar cells.

# CONTENIDO

Resumen .....	V
Tabla de contenido.....	VIII
Lista de figuras.....	X
Lista de tablas .....	XV
Objetivos.....	1
<b>0. Introducción.....</b>	<b>3</b>
<b>1 . Aspectos Teóricos.....</b>	<b>8</b>
<b>1.1</b> Funcionamiento de una celda solar.....	8
<b>1.2</b> Fundamentos de la técnica CBD.....	10
<b>1.2.1.</b> Nucleación Homogénea y Heterogénea.....	10
<b>1.2.2.</b> Mecanismo de formación de película delgada.....	13
<b>2. Estudio de las propiedades de los materiales obtenidos.....</b>	<b>16</b>
<b>2.1</b> <i>Propiedades ópticas.....</i>	<i>16</i>
<b>2.2</b> <i>Propiedades estructurales.....</i>	<i>17</i>
<b>2.2.1</b> <i>Difracción de Rayos X.....</i>	<i>17</i>
<b>2.2.2</b> <i>Espectroscopia Raman.....</i>	<i>19</i>
<b>2.2.3</b> <i>Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....</i>	<i>21</i>
<b>3. Síntesis de películas delgadas del compuesto <math>Cu_2ZnSnS_4</math> (CZTS).....</b>	<b>27</b>

3.1 Síntesis de películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ .....	28
3.1.1 Mecanismo de Reacción Propuesto .....	29
3.2 Síntesis de películas delgadas de $\text{ZnS}$ .....	32
4. Resultados y discusión.....	35
4.1 Optimización de los parámetros de síntesis del compuesto ternario CTS.....	35
4.1.1 Efecto de parámetros de síntesis sobre la velocidad de crecimiento del compuesto CTS.....	36
4.1.2 Caracterización de las películas delgadas de CTS.....	46
4.1.2.1 Caracterización estructural.....	46
4.1.2.2 Caracterización morfológica.....	51
4.1.2.3 Caracterización Óptica.....	53
4.2 Síntesis y caracterización de $\text{ZnS}$ .....	55
4.2.1 Caracterización óptica.....	57
4.2.2 Caracterización Morfológica.....	58
4.3 Optimización de los parámetros de síntesis del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .....	59
4.3.1 Caracterización de películas delgadas de CZTS.....	62
4.3.1.1 Caracterización estructural.....	62
4.3.1.2 Caracterización Óptica.....	67
4.3.1.3 Caracterización Morfológica.....	68
5. Conclusiones y Recomendaciones.....	70
5.1 Conclusiones.....	70
5.2 Recomendaciones.....	72
6. Bibliografía.....	77
7. Producción científica.....	79
7.1 Publicaciones.....	79
7.2 Congresos.....	80

## LISTA DE FIGURAS

Figura 0- 1. Evolución de la eficiencia de conversión de celdas solares fabricadas con diferentes tecnologías en los últimos 20 años [3].....	4
Figura 0-2: Evolución de la eficiencia de celdas solares que emplean como capa absorbente $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se,S})_4$ que son materiales de la familia kesterita [18].....	6
Figura 1-1. Estructura típica de una celda solar tipo homojuntura p/n y su correspondiente diagrama de bandas de energía, indicando los principales mecanismos de transporte. ....	8
Figura 1-2. Sección transversal de una celda solar con estructura ventana óptica/capa absorbente.....	10
Figura 1-3. a) Variación de la energía libre de Gibbs en función del radio de la nueva fase generada. (b) Variables involucradas en el proceso de nucleación heterogénea.....	11
Figura 1-4. Diagrama esquemático del mecanismo ión-ión. (a) Difusión de iones ( $\text{M}^+$ representa $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Sn}^{4+}$ o $\text{Cu}^+$ ). (b) Nucleación. (c) crecimiento cristales. (d) Coalescencia y crecimiento de película.....	14
Figura 1-5. Diagrama esquemático del mecanismo clúster-clúster. (a) Formación MS ( $\text{M}^+$ representa $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ o $\text{Cu}^+$ ). (b) Nucleación. (c) Reacción de intercambio. (d, e) Formación de la película.....	15
Figura 2-1. Esquema de difracción de rayos X, por los planos hkl separados por una distancia $d_{hkl}$ .....	18
Figura 2-2. Comparación de los difractogramas típicos de los compuestos ZnS, CTS y CZTS [29].....	18

Figura 2-3. Mecanismos de dispersión Raman normal y resonante. S y A denotan la dispersión Raman Stokes y Anti-Stokes, respectivamente.....	20
Figura 2-4. Diagrama de niveles de energía y transiciones que dan lugar a emisión de fotoelectrones de un material, mediante excitación de éste con fotones de rayos-x.....	22
Figura 2-5 Diagrama de energía de muestra conductora en contacto con el espectrómetro y ambos conectados a tierra.....	23
Figura 2-6. Esquema de operación del microscopio AFM.....	24
Figura 3-1. Diagrama de fases ternario pseudo-binario de los sulfuros primarios ZnS-SnS <sub>2</sub> -Cu <sub>2</sub> S.....	27
Figura 3-2. Montaje experimental usado para la síntesis de películas delgadas por CBD asistido con membranas de difusión.....	29
Figura 3-3. Montaje experimental usado para la síntesis de películas delgadas de ZnS mediante CBD convencional.....	34
Figura 4-1. a) Variación del espesor de películas delgadas de CTS en función de la temperatura de síntesis (Tiempo de deposición 60 minutos), b) curva de log velocidad de crecimiento en nm/min vs 1000/T. ....	37
Figura 4-2. Variación del espesor de películas delgadas de CTS en función de la concentración de Cu <sup>2+</sup> . Tiempo de deposición 60 minutos.....	40
Figura 4-3. Variación del espesor de películas delgadas de CTS en dependencia de: a) concentración de Sn <sup>2+</sup> y b) relación [Cu <sup>3+</sup> ]/ [Sn <sup>2+</sup> ]. Tiempo de deposición 60 minutos...	41
Figura 4-4. Variación del espesor de películas delgadas de CTS en función de la concentración de ion Tiosulfato [S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ] depositadas en un tiempo de 60 minutos.....	43
Figura 4-5. Variación del espesor de películas delgadas de CTS en función del pH. Tiempo de deposición 60 minutos.....	44
Figura 4-6. Variación del espesor de películas delgadas de CTS en función del tiempo de deposición con las mejores condiciones de síntesis encontradas.....	45
Figura 4-7. Comparación del patrón de difracción de películas delgadas de CTS sintetizadas mediante la co-precipitación de los compuestos binarios Cu <sub>2</sub> S Y SnS <sub>2</sub> variando la concentración del ion Cu <sup>2+</sup> : a) 10 mM, b) 15mM, c) 18mM, d) 20mM y posteriormente sometidas a recocido a 500°C en atmosfera de N <sub>2</sub> a una presión de 1X10 <sup>-1</sup> mBar.....	47
Figura 4-8. Difractogramas de películas delgadas de CTS sintetizada con una concentración de 15 mM: a) sin recocer y b) recocida. c) Difractograma de una muestra de polvo obtenido de la precipitación del proceso CBD durante la síntesis realizada a una concentración de 15mM.....	48
Figura 4-9. Espectros Raman correspondiente a películas delgadas de CTS recocidas en atmósfera de nitrógeno posterior a su deposición variando la concentración de Cu <sup>2+</sup> a)10mM, b)15mM, c)18mM, d)20mM.....	49

Figura 4-10. Comparación del espectro Raman de una película delgada de CTS depositada por CBD a una concentración de 15 mM de $\text{Cu}^{2+}$ a) sometida a recocido a 500°C en atmosfera de nitrógeno con el de b) muestra de CTS no recocida.....	50
Figura 4-11. Imágenes AFM de películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ preparadas variando a) Concentración de $\text{Cu}^{2+}$ (manteniendo $T=80^\circ\text{C}$ y $[\text{Sn}^{2+}]=70$ mM), b) Concentración de $\text{Sn}^{2+}$ (manteniendo $T=80^\circ\text{C}$ y $[\text{Cu}^{2+}]=15$ mM) y c) Temperatura de síntesis (manteniendo $[\text{Sn}^{2+}]=70$ mM y $[\text{Cu}^{2+}]=15$ mM).....	51
Figura 4-12. Imágenes SEM de películas delgadas de CTS sintetizadas por CBD: a) recocida, b) sin recocer.....	52
Figura 4-13. Espectros de transmitancia y reflectancia de películas de CTS depositadas variando la concentración de $\text{Cu}^{2+}$ : a) 10mM, b) 15mM, c) 18mM, d) 20mM.....	53
Figura 4-14. Curvas de $(\text{ahn})^2$ vs $h\nu$ y $a$ vs $\lambda$ de películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ depositadas mediante la co-precipitación de sulfuros de cobre y estaño a diferentes concentraciones de $\text{Cu}^{2+}$ : a) 10mM, b) 15mM, c) 18mM d) 20mM.....	54
Figura 4-15. Comparación de las curvas de $(\text{ahn})^2$ vs $h\nu$ de películas delgadas de CTS recocidas y sin recocer, cuyo intercepto con el eje $h\nu$ corresponde al respectivo valor de $E_g$ .....	55
Figura 4-16. Espectros de transmitancia espectral de películas delgadas de ZnS sintetizadas por CBD: a) variando la temperatura de síntesis b) Variando la concentración de Tioúrea, c) Variando la concentración de $\text{Zn}^{2+}$ .....	57
Figura 4-17. Curva de $(\text{ahn})^2$ vs $h\nu$ de una película delgada de ZnS (90 nm de espesor) depositada por CBD convencional, mostrando el valor de $E_g$ .....	57
Figura 4-18. Imágenes AFM mostrando el efecto de la temperatura sobre la morfología de películas delgadas de ZnS. a) 70°C, b) 80°C.....	58
Figura 4-19. Imágenes AFM mostrando el efecto de la concentración de Zn sobre la morfología de películas delgadas de ZnS: a) 28mM, b) 30mM, c) 32mM.....	58
Figura 4-20. Variación del espesor de películas delgadas de ZnS (depositadas usando los parámetros listados en la tabla 12) en función del tiempo.....	59
Figura 4-21. Secuencia de deposición de los precursores CTS y ZnS para obtención de las películas delgadas de CZTS (secuencia tipo sándwich).....	60
Figura 4-22. Difractogramas de películas delgadas típicas de CZTS, crecidas sobre Mo variando el espesor de la capa de ZnS, manteniendo el espesor de la capa de CTS en 400 nm: a) 150 nm, b) 240 nm y c) 350 nm.....	62
Figura 4-23. Difractogramas de películas delgadas de CZTS, crecidas sobre Mo variando la relación $[\text{Cu}]/[\text{Sn}]$ , manteniendo el espesor de la capa de CTS en 400 nm y la capa de ZnS en 150 nm: a) $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Sn}^{2+}]=0,14$ , b) $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Sn}^{2+}]=0,21$ y c) $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Sn}^{2+}]=0,30$ ...	63

Figura 4-24. Espectros Raman de películas delgadas de CZTS, depositadas variando el espesor de la capa de ZnS, manteniendo el espesor de la capa de CTS en 400 nm: a) 150 nm, b) 240 nm y c) 350 nm.....	64
Figura 4-25. Espectros Raman de películas de CZTS depositadas variando la relación [Cu]/[Sn], manteniendo el espesor de la capa de CTS en 400 nm y la capa de ZnS en 150 nm: a) $[Cu^{2+}]/[Sn^{2+}]=0,14$ , b) $[Cu^{2+}]/[Sn^{2+}]=0,21$ y c) $[Cu^{2+}]/[Sn^{2+}]=0,30$ .....	66
Figura 4-26. Espectro XPS de una película delgada típica de $Cu_2ZnSnS_4$ .....	67
Figura 4-27. Barridos de alta resolución alrededor de las energías de enlace de las señales XPS de Sn 3d, Cu 2p, S 2p y Zn 2p correspondientes a una películas delgada típica de $Cu_2ZnSnS_4$ depositada por CBD.....	67
Figura 4-28. Curvas de: a) Transmitancia y reflectancia espectral b) Coeficiente de absorción $a$ vs $\lambda$ y c) $(\alpha hn)^2$ vs $h\nu$ correspondientes a una una películas delgada típica de $Cu_2ZnSnS_4$ de 600 nm, depositada por CBD.....	68
Figura 4-29. Imágenes: a) SEM y b) AFM de una películas delgada típica de $Cu_2ZnSnS_4$ de 600 nm, depositada por CBD asistido con membranas de nitrocelulosa.....	69

# LISTA DE TABLAS

Tabla 2-1: Desplazamientos Raman correspondientes a las fases ternarias y secundarias que pueden estar presentes el compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [34] [35].....	21
Tabla 3-1. Parámetros de síntesis usados para crecer las películas delgadas de ZnS sobre CTS.....	34
Tabla 4-1. Valores de los parámetros de síntesis que condujeron al crecimiento de películas delgadas en las fases $\text{SnS}_2$ .....	36
Tabla 4-2. Valores de los parámetros de síntesis que condujeron al crecimiento de películas delgadas en las fases $\text{Cu}_2\text{S}$ .....	36
Tabla 4-3. Parámetros de síntesis empleados durante la evaluación del efecto de la temperatura.....	38
Tabla 4-4. Parámetros de síntesis de películas de CTS mantenidos constantes durante el estudio del efecto de la concentración del ion $\text{Cu}^{2+}$ .....	39
Tabla 4-5. Parámetros de síntesis de películas de CTS mantenidos constantes durante el estudio del efecto de la concentración del ion $\text{Sn}^{2+}$ .....	41
Tabla 4-7. Parámetros de síntesis usados en el estudio del efecto de la concentración del ion Tiosulfato ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) sobre la velocidad de crecimiento de películas delgadas de CTS. ....	42
Tabla 4-8. Parámetros de síntesis empleados en el estudio del efecto del pH en el crecimiento de películas delgadas de CTS.....	43
Tabla 4-9. Parámetros de síntesis que permitieron crecer películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ .....	46

Tabla 4-10. Parámetros de síntesis usados en la preparación de películas delgadas de ZnS para uso como capa buffer en celdas solares. ....	56
Tabla 4-11. Parámetros de síntesis usadas para la preparación de ZnS con propiedades adecuadas para ser usado como precursor del compuesto cuaternario CZTS.....	57
Tabla 4-12. Mejores parámetros de crecimiento de película delgada del compuesto ternario $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ sintetizadas por CBD asistido con membranas de nitrocelulosa.....	60
Tabla 4-13. Mejores parámetros de crecimiento de película delgada del compuesto binario ZnS sintetizadas por CBD convencional. ....	60
Tabla 4-14. Variación del espesor (determinado por el tiempo de síntesis) de las capas de ZnS que fueron depositadas sobre una capa de CTS de 400 nm para intentar obtener películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ libres de fases secundarias. ....	61

# OBJETIVO GENERAL

Sintetizar películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) a través de la reacción química del compuesto ternario  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  y el compuesto binario ZnS depositados secuencialmente por el método CBD seguido de tratamiento térmico. Fabricar el precursor  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  usando una ruta novedosa que no ha sido reportada por otros autores, la cual consiste en hacer reaccionar los binarios  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{SnS}_2$  mediante su co-precipitación, para ello se asiste el método de síntesis CBD con membranas de nitrocelulosa con el fin de dosificar de manera controlada los precursores catiónicos en la solución de trabajo. Adicionalmente optimizar las propiedades del compuesto  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  mediante correlación de parámetros de síntesis con resultados de caracterización usando técnicas de espectrofotometría UV-VIS-NIR, difracción de rayos-x espectroscopia Raman y Microscopía de fuerza atómica.

## Objetivos Específicos

- Estudiar las condiciones de preparación de películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  usadas como precursor del compuesto  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . Estas son crecidas usando una ruta novedosa, que incluye la reacción química de  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{SnS}_2$  co-precipitados en la solución de trabajo usando para ello
- el método de síntesis CBD el cual es asistido con membranas de nitrocelulosa.
- Estudiar las condiciones de preparación de películas delgadas de ZnS usadas como precursor del compuesto  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . Estas se depositarán por el método CBD convencional.

- Estudiar las condiciones de preparación de películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  con la finalidad de encontrar los parámetros que conduzcan a un recubrimiento con propiedades adecuadas para ser usado como capa absorbente en celdas solares. Estas películas son sintetizadas a través de la reacción química del compuesto  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  y el compuesto  $\text{ZnS}$  depositados secuencialmente por el método CBD, seguido de recocido en vacío.
- Estudiar el efecto de la temperatura de recocido en la síntesis del compuesto  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .

Optimizar las propiedades de películas delgadas de CZTS a través de un estudio del efecto de los parámetros de síntesis (temperatura de solución, pH, concentración de reactivos precursores, concentración de agentes complejantes y reductores) y de recocido sobre la fase y propiedades ópticas, morfológicas y estructurales mediante correlación de parámetros de síntesis con resultados de caracterización usando técnicas de espectrofotometría UV-VIS-NIR, difracción de rayos-x (XRD), espectroscopía Raman y Microscopía de fuerza atómica (AFM).

# INTRODUCCIÓN

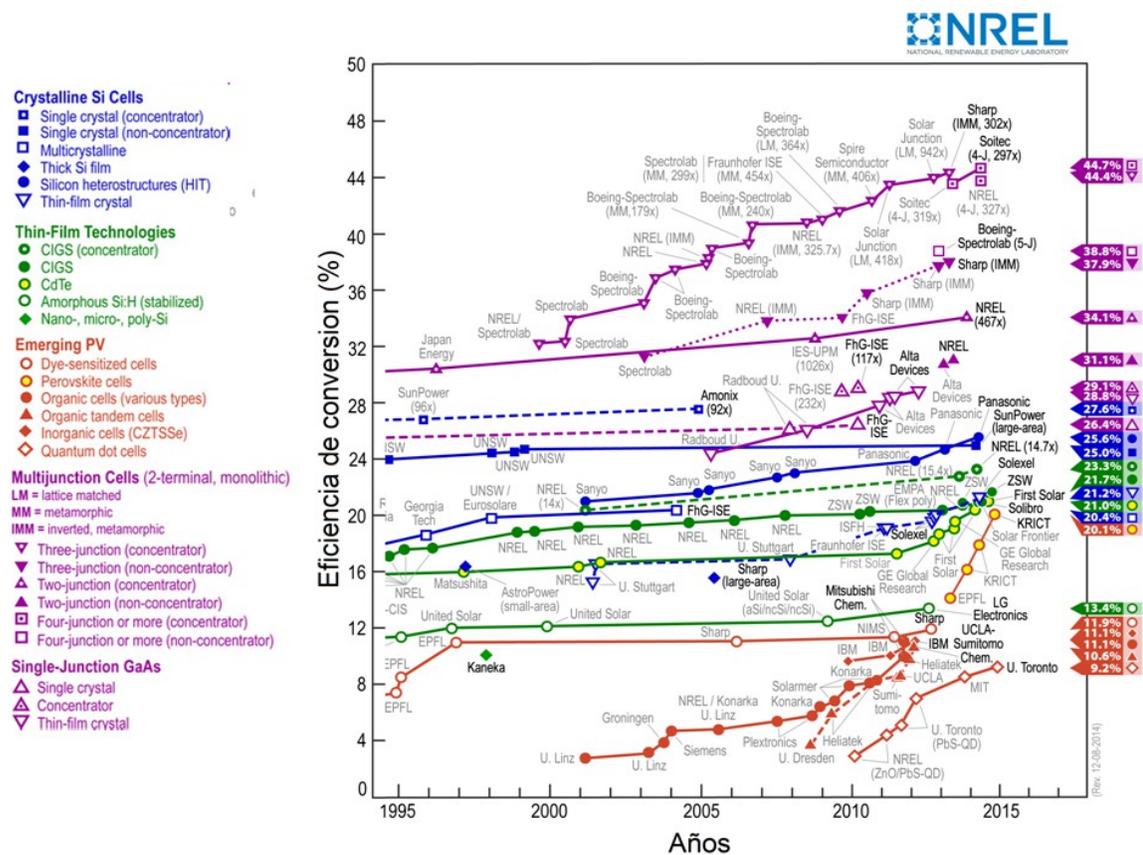
Debido al rápido crecimiento de la población y la industria a nivel mundial se hace necesario buscar fuentes de generación de energía eléctrica limpia que sustituya la generación vía combustibles fósiles y nuclear, que en la actualidad suplen un 78.2% [1] de la energía mundial. Estudios realizados señalan que para lograr una contribución significativa a la demanda energética mundial y un impacto significativo en materia de reducción de la contaminación ambiental, la generación de energía a partir de fuentes renovables deberá crecer de tal forma que para el año 2050, estas satisfagan más de la mitad de las necesidades energéticas mundiales [2].

Entre las tecnologías de generación a partir de fuentes renovables, la tecnología solar fotovoltaica es la que técnicamente es más apropiada para generar electricidad limpia. Los avances logrados tanto en investigación básica de materiales y dispositivos fotovoltaicos han dado lugar a una poderosa industria de manufactura de módulos solares que conjuntamente con la implementación de políticas gubernamentales y normas regulatorias encaminadas a dar incentivos económicos a la inversión en generación limpia de electricidad, son el soporte del enorme crecimiento de la generación fotovoltaica a nivel mundial, el cual ha tenido un incremento promedio anual del 60% en los últimos 5 años [1] y una capacidad instalada hasta el 2013 de aproximadamente 139 GW.

En las últimas décadas se ha desarrollado una amplia variedad de dispositivos fotovoltaicos usando diferentes materiales, arquitecturas y tecnologías. La generación fotovoltaica para aplicaciones terrestres se inició con la denominada tecnología de silicio conocida también como tecnología de primera generación. Dentro de la tecnología de primera generación también se incluyen celdas solares con arquitectura tandem (o multijuntura) basadas en compuestos de los grupos III-V las cuales son usadas para aplicaciones espaciales.

Posteriormente se desarrolló una nueva tecnología denominada de película delgada que dio lugar a la tecnología de segunda generación que permitió reducir significativamente el costo de manufactura de los módulos fotovoltaicos. Recientemente surgió una nueva tecnología basada en los denominados materiales emergentes, cuya meta es desarrollar dispositivos fotovoltaicos a bajo costo, constituidos por materiales abundantes en la naturaleza y de bajo impacto ambiental.

Figura 0- 1.Evolución de la eficiencia de conversión de celdas solares fabricadas con diferentes tecnologías en los últimos 20 años, [3].



En la Figura 0- 1 se presentan resultados que resumen como ha sido la evolución en los últimos 20 años de la eficiencia de los dispositivos que se han desarrollado usando diferentes materiales, arquitecturas y tecnologías. Los máximos valores de eficiencia logrados a nivel de laboratorio con estos dispositivos se resumen a continuación:

- Celdas basadas silicio monocristalino, con las cuales se ha obtenido eficiencias del orden del 25% [4].
- Celdas solares con arquitectura tandem o multijuntura: 3 juntas sin/concentrador solar, con eficiencias de 37,9% y 44,4% respectivamente [5].

- Junturas sin/con concentrador solar, con eficiencias de 38.8 % [6] y 44.7 % [7] respectivamente. Celdas solares fabricadas con tecnología de películas delgadas:
- Basadas en CdTe, con las cuales se han logrado eficiencias del 21% [8].
- Basadas en película delgada de CIGS con una eficiencia de conversión del 21.7 % [9].

Celdas solares fabricadas con tecnología de películas delgadas a partir de materiales emergentes:

- Basadas en quantum dots, con las cuales se ha obtenido una eficiencia 9,2% [10].
- Basadas en compuestos con estructura cristalina tipo Kesterita con un máximo de eficiencia de 12 % obtenido usando técnica de crecimiento en solución [11].
- Basadas en compuestos con estructura cristalina tipo perovskita, con las cuales en los dos últimos años se han alcanzado eficiencias del orden del 20.1 % [12].
- Basadas en materiales orgánicos, con eficiencia del 11,1% [13].

