



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN
ÓPTICA Y ESTRUCTURAL DE
PELÍCULAS DELGADAS DE
 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ CRECIDAS POR PVD
(Physical Vapor Deposition) MÉTODO
DE COEVAPORACIÓN**

Robinson Moreno Mendoza

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física
Bogotá, Colombia

2017

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓPTICA Y ESTRUCTURAL DE PELÍCULAS DELGADAS CRECIDAS POR PVD (Physical Vapor Deposition) MÉTODO DE COEVAPORACIÓN

Robinson Moreno Mendoza

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ciencias Físicas

Director:

Doctor. Gerardo Gordillo Guzmán

Línea de Investigación:

Materiales semiconductores fotovoltaicos

Grupo de Investigación:

Grupo de Materiales Semiconductores & Energía Solar

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias, Departamento de Física

Bogotá, Colombia

2017

Dedicatoria o lema

*A toda mi familia especialmente a mis amados
padres.*

*Todo propósito se logra con constancia y
esmero, siempre y cuando tengas fe y amigos.*

Robinson Moreno

Agradecimientos

A mis Padres Rosa Elena Mendoza y Jaime Moreno por su apoyo incondicional desde el inicio de mis estudios y su ejemplo de superación.

A mi amada esposa por su apoyo moral e intelectual y por soportar largos días y horas de soledad mientras me encontraba sumergido en el trabajo y estudio.

Agradezco a todas aquellas personas que me compartieron sus conocimientos para hacer posible el presente trabajo.

Al Doc. Gerardo Gordillo Guzmán, por su paciencia y dedicación, siempre dispuesto a asesorarme en todos los objetivos y vigilante para que el proyecto culminara satisfactoriamente

Resumen

En este trabajo se hicieron aportes significativos en la síntesis y estudio de propiedades de películas delgadas del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) con propiedades estructurales, ópticas y eléctricas, adecuadas para ser usadas como capa absorbente en celdas solares; la síntesis del CZTS se realizó usando una ruta de síntesis novedosa basada en la co-evaporación de los precursores metálicos (Cu, Zn y Sn) en atmósfera de azufre. La co-evaporación de los precursores se realizó usando una fuente con geometría coaxial con un diseño innovador que constituye uno de los principales aportes de este trabajo. El diseño de la fuente de evaporación coaxial permitió solucionar dificultades de homogeneidad en el espesor y en composición estructural de las películas delgadas de CZTS depositadas usando fuentes de evaporación separadas, que es el método generalmente usado.

Se encontraron condiciones óptimas de crecimiento de películas delgadas de CZTS mediante un estudio del efecto de parámetros de síntesis (temperatura de sustrato, temperatura de recocido y relación de masas evaporadas de los precursores) sobre la fase, propiedades ópticas, eléctricas y estructurales mediante correlación de dichos parámetros con resultados de caracterización, usando técnicas tales como: espectrofotometría UV-VIS- NIR, difracción de rayos-x (XRD), espectroscopia Raman y medidas de conductividad en dependencia de la temperatura.

Se hizo especial énfasis en el estudio de la influencia que las condiciones de síntesis tienen sobre fase cristalina, propiedades estructurales y de transporte eléctrico. La caracterización estructural y la identificación de la fase $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ y de fases secundarias se realizó a través de medidas de XRD y espectroscopia Raman y las propiedades micro-estructurales se fueron evaluadas con ayuda de la ecuación de Williamson-Hall a partir de datos obtenidos de los espectros de XRD, así como también a partir de medidas de la energía de Urbach, determinada mediante cálculo del coeficiente de absorción cerca del borde de la brecha de energía prohibida. Las propiedades de transporte eléctrico del CZTS se estudiaron a través de medidas de conductividad (σ) en dependencia de la temperatura y ajuste teórico de la curva de σ vs T asumiendo modelos de transporte conocidos.

Palabras clave: Películas delgadas, Síntesis, CZTS, Co-evaporación, Capa Absorbente, Celdas Solares, Propiedades Ópticas, Eléctricas y Estructurales.