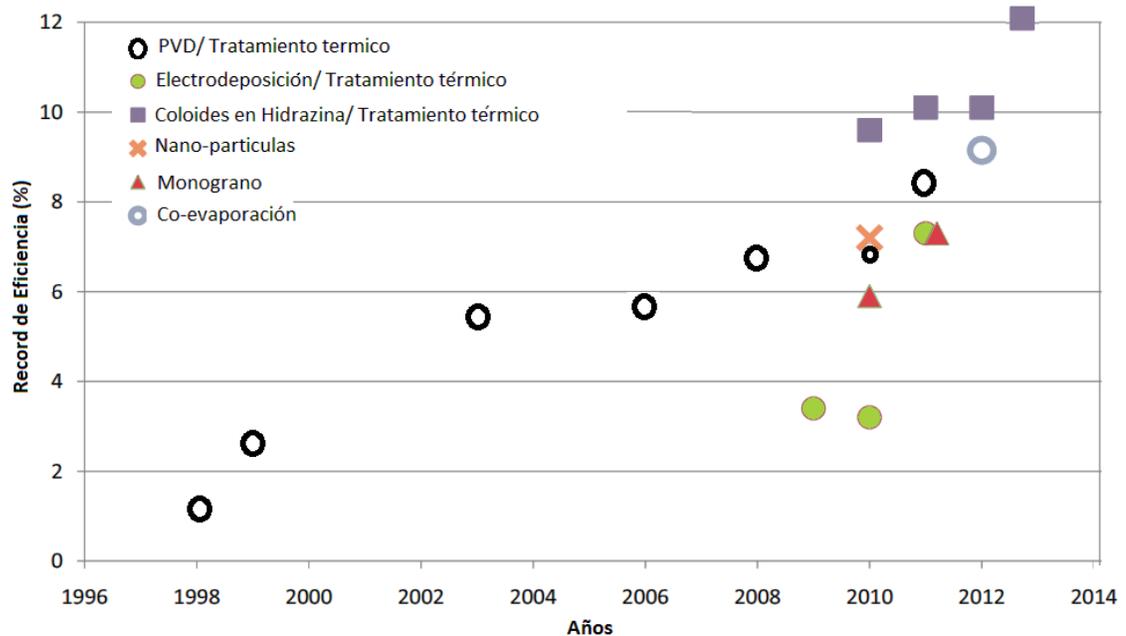
Desde el punto de vista económico, la generación fotovoltaica tiene limitaciones debidas a que el kW/h generado fotovoltaicamente es más costoso que el generado convencionalmente, fundamentalmente es asociado al alto costo de fabricación de los módulos solares. Sin embargo, actualmente se encuentran en ejecución estrategias que garantizan que en el mediano plazo el costo de la energía generada fotovoltaicamente podrá ser igual o inferior al costo de la generada convencionalmente. Estas incluyen entre otras la reducción de costos mediante el aumento de la capacidad de producción de módulos impulsada por un aumento de la demanda mundial, además de la adopción de políticas gubernamentales de promoción a la demanda [14] y por la incorporación de normas regulatorias tales como las denominadas tarifas de inyección (“feed-in tariff” ) [15].

Otra estrategia adoptada para reducir el costo de generación fotovoltaica es la investigación de nuevos materiales y nuevas tecnologías. Un ejemplo de ello es la tecnología de película delgada que permitió fabricar módulos FV basados en CdTe y compuestos tipo calcopirita de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  a un menor costo que los fabricados con tecnología de silicio que históricamente ha predominado en el mercado de módulos solares [16].

Sin embargo, módulos fabricados con este tipo de tecnología incluye elementos tóxicos como el Cd y poco abundantes en la naturaleza como el Indio y el Galio, lo cual limita el crecimiento de la producción industrial de módulos a gran escala (TW/año) además produce un gran impacto ambiental negativo.

En los últimos años surgieron nuevos materiales fotovoltaicos denominados emergentes y nuevas tecnologías de fabricación con los cuales se aspira a dar solución a estas dos limitaciones. Entre estas se destaca la tecnología de celdas solares inorgánicas basadas en compuestos tipo kesterita  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) [17]. Con este tipo de celdas se pueden obtener relaciones eficiencia/costo menores que el de celdas solares convencionales debido a que los materiales precursores y los costos de manufactura de los módulos son muy bajos. Las eficiencias de conversión que se han logrado desde 1998 hasta la fecha con este tipo de dispositivos ha tenido un crecimiento relativamente rápido Figura 0- 2 si se compara con otro tipo de tecnologías.

Figura 0- 2: Evolución de la eficiencia de celdas solares que emplean como capa absorbente  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se},\text{S})_4$  que son materiales de la familia kesterita, [18].



Para la fabricación del compuesto CZTS se han reportado diversas técnicas de síntesis [18], las cuales se clasifican como técnicas de crecimiento en vacío y en solución. La máxima eficiencia lograda con celdas solares fabricadas usando  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se},\text{S})_4$  reportada hasta el momento es de 12 % [19].

Para llegar a este resultado los investigadores usaron una dispersión coloidal de los precursores binarios en hidracina, los cuales fueron depositados sobre molibdeno con la técnica spin coating y sometida posteriormente a tratamiento térmico a una temperatura de 550°C en atmosfera de azufre; la celda se fabricó con una estructura Mo/CZTS/CdS/ZnO.

En el grupo de Materiales Semiconductores y Energía Solar (GMS&ES) de la Universidad Nacional de Colombia, ha trabajado arduamente en los últimos 5 años en el estudio y obtención de películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  con estructura tetragonal tipo kesterita, por nuevos métodos y rutas de síntesis con los cuales se han logrado resultados importantes empleando técnicas de co-evaporación [20], CBD (Chemical Bath deposition) [21], y Spray pirolisis [22].

En este trabajo de maestría se hizo una contribución a la síntesis y optimización de las propiedades de películas delgadas de CZTS usando una nueva ruta de crecimiento en solución basada en el método CBD asistido con membranas de nitrocelulosa.

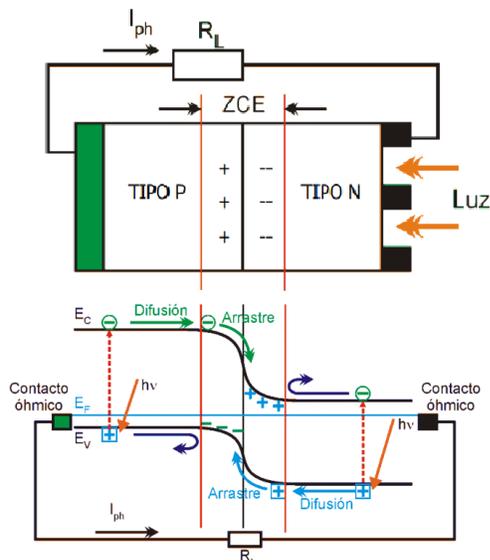
# 1. ASPECTOS TEÓRICOS

## 1.1 Funcionamiento de una celda solar.

Un dispositivo fotovoltaico convierte la energía solar en energía eléctrica mediante un fenómeno físico llamado efecto fotovoltaico. Este incluye los siguientes procesos [23]:

- Absorción de fotones con energía mayor al ancho de banda de energía prohibida o band-gap ( $E_g$ ) del material absorbente para generar pares electrón-hueco libres.
- Generación de un campo eléctrico interno  $E$  que se forma en la zona de carga espacial (ZCE), mediante la unión de un semiconductor tipo n con uno tipo p.

Figura 1-1. Estructura típica de una celda solar tipo homojuntura p/n y su correspondiente diagrama de bandas de energía, indicando los principales mecanismos de transporte.



- Transporte de portadores libres por procesos de difusión y arrastre y generación de fotocorriente que fluye a través de una resistencia de carga exterior.
- Separación de cargas en la juntura a través del campo eléctrico  $E$  generado en la ZCE y posterior arrastre de estas hacia los contactos eléctricos a través de contactos óhmicos, generándose de esta manera la fotocorriente.

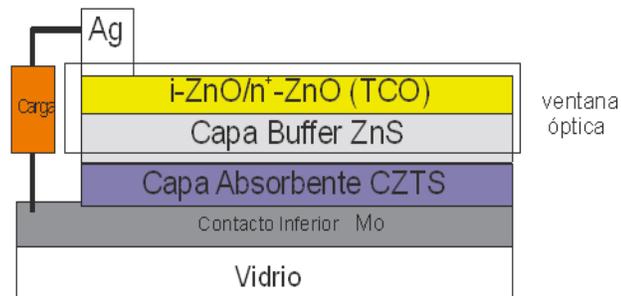
Generalmente en una celda solar además de la generación de portadores de carga se presentan procesos competitivos que tienden a disminuir la fotocorriente final. Estos son básicamente los siguientes:

- Atrapamiento de electrones en estados superficiales generados por la presencia de enlaces incompletos en la superficie del material.
- Recombinación de electrones con huecos en el volumen del material
- Recombinación de portadores en estados de impurezas.
- Recombinación de portadores en estados interfaciales.
- Transporte de portadores vía procesos túnel.
- Efecto de barrera Schottky en la transferencia de portadores al circuito exterior.

En celdas solares tipo heterojuntura, el mecanismo que mayormente limita su desempeño son las pérdidas de fotocorriente causada por recombinación en estados de interfaz generados por el desacople mecánico entre las constantes de red de los materiales que conforman la heterojuntura p/n.

Para reducir las pérdidas de fotocorriente, estas celdas se fabrican siguiendo un concepto denominado capa absorbente-ventana óptica (ver Figura 1-2). En este tipo de celdas la luz entra a través de la ventana óptica y luego es absorbida en la capa absorbente (semiconductor tipo p), que es la única capa activa del dispositivo ya que en esta capa se absorbe la mayor parte de la radiación que incide en la celda dando lugar a la generación de la fotocorriente del dispositivo.

Figura 1-2. Sección transversal de una celda solar con estructura ventana óptica/capa absorbente.



La ventana óptica está conformada a su vez por dos capas; la primera denominada capa TCO (transparent conducting oxide) que actúa como contacto superior transparente de la celda solar y la segunda denominada capa buffer (semiconductor tipo n) que cumple adicionalmente la función de acople mecánico entre la capa absorbente y la capa TCO con lo cual se reduce la densidad de estados de interfaz causados por diferencias en las constantes de red de estos dos materiales y con ello las pérdidas de fotocorriente.

## 1.2 Fundamentos de la técnica CBD.

La técnica CBD [24], es un método muy utilizado para la obtención de películas delgadas; este método permite depositar películas del orden de los nanómetros con alta adherencia, homogeneidad y reproducibilidad usando equipos de muy bajo costo. El método CBD consiste en introducir un sustrato en una solución que contiene una fuente del calcogenuro ( $S^{2-}$ ) y uno o varios cationes metálicos ( $Cu^+$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Zn^{2+}$ ); para ajustar el pH de la solución se utiliza una solución tampón que mantiene el pH constante durante la formación de la película. Un agente complejante es adicionado al medio para controlar la concentración del metal como especie libre. El proceso de formación de la película sobre el sustrato se realiza a través de la precipitación controlada de los precursores del compuesto deseado sobre la superficie del sustrato. La precipitación es un proceso que puede ocurrir en fase homogénea (en la solución) o en fase heterogénea (sobre la superficie del sustrato).

### 1.2.1. Nucleación homogénea y heterogénea.

La nucleación homogénea ocurre si todos los elementos del volumen de la fase inicial son idénticos desde el punto de vista químico, energético y estructural. La nucleación homogénea puede ocurrir por fluctuaciones locales (en concentración, temperatura etc.); debido a estas fluctuaciones los iones de las diferentes especies pueden colisionar para generar embriones (núcleos de la nueva fase que son termodinámicamente inestables).

Estos embriones pueden crecer por colección de especies individuales que colisionen con este. Estos embriones pueden redisolverse en la solución antes de alcanzar un tamaño 'critico' a partir del cual se pueden generar núcleos estables.

El radio critico ( $r^*$ ) es el tamaño donde el embrión tiene el 50% de probabilidad de crecer y generar un núcleo estable o redisolverse; el proceso de crecimiento del núcleo está determinado por el cambio de la energía libre de Gibbs [25]; durante el proceso de nucleación homogénea la variación en la energía libre de Gibbs del proceso está representada por la ecuación:

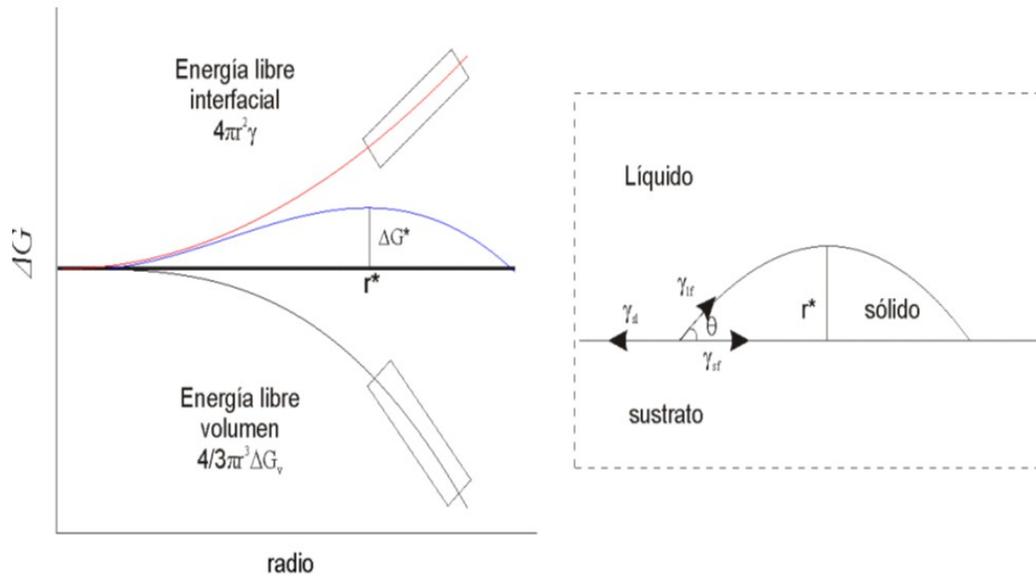
$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi \Delta G_v r + 4\pi r^2 \gamma \quad \text{Ecuación 1-1}$$

Donde  $\Delta G_v$  corresponde al cambio en la energía de Gibbs por unidad de volumen y ( $\gamma$ ) representa la tensión superficial. La Ecuación 1-1 representa el comportamiento de la energía de Gibbs durante el cambio de fase. Si minimizamos  $\Delta G$  con respecto a  $r$  obtenemos:

$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad \text{Ecuación 1-2}$$

Donde  $r^*$  representan el radio crítico. En la Figura 1-3 se muestra la gráfica de la Ecuación 1-1 (las cantidades  $r^*$  y  $\Delta G_v$  son mostradas); en esta figura  $\Delta G$  representa la barrera energética del proceso de nucleación. Muchas de las fluctuaciones del sistema son inestables en el sentido que si el radio del nuevo volumen de material 'transformado' es menor que el valor de  $r^*$  se producirá un aumento en la energía libre y ese nuevo 'núcleo' desaparecerá, solo si el núcleo supera el valor de  $r^*$ , su formación llevará asociada una disminución de la energía libre del sistema y por tanto el núcleo será estable y tenderá a crecer mientras la energía del proceso siga disminuyendo.

Figura 1-3. a) Variación de la energía libre de Gibbs en función del radio de la nueva fase generada. (b) Variables involucradas en el proceso de nucleación heterogénea.



La precipitación homogénea debe ser minimizada para evitar un agotamiento prematuro de los precursores y para favorecer la formación y el crecimiento de la película. Una precipitación descontrolada tiene un efecto directo sobre las propiedades de las películas debido a que agregados producidos en solución de una manera excesiva pueden generar irregularidades superficiales en la película afectando sus propiedades ópticas. Las condiciones de sobresaturación que normalmente se utilizan en el método CBD tienen como consecuencia final el no poder eliminar la precipitación homogénea; sin embargo la temperatura y la agitación utilizada durante el proceso aumenta en cierta medida la solubilidad de los productos de reacción en el baño químico, sumado a esto, la presencia de acomplejantes en la solución son factores que favorecen en gran medida la reducción de la precipitación homogénea permitiendo la formación de la película. Adicionalmente es importante tener en cuenta que una precipitación muy lenta ocasionaría que el proceso de deposición de la película tomara mucho tiempo, haciéndolo ineficiente para implementarlo en una línea de producción industrial.

En el proceso de nucleación heterogénea el cambio en la energía libre de Gibbs está representado por:

$$\Delta G = a_3 \frac{4}{3} r^3 \Delta G_v + a_1 r^2 \gamma_{lf} + a_2 r^2 \gamma_{fs} + a_1 r^2 \gamma_{sl} \quad \text{Ecuación 1-3}$$

Donde ( $\gamma$ ) representa las tensiones interfaciales identificadas por los subíndices (f) para la película, (s) para el sustrato, (l) para el líquido, ( $\alpha_1 r^2$ ) representa el área de la semiesfera formada, ( $\alpha_2 r^2$ ) es la proyección circular sobre la superficie y ( $\alpha_3 r^3$ ) es el volumen; además  $a_1, a_2, a_3$  corresponden a las respectivas constantes geométricas; en este caso:  $a_1 = 2\pi(1 - \cos\theta)$ ,  $a_2 = \pi \sin^2\theta$ ,  $a_3 = (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)/3$ .

La Ecuación 1-3 tiene en cuenta las interacciones que existen entre las diferentes interfaces involucradas en la formación de la película. En el proceso de nucleación heterogénea el sustrato facilita el proceso de nucleación, y la barrera energética del proceso depende del ángulo de contacto. En este caso el radio crítico del proceso estará determinado por:

$$r^* = \frac{-2(a_1 r^2 \gamma_{lf} + a_2 r^2 \gamma_{fs} + a_1 r^2 \gamma_{sl})}{3a_3 \Delta G_v} \text{ Ecuación 1-4}$$

Y el valor de  $\Delta G^*$  estará determinado por:

$$\Delta G^* = \frac{4(a_1 r^2 \gamma_{lf} + a_2 r^2 \gamma_{fs} + a_1 r^2 \gamma_{sl})^3}{27a_3^2 \Delta G_v^2} \text{ Ecuación 1-5}$$

Sustituyendo las constantes geométricas obtenemos:

$$\Delta G^* = \left( \frac{16\pi\gamma_{lf}^3}{3\Delta G_v^2} \right) \left( \frac{3 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{27a_3^2 \Delta G_v^2} \right) \text{ Ecuación 1-6}$$

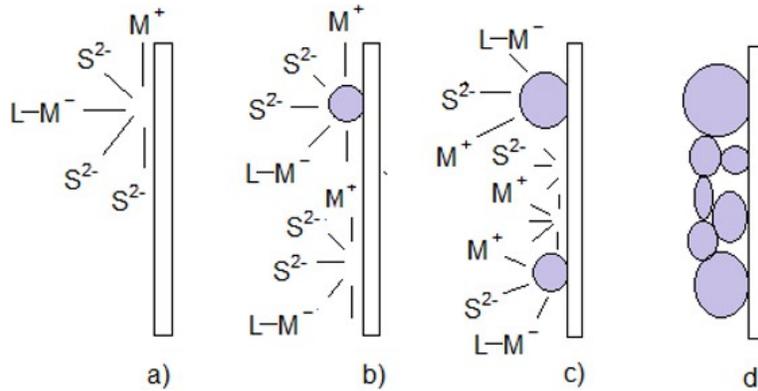
La primera parte de la Ecuación 1-6 corresponde al parámetro determinado en la precipitación homogénea y es modificado por el segundo término conocido como el factor de 'mojado', este toma valores entre 0 y 180. Cuando la película recubre ('moja') todo el sustrato no hay barrera para la nucleación, en el caso extremo  $\Delta G^*$  será máximo y será igual al valor asociado a la nucleación homogénea.

### 1.2.2 Mecanismo de formación de película delgada.

El proceso CBD se puede dar por 2 diferentes mecanismos, el primero se conoce como mecanismo ión-ión, este proceso ocurre por la reacción directa de los iones presentes en solución sobre la superficie del sustrato [26], En la Figura 1-4 se muestran los posibles pasos involucrados en el mecanismo de formación ión-ión.

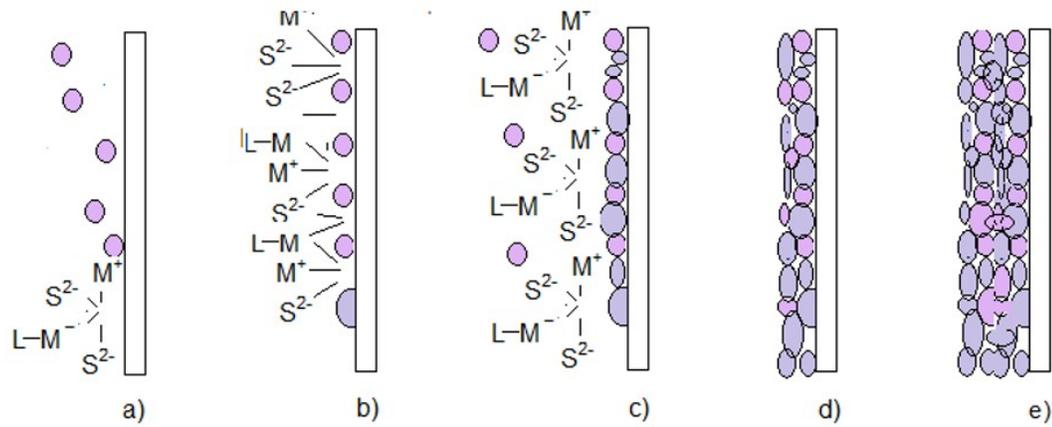
En la primera etapa Figura 1-4a, ocurren los procesos de difusión de los cationes ( $Zn^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$  o  $Cu^+$ ) y los aniones  $S^{2-}$  sobre la superficie del sustrato, cabe resaltar que los cationes se pueden transportar como especies iónicas o como complejos metálicos los cuales cerca o en la superficie pueden ser liberados gracias al equilibrio formado entre el ligando y el metal. En la siguiente etapa Figura 1-4b, se generan los primeros núcleos del semiconductor sobre la superficie del sustrato, luego los núcleos crecen por adsorción de más iones Figura 1-4c, mientras que nuevos núcleos del semiconductor son generados, finalmente los cristales generados crecen y se adhieren unos a otros generando la película Figura 1-4d.

Figura 1-4. Diagrama esquemático del mecanismo ión-ión. (a) Difusión de iones ( $M^+$  representa  $Zn^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$  o  $Cu^+$ ). (b) Nucleación. (c) crecimiento cristales. (d) Coalescencia y crecimiento de película.



La segunda posibilidad implica la generación de agregados en solución por precipitación homogénea este puede ser considerado un crecimiento vía clúster-clúster o ion-clúster. En la Figura 1-5 se muestran los posibles pasos involucrados en este tipo de mecanismos. En el primer paso Figura 1-5a, se generan en solución partículas de tamaño coloidal del sulfuro del metálico ( $ZnS$ ,  $SnS_2$  o  $Cu_2S$ ), estas partículas difunden sobre el sustrato; luego en la siguiente etapa Figura 1-5b, se generan los primeros núcleos sobre la superficie del sustrato. A continuación los núcleos crecen por adsorción de más iones  $Zn^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$  o  $Cu^+$  y  $S^{2-}$ . La reacción continúa y finalmente las partículas del semiconductor generado se adhieren unas a otras y forman la película (Figura 1-5 c, d, e).

Figura 1-5. Diagrama esquemático del mecanismo clúster-clúster. (a) Formación MS ( $M^+$  representa  $Zn^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$  o  $Cu^+$ ). (b) Nucleación. (c) Reacción de intercambio. (d, e) Formación de la película.



En el proceso CBD ambos mecanismos pueden estar presentes generando la película y permitiendo la adición de agregados coloidales para el posterior crecimiento de la película. El dominio de uno de los dos mecanismos sobre el otro estará determinado por la extensión de la nucleación homogénea y heterogénea.

## 2. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE LOSMATERIALES OBTENIDOS.

El principal objetivo de este trabajo es la síntesis de películas delgadas del compuesto  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  con estructura cristalina tetragonal tipo kesterita y adicionalmente determinar las mejores condiciones de síntesis que conduzcan a materiales de dicho compuesto con propiedades adecuadas para posteriormente ser usadas como capa absorbente en celdas solares de película delgada; para este propósito el material debe tener propiedades ópticas, morfológicas y estructurales adecuadas para que cumpla con su función como capa absorbente en el dispositivo fotovoltaico. Estas propiedades fueron estudiadas con la ayuda de las técnicas de caracterización que se describen a continuación:

### 2.1 Propiedades ópticas.

Las propiedades ópticas de interés en materiales usados como capa absorbente en celdas solares son esencialmente su brecha de energía prohibida  $E_g$  el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ). La capa absorbente debe tener un alto coeficiente de absorción (del orden de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) y una brecha de energía cercana a 1.5 eV para absorber en un espesor del orden de  $3 \mu\text{m}$  los fotones contenidos en el rango espectral óptimo del espectro solar.

El coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) se calculó a partir de la Ecuación 2-1, [27]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[ \frac{1-R(\lambda)^2}{T(\lambda)} \right] \quad \text{Ecuación 2-1}$$

Donde  $T(\lambda)$  es la transmitancia espectral,  $R(\lambda)$  es la reflectancia espectral y  $d$  es el espesor de la película. Conocido el coeficiente de absorción, el gap de energía  $E_g$  puede ser obtenido usando la siguiente relación:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \text{ Ecuación 2-2}$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $A$  es una constante y  $E_g$  es el gap de energía. El gap de energía  $E_g$  se determina del intercepto con el eje  $h\nu$  de la línea que resulta de extrapolar la parte lineal de la curva de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$ .

## 2.2 Propiedades estructurales.

### 2.2.1 Difracción de rayos X.

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio. El haz de rayos X incidente puede ser descrito como una onda plana de radiación que interactúa con los electrones del material, en forma de absorción o dispersión.

La dispersión puede ser pensada como esferas de radiación emergente desde los átomos dispersados. Si los átomos tienen un orden de separación largo, las esferas interfieren de manera constructiva y destructivamente produciendo diferentes puntos, o reflexiones de Bragg en determinadas direcciones. Los ángulos de dispersión específicos, denotados por  $\theta$ , contienen la información del ordenamiento de los átomos y la intensidad contiene la información de la ubicación de los electrones dentro del ordenamiento atómico.

Los estudios de difracción de rayos X se basan en la ley de Bragg, dada por la relación [28].

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}(\theta_{hkl}) \text{ Ecuación 2-3}$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente,  $d_{hkl}$  es el espacio de los planos atómicos  $hkl$  y  $\theta$  es el ángulo de difracción con respecto al plano en donde se tiene una interferencia de tipo constructivo Figura 2-1. La magnitud de la distancia entre dos planos adyacentes y paralelos entre sí está en función de los índices de Miller, los cuales representan la orientación de los planos de la estructura cristalina derivado de un sistema coordinado que contiene 3 ejes. Dos planos cualesquiera, paralelos entre sí, poseen índices de Miller que son idénticos o equivalentes.

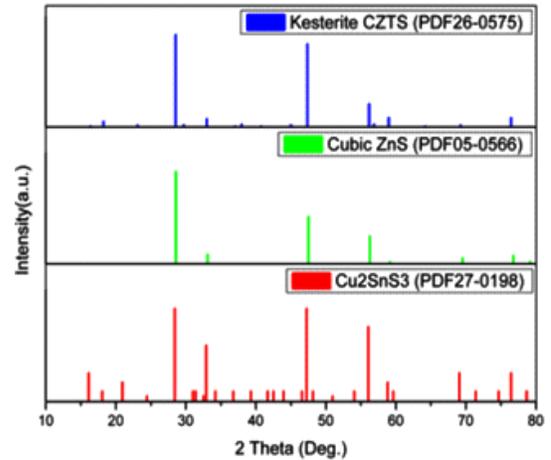
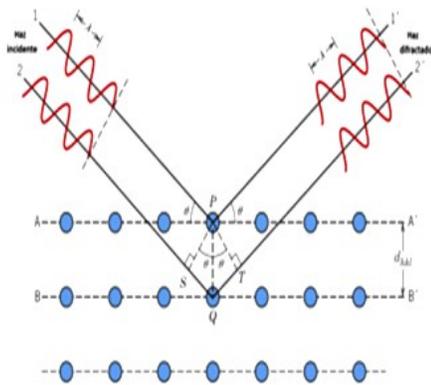


Figura 2-1. Esquema de difracción de rayos X, por los planos  $hkl$  separados por una distancia  $d_{hkl}$ .

Figura 2-2. Comparación de los difractogramas típicos de los compuestos ZnS, CTS y CZTS. [29].

Esta técnica se usa principalmente para determinar la estructura cristalina y para identificar de fases presentes en el compuesto CZTS. Desafortunadamente para el caso de este material, la difracción de rayos-X no permite diferenciar las reflexiones asociadas a la fase  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  de la fase binaria ZnS y de la fase ternaria ( $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ) que pueden estar presentes [30], ya que los tres compuestos presentan reflexiones en ángulos  $2\theta$  similares, Figura 2-2, por esta razón es conveniente usar una técnica de caracterización complementaria; en este estudio se usó la técnica de espectroscopia Raman.

## 2.2.2 Espectroscopia Raman.

La espectroscopia Raman se basa en procesos de dispersión de la luz generados por las moléculas. La interacción del vector de campo eléctrico de una onda electromagnética con los electrones del sistema con el que interactúa da lugar a la dispersión de la luz incidente. Tales interacciones inducen oscilaciones periódicas en los electrones del compuesto; por lo tanto, produce momentos eléctricos oscilantes. Esto lleva a tener nuevas fuentes emisoras de radiación, es decir, fuentes que re-emiten radiación en todas las direcciones (luz dispersada).

Existen dos tipos básicos de dispersión:

**Dispersión Elástica** en la que los fotones dispersados conservan la misma frecuencia (longitud de onda) que la luz incidente, llamada dispersión Rayleigh.

**Dispersión inelástica** se le denomina a la dispersión Raman, la cual se divide en dos tipos de ella: la primera está asociada a luz dispersada de menor energía (menor frecuencia) que la luz incidente y el efecto se llama dispersión Raman Stokes [31]. La segunda corresponde a la luz dispersada de mayor energía que la luz incidente a la cual se le denomina dispersión Raman anti-Stokes. En la actualidad es posible observar los fenómenos Raman gracias al desarrollo de dispositivos laser los cuales proveen una fuente de luz intensa, coherente y monocromática [32].

El origen de la dispersión Raman puede ser explicado por la teoría clásica. Se considera una onda electromagnética con una frecuencia ( $\nu$ ) y un campo eléctrico  $E$ , el cual fluctúa en función de la frecuencia ( $\nu$ ) de acuerdo a la siguiente expresión:

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu t \quad \text{Ecuación 2-4}$$

Donde  $E_0$  es la amplitud y  $t$  el tiempo, si una molécula diatómica es irradiada por esta luz un momento dipolar  $P$  es inducido y está dado por:

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu t \quad \text{Ecuación 2-5}$$

Donde  $\alpha$  es una constante de proporcionalidad llamada polarizabilidad, si la molécula vibra con una frecuencia ( $\nu$ ), el desplazamiento nuclear  $q$  está dado por:

$$q = q_0 \cos 2\pi\nu_1 t \quad \text{Ecuación 2-6}$$

Donde  $q_0$  es la amplitud vibracional. Para pequeñas amplitudes de vibración,  $\alpha$  es una función lineal de  $q$  la cual se puede escribir como:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q \quad \text{Ecuación 2-7}$$

El valor  $\alpha_0$  es la polarizabilidad en la posición de equilibrio, y  $(\partial\alpha/\partial q)$  es la tasa de cambio de  $\alpha$  respecto al cambio en  $q$ , evaluada en la posición de equilibrio al combinar las ecuaciones se obtiene:

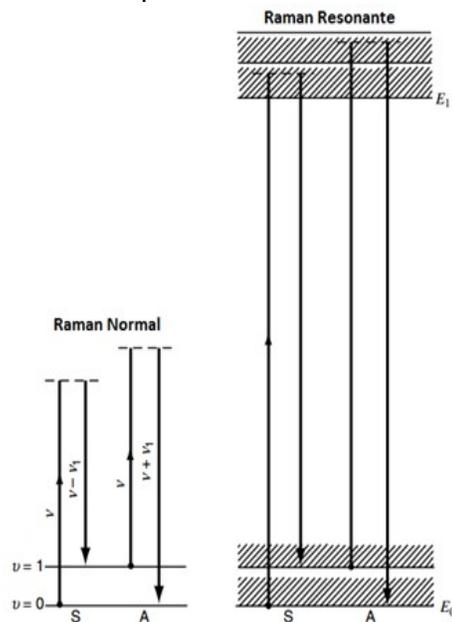
$$P = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu t \quad \text{Ecuación 2-8}$$

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu t + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 E_0 \cos 2\pi\nu t \cos 2\pi\nu_i t \quad \text{Ecuación 2-9}$$

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 E_0 \{ \cos [2\pi(\nu + \nu_i)t] \cos [2\pi(\nu - \nu_i)t] \} \quad \text{Ecuación 2-10}$$

De acuerdo a la teoría clásica, el primer término describe una oscilación del dipolo que irradia luz de la misma frecuencia al incidente (dispersión Rayleigh), el segundo término describe la dispersión raman de frecuencias  $\nu + \nu_i$  (anti Stokes) y  $\nu - \nu_i$  (Stokes). Si  $(\partial\alpha/\partial q)$  es cero el segundo término se elimina.

Figura 2-3. Mecanismos de dispersión Raman normal y resonante. S y A denotan la dispersión Raman Stokes y Antiestokes, respectivamente.



Por lo tanto, se dice que la vibración no es activa en Raman a menos que existan cambios en la polarizabilidad durante la vibración. La Figura 2-3 ilustra los mecanismos de dispersión raman normal y resonancia raman. En el primer caso, la energía de excitación es menor a la requerida para realizar la primera transición electrónica, en el segundo caso la energía de excitación coincide con la de la transición electrónica, si el fotón es absorbido y emitido durante el proceso es llamado fluorescencia resonante.

Tabla 2-1. Desplazamientos Raman correspondientes a las fases ternarias y secundarias que pueden estar presentes el compuesto  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .

Material	Desplazamiento Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	374,367,338, 316, 302, 287, 263
ZnS	275,352
CuS, $\text{Cu}_2\text{S}$	265,475
SnS	160,190,219
$\text{SnS}_2$	205, 314
$\text{Sn}_2\text{S}_3$	310, 253,237
m- $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$	313, 353
t- $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$	288, 300, 335,353

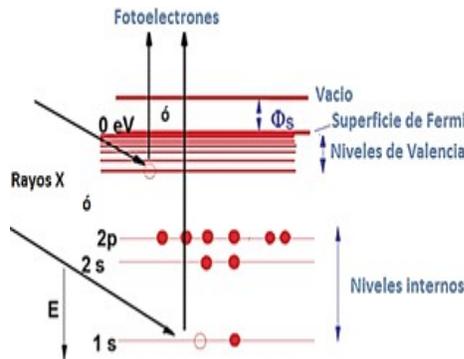
### 2.2.3 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, **XPS** ó **ESCA** (Espectroscopia Electrónica para Análisis Químico), es otro método de caracterización de superficies ampliamente utilizado hoy en día.

El principio básico de funcionamiento de la técnica XPS se basa en el efecto fotoeléctrico enunciado por Einstein en 1905 [36], que establece que cuando un fotón interactúa con un material éste puede transferir su energía a un electrón de un orbital atómico, dando lugar a la emisión del electrón del átomo. Para el caso de la espectroscopia XPS, un haz mono-energético de fotones (rayos-x) es usado para excitar la muestra.

Analizando la energía cinética de los electrones eyectados se puede identificar los elementos y el estado de oxidación de los átomos de la muestra. El número de electrones emitidos es proporcional a la intensidad de la iluminación. El diagrama de niveles de energía de la Figura 2-4, muestra las transiciones que dan lugar a emisión de fotoelectrones.

Figura 2-4. Diagrama de niveles de energía y transiciones que dan lugar a emisión de fotoelectrones de un material, mediante excitación de éste con fotones de rayos-X.



La gran importancia de esta técnica radica en las siguientes aplicaciones, realizadas en los primeros 10 nm de una superficie:

- Identificación de todos los elementos presentes (excepto H, He) en concentraciones mayores al 0.1%.
- Determinación semicuantitativa de la composición elemental de la superficie.
- Información acerca del entorno molecular: estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares, etc.
- Perfiles de profundidad de 10 nm no-destructivos y destructivos de profundidades de varios cientos de nanómetros.
- Variaciones laterales en la composición de la superficie.

La física básica del proceso de fotoemisión se describe mediante la ecuación de Einstein:

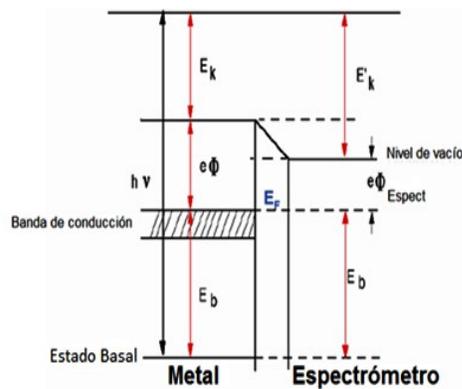
$$E_B = h\nu - E_k \text{ Ecuación 2-11}$$

Donde  $E_B$  es la energía de enlace del electrón en el átomo,  $h\nu$  es la energía de la fuente de rayos X, y  $E_k$  es la energía cinética del electrón detectado que es medida por el espectrómetro del XPS. La energía de enlace de un electrón varía según el tipo de átomo (valor absoluto de su carga nuclear) y de los átomos que a él se unan (los cuales pueden alterar la distribución electrónica).

Para los gases, la energía de enlace de un electrón es igual a su energía de ionización. En cambio, en los sólidos existe una influencia por parte de la superficie, y una energía adicional es necesaria para remover un electrón de la misma, esta energía extra es denominada función de trabajo.

Otros tipos de efectos sobre el estado final de energía y que contribuyen a la  $E_B$  son el desdoblamiento en multipletes y la aparición de picos satélites. El primero se origina por la interacción del hueco electrónico con electrones desapareados de orbitales más externos, mientras que el segundo surge cuando el fotoelectrón emitido pierde parte de su energía cinética para excitar a un electrón de valencia hacia un orbital desocupado (transición  $\Pi \rightarrow \Pi^*$ ).

Figura 2-5. Diagrama de energía de muestra conductora en contacto con el espectrómetro y ambos conectados a tierra.



Dado que la  $E_B$  se determina midiendo la energía cinética del fotoelectrón emitido, esto se ha de realizar de un modo riguroso, por lo que se requiere que el espectrómetro XPS sea calibrado y referenciado. Se utilizan metales conductores que son colocados en contacto con el espectrómetro, uniéndose ambos, muestra e instrumento, a una toma de tierra. Esta operación coloca el nivel de Fermi ( $E_f$ ) de ambos al mismo nivel de energía (ver Figura 2-5). La medida de  $E_B$  es independiente de la función de trabajo de la muestra,  $\phi_s$ , pero es dependiente de la función de trabajo del espectrómetro,  $\phi_{sp}$ . De este modo, la energía de enlace referenciada al nivel de Fermi  $E_{B,f}$  resulta ser:

$$E_{B,f} = h\nu - \phi_{sp} \text{ Ecuación 2-12}$$

El espectrómetro se calibra usando generalmente un estándar de Au, cuya energía de enlace  $4f_{7/2}$  es igual a 83.98 eV. En un análisis de XPS se ha de realizar un amplio barrido del espectro, cubriendo un rango de unos 1000 eV, y posteriormente se ha de mirar con más detalle rangos más pequeños, de unos 20 eV. En el eje horizontal se muestran valores de energía de enlace y en el eje vertical se da la intensidad o cuentas medidas. Las líneas de poca intensidad que aparecen a bajas energías de enlace, 0 – 30 eV, son originadas por la fotoemisión de los electrones de valencia (orbitales más externos). Como regla general, un espectro XPS se estudia realizando espectros locales de alta resolución sobre cada una de las zonas características encontradas en un primer espectro de barrido amplio.

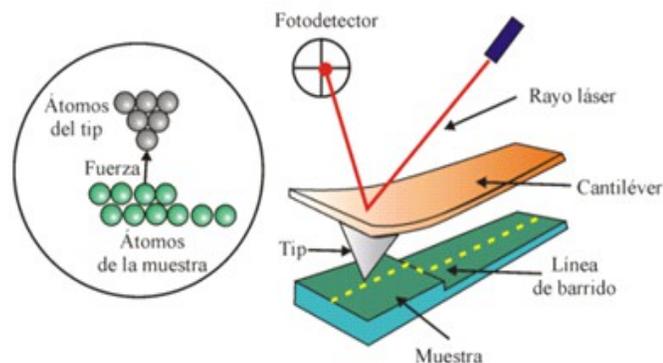
En este trabajo se empleó esta técnica principalmente para determinar los estados de oxidación de los diferentes elementos presentes en el  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , que correspondan a iones con los siguientes estados de oxidación  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{S}^{2-}$ .

## 2.3 Propiedades Morfológicas.

### 2.3.1 Microscopía de fuerza atómica AFM.

Las propiedades morfológicas de interés están relacionadas con el tamaño de grano y con la formación de clústers. Una de las técnicas más usadas para este propósito es la microscopía de fuerza atómica AFM [37] que permite obtener imágenes superficiales de una muestra por medio del seguimiento de la deflexión de un dispositivo de pivote llamado cantiléver en el cual se encuentra una punta en posición vertical, la cual hace las veces de sonda (probe); ésta última es la que interactúa con los átomos de la superficie de la muestra. Un esquema básico del microscopio AFM se muestra en la Figura 2-6.

Figura 2-6. Esquema de operación del microscopio AFM.



La deflexión de la punta o tip se rastrea mediante un sistema óptico que envía un haz de láser hacia el extremo del cantiléver donde está colocado el tip, y la reflexión de ese haz sobre el cantiléver se hace llegar a un sensor de fotodiodos que registra el cambio de posición vertical del cantiléver como un cambio en la posición del haz láser sobre el sensor de posición.

Cuando el tip se acerca a la muestra, el cantiléver cambia de su posición de equilibrio debido a la fuerza que experimentan los átomos de la punta del tip más cercanos a la muestra. El cantiléver se curva hacia la muestra cuando la fuerza es atractiva, y se curva en dirección contraria cuando la fuerza es repulsiva.

Cuando la muestra se acerca a la punta en el régimen de no contacto (régimen de fuerza atractiva), Las interacciones de Van der Waals (VDW) hacen que el tip y cantiléver se inclinen hacia la muestra. Cuando la muestra se mueve más hacia el tip, en un momento dado (en el punto de contacto) la fuerza de atracción creciente excede la constante de resorte del cantiléver, y la punta “salta” y toca la superficie de la muestra, lo que establece un contacto con la muestra.

Si la muestra se mueve aún más hacia la punta, el cantiléver se curva proporcionalmente al movimiento vertical de la muestra (régimen de contacto o de fuerza repulsiva). Además de la flexión del cantiléver, la punta y la muestra pueden sufrir deformaciones elásticas (reversibles) o plásticas (irreversibles). Las imágenes se forman mediante el registro de los efectos de las fuerzas de interacción entre la punta y el cantiléver que escanea la muestra. El escáner y el circuito de retroalimentación electrónica, junto con la muestra, cantilever, y la palanca óptica forman un bucle de retroalimentación configurado para este propósito. La presencia de una retroalimentación bucle permite no solo medir la fuerza en la muestra sino que también la controla, permite la adquisición de imágenes a fuerzas muy bajas entre la punta y la muestra.

El escáner es una etapa de posicionamiento extremadamente exacto utilizado para mover la punta sobre la muestra formando de esta manera una imagen que generalmente es realizado por un tubo piezoeléctrico. A medida que la sonda escanea la superficie, una imagen topográfica es obtenida almacenando las señales de control vertical enviados por el circuito de realimentación, el scáneo genera movimientos hacia arriba y hacia abajo de acuerdo a la morfología de la superficie, manteniendo constantes las fuerzas de interacción.

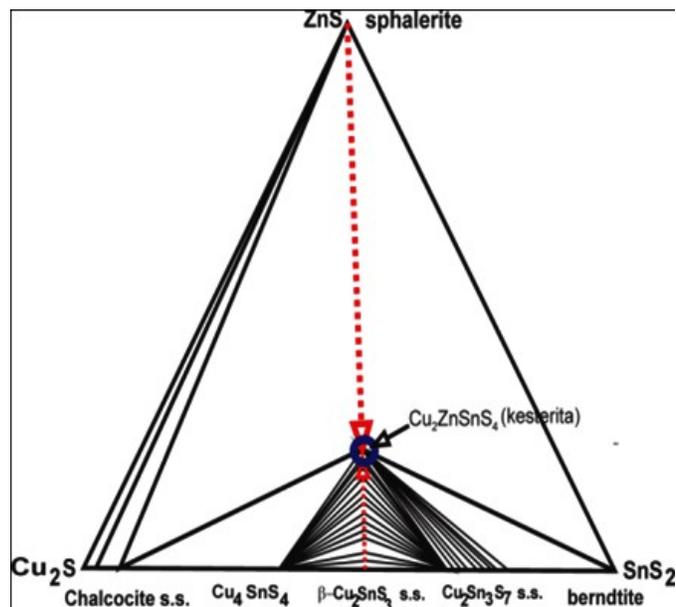
Los datos de imagen se muestrean digitalmente en intervalos de igual espacio, generalmente desde 64 hasta 2048 puntos por línea. El número de líneas generalmente se elige para ser igual al número de puntos de datos por línea, la obtención final es un cuadrado de puntos de datos cada uno correspondiente a una coordenada relativa x,y, z en el espacio de la superficie de la muestra.

Por lo general, durante el análisis de datos están representadas por imágenes en escala de grises, en la que el brillo de los puntos puede variar desde el negro al blanco a través de 256 niveles correspondientes a la información obtenida por el microscopio (que puede ser de altura, fuerza, fase, y así sucesivamente).

### 3. SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS DEL COMPUESTO $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS).

La síntesis del compuesto  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  puede ser realizada siguiendo una de las rutas indicadas en el diagrama de fases ternario pseudo-binario de los sulfuros  $\text{ZnS-SnS}_2\text{-Cu}_2\text{S}$  mostrado en la Figura 3-1, que dan información sobre las proporciones molares requeridas en la obtención de la fase kesterita  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  a  $600^\circ\text{C}$  [38].

Figura 3-1. Diagrama de fases ternario pseudo-binario de los sulfuros primarios  $\text{ZnS-SnS}_2\text{-Cu}_2\text{S}$ .



En este trabajo las películas delgadas de CZTS se sintetizaron siguiendo la ruta señalada con líneas rojas punteadas en la Figura 3-1, la cual incluye dos etapas, en la primera etapa se creció el compuesto ternario  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  a través de co-precipitación de los precursores binarios  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{SnS}_2$ , para ello se empleó la técnica Chemical Bath Deposition (CBD) la cual se asistió con membranas de nitrocelulosa con el fin de favorecer el crecimiento del semiconductor en fase heterogénea.

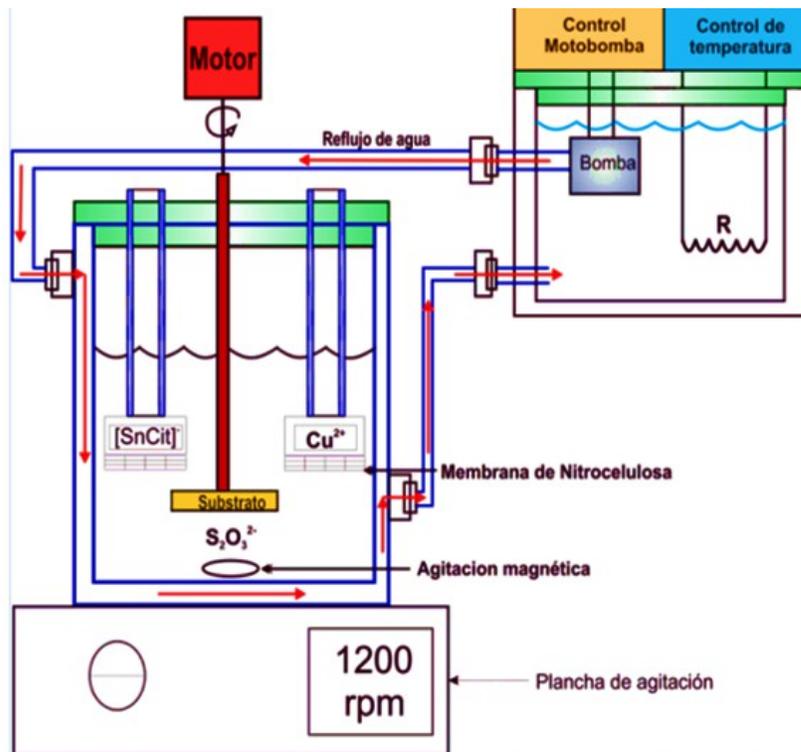
En una segunda etapa, se depositó sobre el compuesto ternario una película delgada de ZnS por el método CBD convencional este procedimiento se repitió para aumentar el espesor de la película. Posteriormente el sistema CTS/ ZnS se sometió a un tratamiento térmico a temperaturas del orden de  $500^\circ\text{C}$  para activar la reacción que da lugar a la formación del compuesto cuaternario  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  ( $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 + \text{ZnS} \rightarrow \text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ).

### **3.1 Síntesis del compuesto $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ (CTS).**

La síntesis del compuesto CTS se realizó en una sola etapa siguiendo una ruta novedosa, utilizando para esto un reactor diseñado e implementado especialmente en el marco de este trabajo. El montaje experimental se muestra en la Figura 3-2. Este consta de lo siguiente:

- i) Porta sustrato que sostiene el sustrato y lo mantiene rotando dentro de la solución a través de un motor de velocidad de rotación variable.
- ii) Reactor enchaquetado de vidrio de borosilicato con una capacidad de 140 ml por el cual se hace circular agua que calienta la solución de trabajo a la temperatura deseada. Dentro del reactor se encuentra una solución de tiosulfato de sodio que a la temperatura de trabajo proporciona el anión bisulfuro ( $\text{HS}^-$ ) al proceso (el mecanismo será discutido más adelante).
- (iii) dos membranas de nitrocelulosa que contienen las soluciones que suministran en forma controlada los precursores metálicos ( $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Sn}^{2+}$ ).
- iv) Baño termostático con sistema de control de temperatura PID, que suministra agua caliente al reactor a través de una moto-bomba de flujo variable.
- v) Plancha que proporciona agitación magnética a la solución de trabajo.