Abstract

In this work, significant contributions were done regarding the synthesis and study of optical, electrical and structural properties of CZTS thin films grown with suitable properties to be used as absorber layer in solar cells. The synthesis of CZTS films were performed using a novel route based in co-evaporation of the metallic precursors in sulfur atmosphere. The co-evaporation of precursors was made using a source with coaxial geometry of advanced design, which is one of the main contributions of this work. The design of the coaxial source allowed giving solution to difficulties of inhomogeneity in thickness and chemical composition of CZTS films deposited using separate evaporation sources which is the method generally used.

Optimum conditions were found to grow CZTS films through a study of the influence of deposition parameter (substrate temperature, annealing temperature and evaporated mass ratio) on the phase and optical, electrical and structural properties, by means of a correlation of studied parameters with results of characterization performed using techniques such as x-ray diffraction (XRD), spectrophotometry UN-VIS-NIR, Raman spectroscopy and measurements of conductivity in dependence of temperature.

Special emphasis was done in studying the influence of the deposition conditions on the phase and structural and electrical transport properties. The structural characterization and phase identification was carried out through XRD and Raman spectroscopy measurements and the microstructural properties were evaluated with the help of the Williamson-Hall equation using data obtained from XRD spectra, as well as from measurements of the Urbach energy determined from the calculation of the absorption coefficient close to the border of the energy band gap. The electrical transport properties of the CZTS films were studied from measurements of the conductivity σ in dependence of the temperature and theoretical fitting of the σ vs T curves assuming known electrical transport models.

Keywords: Thin films, synthesis of CZTS by co-evaporation, CZTS as absorber layer, solar cells, optical, electrical and structural properties.

Contenido

	Pág.
Resumen	XI
Lista de figuras	XV
Lista de tablas	XVIII
Lista de Símbolos y abreviaturas	XIX
Introducción	1
1. Estado del arte.....	5
2. Funcionamiento básico de celdas solares basadas en CZTS	9
3. Generalidades sobre las propiedades de Interés de las CZTS.....	15
3.1 Propiedades Estructurales	15
3.1.1 Difracción de rayos X	15
3.1.2 Espectroscopia raman.....	18
3.2 Propiedades ópticas.....	19
3.3 Propiedades eléctricas	21
4. Aspectos Experimentales.....	25
4.1 Síntesis de películas delgadas Cu₂ZnSnS₄	25
4.2 Sistemas de caracterización	30
5. Resultados y Discusión.....	33
5.1 Estudio de propiedades de películas delgadas	33
5.1.1 Estudio de propiedades eléctricas	33
5.1.2 Estudio de propiedades estructurales.....	38
5.1.3 Propiedades Ópticas	55
6. Conclusiones y Recomendaciones.....	61
6.1 Conclusiones	61
6.2 Recomendaciones.....	62
A. Participación en Eventos y Publicaciones.....	63
7. Bibliografía.....	67

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1: Evolución de la eficiencia de conversión de celdas solares fabricadas con diferentes tecnologías (2)	6
Figura 2: Evolución de las eficiencias record a nivel de laboratorio, obtenidas con celdas solares fabricadas a partir de materiales y tecnologías emergentes durante los últimos años.....	7
Figura 3: Evolución de la eficiencia de celdas solares basadas en películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}, \text{S})_4$ depositadas usando diferentes métodos.	8
Figura 4: Sección transversal de una celda solar de tipo heterojuntura p/n, mostrando la estructura del concepto capa absorbente-ventana óptica	11
Figura 5: Diagrama de bandas de energía de la heterojuntura $\text{Mo}/\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{ZnS}/\text{ZnO}$, mostrando las posibles rutas de recombinación: A) recombinación en la región cuasi-neutral, B) recombinación en la ZCE, C) recombinación en la interface y D) Recombinación asistida por efecto túnel.	12
Figura 6: Difracción de los rayos X en planos cristalinos sucesivos.	16
Figura 7: Descripción del fenómeno Raman, I) absorción infrarroja, II) dispersión tipo Rayleigh, III) dispersión Raman tipo Stokes y VI) dispersión Raman tipo anti-Stokes.....	19
Figura 8: Diagrama de flujo donde se resume el procedimiento desarrollado para el cálculo de las constantes ópticas.....	21
Figura 9: Diagrama de fases tetraédrico del sistema cuaternario Cu-Zn-Sn-S. El punto rojo corresponde a la estequiometría $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	25
Figura 10: Diagrama de fases ternario pseudo-binario de los sulfuros primarios $\text{ZnS}-\text{SnS}_2-\text{Cu}_2\text{S}$, que dan información sobre las proporciones molares requeridas en la obtención de la fase kesterita $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ a 600°C (47).	26
Figura 11: Esquema de la fuente de evaporación coaxial, que se usó para la deposición de películas delgadas de CZTS.....	27
Figura 12: Esquema del equipo usado para el crecimiento de películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ por el método de co-evaporación de Cu, Sn y Zn en atmósfera de S.....	28
Figura 13: Rutina usada para la preparación de películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ con estructura kesterita, libre de fases secundarias.....	30
Figura 14: Diagrama de bloques de los sistemas implementado para realizar medidas de conductividad en dependencia de la temperatura	32
Figura 15: Influencia de las relaciones molares $[\text{Cu}]/([\text{Zn}]+[\text{Sn}])$ y $[\text{Zn}]/[\text{Sn}]$ sobre la resistividad eléctrica de películas delgadas de CZTS depositadas por co-evaporación ..	34

Figura 16: Variación de la conductividad eléctrica de películas delgadas de CZTS preparadas variando: a) la relación $[Cu]/([Zn] + [Sn])$, b) la relación $[Zn]/[Sn]$ y c) la temperatura de síntesis	35
Figura 17: Curva típica de σ vs T, indicando los tres rangos de temperatura donde se presentan los mecanismos de transportes VRH, ENN y emisión térmica en fronteras de grano	36
Figura 18: Variación de los parámetros ϕ , E_{NNH} y T_M en dependencia de las relaciones $[Cu]/([Zn] + [Sn])$ y $[Zn]/[Sn]$ y de la temperatura de recocido de películas delgadas de CZTS.....	37
Figura 19: Espectros de dispersión Raman para las muestras: a) $MCu_{1.3}$ (rica en cobre), b) $MCu_{0.85}$ (deficiente en Cu) y c) MCu_1 (composición estequiométrica).....	39
Figura 20: Espectro Raman para: a) muestra $MZn_{1.3}$ (Rica en Zn) y b) muestra $MZn_{0.82}$ (Deficiente de Zn)	41
Figura 21: Comparación de Espectros Raman de películas de CZTS recocidas a temperaturas entre 450 y 550°C (b, c y d) con el de una muestra no recocida (a).	42
Figura 22: Comparación de espectros DRX típicos de los compuestos Cu_2ZnSnS_4 , Cu_2SnS_3 , ZnS , SnS y Cu_2S	44
Figura 23: Difractogramas de películas delgadas de CZTS depositadas variando la concentración molar de cobre entre 0.85 y 1.3.....	45
Figura 24: Difractogramas de rayos X de películas delgadas de CZTS depositadas variando la concentración molar de Zn entre 0.5 y 1.3.....	50
Figura 25: Difractogramas de rayos X de películas delgadas de CZTS depositadas variando la temperatura de recocido entre 450°C y 550°C.....	53
Figura 26: Comparación de espectros de transmitancia de películas delgadas de CZTS depositadas variando: a) concentración molar de Cu (con $[Zn]/[Sn] = 1$ y $T_{Rec} = 500$ °C), b) concentración molar de Zn (con $[Cu]/([Zn] + [Sn]) = 1$ y $T_{Rec} = 550$ °C) y c) Tratamiento de recocido, concentración molar (con $[Zn]/[Sn] = 1$ y $[Cu]/([Zn] + [Sn]) = 1$).	56
Figura 27: Curvas de constantes ópticas obtenidas para una muestra de Cu_2ZnSnS_4 depositada bajo condiciones óptimas. a) Índice de refracción n vs λ , b) coeficiente de absorción α vs λ y c) $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$. El gap de energía E_g se determina del intercepto con el eje $h\nu$ de la curva $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$	58
Figura 28: Curva de $\ln\alpha EU$ vs $h\nu$ usada para el cálculo de EU; la figura 28 a) muestra la región linealizada de donde se obtiene la pendiente figura 28 b).....	59

Lista de tablas

Pág.