Figura 3-2. Montaje experimental usado para la síntesis de películas delgadas por CBD asistido con membranas de difusión.

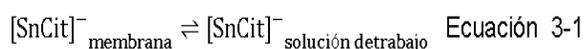


El aspecto novedoso del método de síntesis propuesto en este trabajo tiene que ver con uso de membranas de nitrocelulosa, las cuales se usaron para dosificar a una velocidad adecuada los precursores  $Cu^{2+}$  y  $[SnCit]^-$  con el propósito de precipitar en forma controlada los compuestos binarios  $Cu_2S$  y  $SnS_2$ .

Las películas delgadas sintetizadas mediante el método propuesto en este trabajo para obtener el compuesto CTS se prepararon usando una solución de tiosulfato de sodio ( $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ) (la cual denominamos solución de trabajo) usada como fuente del calcogenuro  $HS^-$ ; a esta solución fue adicionada de manera controlada con membranas de nitrocelulosa una solución de Cloruro de cobre (II) ( $CuCl_2 \cdot 5H_2O$ ) como fuente del ion  $Cu^{2+}$  y empleando una segunda membrana se adiciono una solución de Cloruro de Estaño (II) ( $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ ) que aporó el ion  $Sn^{2+}$  el cual fue acomplejado con citrato de sodio ( $Na_3(C_3H_5O(COO)_3)$ ) formando la especie  $[SnCit]^-$  [39].

### 3.1.1 Mecanismo de reacción propuesto.

Para el control de la cinética de crecimiento de películas delgadas se emplearon membranas de nitrocelulosa donde los precursores  $\text{Cu}^{2+}$  y  $[\text{SnCit}]^-$  se adicionaron controladamente a la solución de trabajo; dicha membrana se emplea en procesos de micro filtración y tiene un tamaño de poro promedio de 240nm por lo cual de acuerdo a la clasificación realizada y publicada por la IUPAC se cataloga como una membrana porosa [40], en la que los mecanismos de transporte que facilitan el paso de los precursores catiónicos a través de esta son principalmente procesos difusivos producto del gradiente de concentración existente dentro y fuera de la membrana; además se presenta un segundo tipo de transporte mediado por la porosidad de la membrana cuya fuerza impulsora es la diferencia de presiones debida a la columna de solución dentro de la membrana [41]; este proceso es representado a través de la ecuación 3-1 y ecuación 3-2, y resulta ser un paso decisivo para la formación del compuesto CTS libre de compuestos binarios secundarios indeseados.



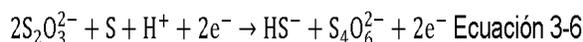
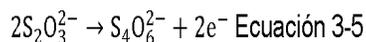
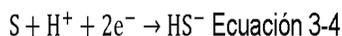
Dependiendo del transporte de estas especies a través de la membrana se obtendrá una concentración determinada en la solución de trabajo; una alta concentración de los cationes en la solución de trabajo favorece un mecanismo de crecimiento en fase homogénea, mientras que si las concentraciones son demasiado bajas la velocidad de crecimiento de la película es muy lenta lo cual no es conveniente en una eventual producción a escala industrial.

Al mismo tiempo a la difusión de las especies  $\text{Cu}^{2+}$  y  $[\text{SnCit}]^-$  se da la formación del ion  $\text{HS}^-$  por disproporción del ion  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  de acuerdo a las reacciones mostradas en la ecuación 3-3 a la ecuación 3-5.

En medio ácido el ion  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  se disocia formando el ion bisulfito y azufre elemental [42], [43].



Posteriormente el azufre producido en la anterior reacción es reducido a  $S^{2-}$  por el ion  $S_2O_3^{2-}$  en exceso en la solución:

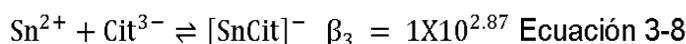


Por otro lado para que el ion bisulfuro ( $HS^-$ ) reaccione para dar los compuestos binarios  $SnS_2$  y  $Cu_2S$  en la solución de trabajo se necesita  $Sn^{4+}$  y  $Cu^+$  libre en el medio de reacción, esto se lleva a cabo posiblemente mediante los siguientes procesos:

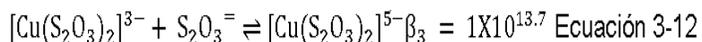
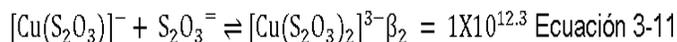
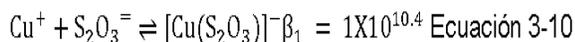
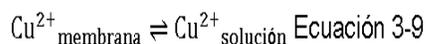
1) Difusión controlada del complejo  $[SnCit]^-$  hacia la solución de trabajo a través de la membrana.



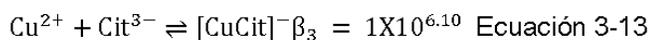
2) Liberación controlada del ion  $Sn^{2+}$  gracias al equilibrio químico formado por el complejo [39] .



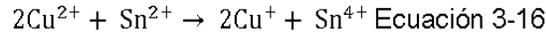
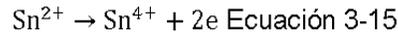
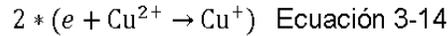
De manera análoga el ion  $Cu^{2+}$  es transportado del interior de la membrana hacia la solución de trabajo y allí forma los siguientes complejos con el ion tiosulfato [44], [45].



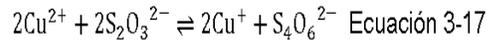
En solución debido a la presencia de iones citrato también se pueden presentar el siguiente complejo:



3) Los iones  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Sn}^{2+}$  en solución participan en la siguiente reacción redox:

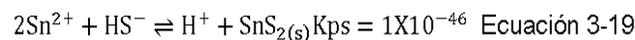
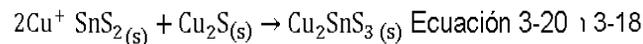


Adicionalmente el ion  $\text{Cu}^{2+}$  es reducido por el ion tiosulfato de acuerdo a la siguiente reacción:

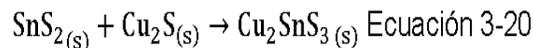


La formación del sólido ocurre cuando el producto iónico de las concentraciones de los precursores supera el valor de la constante de producto de solubilidad ( $K_{ps}$ ), dependiendo de la magnitud del producto iónico se verá favorecido el crecimiento en fase homogénea o heterogénea [46].

El tiempo en el cual se llega a esta concentración es denominado tiempo de inducción y para que la co-precipitación se dé en solución deben existir especies libres tanto de  $\text{Sn}^{4+}$  y  $\text{Cu}^+$  como de  $\text{HS}^-$ , como se observan en las siguientes reacciones:



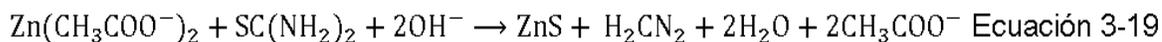
Posteriormente a la formación de los binarios  $\text{SnS}_2$  y  $\text{CuS}_2$ , estos reaccionan formando el ternario  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  de acuerdo a la siguiente reacción:



### 3.2 Síntesis de películas delgadas de ZnS.

La preparación de películas delgadas de ZnS se realizó por el método CBD convencional el cual se llevó a cabo introduciendo un sustrato en una solución alcalina, que contiene como fuente de azufre tiourea y acetato de zinc como fuente del catión  $\text{Zn}^{2+}$ ; para ajustar el pH de la solución se utilizó una solución amortiguadora que mantiene el pH constante durante el crecimiento de la película y un agente acomplejante que en este caso fue citrato de sodio que adicionalmente es usado para controlar la liberación del metal en la solución.

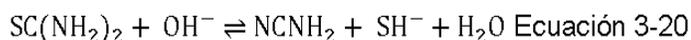
El método CBD utilizado para obtener las películas de ZnS sigue la siguiente reacción química:



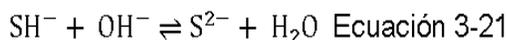
Como agente acomplejante se utilizó citrato de sodio ( $\text{Na}_3\text{Cit}$ ), este actúa como ligante el cual forma complejos estables con el catión zinc, la adición del acomplejante, disminuye la formación de ZnS en solución, además permite minimizar la formación de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  y ZnO [47].

De manera análoga a la co-precipitación de los compuestos binarios  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{SnS}_2$ , la formación del sólido ocurre cuando el producto de las concentraciones de los precursores supera el valor de la constante de producto de solubilidad ( $k_{ps}$ ); para que esto se dé en solución deben existir especies libres tanto de  $\text{Zn}^{2+}$  como de  $\text{S}^{2-}$ .

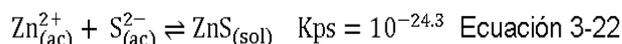
El  $\text{S}^{2-}$  es generado como especie libre en solución debido a la hidrólisis en medio básico de la tíoúrea [48].



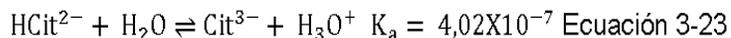
Una vez se ha formado la especie ( $\text{HS}^-$ ) en medio básico se genera el ión  $\text{S}^{2-}$  de la siguiente manera:



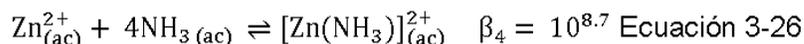
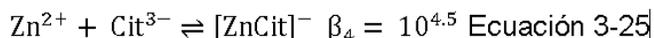
El equilibrio de precipitación es como sigue:



Teniendo en cuenta las condiciones de síntesis, otros equilibrios que se pueden presentar en solución durante la reacción los cuales son:



Hidrólisis del buffer [50]:



Formación de complejos [ 47], [51], [52]]:Las películas de ZnS se prepararon usando soluciones que contienen: tiourea como fuente de azufre; acetato de zinc como fuente de  $Zn^{2+}$ , citrato de sodio como agente acomplejante y amoniaco para regular el pH.

La síntesis de películas delgadas de ZnS por el método CBD se realizó usando el reactor mostrado en la Figura 3-3 y tomando como base experimental los parámetros de síntesis que fueron optimizados (ver Tabla 3-1) en el marco de un trabajo de tesis previo realizado dentro del grupo [53].

Figura 3-3. Montaje experimental usado para la síntesis de películas delgadas de ZnS mediante CBD convencional.

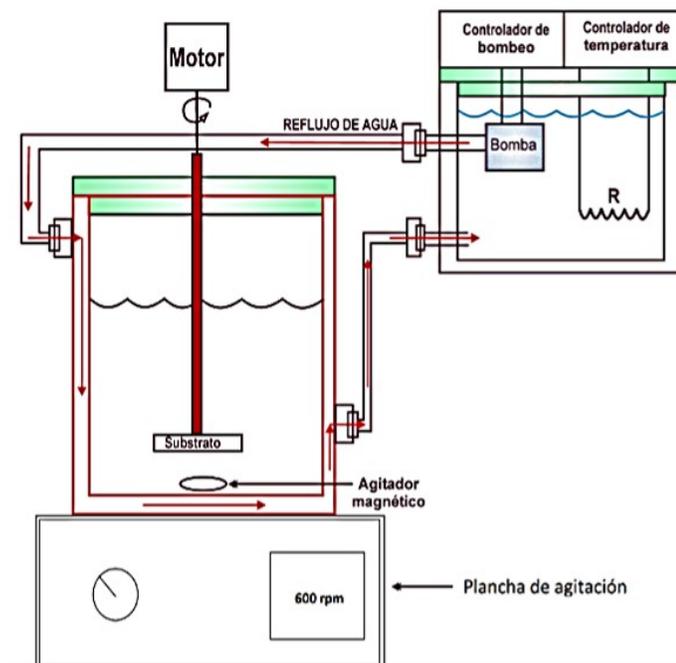


Tabla 3-1. Parámetros de síntesis usados para crecer las películas delgadas de ZnS sobre CTS.

Parámetros de síntesis	Unidades	Condición
Temperatura de solución	(°C)	80
Concentración de Tiourea $CH_4N_2S$	(mM)	150
Concentración de $Zn^{2+}$	(mM)	30
Concentración de Citrato	(mM)	30
pH		10.5
Tiempo	(min)	30

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Teniendo en cuenta que se busca el crecimiento en fase única del compuesto  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , y que sus propiedades son afectadas por los parámetros síntesis (concentración de precursores, pH, concentración de acomplejante y temperatura), se realizó un estudio en el que se optimizó los parámetros de síntesis lográndose de esta forma obtener en forma reproducible películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  libres de impurezas, el cual fue usado posteriormente como precursor en la síntesis del compuesto cuaternario  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .

Vale la pena resaltar que previo a este trabajo se realizó un estudio que condujo a la obtención de parámetros de síntesis óptimos para el crecimiento de películas delgadas de los precursores binarios  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{SnS}_2$  con el método de síntesis CBD asistido con membranas de nitrocelulosa, para posteriormente llegar por deposición secuencial al compuesto ternario  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ . Dicho estudio fue realizado en el marco de una tesis de grado realizado dentro del grupo de investigación [54], donde se logró determinar las mejores condiciones de síntesis usando un diseño experimental basado en una matriz de veinticinco ensayos donde se variaron los valores de concentración del precursor metálico, temperatura de síntesis y se mantuvo constante la concentración de tiosulfato, pH y concentración de acomplejante.

La influencia de la concentración del ión  $\text{Cu}^{2+}$  en el crecimiento de película delgada del semiconductor  $\text{Cu}_2\text{S}$  se estudió de 10 - 45 mM, la concentración del catión  $\text{Sn}^{2+}$  se varió entre 154 y 163 mM y la temperatura de síntesis entre 40 y 80° C.

En la Tabla 4-1 y Tabla 4-2 se presentan los mejores parámetros que condujeron a la síntesis de películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{SnS}_2$ . Para llegar a dichos resultados inicialmente se realizaron ensayos preliminares en nuestro laboratorio y se tomó como base valores reportados en la literatura. La obtención de los compuestos de interés fueron verificados a través de medidas de difracción de rayos-x.

Tabla 4-1. Valores de los parámetros de síntesis que condujeron al crecimiento de películas delgadas en las fases  $\text{SnS}_2$ .

Reactivo	Unidades	Condición
Concentración de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	(mM)	270
Concentración de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(mM)	154
Concentración de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(mM)	400
pH		6
Temperatura	(°C)	70

Tabla 4-2. Valores de los parámetros de síntesis que condujeron al crecimiento de películas delgadas en las fases  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

Reactivo	Unidades	Concentración
Concentración de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	(mM)	270
Concentración de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(mM)	15
Concentración de Glucosa	(mM)	130
pH		6
Temperatura	(°C)	70

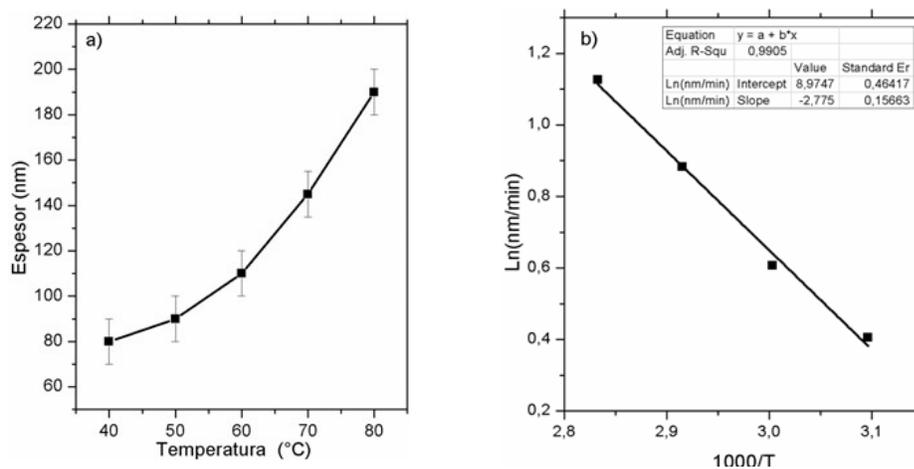
Mediante ensayos preliminares en los que se tomó como base los resultados mostrados en la Tabla 4-1 y Tabla 4-2 se encontró que al co-precipitar los compuestos  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{SnS}_2$  se presenta algunas diferencias en las condiciones de síntesis comparado con el método secuencial para poder obtener películas delgadas con buenas características de adherencia:

- 1) Por co-precipitación se emplearon menores concentraciones de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  comparado con el método secuencial.
- 2) Los agentes reductores empleados en este trabajo en la reducción del catión  $\text{Cu}^{2+}$  son principalmente el ion tiosulfato y el catión  $\text{Sn}^{2+}$  de acuerdo a las reacciones mencionadas en el capítulo 3.
- 3) La relación inicial de [citrato de sodio]/ $[\text{Sn}^{2+}]$  empleada fue 2:1.

#### 4.1 Efecto de parámetros de síntesis del compuesto CTS.

El efecto de los parámetros de síntesis sobre la velocidad de crecimiento de las películas delgadas fue estudiado a través de medidas del espesor en dependencia de las variables que afectan dicho proceso. La Figura 4-1a muestra cómo varía el espesor de las películas sintetizadas por co-precipitación de los compuestos binarios  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{SnS}_2$  en función de la temperatura durante 1 hora de síntesis.

Figura 4-1. a) Variación del espesor de películas delgadas de CTS en función de la temperatura de síntesis (Tiempo de deposición 60 minutos), b) curva de log velocidad de crecimiento en nm/min vs  $1000/T$ .



La temperatura se varió en el rango comprendido entre 40 y 80°C, y se empleó las condiciones de trabajo mostrados en la Tabla 4-3; la Figura 4-1b muestra adicionalmente una curva del logaritmo natural de la velocidad de crecimiento vs 1000/T usada para determinar la energía de activación del proceso de crecimiento de película delgada.

Se observa en la Figura 4-1a que existe un incremento significativo en el espesor de las películas a medida que aumenta la temperatura, que puede ser debido a que al incrementar este parámetro existe mayor probabilidad de que las moléculas involucradas en la reacción superen la energía de activación del proceso, generando un mayor número de colisiones efectivas que favorecen el crecimiento en fase heterogénea; adicionalmente los cambios de temperatura afectan los factores termodinámicos y cinéticos del proceso de formación y crecimiento de películas delgadas; al aumentar la temperatura aumenta el valor del producto de solubilidad ( $K_{ps}$ ) y disminuye el valor de la constante de formación de complejos ( $\beta$ ), [50], [55].

Tabla 4-3. Parámetros de síntesis empleados durante la evaluación del efecto de la temperatura.

Parámetros	Unidades	Condición
Concentración de SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	(mM)	60
Concentración de CuCl <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O	(mM)	15
Concentración de Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> .H <sub>2</sub> O	(mM)	120
Concentración de Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	(mM)	160
pH		6
Tiempo	(h)	1

La energía de activación del proceso de crecimiento de películas delgadas de CTS se puede calcular usando la ecuación de Arrhenius:

$$v_o(T) = A \exp \frac{E_a}{RT} \text{ Ecuación 4-1}$$

Donde A es un factor pre-exponencial;  $E_a$  corresponde a la energía de activación del proceso, R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta. Linealizando la ecuación se obtiene:

$$\ln(v) = \ln A - \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} \right) \text{ Ecuación 4-2}$$

La energía de activación calculada a partir de la ecuación linealizada de Arrhenius y la ecuación obtenida de la Figura 4-1b , fue de 23,1KJ/mol, teniendo en cuenta que esta energía de activación es menor a 50 kJ/mol, al proceso de formación de película se le puede asociar a un crecimiento principalmente por mecanismos ion-ion. Este resultado es importante ya que uno de los objetivos del uso de membranas en el método de síntesis CBD es favorecer el transporte de las especies iónicas desde la superficie de la membrana hasta la superficie del sustrato facilitando un crecimiento del semiconductor en fase heterogénea por mecanismos ion-ion.

Por otro lado para estudiar la influencia de la concentración del ion  $\text{Cu}^{2+}$  en el crecimiento de películas delgadas mediante la co-precipitación de los compuestos binarios  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{SnS}_2$  se varió la concentración en un rango de 5mM a 35mM manteniendo constante los demás parámetros de síntesis de acuerdo a la Tabla 4-4.

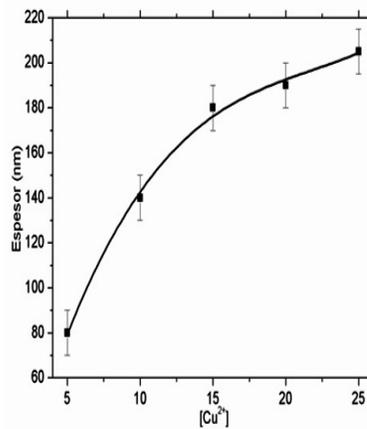
Tabla 4-4. Parámetros de síntesis de películas de CTS mantenidos constantes durante el estudio del efecto de la concentración del ion  $\text{Cu}^{2+}$ .

Parámetros	Unidades	Condición
Concentración de $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(mM)	60
Concentración de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(mM)	120
Concentración de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	(mM)	130
pH		6
Temperatura	(°C)	80
Tiempo	(h)	1

En este estudio se observaron 3 zonas de interés (Ver Figura 4-2); a bajas concentraciones entre 5 y 15 mM existe un crecimiento lineal a medida que se incrementa la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$ , indicando que en este rango de concentración predomina un crecimiento de película en fase heterogéneo debido a que posiblemente la concentración en el sistema no excede significativamente al producto de solubilidad [56]; es importante resaltar que la concentración del catión  $\text{Cu}^{2+}$  en la solución de trabajo dependerá de los procesos de transporte lineales que ocurren a través de la membrana de nitrocelulosa empleada, además se ve afectada por relación molar entre el catión  $\text{Cu}^{2+}$  y el anión tiosulfato ya que estas dos especies forman complejos en la solución de trabajo.

Figura 4-2. Variación del espesor de películas delgadas de CTS en función de la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$ . Tiempo de deposición 60 minutos.

A concentraciones entre 15 mM y 25mM se observa que hay una disminución en la



velocidad de crecimiento si se compara con la zona lineal; este decrecimiento se debe a que en la co-precipitación de los compuestos binarios  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{SnS}_2$  se da competitivamente tanto en fase heterogénea como en fase homogénea debido a la alta concentración de cationes principalmente  $\text{Cu}^{2+}$  en el medio de reacción. A concentraciones mayores que 25mM las películas obtenidas no presentan buena adherencia, posiblemente debido a que en este rango de concentración el mecanismo de crecimiento predominante se da en fase homogénea y la película resultante se genera mayoritariamente por la adhesión de clúster-clúster sobre la superficie del sustrato.

La Figura 4-3a, b muestra cómo se afecta el espesor de las película sintetizadas cuando se varia la concentración del catión  $\text{Sn}^{2+}$  y la relación molar de acomplejante/Catión  $\text{Sn}^{2+}$  ( $[\text{Cit}^3]/[\text{Sn}^{2+}]$ ). La variación del espesor de las películas de CTS en función de la concentración de  $\text{Sn}^{2+}$  presenta un comportamiento similar al observado en la variación de la concentración del catión  $\text{Cu}^{2+}$ ; una zona de crecimiento lineal entre 40 y 60 mM, posteriormente a concentraciones entre a 60 mM y 70 mM la velocidad de crecimiento se hace menor y a concentraciones alrededor de 80 mM decrece el espesor de la película, posiblemente debido a que el exceso del precursor metálico en la solución favorece un crecimiento en fase homogénea adicionando clúster sobre la superficie de la película que pueden ser fácilmente removidos durante el lavado de la película.

Figura 4-3. Variación del espesor de películas delgadas de CTS en dependencia de: a) concentración de  $\text{Sn}^{2+}$  y b) relación  $[\text{Cit}^{3-}]/[\text{Sn}^{2+}]$ . Tiempo de deposición 60 minutos.

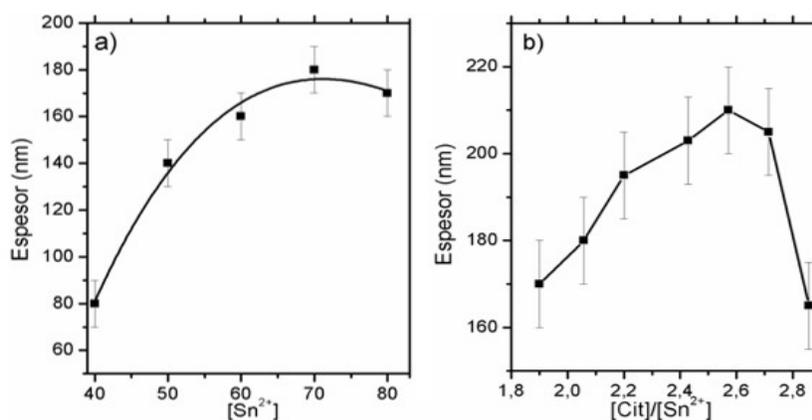


Tabla 4-5. Parámetros de síntesis de películas de CTS mantenidos constantes durante el estudio del efecto de la concentración del ion  $\text{Sn}^{2+}$ .

Parámetros	Unidades	Condición
Concentración de $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(mM)	15
Concentración de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(mM)	120
Concentración de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	(mM)	130
pH		6
Temperatura	(°C)	80
Tiempo	(h)	1

Para estudiar la variación de la relación  $[\text{Cit}^{3-}]/[\text{Sn}^{2+}]$  se fijó la concentración de  $\text{Sn}^{2+}$  en el valor óptimo obtenido de 70 mM y las demás condiciones de síntesis se mantuvieron constantes de acuerdo a la Tabla 4-5. La relación  $[\text{Cit}^{3-}]/[\text{Sn}^{2+}]$  se varió en un rango entre 1,9 a 2,8. Los resultados de la (Figura 4-3b) muestran que a relaciones  $[\text{Cit}^{3-}]/[\text{Sn}^{2+}]$  entre 2,1-2,6 existe un aumento del espesor de la película a medida que aumenta la cantidad del acomplexante  $\text{Cit}^{3-}$ ; este comportamiento es causado por el hecho de que a bajas concentraciones de acomplexante existe una alta concentración de  $\text{Sn}^{2+}$  libre en la solución de trabajo, lo cual hace que el producto de solubilidad mayor al  $K_{ps}$  favoreciéndose la precipitación en fase homogénea.

Al aumentar la concentración de  $\text{Cit}^{3-}$  el equilibrio es desplazado hacia la formación del complejo  $[\text{SnCit}]^-$  disminuyendo la concentración de ion  $\text{Sn}^{2+}$  en el medio de reacción hasta llegar a una relación óptima de acomplejante/catión de 2,6.

Al aumentar la relación a 2,6 el espesor tiende a disminuir debido a que se favorece la formación del complejo  $[\text{SnCit}]^-$ , sin embargo, si la concentración de acomplejante es muy alta la liberación del catión por efecto del equilibrio químico a la solución será muy lento y por consiguiente la velocidad de crecimiento de película también será más lenta observándose un menor espesor en un tiempo dado.

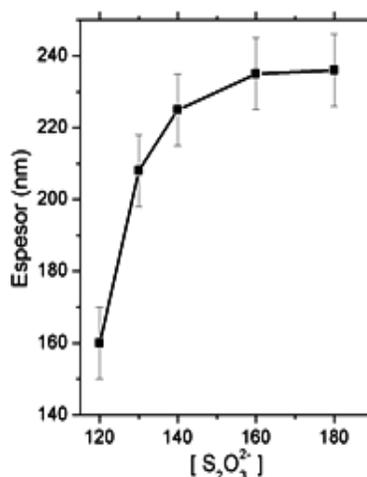
El efecto de la concentración del ion tiosulfato ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) sobre la velocidad de crecimiento mostrado en la Figura 4-4. Este estudio se realizó variando la concentración de ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) entre 120 y 180 mM manteniendo los demás parámetros de síntesis constantes de acuerdo a la Tabla 4-6, la Figura 4-4 muestra que en la región de baja concentración comprendida entre 120mM y 140mM existe la mayor velocidad de crecimiento de película y a valores de concentración mayor de 140 mM la velocidad de crecimiento tiende a disminuir.

Tabla 4-6. Parámetros de síntesis usados en el estudio del efecto de la concentración del ion Tiosulfato ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) sobre la velocidad de crecimiento de películas delgadas de CTS.

Parámetros	Unidades	Condición
Concentración de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(mM)	20
Concentración de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(mM)	70
Concentración de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(mM)	180
pH		6
Temperatura	°C	80
Tiempo	(h)	1

Al aumentar la concentración del tiosulfato la reacción que más favorecida es la formación de los complejos con  $\text{Cu}^{2+}$  depende directamente de la concentración de ion tiosulfato ( $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$ ,  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ ,  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ ); debido a esto posiblemente disminuya la formación del compuesto binario  $\text{Cu}_2\text{S}$  generando la tendencia observada entre 140-180 mM.

Figura 4-4. Variación del espesor de películas delgadas de CTS en función de la concentración de ion Tiosulfato  $[S_2O_3^{2-}]$  depositadas en un tiempo de 60 minutos.



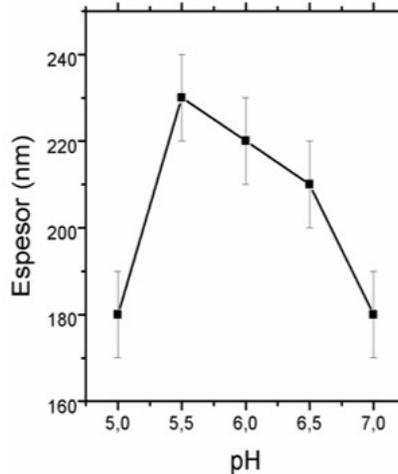
En las reacciones en solución acuosa la concentración de iones  $H^+$  y  $OH^-$  juega un papel decisivo en la generación de especies formadas, en este trabajo se estudió también el efecto del pH de la solución de trabajo sobre el crecimiento de la película de CTS, bajo las condiciones mostradas en la Tabla 4-8. Simultáneamente a la realización de este trabajo se realizó la simulación termodinámica del sistema en estudio por J.M.Correa [57] integrante del grupo de investigación, en el cual se determinó que a pH neutro-acido las especies predominantes son los complejos de los cationes metálicos mostrados en el capítulo 3 los cuales inhiben la formación de especies oxigenadas como óxidos e hidróxidos de Cu y Sn, debido a ello se varió el pH a valores entre 4-7; el comportamiento en el crecimiento de película es mostrado en la Figura 4-5.

Tabla 4-8. Parámetros de síntesis empleados en el estudio del efecto del pH en el crecimiento de películas delgadas de CTS.

Parámetros	unidades	Condición
Concentración de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$	(mM)	70
Concentración de $CuCl_2 \cdot H_2O$	(mM)	20
Concentración de $Na_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$	(mM)	180
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	(mM)	160
Tiempo	(h)	160
Temperatura	(°C)	80

Como muestra la Figura 4-5 el valor óptimo de pH en el crecimiento de película delgada se encuentra en un rango entre 5,5- 6; a pH mayores a este intervalo se observa un decrecimiento del espesor de la película delgada debido principalmente a que la velocidad de disproporción del ion tiosulfato se hace menor [43] generando una disminución de la concentración de iones  $\text{HS}^-$  en el medio.

Figura 4-5. Variación del espesor de películas delgadas de CTS en función del pH. Tiempo de deposición 60 minutos.

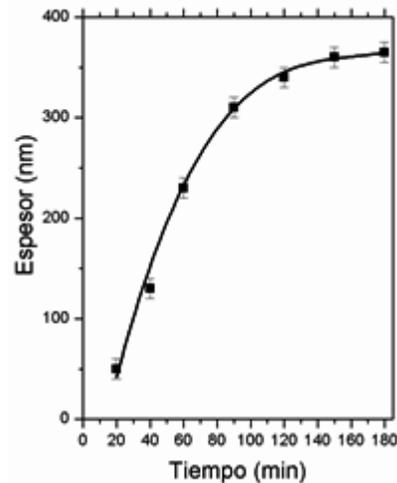


Por otro lado, a valores menores de 5,5 debido a la rápida velocidad de formación del ion  $\text{HS}^-$  es posible que el producto de solubilidad aumente generando la rápida precipitación de los compuestos binarios favoreciendo el crecimiento en fase homogénea, por otro lado a pH inferiores a 4 la solución toma un aspecto lechoso lo cual evidencia la aparición de exceso de azufre elemental, se encontró experimentalmente que a estos valores de pH no se forma película delgada sobre el sustrato, sin embargo si se generó precipitado en la solución de trabajo.

Generalmente al variar el tiempo de deposición en la fabricación de películas delgadas por CBD se observan generalmente 4 zonas de interés [58]: En la primera zona (de inducción) correspondiente a los primeros minutos se generan los primeros núcleos; se encontró que el tiempo de inducción en nuestro sistema es de 8 - 10min lo cual se comprobó debido a que en este intervalo de tiempo la solución cambia su coloración al formarse los primeros núcleos en fase homogénea de incoloro a marrón. Una segunda zona en la cual se genera una capa película compacta y densa caracterizada por formarse en mono capas, ocurre a tiempos inferiores o iguales a 20 min. Una tercera zona que se caracteriza por un crecimiento lineal y se observa en nuestro sistema (Figura 4-6) entre 20 minutos y 90 minutos en la que se genera una película menos densa y finalmente una cuarta zona a tiempos mayores de 90 minutos donde la

velocidad de crecimiento disminuye. Experimentalmente se observó que películas fabricadas a tiempos mayores a 60 minutos presentan un alto enriquecimiento de sulfuros de cobre ya que la membrana que contiene el ion  $\text{Sn}^{2+}$  tiende a formar precipitado sobre su superficie limitando el transporte del complejo  $[\text{SnCit}]^-$ . Debido a esta limitante experimental se tomó como mejor tiempo de síntesis un intervalo de 50-60 minutos.

Figura 4-6. Variación del espesor de películas delgadas de CTS en función del tiempo de deposición con las mejores condiciones de síntesis encontradas.



Una segunda zona en la cual se genera una capa película compacta y densa caracterizada por formarse en mono capas, ocurre a tiempos inferiores o iguales a 20 min. Una tercera zona que se caracteriza por un crecimiento lineal y se observa en nuestro sistema (Figura 4-6) entre 20 minutos y 90 minutos en la que se genera una película menos densa y finalmente una cuarta zona a tiempos mayores de 90 minutos donde la velocidad de crecimiento disminuye; experimentalmente se observó que películas fabricadas a tiempos mayores a 60 minutos presentan un alto enriquecimiento de sulfuros de cobre ya que la membrana que contiene el ion  $\text{Sn}^{2+}$  tiende a formar precipitado sobre su superficie limitando el transporte del complejo  $[\text{SnCit}]^-$ . Debido a esta limitante experimental se tomó como mejor tiempo de síntesis un intervalo de 50-60 minutos.

## 4.1.2 Caracterización de las películas delgadas de CTS.

### 4.1.2.1 Caracterización estructural.

En general, la fase, cinética de crecimiento y las propiedades ópticas y morfológicas de las películas delgadas de CTS crecidas por la ruta usada en este trabajo son sensiblemente afectadas por los parámetros de síntesis. Lo más común es obtener muestras que presentan mezcla de fases ternarias ( $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  y  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$ ) y binarias ( $\text{CuS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{SnS}$ ,  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ , etc.) las cuales no permiten obtener películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  libre de fases secundarias. Sin embargo, en este trabajo se logró encontrar condiciones de síntesis que permitieron crecer películas de CTS que presentan únicamente la fase  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ . Las mejores condiciones de síntesis encontradas mediante co-precipitación de los compuestos binarios  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{SnS}_2$  por CBD asistido con membranas de nitrocelulosa son mostradas en la Tabla 4-9.

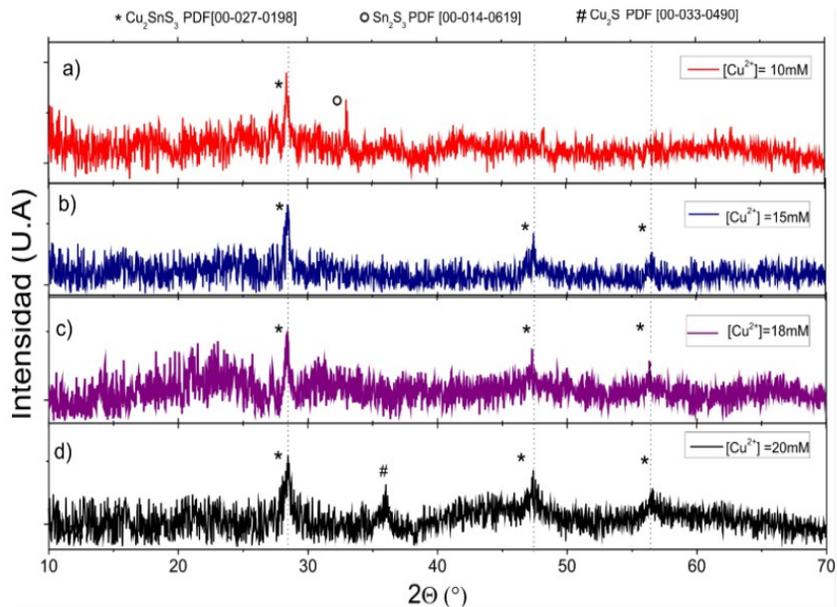
Tabla 4-9. Parámetros de síntesis que permitieron crecer películas delgadas por medio de la co-precipitación de los compuestos binarios  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{SnS}_2$ .

Parámetros	Unidades	Condición
Concentración de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(mM)	70
Concentración de $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(mM)	20
Concentración de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(mM)	180
Concentración de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	(mM)	160
pH		15.5
Temperatura	(°C)	80
Tiempo	(h)	1

Para llegar a una adecuada proporción de sulfuros binarios  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{SnS}_2$  depositados en la película y así poder obtener películas del compuesto de interés  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  se realizaron 4 ensayos, en los que se obtuvieron películas delgadas variando la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  entre 10 y 20 mM manteniendo constante la concentración del catión  $\text{Sn}^{2+}$  en 70 mM que fue el mejor parámetro de síntesis encontrado durante el estudio de dicha variable en el crecimiento de película y los demás parámetros de síntesis se mantuvieron constantes de acuerdo a la Tabla 4-9; posteriormente las películas obtenidas se trataron térmicamente a una temperatura de 500°C en atmósfera de nitrógeno, a una presión del

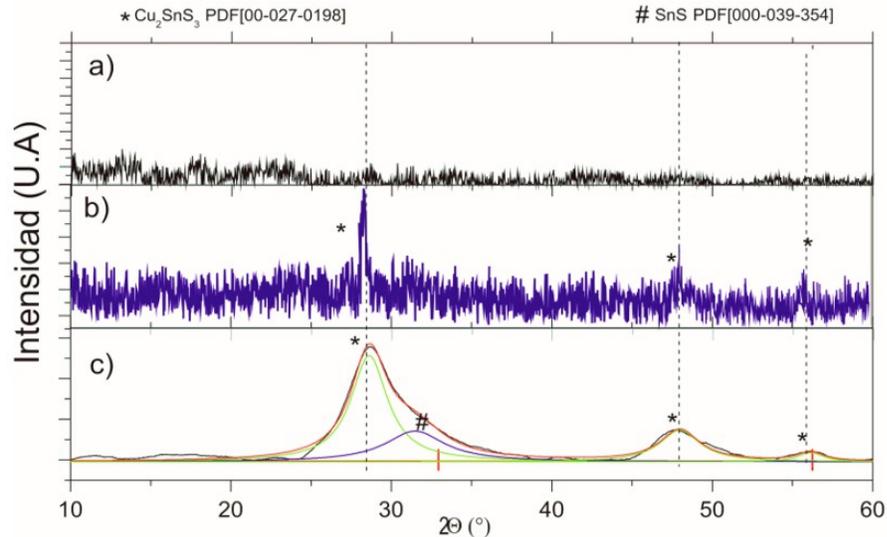
orden de  $1 \times 10^{-1}$  mBar. La Figura 4-7 muestra espectros de difracción de rayos X correspondientes a películas de CTS preparadas bajo diferentes concentraciones de  $\text{Cu}^{2+}$ . Se observa que todas las muestras exhiben picos de difracción en  $2\theta = 28.51^\circ$ ,  $2\theta = 47.50^\circ$  y  $2\theta = 56.1^\circ$  que corresponden a la fase  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  (kumarita) (carta PDF # [00-027-0198]).

Figura 4-7. Comparación del patrón de difracción de películas delgadas de CTS sintetizadas mediante la co-precipitación de los compuestos binarios  $\text{Cu}_2\text{S}$  Y  $\text{SnS}_2$  variando la concentración del ion  $\text{Cu}^{2+}$ : a) 10 mM, b) 15mM, c) 18mM, d) 20mM y posteriormente sometidas a recocido a  $500^\circ\text{C}$  en atmosfera de  $\text{N}_2$  a una presión de  $1 \times 10^{-1}$  mBar.



El patrón de difracción de la película de CTS fabricada a una concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  de 10mM (Figura 4-7a) muestra adicionalmente una reflexión en  $2\theta = 32^\circ$  asociado al compuesto  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  de acuerdo a la carta PDF # 00-014-0619 indicando que la película de CTS tiene exceso de compuesto binario de Sn. El difractograma de la película de CTS fabricada a una concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  de 20 mM (Figura 4-7c) exhibe adicionalmente una reflexión en  $2\theta = 37^\circ$  asociado a la presencia de  $\text{Cu}_2\text{S}$  de acuerdo a la carta PDF# [00-033-0490], indicando que el compuesto CZTS tiene exceso de especies binarias de cobre.

Figura 4-8 Difractogramas de películas delgadas de CTS sintetizada con una concentración de 15 mM: a) sin recocer y b) recocida. c) Difractograma de una muestra de polvo obtenido de la precipitación del proceso CBD durante la síntesis realizada a una concentración de 15mM.

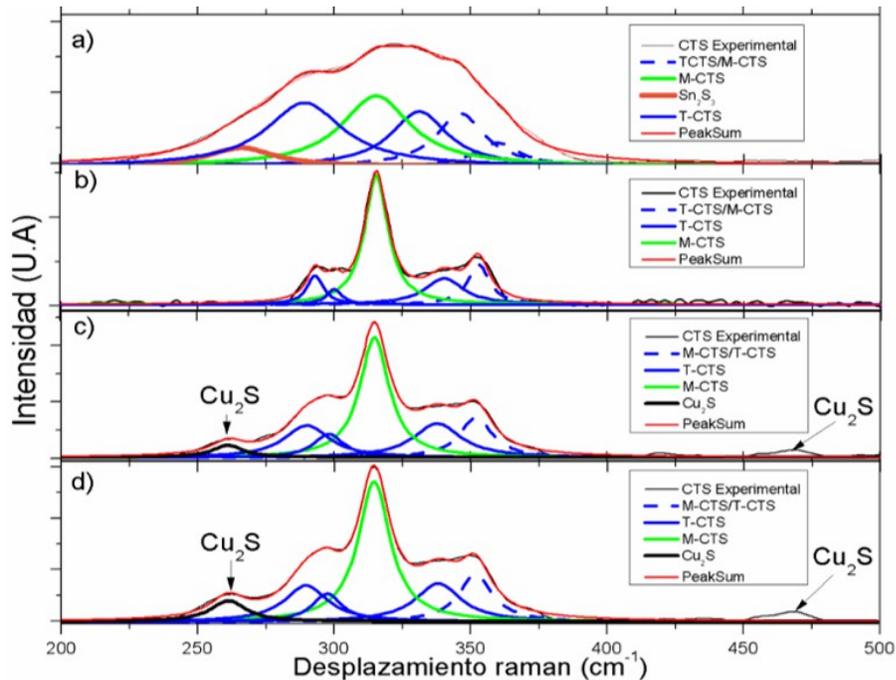


En la Figura 4-8 se comparan los difractogramas de películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  no recocida (Figura 4-8a) y recocida (Figura 4-8b), con el difractograma tomado al material precipitado en el reactor durante su crecimiento (Figura 4-8c). Se encontró que en general las películas de CTS durante el proceso CBD crecen con estructura amorfa, sin embargo cuando estas se someten a tratamiento térmico de  $500^\circ\text{C}$  presentan difractogramas que incluyen reflexiones correspondientes únicamente a la fase  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  (carta PDF #00-027-0198), mientras que el difractograma del material precipitado muestra una reflexión correspondiente a la fase SnS (carta PDF #00-039-354) adicional a reflexiones asociadas a la fase CTS.

En la Figura 4-8 se comparan los difractogramas de películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  no recocida (Figura 4-8a) y recocida (Figura 4-8b), con el difractograma tomado al material precipitado en el reactor durante su crecimiento (Figura 4-8c). Se encontró que en general las películas de CTS durante el proceso CBD crecen con estructura amorfa, sin embargo cuando estas se someten a tratamiento térmico de  $500^\circ\text{C}$  presentan difractogramas que incluyen reflexiones correspondientes únicamente a la fase  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  (carta PDF #00-027-0198), mientras que el difractograma del material precipitado muestra una reflexión correspondiente a la fase SnS (carta PDF #00-039-354) adicional a reflexiones asociadas a la fase CTS.

La Figura 4-9 muestra espectros Raman de las mismas 4 películas de CTS cuyos difractogramas se muestran en la Figura 4-7. Los espectros se tomaron usando un equipo raman Thermo Scientific™ DXR™ el cual está equipado con un diodo láser de 785 nm. Como estos espectros son bastante anchos se realizó una deconvolución de estos con lorentzianas para determinar con mayor confiabilidad los posibles compuestos que pueden estar presentes.

Figura 4-9. Espectros Raman correspondiente a películas delgadas de CTS recocidas en atmósfera de nitrógeno posterior a su deposición variando la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  a) 10mM, b) 15mM, c) 18mM, d) 20mM.



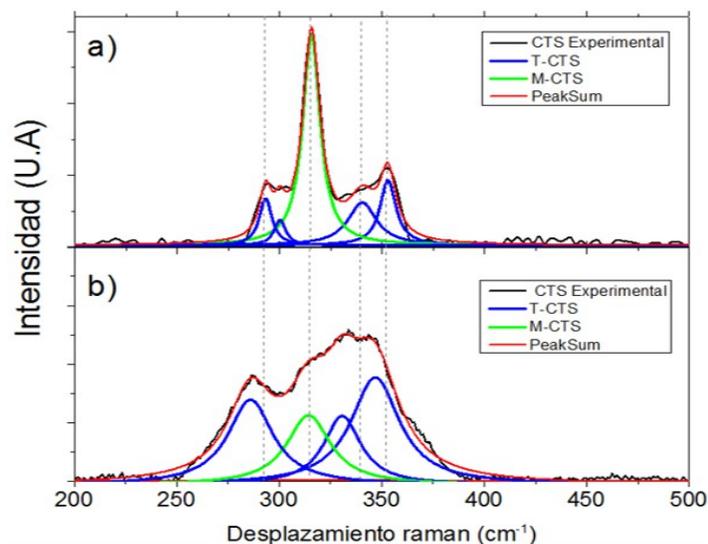
Las señales Raman identificadas en  $288\text{cm}^{-1}$ ,  $300\text{cm}^{-1}$  y  $335\text{cm}^{-1}$  han sido asociadas al compuesto  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  en estructura cristalina tetragonal [33], mientras que la señal alrededor de  $353\text{cm}^{-1}$  ha sido asociada al compuesto  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  con estructura cristalina tanto monoclinica como tetragonal [[35], [34]]. Adicionalmente, la señal alrededor de  $315\text{cm}^{-1}$  también ha sido asociada a la fase  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  con estructura cristalina monoclinica. El espectro de la muestra de CTS preparada con una concentración de  $\text{Cu}^{2+} = 20\text{mM}$ , presenta dos señales adicionales en  $264\text{cm}^{-1}$  y  $475\text{cm}^{-1}$  que han sido asociadas al  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

De los resultados obtenidos a través del estudio con espectroscopia Raman se destacan los siguientes hechos:

- i) La película de CTS preparada con una concentración  $[Cu^{2+}] = 15$  mM presenta señales Raman correspondientes predominantemente a la fase  $Cu_2SnS_3$  tetragonal; sin embargo hay indicios de que en este tipo de muestras también hay formación de CTS con estructura monoclinica.
- ii) Las películas de CTS preparadas a concentraciones  $[Cu^{2+}]$  menores que 15 mM presentan adicionalmente señales Raman asociadas al  $Sn_2S_3$  indicando que estas muestras presentan exceso especies de Sn.
- iii) Las películas de CTS preparadas a concentraciones  $[Cu^{2+}]$  mayores que 15 mM presentan adicionalmente señales Raman asociadas al  $Cu_2S$  indicando que estas muestras presentan exceso de especies de Cu.
- iv) Los resultados del análisis con difracción de rayos-x coinciden razonablemente bien con los obtenidos a partir de espectroscopia Raman.

En la Figura 4-10 se compara el espectro Raman de una película delgada de CTS preparada con una concentración  $[Cu^{2+}] = 15$  mM y sometida a recocido a  $500^\circ C$  con el de una película de CTS preparada bajo los mismos parámetros pero no sometida a recocido.

Figura 4-10. Comparación del espectro Raman de una película delgada de CTS depositada por CBD a una concentración de 15 mM de  $Cu^{2+}$  a) sometida a recocido a  $500^\circ C$  en atmosfera de nitrógeno con el de b) muestra de CTS no recocida.

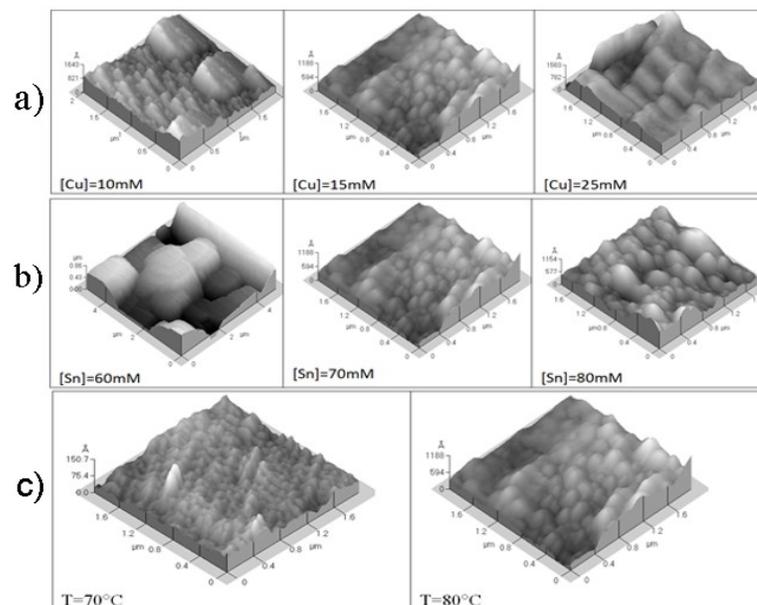


Se observa que la muestra recocida presenta picos bien definidos en  $288\text{cm}^{-1}$ ,  $302\text{cm}^{-1}$ ,  $336\text{cm}^{-1}$  y  $353\text{cm}^{-1}$  que corresponden a la fase  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , mientras que el espectro de la muestra de CTS no recocida presenta un espectro constituido por dos picos anchos que con ayuda de la deconvolución con Lorentzianas se definen picos que podrían estar asociados a la fase  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ . El ensanchamiento de los picos Raman en la muestra no recocida es atribuido a que estas muestras presentan granos de tamaño muy pequeño (30-60 nanómetros, ver Figura 4-12); este resultado permite proponer la hipótesis de una posible formación del compuesto CTS antes del recocido.

#### 4.1.2.2 Caracterización morfológica

El efecto de la concentración de los precursores metálicos ( $\text{Sn}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ ) y de la temperatura de síntesis sobre la morfología de las películas delgadas de CTS fue estudiado usando microscopía de fuerza atómica (AFM). En la Figura 4-11 se muestran imágenes AFM de películas delgadas de CTS preparadas variando la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  entre 10 y 25 mM, la concentración de  $\text{Sn}^{2+}$  entre 60 y 80 mM y la temperatura de síntesis entre 70 y 80°C.

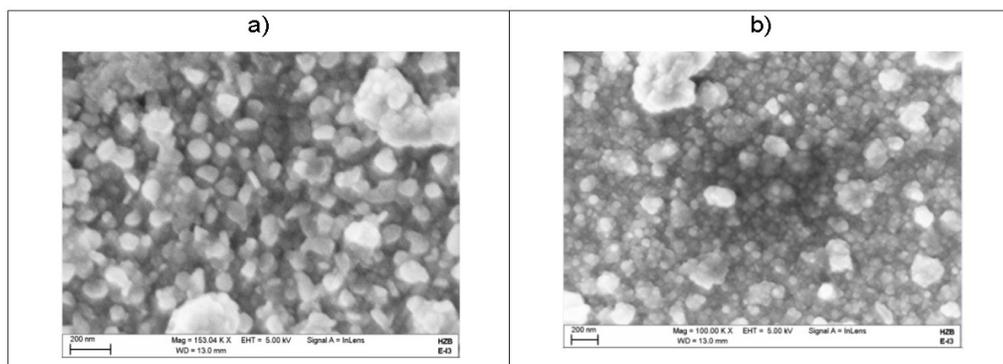
Figura 4-11. Imágenes AFM de películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  preparadas variando a) Concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  (manteniendo  $T=80^\circ\text{C}$  y  $[\text{Sn}^{2+}]=70\text{ mM}$ ), b) Concentración de  $\text{Sn}^{2+}$  (manteniendo  $T=80^\circ\text{C}$  y  $[\text{Cu}^{2+}]=15\text{ mM}$ ) y c) Temperatura de síntesis (manteniendo  $[\text{Sn}^{2+}]=70\text{ mM}$  y  $[\text{Cu}^{2+}]=15\text{ mM}$ ).



El estudio de la morfología con microscopía AFM muestra que las películas delgadas de CTS son significativamente afectadas por las concentraciones de  $\text{Sn}^{2+}$ , y de  $\text{Cu}^{2+}$  y por la temperatura de síntesis. De este estudio se destacan adicionalmente los siguientes hechos:

- Muestras preparadas con concentraciones bajas de  $\text{Cu}^{2+}$ , del orden de 10mM, crecen en pequeños granos que en algunas zonas se agrupan en clúster. Al aumentar la concentración a valores del orden de 15mM las películas de CTS crecen con morfología granular con tamaño de grano 0.1  $\mu\text{m}$ . A concentraciones alrededor de 25 mM de  $\text{Cu}^{2+}$  da lugar a un crecimiento de granos agrupados en clúster del orden de 0,4 – 0,6 $\mu\text{m}$ , lo cual apoya el hecho que en concentraciones altas del ion  $\text{Cu}^{2+}$  predomina un mecanismo de crecimiento del semiconductor en fase homogénea como se discutió durante la optimización de parámetros de síntesis.
- Muestras preparadas con concentraciones bajas de  $\text{Sn}^{2+}$ , del orden de 60mM, crecen con granos pequeños agrupados en grandes clúster del orden de 3 $\mu\text{m}$ . Al aumentar concentración a 70mM las películas de CTS crecen con morfología granular, de tal manera que el tamaño de grano es 0.15 – 0.25 $\mu\text{m}$ . Un incremento adicional de la concentración de  $\text{Sn}^{2+}$  80mM conserva la estructura granular y el tamaño de grano aumenta.
- El incremento de la temperatura de síntesis induce un incremento en el tamaño de grano de las películas delgadas de CTS lo cual es conveniente para mejorar las propiedades de transporte eléctrico.

Figura 4-12. Imágenes SEM de películas delgadas de CTS sintetizadas por CBD: a) recocida, b) sin recocer.



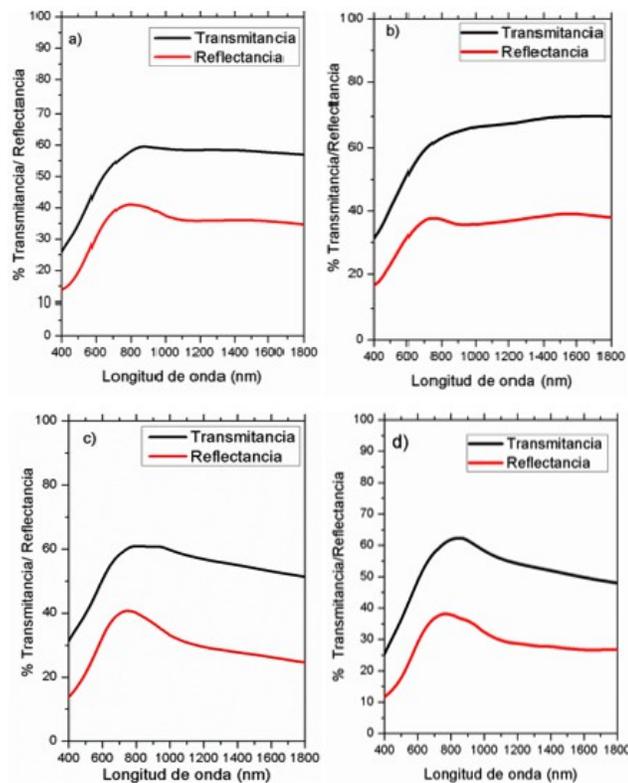
En la Figura 4-12 se comparan imágenes SEM de películas delgadas de CTS depositadas bajo las mejores condiciones de síntesis ( $T=80^{\circ}\text{C}$ ,  $70\text{mM}$  de  $\text{Sn}^{2+}$  y  $15\text{mM}$   $\text{Cu}^{2+}$ ) donde una es sometida a recocido en nitrógeno (Imagen a) y la segunda no fue recocida (Imagen b).

La muestra sin recocer al igual que como se observó en la imágenes AFM, crece en granos pequeños alrededor de  $30\text{-}60\text{nm}$  aproximadamente y se agrupan en clúster de mayor tamaño, por otro lado al recocer la muestra se observa que se generan cristales de tamaños regulares alrededor de  $100\text{-}150\text{nm}$  y clúster de tamaño cercanos a los  $500\text{nm}$ .

#### 4.1.2.3 Caracterización óptica.

Las películas delgadas de CTS fueron caracterizadas ópticamente a través de medidas de transmitancia y reflectancia espectral. La Figura 4-13 muestra espectros de transmitancia y reflectancia espectral de películas delgadas de CTS depositadas variando la concentración de cobre.

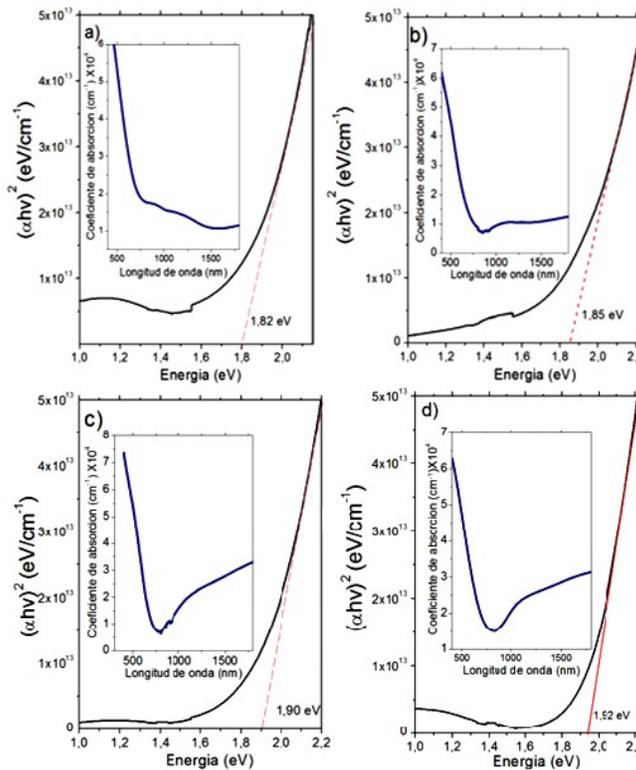
Figura 4-13. Espectros de transmitancia y reflectancia de películas de CTS depositadas variando la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$ : a)  $10\text{mM}$ , b)  $15\text{mM}$ , c)  $18\text{mM}$ , d)  $20\text{mM}$ .



Se observa que las muestras preparadas con concentraciones de  $\text{Cu}^{2+}$  mayores o menores que 15 mM presentan una disminución de la transmitancia y la reflectancia en el infrarrojo aparentemente causado por la formación de centros de absorción dentro del gap asociados a defectos intrínsecos y/o a la presencia de fases secundarias las cuales se identificaron mediante estudios de espectroscopia Raman y DRX.

La Figura 4-14 muestra curvas de coeficiente de absorción  $\alpha$  vs longitud de onda  $\lambda$  (ver recuadro) y de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$ , donde el coeficiente de absorción fue calculado usando el procedimiento descrito en la sección 2.1.

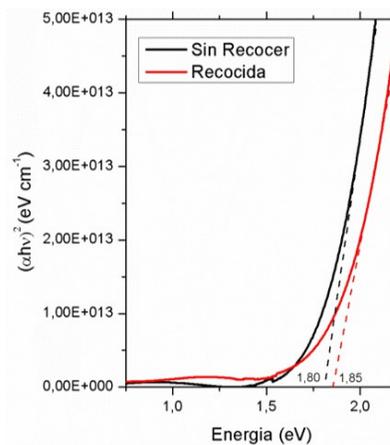
Figura 4-14. Curvas de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  y  $\alpha$  vs  $\lambda$  de películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  depositadas mediante la co-precipitación de sulfuros de cobre y estaño a diferentes concentraciones de  $\text{Cu}^{2+}$ : a) 10mM, b) 15mM, c) 18mM d) 20mM.



Los resultados de la Figura 4-14 revelan que en general todas las películas de CTS presentan un coeficiente de absorción mayor a  $1 \times 10^4$  a longitudes de onda menores que 550nm.

También se observa que el gap óptico  $E_g$  determinado del intercepto con el eje  $h\nu$  de la curva de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  aumenta ligeramente (entre 1.8 y 1.92 eV) al aumentar la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  al parecer ocasionado por el aumento del tamaño de grano de las películas de CTS al aumentar la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  y por la presencia de fases secundarias de sulfuros de cobre. Resultados similares fueron reportados por otros autores [59].

Figura 4-15. Comparación de las curvas de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  de películas delgadas de CTS recocidas y sin recocer, cuyo intercepto con el eje  $h\nu$  corresponde al respectivo valor de  $E_g$ .



En la Figura 4-15 se comparan curvas de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  de películas delgadas de CTS sometidos a recocido y sin recocer, donde se puede apreciar que ambos tipos de muestras presentan un gap óptico similar alrededor de 1.8 eV. Este resultado refuerza la hipótesis de que es posible obtener el compuesto ternario en un solo paso por el método de síntesis propuesto en esta tesis, sin necesidad de realizar el proceso de recocido.

### 4.3 Síntesis y caracterización del ZnS.

La síntesis de películas delgadas de ZnS con propiedades adecuadas para ser usadas como precursor en la fabricación de películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  se usó una ruta de síntesis desarrollada previamente en un trabajo de Magister realizado por W. A. Chamorro en el grupo de investigación [60]. En la Tabla 4-10 se presentan los valores de los parámetros de síntesis usados en tesis de W.A. Chamorro para la preparación de las películas de ZnS óptimas para uso como capa buffer en celdas solares.

Tabla 4-10. Parámetros de síntesis usados en la preparación de películas delgadas de ZnS para uso como capa buffer en celdas solares.

Parámetros de síntesis del ZnS	Unidades	Condición
Temperatura de solución	(°C)	80
Concentración de Tiourea	(mM)	150
Concentración de Zn <sup>2+</sup>	(mM)	30
Concentración de Citrato	(mM)	30
pH		10.5
Tiempo	(min)	30

Las condiciones de crecimiento de películas de ZnS mostradas en la Tabla 4-10 son óptimas para crecer películas delgadas usadas como capa buffer en celdas solares basadas en CIGS; sin embargo estas condiciones no son las más adecuadas para la aplicación que se busca en este trabajo ya que estas generan especies oxigenadas en su composición. Para eliminar la presencia estas especies indeseadas se adoptó la estrategia de usar una mayor concentración de acomplejante (tiourea, citrato) con la finalidad de favorecer un crecimiento ion-ion y que la especie predominante en el medio sea el complejo y no óxidos he hidróxidos de zinc. A través de ensayos preliminares de laboratorio y teniendo en cuenta lo anteriormente dicho se llegó inicialmente a las siguientes condiciones de síntesis con las cuales se fabricaron en este trabajo películas de ZnS con alta adherencia:

Tabla 4-11. Parámetros de síntesis usadas para la preparación de ZnS con propiedades adecuadas para ser usado como precursor del compuesto cuaternario CZTS.

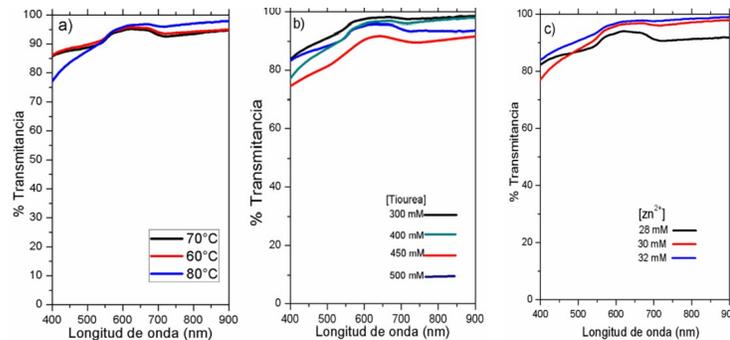
Parámetros de síntesis del ZnS	Unidades	Condición
Temperatura de solución	(°C)	80
Concentración de Tiourea	(mM)	400
Concentración de Zn <sup>2+</sup>	(mM)	30
Concentración de Citrato	(mM)	45
pH		10.0

Estudios de difracción de rayos X y espectroscopia Raman realizado a películas de CTS fabricadas con las condiciones mostradas en la Tabla 4-11, no mostraron patrones de difracción ni señales Raman; este comportamiento parece estar relacionado con el hecho de que las películas de ZnS tienden a crecer en forma amorfa y tienen un espesor muy pequeño (<200 nm).

### 4.3.1 Caracterización óptica

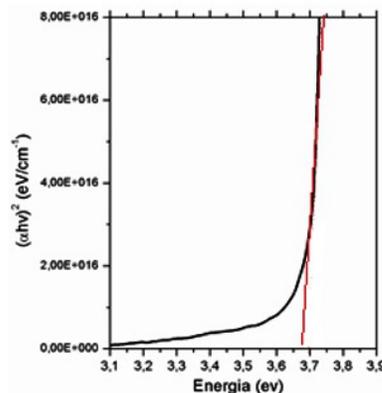
La Figura 4-16 muestra el efecto de la temperatura de síntesis, concentración de tiourea y concentración de  $Zn^{2+}$  sobre la transmitancia espectral de películas del ZnS depositadas por CBD. Se observa que entre 500 y 900 nm las películas de ZnS presentan en general una alta transmitancia (alrededor del 80-95%) mientras que en el UV la transmitancia es afectada por los parámetros de síntesis estudiados. Este comportamiento está relacionado con el espesor, tamaño de grano y rugosidad de las películas de ZnS que son afectados de diferente forma por los parámetros estudiados. Basados en los resultados de transmitancia mostrados en la Figura 4-16 se escogió una temperatura de 80°C, una concentración de tiourea de 400 mM y una concentración de Zn de 30 como parámetros óptimos de síntesis.

Figura 4-16. Espectros de transmitancia espectral de películas delgadas de ZnS sintetizadas por CBD: a) variando la temperatura de síntesis b) Variando la concentración de Tiourea, c) Variando la concentración de  $Zn^{2+}$ .



En la Figura 4-17 se presenta una curva de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  de una película delgada de ZnS de 90nm de espesor, depositada usando los parámetros mostrados en la Tabla 4-11, donde se observa que estas muestras presentan un gap óptico de 3.7 eV. El valor de  $E_g$  obtenido para películas de ZnS depositadas en este trabajo por CBD es cercano con el valor de  $E_g$  de películas delgadas de ZnS depositadas por evaporación [61].

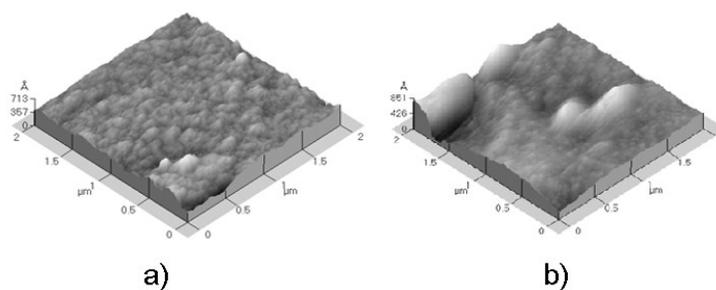
Figura 4-17. Curva de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  de una película delgada de ZnS (90 nm de espesor) depositada por CBD convencional, mostrando el valor de  $E_g$ .



### 4.3.2 Caracterización Morfológica.

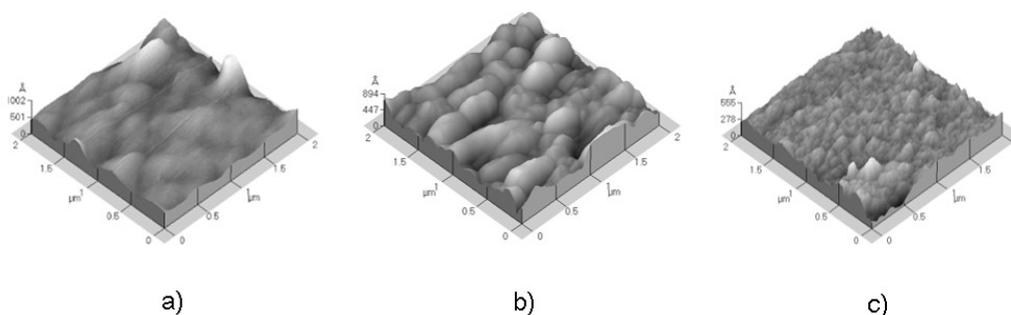
En La Figura 4-18 y la Figura 4-19 muestran imágenes AFM de películas de ZnS que permiten observar el efecto de la temperatura de síntesis y la concentración de Zn sobre su morfología. Se observa que al aumentar la temperatura de síntesis, el tamaño de grano de las películas aumenta.

Figura 4-18. Imágenes AFM mostrando el efecto de la temperatura sobre la morfología de películas delgadas de ZnS. a) 70°C, b) 80°C.



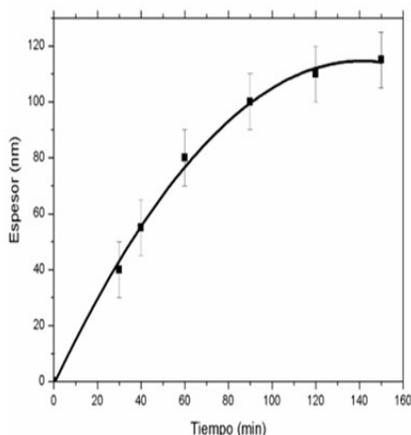
Muestras depositadas a 70 °C presentan granos de tamaños entre 40nmX70nm, mientras que la muestra fabricada a 80°C presenta granos alrededor de 80nmX80nm y se agrupan en clúster de mayor tamaño.

Figura 4-19. Imágenes AFM mostrando el efecto de la concentración de Zn sobre la morfología de películas delgadas de ZnS: a) 28mM, b) 30mM, c) 32mM.



Se observa que al aumentar la concentración del catión  $Zn^{2+}$  de 28mM a 30mM aumenta el tamaño de grano; esto podría explicar la disminución en la transmitancia observado. Por otro lado, al aumentar la concentración del catión  $Zn^{2+}$  a 32 mM se observa una disminución del tamaño de grano principalmente porque se favorece el crecimiento en fase homogénea bajo estas condiciones de síntesis.

Figura 4-20. Variación del espesor de películas delgadas de ZnS (depositadas usando los parámetros listados en la tabla 12) en función del tiempo.



La curva de variación del espesor de las películas de ZnS en dependencia del tiempo de síntesis muestra que en la etapa inicial de crecimiento (entre 20-60 min) el espesor crece aproximadamente en forma lineal y a mayores tiempos de deposición la velocidad de crecimiento del semiconductor tiende a disminuir principalmente debido a que se consumen los reactivos en el medio de reacción; el tiempo óptimo para la síntesis del ZnS se consideró entre 1 y 2 h en el que se alcanzan espesores superiores a los 80 nm que es aproximadamente una tercera parte del espesor requerido para la formación del compuesto ternario CTS.

#### 4.4 Optimización de los parámetros de síntesis del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .

Películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  fueron obtenidas a partir de los precursores CTS y ZnS preparados bajo los parámetros listados en la Tabla 4-12 y Tabla 4-13 que son los mejores parámetros de síntesis obtenidos para el compuesto ternario  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  y el compuesto binario ZnS, los cuales resultaron del estudio de parámetros realizado previamente.

Tabla 4-12. Mejores parámetros de crecimiento de película delgada del compuesto ternario  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  sintetizadas por CBD asistido con membranas de nitrocelulosa.

Parámetros	Unidades	Condición
Concentración de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(mM)	70
Concentración de $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(mM)	15
Concentración de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(mM)	170
Concentración de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	(mM)	160
Tiempo	(h)	1
pH		5.5-6
Temperatura	(°C)	80

Tabla 4-13. Mejores parámetros de crecimiento de película delgada del compuesto binario ZnS sintetizadas por CBD convencional.

Parámetros	Unidades	Condición
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(mM)	28
Tiourea	(mM)	400
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(mM)	48
pH		10
Tiempo	(h)	1-2
Temperatura	°C	80

Las películas de CZTS se depositaron sobre sustratos de vidrio tipo soda lime para estudiar sus propiedades ópticas y sobre sustratos de vidrio recubiertos con una película delgada de molibdeno para estudiar sus propiedades estructurales y morfológicas. La formación del compuesto CZTS se logró depositando los precursores siguiendo una secuencia tipo sándwich en la que se intercalan películas delgadas de CTS, y ZnS (sustrato/Mo/CTS/ZnS/CTS/ZnS), como se muestra en la Figura 4-21, y sometiénolas posteriormente ha recocido en nitrógeno a 500°C.

Figura 4-21. Secuencia de deposición de los precursores CTS y ZnS para obtención de las películas delgadas de CZTS (secuencia tipo sándwich).



La reacción química a 500°C de CTS y ZnS da lugar en general a una mezcla del compuesto  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  y otras fases secundarias que no son convenientes porque esta mezcla deteriora las propiedades ópticas y eléctricas del dispositivo. Para lograr crecer películas delgadas de CZTS libre de fases secundarias es necesario ajustar la relación de las concentraciones molares de los precursores alrededor de los siguientes valores:  $[\text{Cu}]/([\text{Zn}][\text{Sn}])= 0.8$  y  $[\text{Zn}]/[\text{Sn}]= 1,2$  [62]. Para lograr este ajuste se siguió un procedimiento sencillo consistente en variar la relación de espesores de CTS y ZnS, manteniendo constante el espesor del CTS alrededor de 400 nm. Películas de ZnS muy delgadas da lugar a deficiencia de Zn en la relación estequiométrica del compuesto CZTS, que conduce finalmente a una mezcla de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  y CTS, mientras que Películas de ZnS muy gruesas da lugar a exceso de Zn en la relación estequiométrica del compuesto CZTS que conduce a una mezcla de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  y ZnS. En la Tabla 4-14 se presenta el rango de variación de los valores de tiempo de síntesis y espesor aproximado de las dos capas de ZnS, que se usaron para estudiar el crecimiento del CZTS manteniendo constante el espesor de las dos capas de CTS en 200 nm.

Tabla 4-14. Variación del espesor (determinado por el tiempo de síntesis) de las capas de ZnS que fueron depositadas sobre una capa de CTS de 400 nm para intentar obtener películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  libres de fases secundarias.

		ZnS		CTS		CZTS
		Tiempo de síntesis (Min.)	Espesor (nm)	Tiempo de síntesis (Min.)	Espesor (nm)	Espesor (nm)
Muestra 1	Capa 1	60	75	60	200	550
	Capa 2	60	75	60	200	
Muestra 2	Capa 1	60	75	60	200	600
	Capa 2	90	125	60	200	
Muestra 3	Capa 1	60	75	60	200	700
	Capa 2	180	225	60	200	

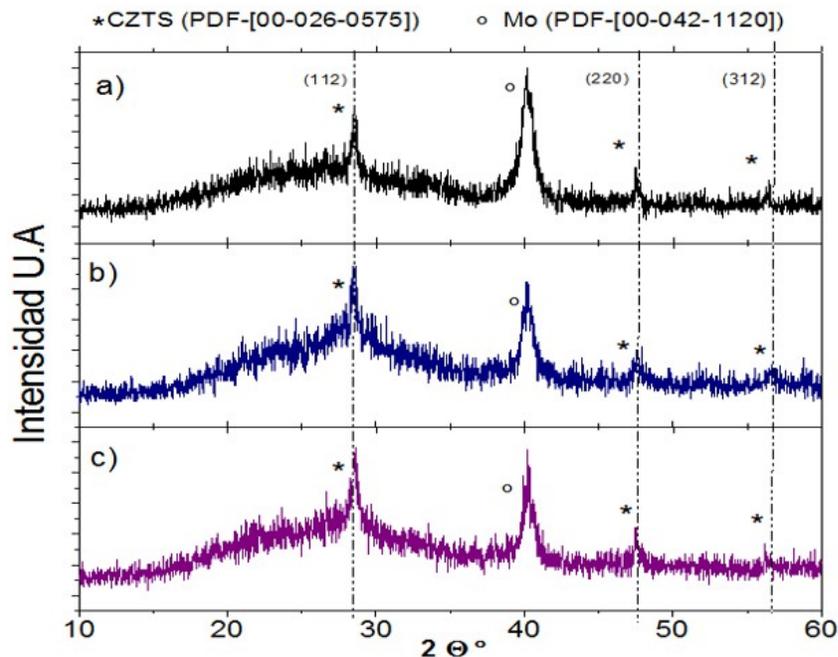
Posterior a la fabricación de las muestras se trataron térmicamente a una temperatura de 500°C en atmósfera de nitrógeno y una presión de  $1 \times 10^{-1}$  mBar.

## 4.4.1 Caracterización de las películas delgadas de CZTS.

### 4.4.1.1 Difracción de rayos X

La Figura 4-22 muestra espectros de difracción de rayos X correspondientes a películas delgadas de CZTS crecidas sobre Mo usando la secuencia mostrada en la Figura 4-21 variando el espesor de la capa de ZnS entre 150 y 350 nm manteniendo el espesor de la capa de CTS en 400 nm. Se observa que los difractogramas de las tres muestras de CZTS presentan reflexiones en ángulos de difracción  $2\theta$  de  $28^\circ$ ,  $47^\circ$ , y  $56,17^\circ$  que de acuerdo con la carta PDF - [00-026-0575]) corresponden al compuesto cuaternario  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  con estructura tetragonal tipo kesterita y una reflexión adicional en  $2\theta=40^\circ$  correspondiente al Molibdeno crecido con estructura cubica a lo largo del plano (110) (carta PDF (00-042-1120)).

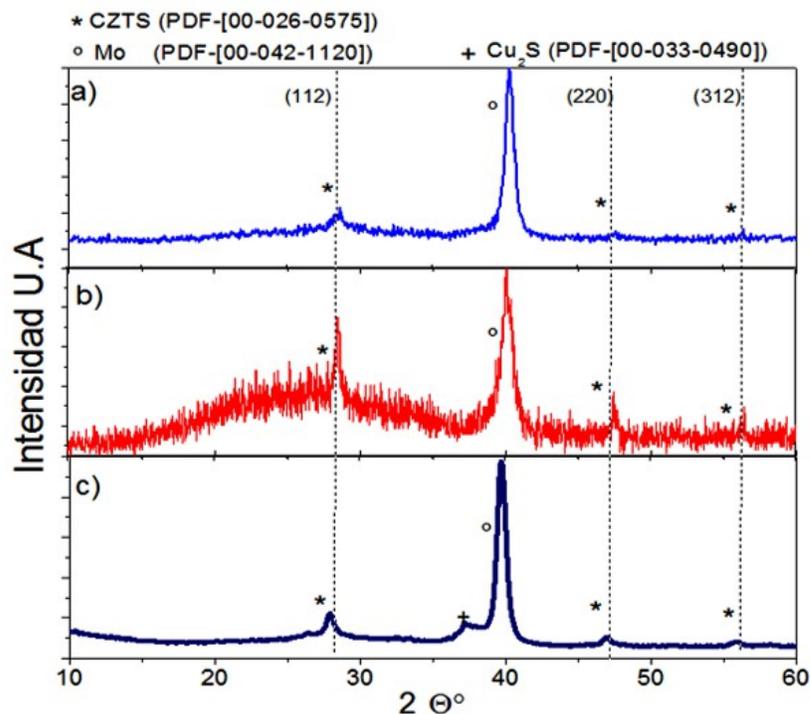
Figura 4-22. Difractogramas de películas delgadas típicas de CZTS, crecidas sobre Mo variando el espesor de la capa de ZnS, manteniendo el espesor de la capa de CTS en 400 nm: a) 150 nm, b) 240 nm y c) 350 nm.



Este es un resultado inesperado teniendo en cuenta que las tres muestras estudiadas fueron depositadas usando diferentes concentraciones de ZnS; sin embargo este comportamiento puede ser explicado considerando que el ZnS y el  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  que podrían estar presentes en las tres muestras analizadas tienen patrones de difracción similares al del compuesto cuaternario  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , lo cual posibilita que reflexiones correspondientes a fases secundarias coincidan con las del CZTS. Por consiguiente para poder identificar con confiabilidad la presencia de fases secundarias en el compuesto CZTS, es necesario usar una técnica complementaria tal como la técnica de espectroscopia Raman.

En la Figura 4-23 se muestran patrones de difracción de rayos-x correspondientes a tres muestras de CZTS depositadas usando la arquitectura mostrada en la Figura 4-21 manteniendo el espesor de las dos capas de ZnS en 150 nm y el espesor de las dos capas de CTS en 400 nm pero variando la relación  $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Sn}^{2+}]$  entre 0,14 y 0,30.

Figura 4-23. Difractogramas de películas delgadas de CZTS, crecidas sobre Mo variando la relación  $[\text{Cu}]/[\text{Sn}]$ , manteniendo el espesor de la capa de CTS en 400 nm y la capa de ZnS en 150 nm: a)  $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Sn}^{2+}]=0,14$ , b)  $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Sn}^{2+}]=0,21$  y c)  $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Sn}^{2+}]=0,30$ .

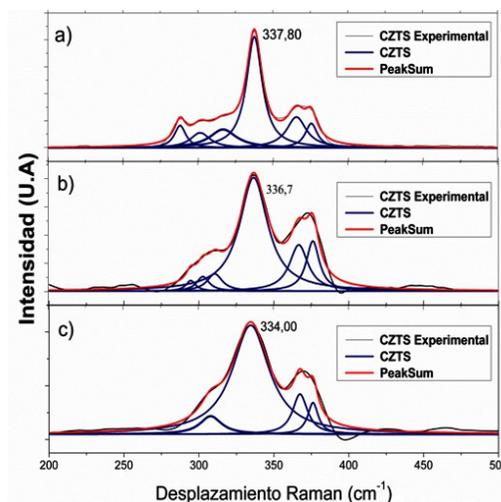


Se observa que las películas de CZTS crecida con una relación  $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Sn}^{2+}]=0,14$  y  $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Sn}^{2+}]=0,21$  exhiben reflexiones correspondientes a la fase  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  mientras que la película de CZTS depositada con exceso de  $\text{Cu}^{2+}$  ( $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Sn}^{2+}]=0,30$ ) presenta una reflexión adicional correspondiente a la fase  $\text{Cu}_2\text{S}$  (calcocita) de acuerdo a lo reportado en la carta PDF-[00-033-0490]. Este resultado es consistente con lo encontrado en el análisis del compuesto ternario CTS depositado con exceso de  $\text{Cu}^{2+}$  las cuales presentaron fases secundarias de sulfuros de cobre. Las películas del CZTS preparadas con exceso de  $\text{Sn}^{2+}$  ( $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Sn}^{2+}]=0,14$ ) no presentan reflexiones correspondientes al sulfuro de estaño como era de esperarse, probablemente debido a que durante el recocido, el exceso de estaño es eliminado del compuesto CZTS vía evaporación.

#### 4.2.1.2 Espectroscopia Raman.

Las películas de CZTS que previamente fueron analizadas usando difracción de rayos-x, fueron adicionalmente analizadas mediante espectroscopía Raman, usando un equipo raman Thermo Scientific™ DXR™ el cual está equipado con un diodo láser de 785 nm. El análisis Raman se realizó en el rango entre  $200\text{ cm}^{-1}$  –  $500\text{ cm}^{-1}$  en el que se aprecian las señales más representativas de los posibles compuestos que se podrían tener en la película delgada de acuerdo al método de síntesis empleado.

Figura 4-24. Espectros Raman de películas delgadas de CZTS, depositadas variando el espesor de la capa de ZnS, manteniendo el espesor de la capa de CTS en 400 nm: a) 150 nm, b) 240 nm y c) 350 nm.



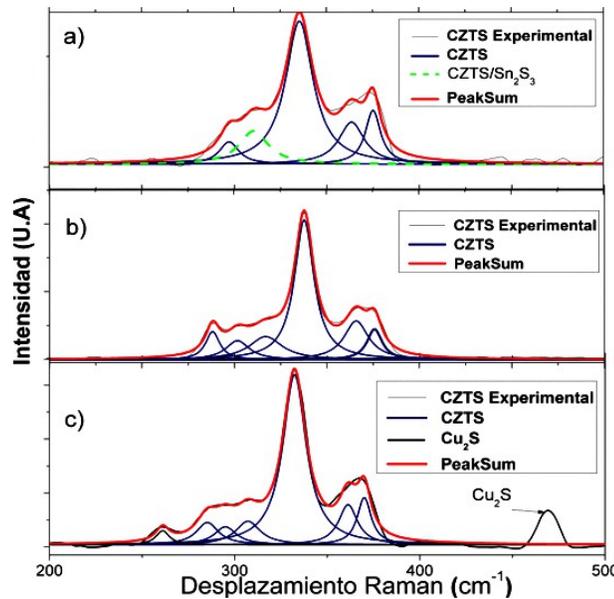
La Figura 4-24 muestra espectros Raman de películas delgadas de CZTS depositadas bajo las mismas condiciones de síntesis de las muestras cuyo análisis de XRD se muestra en la Figura 4-22. La deconvolución de los espectros Raman con Lorentzianas muestra que las tres muestras de CZTS presentan bandas de vibración asociadas al  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ; sin embargo, cuando las películas de CZTS se enriquecen con Zn mediante un incremento en el espesor del ZnS, la banda principal (alrededor de  $337\text{cm}^{-1}$ ) presenta un corrimiento hacia valores menores de desplazamientos Raman.

El modo de vibración alrededor de  $336\text{-}337\text{cm}^{-1}$  se presenta normalmente en materiales con un alto ordenamiento de los cationes en la red cristalina de la kesterita [63] como es observado en películas fabricadas a bajas concentraciones de Zn. Sin embargo, en ocasiones dependiendo de las condiciones de síntesis se da una distribución desordenada de los iones de  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  que genera una distribución aleatoria de los cationes en los sitios 2c y 2d de la red cristalina del CZTS dando lugar a la generación de defectos intrínsecos principalmente antisitios  $\text{Zn}_{\text{Cu}}$ ,  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  y vacancias  $\text{V}_{\text{Zn}}$ ,  $\text{V}_{\text{Cu}}$  que propician un cambio de simetría del cristal en la que se pasa de una simetría organizada I4 a lo que se conoce como estructura kesterita desordenada con simetría I42m [64], que origina un corrimiento de la banda hacia menores valores de desplazamientos raman como el observado en películas de CZTS depositadas con exceso de Zn asociado a espesores de ZnS superiores a 150 nm. Los defectos intrínsecos asociados a una alta concentración de  $\text{Zn}^{2+}$  y una baja concentración de  $\text{Cu}^+$ , ha mostrado que mejora las propiedades de transporte eléctrico y las propiedades ópticas [65][21].

Se observa en la Figura 4-24 que además del corrimiento de la banda principal a medida que aumenta la concentración de Zn en la película de CZTS se produce un ensanchamiento de las bandas posiblemente producto del aumento en el desorden dentro de la red cristalina (principalmente por defectos intrínsecos de anti sitio  $\text{Zn}_{\text{Cu}}$ ). Este ensanchamiento también podría ser debido a una contribución de ZnS; la presencia de ZnS en el CZTS ha sido claramente identificada en  $347,3\text{ cm}^{-1}$  mediante excitación de la muestra con un láser UV [34].

La Figura 4-25 muestran espectros Raman correspondientes a tres muestras de CZTS depositadas manteniendo el espesor de las dos capas de ZnS en 150 nm y el espesor de las dos capas de CTS en 400 nm pero variando la relación  $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Sn}^{2+}]$  entre 0,14 y 0,30.

Figura 4-25. Espectros Raman de películas de CZTS depositadas variando la relación [Cu]/[Sn], manteniendo el espesor de la capa de CZTS en 400 nm y la capa de ZnS en 150 nm: a)  $[Cu^{2+}]/[Sn^{2+}]=0,14$ , b)  $[Cu^{2+}]/[Sn^{2+}]=0,21$  y c)  $[Cu^{2+}]/[Sn^{2+}]=0,30$ .



Se observa que las tres muestras de CZTS presentan una señal de alta intensidad en la región comprendida de  $336-337\text{ cm}^{-1}$  y dos señales adicionales en  $286\text{ cm}^{-1}$  y  $302\text{ cm}^{-1}$  que han sido asociadas a modos de simetría A activos generados por la vibración de los aniones en la red cristalina los cuales para materiales tipo kesterita son producidos por aniones sulfuro ( $S^{2-}$ ) [[66], [63]]. Por otro lado debido a la vibración de los cationes en la red cristalina del compuesto CZTS se presenta otras señales a desplazamientos raman alrededor,  $363\text{ cm}^{-1}$  y  $374\text{ cm}^{-1}$  asociadas a modos de vibración E [66] en el que todos los cationes se mueven en el plano XY [63]. Por otro lado, la muestra de CZTS preparada con una relación  $[Cu]/[Sn] = 0,14$  exhibe una señal en  $314\text{ cm}^{-1}$  que al parecer corresponde al  $SnS_2$  que podría ser causada por un exceso de Sn [33]. En la muestra preparada con exceso de Cu (relación  $[Cu]/[Sn] = 0,30$ ) aparecen dos señales localizadas a desplazamientos Raman de  $263\text{ cm}^{-1}$  y  $472\text{ cm}^{-1}$ , las cuales son características de compuestos binarios  $Cu_2S$  [34].

### 4.4.1.3 Espectrofotometría de rayos X (XPS).

La Figura 4-26 muestra el espectro XPS de una película delgada típica de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  depositada por CBD con un espesor de alrededor de 600 nm, medido en un rango de energías entre 0 y 1200 eV, en la Figura 4-27 se presentan barridos de alta resolución de señales XPS medidas en tres profundidades diferentes, correspondientes a las energías de enlace de electrones en los orbitales Cu 2p, Zn 2p, Sn 3d, y S 2p.

Figura 4-26. Espectro XPS de una película delgada típica de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .

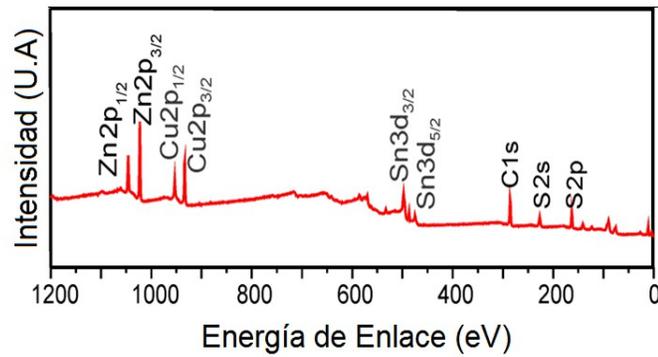
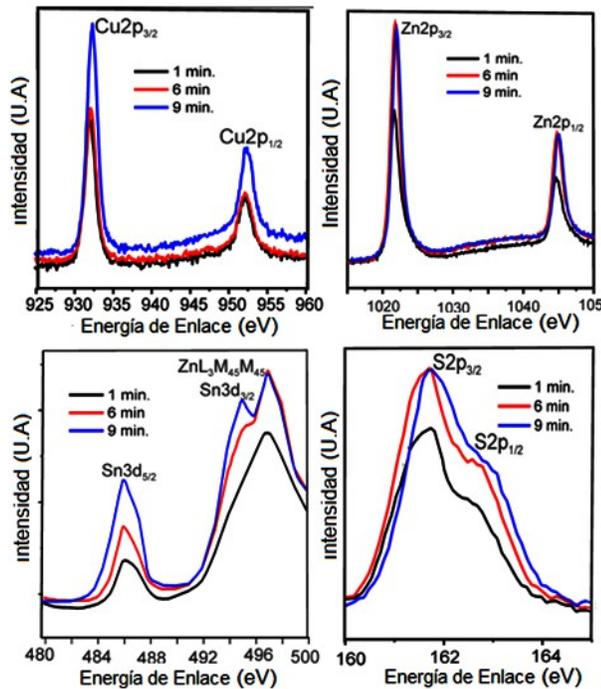


Figura 4-27. Barridos de alta resolución alrededor de las energías de enlace de las señales XPS de Sn 3d, Cu 2p, S 2p y Zn 2p correspondientes a una películas delgada típica de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  depositada por CBD.

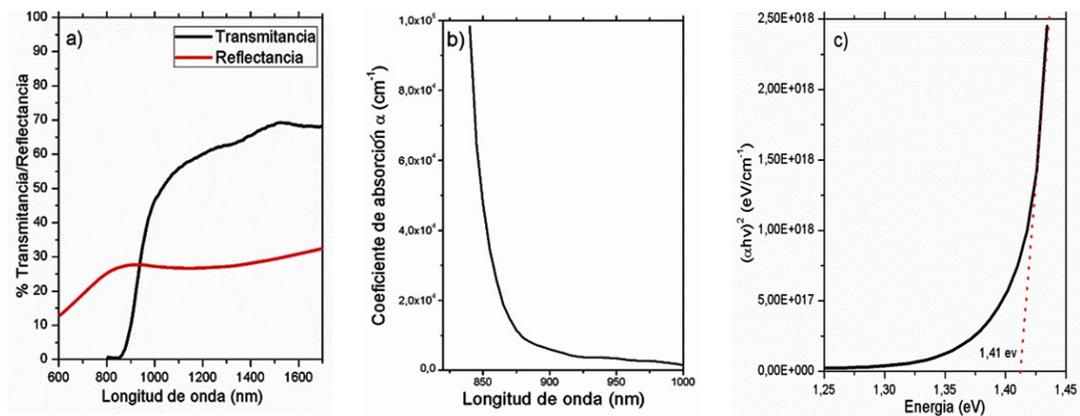


La señal Cu 2p observadas en las muestras CZTS exhiben picos de energía de enlace para el Cu  $2P_{3/2}$  y Cu  $2P_{1/2}$  en 932,7 y 952,2, respectivamente, y separación de pico de 19,9 eV que permite concluir que el cobre está en el estado de oxidación (+1) lo que indica la formación de Cu (I) [[67], [68]]. Los picos Zn  $2p_{3/2}$  and Zn  $2p_{1/2}$  visibles en energías de enlace de 1021,8 y 1044,9 eV con una separación de 23 eV sugieren la presencia de zinc (II) [[67], [68]]. Las señales XPS de Sn  $3d_{5/2}$  y Sn  $3d_{3/2}$  mostrados en la figura 35 están presentes en 486,9 y 495,3 eV, respectivamente, con una separación de 8,4 eV, lo que confirma la valencia (IV) para Sn [[67], [68]]. El ajuste del espectro de nivel S 2p con curvas gaussianas da evidencia de la presencia de dos picos  $2P_{3/2}$  y  $2P_{1/2}$  en una energía de 161,6 y 162,9 eV y una separación de 1,2 eV, que son consistentes con el rango esperado entre 160- 164 eV para S en el compuesto cuaternario [[67],[68]].

### 4.4.3 Caracterización óptica

La Figura 4-28a muestra espectros de transmitancia y reflectancia espectral de una película delgada típica de  $Cu_2ZnSnS_4$  de 600 nm de espesor. Este resultado muestra que las películas de CZTS exhiben transmitancias altas en la región del IR ( $\lambda > 1000$  nm) indicando que no presentan absorción de fotones en centros dentro del gap generados por defectos intrínsecos como ocurre en el compuesto ternario CTS. Sin embargo, las curvas de transmitancia y reflectancia presentan pendientes bajas que podrían ser causadas por absorción en centros asociados a estados de colas de bandas, generados por defectos estructurales.

Figura 4-28. Curvas de: a) Transmitancia y reflectancia espectral b) Coeficiente de absorción  $\alpha$  vs  $\lambda$  y c)  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  correspondientes a una una películas delgada típica de  $Cu_2ZnSnS_4$  de 600 nm, depositada por CBD.

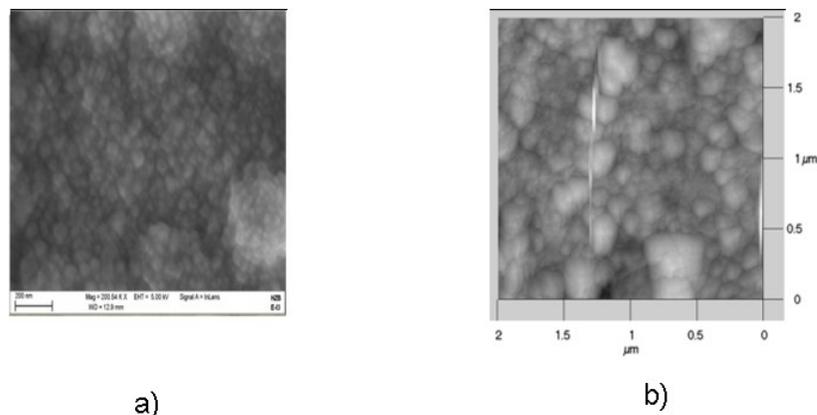


Como se muestra en la Figura 4-28b, el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) de la película de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  presenta valores superiores a  $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  (en la región de alta absorción) este es un resultado importante debido a que con pequeños espesores de este material alrededor de  $1\text{-}2\mu\text{m}$  se puede llegar a obtener una alta eficiencia de conversión fotovoltaica [69], lo que hace que desde el punto de vista óptico este material sea adecuado para ser usado en celdas solares de película delgada. La curva de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  (Fig. 44c) fue usada para determinar el gap de energía del CZTS empleando el procedimiento descrito en la sección 1.1. Se encontró que películas de CZTS depositadas bajo óptimas condiciones tienen un gap de energía  $E_g$  de 1,41 eV lo cual indica que de acuerdo del límite teórico de eficiencia de conversión calculado por Shockley y Queisser [70], las celdas solares fabricadas usando este material como capa absorbente podrían alcanzar teóricamente una eficiencia del orden del 28%.

#### 4.4.4 Caracterización Morfológica.

La morfología de una película delgada típica de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  de 600 nm de espesor fue también estudiada usando microscopías SEM y AFM. En la Figura 4-29 se presentan las imágenes SEM y AFM de esta muestra. Este resultado muestra que en general las películas de CZTS depositadas por CBD tienen una morfología caracterizada por una estructura de granos compactos de tamaño submicrométrico (del orden de 60nm). Se observa también que la película de CZTS tiende a crecer con granos agrupados en clúster de diferente tamaño.

Figura 4-29. Imágenes: a) SEM y b) AFM de una películas delgada típica de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  de 600 nm, depositada por CBD asistido con membranas de nitrocelulosa.



Como el tamaño de grano pequeño observado en las películas de CZTS sintetizadas por CBD puede afectar negativamente el transporte de portadores en el material, sería conveniente en un futuro intentar mejorar la morfología a través del uso de nuevos precursores y parámetros de síntesis y a través de la optimización del recocido posterior a la fabricación.

## 5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

### 5.1 Conclusiones.

Todos los objetivos propuestos en el proyecto de tesis de Maestría fueron realizados exitosamente; esto permitió crecer películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  con estructura tetragonal tipo kesterita libres de fases secundarias y con propiedades estructurales, ópticas y morfológicas adecuadas para ser usadas como capa absorbente en celdas solares, que era el objetivo general del proyecto.

La síntesis del CZTS se realizó mediante deposición secuencial de películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  y ZnS seguido de recocido en atmósfera de nitrógeno a  $500^\circ\text{C}$ , donde la deposición del  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  se hizo siguiendo una ruta novedosa desarrollada en el marco de este trabajo que consiste en co-precipitar  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{SnS}_2$  por el método CBD asistido con membranas de difusión, con la finalidad de favorecer el crecimiento heterogéneo principalmente mediante un mecanismo ion-ion y el ZnS se depositó usando el método CBD convencional. A través de un exhaustivo estudio de parámetros se encontraron condiciones que condujeron a la formación de películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , ZnS y  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . El conjunto de parámetros que dio lugar al crecimiento de películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  es el siguiente:  $[\text{Sn}^{2+}] = 70\text{mM}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 15\text{mM}$ ,  $[\text{Cit}^{3-}]/[\text{Sn}^{2+}] = 2,6$ ,  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 160\text{mM}$ ,  $\text{pH} = 5,5$ , tiempo de reacción = 1h, temperatura de síntesis =  $80^\circ\text{C}$ . Mientras que el crecimiento del compuesto ZnS se hizo usando los siguientes parámetros:  $[\text{Zn}^{2+}] = 30\text{mM}$ ,  $[\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}] = 400\text{mM}$ ,  $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 48\text{mM}$ ,  $\text{pH} = 10$ , temperatura =  $80^\circ\text{C}$ .

La formación del  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  se logró depositando los precursores siguiendo secuencias tipo sándwich en la que se intercalan películas delgadas de CTS, y ZnS (sustrato/CTS/ZnS/CTS/ZnS), seguido recocido en nitrógeno a  $500^\circ\text{C}$ . La eliminación de fases secundarias se logró ajustando la relación de las concentraciones molares de los precursores alrededor de los siguientes valores:  $[\text{Cu}]/([\text{Zn}][\text{Sn}])= 0.8$  y  $[\text{Zn}]/[\text{Sn}]= 1,2$ , lo cual se hizo variando el espesor de la capa de ZnS manteniendo fija el espesor de la capa de  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ .

Evaluación de las películas delgadas de CZTS a través de análisis XRD y espectroscopia Raman corroboraron la formación de este compuesto libre de fases secundarias. Determinación de los estados de oxidación de los elementos que constituyen el compuesto CZTS obtenidos a través de análisis XPS indicó que la composición elemental de estos corresponde a una estequiometría cercana al  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .

Los estudios y desarrollos realizados para dar cumplimiento a los objetivos de la propuesta dieron lugar a otros aportes importantes, principalmente en las siguientes áreas:

- i) Desarrollo de infraestructura de laboratorio para la síntesis del compuesto  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . En particular vale la pena destacar el diseño e implementación de un reactor que permite depositar películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  mediante co-precipitación de  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{SnS}_2$  por el método CBD asistido con membranas de difusión con un alto grado de reproducibilidad, a través de un sistema de control electrónico preciso de los principales parámetros de síntesis (temperatura de síntesis, agitación, suministro de soluciones que contienen los precursores catiónicos de los compuestos  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{SnS}_2$ ).
- ii) Contribución al estudio de las propiedades ópticas, morfológicas y estructurales de los compuestos  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  y  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  con ayuda de técnicas experimentales tales como, espectrofotometría UV, VIS, NIR, XRD, espectroscopía Raman, XPS y microscopía SEM y AFM.

## 5.2 Recomendaciones.

i) Mejorar las propiedades morfológicas de las películas delgadas de CZTS, principalmente en lo relacionado con el tamaño de grano y eliminación de la formación de clúster que afectan negativamente el transporte eléctrico y por consiguiente el desempeño de las celdas solares basadas en CZTS. Para lograr esta meta sería conveniente en un futuro intentar mejorar la morfología a través de la optimización del recocido posterior a la fabricación y a través de un mejor control del suministro de las soluciones de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $[\text{SnCit}]^-$  a la solución de trabajo lo cual se podría lograr optimizando las membranas de difusión con la finalidad de favorecer el crecimiento en fase heterogénea mediante un mecanismo ion-ion.

ii) Reducir la densidad de estados localizados en colas de bandas inducidos por desorden estructural (tensión, dislocaciones) que afectan los procesos de absorción de fotones y generación de portadores. Para lograr eso se recomienda optimizar el proceso de nucleación heterogénea mediante tratamiento previo del sustrato orientado a mejorar la barrera energética que depende del ángulo de contacto.

## 6. Bibliografía

- [1] REN 21, Renewables 2014 global status report, Technical report, REN 21,(2014).
- [2] EREC, Conference conclusions and recommendations to The International Conference For Renewable Energies, (2004).
- [3] Nrel, Research Cell Efficiency Records,  
[http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg). Consultado el 26 Mayo 2015 .
- [4] Panasonic, Panasonic Newsroom Global, (2014).  
<http://news.panasonic.com/press/news/official.data/data.dir/2014/04/en140410-4/en140410-4.html>, fecha de consulta 15 Abril 2015.
- [5] A. W.Bett, S.P.Phillips, S.Essig, overview about technology for high efficiency solar cell for space and terrestrial application, *28<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference* , France, (2013).
- [6] J. Marks, "Spectrolab Breaks Own Solar Cell Efficiency Record", Inhabitat, (2013).  
<http://inhabitat.com/spectrolab-breaks-own-solar-cell-efficiency-record>. Consultado el 28 Febrero del 2015.
- [7] F. Dimroth, Fraunhofer ISE, (2013) available: <http://www.ise.fraunhofer.de/en/pressand-media/press-releases/presseinformationen-2013/world-record-solar-cell-with-44.7-efficiency>. Fecha de consulta 2 de Marzo del 2015.
- [8] Krum, D. Brady, S. Haymore, First Solar Builds the Highest Efficiency Thin Film PV Cell on Record, First Solar, (2014). <http://investor.firstsolar.com/releasedetail.cfm?ReleaseID=864426>. Consultado el 3 de Marzo del 2015.

- [9] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, O. Kiowski, A. Bauer, T. M. Friedlmeier, M. Powalla, Properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with new record efficiencies up to 21.7%, *Phys. Status Solidi RRL*, Vol.9999, pp. 1-4, (2014).
- [10] A. J. Labelle, S.M. Thon, S. Masala, M. M. Adachi, H. Dong, M. Farahani, A. H. Ip, E. H. Sargent, Colloidal Quantum Dot Solar Cells Exploiting Hierarchical Structuring, *Nano Letters*, vol. 15, n° 2, p. 1101–1108, (2014).
- [11] T. M. Winkler, W. Wang, O. Gunawan, H. J. Hovel, T. K. Todorov, D. B. Mitzi, Optical designs that improve the efficiency of Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> solar cells, *Energy & Environmental Science*, vol. 3, pp. 1029-1036, (2013).
- [12] G. Peng, X. Xu, G. Xu, Hybrid Organic-Inorganic Perovskites Open a New Era for Low-Cost, High Efficiency Solar Cells, *Journal of Nanomaterials*, p. 1-9, (2014).
- [13] T. Nozawa, Mitsubishi Chemical Claims Efficiency Record for Organic Thinfilm, Nikkei Electronics, (2012), [http://techon.nikkeibp.co.jp/english/NEWS\\_EN/20120601/221131/](http://techon.nikkeibp.co.jp/english/NEWS_EN/20120601/221131/). consultado el 3 de marzo del 2015.
- [14] J. M. Pearce, Catalyzing Mass Production of Solar Photovoltaic Cells Using University Driven Green Purchasing, *International Journal of Sustainability in Higher Education*, vol. 7, n° 4, p. 425 – 436., (2006).
- [15] REN 21, Renewables 2010, Global Status Report, France, 2010.
- [16] N. Romeo, The Thin Film Solar Cell based on CdTe: Toward the Industrial Production, Italy, 2005.
- [17] X. Song, X. Ji, M. Li, W. Lin, X. Luo, and H. Zhang, A Review on Development Prospect of CZTS Based Thin Film Solar Cells, *International Journal of Photoenergy*, Vol.2014 , p. 11, (2014).
- [18] S. Delbos, Kesterite thin films for photovoltaics: a review, *EPJ Photovoltaics*, vol. 3, p. 13, 2012.
- [19] T. M. Winkler, W. Wang, O. Gunawan, H. J. Hovel, T. K. Todorov, D. B. Mitzi, Optical designs that improve the efficiency of Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> solar cells, *Energy & Environmental Science*, vol. 7, n° 3, pp. 1029-1036, 2014.
- [20] G. Gordillo, M.F. Hurtado, R.A. Becerra, S.D. Cruz, E. Ramirez, J.S. Oyola, I. Laueremann, Comparison Study of CZTS Thin Films Grown Using Vacuum and Solution Based Methods, *29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, Netherlands, Amsterdam, (2014).
- [21] M. Hurtado, SINTESIS Y CARACTERIZACION DE PELICULAS DELGADAS DEL EMICONDUCTOR Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Y SU USO EN COMO CAPA ABSORBENTE EN CELDAS SOLARES. Tesis de doctorado, Universidad Nacional de Colombia, Bogota, Colombia, (2014).

- [22] M.F. Hurtado, E.A.Ramirez, G. Gordillo, VACUUM FREE CZTS SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION BY XRD AND RAMAN SPECTROSCOPY, *XXII INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS*, Cancun, Mexico, 2014.
- [23] K.ITO, An Overview of CZTS-Based Thin-Film Solar Cells, of *Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells*, vol. 1, Nagano, Japan, John Wiley & Sons, Ltd, 2015, p. 2-22.
- [24] D.Lincot, G. Hodes, Chemical Solution Deposition of Semiconducting and Non-Metallic Films, *Proceedings of the International Symposium Hardcover*, USA, 2006.
- [25] W.A.Vallejo, *DESARROLLO DE MATERIALES FOTOVOLTAICOS DESARROLLADOS COMO VENTANA OPTICA EN CELDAS SOLARES*, Tesis de Doctorado, Bogota, Colombia, Universidad Nacional de Colombia, (2011).
- [26] G. Hodes, CHEMICAL SOLUTION DEPOSITION OF SEMICONDUCTOR FILMS, New York: Marcel Dekker, Inc, 2002.
- [27] M.Xie, D. Zhuang, M. Zhao, Z. Zhuang, L. Ouyang, X. Li, J. Song, Preparation and Characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Thin Films and Solar Cells Fabricated from Quaternary Cu-Zn-Sn-S Target, *International Journal of Photoenergy*, vol. 2013, , p. 9, 2013.
- [28] C. Kittel, Introduccion a la fisica del estado solido, vol. 3, Madrid, Espana: Reverte, 1997, pp. 35-37.
- [29] Yan, M.Jiang and X,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Thin Film Solar Cells: Present Status and Future Prospects, *Solar Cells - Research and Application Perspectives*, USA, 2013.
- [30] M.F.H. Morales, XPS study for CZTS thin films growth by PVD co-evaporation method, *Elementos*, vol. 4, n° 4, (2014).
- [31] Chantry G. W., Gebbie H. A., Helson C, Interferometric Raman Spectroscopy Using Infra-Red Excitation, *Nature* , vol. 203, pp. 1052 - 1053 , (1964).
- [32] K, Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, vol. 6, USA: John Wiley and Sons, ltd, 2009, pp. 5-21.
- [33] W. Bao and M. Ichimura Influence of Secondary Phases in Kesterite- $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Absorber Material Based on the First Principles Calculation, *International Journal of Photoenergy*, Vol.2015, p.1-6, 2015.
- [34] X. Sanchez, Caracterizacion por espectroscopia raman de semiconductores  $\text{Cu}_2\text{SnZnS}_4$  para nuevas tecnologias fotovoltaicas, Tesis de Doctorado, Universidad de Barcelona, Barcelona, Espana, 2013., p. 44-73.

- [35] P.A. Fernandes, P.M.P. Salomea, A.F. da Cunha, Study of polycrystalline  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  films by Raman scattering, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, n° 28, p. 7600–7606, 2011.
- [36] S.Hoffman, Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science, Springer Science & Business Media, 2012., pp. 2-3.
- [37] P.C. Braga, D. Ricce, Atomic Force Microscopy: Biomedical Methods and applications, vol. 242, Springer Science & Business Media, 2004. p.3-23.
- [38] I.D. Olekseyuk, I.V.Dudchak, L.V.Piskach, Phase equilibria in the  $\text{Cu}_2\text{S}$ – $\text{ZnS}$ – $\text{SnS}_2$  system, *Journal of Alloys and Compounds*., vol. 368, n° 1, p. 135–143, 2004.
- [39] C.Han, Q Liu, Douglas G. Ivey, Kinetics of Sn electrodeposition from Sn(II)–citrate solutions, *Electrochimica Acta*, vol. 53, n° 28, p. 8332–8340, 2008.
- [40] W. J. Koros, Y. H. Ma, T. Shimidzu, TERMINOLOGY FOR MEMBRANES AND MEMBRANE PROCESSES, *Pure & Appl. Chem*, vol. 68, n° 7, pp. 1487, 1996.
- [41] C.Guizard, *Clasificacion de las membranas y de los procesos que la utilizan, modulo de ensenanza de fenomenos interfaciales*, Venezuela, 1999, pp. 19-20.
- [42] P.S. Sonawane, P.A. Wani , L.A. Patil, T. Seth, Growth of  $\text{CuBiS}_2$  thin films by chemical bathdeposition technique from an acidic bath, *Materials Chemistry and Physics* , vol. 84, n° 2, p. 221–227, 2004.
- [43] W. Pryor, The Kinetics of the Disproportionation of Sodium Thiosulfate to Sodium Sulfide and Sulfate, *Journal of the American Chemical Society* , vol. 82, n° 18, p. 4794–4797, 1960.
- [44] M. T. S. Nair, L. Guerrero, P. K.Nair, Conversion of chemically deposited CuS thin films to  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  and  $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$  by annealing, *Semiconductor Science and Technology*, vol. 13, n° 10, p. 1164–1169, 1998.
- [45] I. Grozdanov, C.K. Barlingay, S.K. Dey, M. Ristov, M. Najdosk, Experimental study of the copper thiosulfate system with respect to thin-film deposition, *Thin Solid Films*, vol. 250, n° 1, p. 67–71, 1994.
- [46] Lakshmi.M, *STUDIES ON CHEMICAL BATH DEPOSITED SEMICONDUCTING COPPER SELENIDE AND IRON SULFIDE THIN FILMS USEFUL FOR PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS*, Tesis de doctorado, India: Cochin University of Science and technology, 2001, pp. 15-16.
- [47] J. Vidala, O. Vigila , O. de Meloa , N. LoApeza , O. Z.Angel, Influence of  $\text{NH}_3$  concentration and annealing in the properties of chemical bath deposited ZnS films, *Materials Chemistry and Physics* , vol. 61, n° 2, pp. 139-142, 1999.

- [48] O. Brien, P. M. Aleese, Developing an understanding of the processes controlling the chemical bath deposition of ZnS and CdS, *Journal of Materials Chemistry*, vol. 8, n° 11, pp. 2309-2314, 1998.
- [49] A.C.Diaz, Fundamentos de Quimica Analitica. Equilibrio Quimico y analisis ionico, Bogota Colombia: Universidad Nacional de Colombia, 2002, pp. 100-300.
- [50] D.Skoog, D.M.West, F.J. Holler, S.R.Crouch, Fundamentos de quimica analitica, vol. 8, Thomson, 2005.
- [51] T. E. Furia, CRC Handbook of Food Additives, vol. 1, CRC Press, 1973, p. 275.
- [52] D. Jayalakshmi, J. Kumar, Growth and characterization of BisThiourea Zinc Acetate (BTZA), *Crystal Research and Technology*, vol. 41, n° 1, pp. 37-40, 2006.
- [53] W. Chamorro, G.Gordillo, Estudio del efecto de las condiciones de sintesis sobre la Cinetica de Crecimiento y sobre las propiedades morfologicas de peliculas de ZnS, *Revista Colombiana de Fisica*, vol. 43, n° 1, 2011.
- [54] A. M. Vargas, Determinacion del efecto de la temperatura y la concentracion en las propiedades morfologicas y estructurales de peliculas delgadas de Cu<sub>2</sub>S y SnS<sub>2</sub> sintetizadas por Chemical Bath Deposition, Tesis de pregrado, Bogota, FundacionUniversidad de America, 2014.
- [55] R. M.Cigala, F. Crea, C. De Stefano, D. Milea, S. Sammartano, M. Scopelliti, Speciation of tin(II) in aqueous solution: thermodynamic and spectroscopic study of simple and mixed hydroxocarboxylate complexes, *Monatshette fur Chemie - Chemical Monthly*, vol. 144, n° 6, pp. 761-772, 2013.
- [56] S.M. Pawar, B.S. Pawar, J.H. Kim, O.S.Joo, C.D. Lokhande, Recent status of chemical bath deposited metal chalcogenide and metal oxide thin films, *Current Applied Physics*, vol. 11, n° 2, pp. 117-161, 2011.
- [57] G. Gordillo, J.M. Correa, R.A. Becerra, Thermodynamic Simulation of Growth Conditions of Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> Used as Precursor of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Thin Films Deposited Using a Solution Based Chemical Route, >> de *29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, Amsterdam, Netherlands, 2014.
- [58] C.H. Choi, B. K. Paul and C.H. Chang, Microreactor-Assisted Solution Deposition for Compound Semiconductor Thin Films, *Processes*, vol. 2, n° 2, pp. 441-465, 2014.
- [59] M.Adelifard, M. Mehdi, B. Mohagheghi and H. Eshghi, Preparation and characterization of Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> ternary semiconductor nanostructures via the spray pyrolysis technique for photovoltaic applications, *PHYSICA SCRIPTA*, vol. 85, n° 3, p. 035603, 2012.

- [60] W. Chamorro, G. Gordillo, Estudio del efecto de las condiciones de síntesis sobre la Cinética de Crecimiento y sobre las propiedades morfológicas de películas de ZnS, *Revista Colombiana de Física*, vol. 43, n° 1, 2011.
- [61] M. Botero, G. Gordillo, C. Calderon, Preparación y estudio de películas delgadas de ZnS y ZnS:In, *Revista Colombiana de Física*, vol. 45, No. 2, p. 168-171, 2013.
- [62] M. Dimitrievska, A. Fairbrother, V. I. Roca, A. P. Rodriguez, E. Saucedo, Two ideal compositions for kesterite-based solar cell devices, *IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, Denver, Colorado. 2014.
- [63] M. Dimitrievska, A. Fairbrother, X. Fontane, T. Jawhari, V. I. Roca, E. Saucedo, A. P. Rodriguez, Multiwavelength excitation Raman scattering study of polycrystalline kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films, *APPLIED PHYSICS LETTERS*, vol. 104, n° 2, p. 021901, 2014.
- [64] M. Y. Valakh, O. F. Kolomys, S. S. Ponomaryov, V. O. Yukhymchuk, I. S. Babichuk, V. I. Roca, E. Saucedo, A. P. Rodriguez, J. R. Morante, S. Schorr, and I. V. Bodnar, Raman scattering and disorder effect in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , *Physica status solidi (RRL)- Rapid Research Letters*, vol. 7, n° 4, pp. 258-261, 2013.
- [65] S. Chen, A. Walsh, X. G. Gong, and S. H. Wei, Classification of Lattice Defects in the Kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  Earth-Abundant Solar Cell Absorbers, *Advanced Materials*, vol. 25, n° 11, p. 1522–1539, 2013.
- [66] T. Gurel, C. Sevik and T. Cagin, Characterization of vibrational and mechanical properties of quaternary compounds  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  in kesterite and stannite structures, *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 84, n° 20, p. 205201, 2011.
- [67] S. C. Riha, B. A. Parkinson, and A. L. Prieto, Solution based synthesis and characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanocrystals, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, n° 34, p. 12054–12055, 2009.
- [68] J. Xu, X. Yang, Q. D. Yang, T. L. Wong, and C. S. Lee,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  hierarchical microspheres as an effective counter electrode material for quantum dot sensitized solar cells, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, n° 37, p. 19718–19723, 2012.
- [69] G. Gordillo, H. Suarez, J. M. Correa, S. D. Cruz, C. A. Otalora, M. Hurtado, CZTS THIN FILMS GROWN BY A SEQUENTIAL DEPOSITION OF PRECURSORS, *IEEE 39, Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2013.
- [70] W. Shockley and H. J. Queisser, Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells, *Journal of Applied Physics*, vol. 32, n° 3, pp. 510-519, 1961.

## 7. Produccion cientifica

### 7.1 Publicaciones

R. A. Becerra, J. M. Correa, H. Suarez and G. Gordillo, One-step diffusion membrane assisted CBD synthesis and characterization of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  thin films, *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 480, (2014).

C. Calderon, G. Gordillo, R. Becerra, P. B. Perez, XPS analysis and characterization of thin films  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  grown using a novel solution based route, *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 39, p.492-499, (2015).

### 7.2 Congresos

**R. Becerra**, P. Parra, A. Vargas and G. Gordillo, PREPARATION OF  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  THIN FILMS WITH PROPERTIES SUITABLE FOR USE IN SOLAR CELLS, USING A NOVEL CHEMICAL ROUTER, XXV Congreso Nacional de Fisica, Armenia, Colombia, 18 de junio del 2013, Presentacion oral.

**R.A. Becerra**, J.M. Correa, M. Botero, G. Gordillo, CZTS Thin Films Grown Using a Novel Solution Based Deposition Approach, 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Paris, Francia, Septiembre 25 a Octubre 5, 2013 Presentacion poster.

**R. A. Becerra**, J. M. Correa, H. Suarez, L. A. Duarte, P. Parra, A. Vargas and G. Gordillo. One-step diffusion membrane assisted CBD synthesis and characterization of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  thin films. 21st Latin American Symposium on Solid State Physics (SLAFES) - V. de Leiva (Colombia), Septiembre 30 to Octubre 4, 2013. Ver mas en: <http://iopscience.iop.org/1742-6596/480/1/012008>.

M. Hurtado, S. D. Cruz, **R. A. Becerra**, C. Calderon, P. B. Perez and G. Gordillo, XPS analysis and structural characterization of CZTS thin films prepared using solution and vacuum based deposition techniques, IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Denver, Colorado, Junio 8-13, 2014.

G. Gordillo, J.M. Correa, **R.A. Becerra**, Thermodynamic Simulation of Growth Conditions of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  Used as Precursor of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Thin Films Deposited Using a Solution Based Chemical Route, 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Amsterdam, Holanda, 22 - 26 Septiembre, 2014.

G. Gordillo, M.F. Hurtado-Morales, **R.A. Becerra**, S.D. Cruz, E. Ramirez, J.S. Oyola Villegas, I. Lauermann, Comparison Study of CZTS Thin Films Grown Using Vacuum and Solution Based Methods, 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Amsterdam, Holanda, 22 - 26 Septiembre, 2014.