<i>Tabla 1: Parámetros de síntesis y rangos de variación estudiados con el propósito de obtener condiciones óptimas de preparación de películas delgadas de los compuestos ZnS y Cu₂SnS₃ a ser usadas posteriormente como precursores del compuesto Cu₂ZnSnS₄.....</i>	28
<i>Tabla 2: Parámetros de síntesis y rangos de variación estudiados con el propósito de obtener condiciones para el crecimiento de películas delgadas de Cu₂ZnSnS₄ a través de la reacción química de ZnS y Cu₂SnS₃.</i>	29
<i>Tabla 3: Métodos de caracterización usados para estudiar las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de las películas delgadas de ZnS y Cu₂ZnSnS₄.</i>	31
<i>Tabla 4: Fases identificadas en películas delgadas de CZTS depositadas variando la concentración molar de Cu y relación con su grupo espacial, el ángulo 2θ experimental y los índices de miller asociados.....</i>	48
<i>Tabla 5: Valores de parámetros de red, tamaño promedio de cristalito y microtensiones obtenidas para películas delgadas de CZTS depositadas variando la concentración molar de Cu.....</i>	49
<i>Tabla 6: Fases identificadas en películas delgadas de CZTS depositadas variando la concentración molar de Zn y relación con su grupo espacial, el ángulo 2θ experimental y los índices de miller asociados.....</i>	51
<i>Tabla 7: Valores de parámetros de red, tamaño promedio de cristalito y microtensiones obtenidas para películas delgadas de CZTS depositadas variando la concentración molar de Zn.</i>	52
<i>Tabla 8: Fases identificadas en películas delgadas de CZTS depositadas variando la temperatura de recocido y relación con su grupo espacial, el ángulo 2θ experimental y los índices de miller asociados.</i>	54
<i>Tabla 9: Valores de parámetros de red, tamaño promedio de cristalito y microtensiones obtenidas para películas delgadas de CZTS depositadas variando la temperatura de recocido.....</i>	54

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
<i>M</i>	Muestra	N.A.	<i>Propia</i>
<i>Zn</i>	Zinc	N.A.	Ver Tabla Periódica
<i>Cu</i>	Cobre	N.A.	Ver Tabla Periódica
<i>Sn</i>	Estaño	N.A.	Ver Tabla Periódica
<i>S</i>	Azufre	N.A.	Ver Tabla Periódica

Superíndice Término

n	Exponente, potencia
---	---------------------

Abreviaturas

Abreviatura Término

CZTS	Cu_2ZnSnS_4
CTS	Cu_2SnS_3
PVD	Physical Vapor Deposition

Introducción

Se sabe que las reservas de carbón, petróleo y gas pueden satisfacer los requerimientos energéticos mundiales durante todo el siglo *XXI* y podría suplir el 80% de la demanda energética mundial para el año 2030. Sin embargo, es bien conocido que el uso de combustibles fósiles no solo contribuye al calentamiento global, sino que además produce un impacto medioambiental negativo. Con el fin de reducir los efectos adversos del uso de hidrocarburos, se plantea la necesidad de generar nuevas políticas de desarrollo sostenible a nivel mundial, principalmente en dos grandes metas: la disminución de la tasa de crecimiento de la demanda energética mundial y el incremento de la contribución de las denominadas energías renovables y energías limpias en el abastecimiento energético mundial.

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, razón por lo cual ha tenido un incremento promedio anual del 60% en los últimos 5 años (1).

Desde el punto de vista económico, la generación fotovoltaica tiene limitaciones ya que el kilowatt por hora generado fotovoltaicamente es más costoso que el generado convencionalmente, debido al alto costo de fabricación de los módulos FV, asociados al alto costo de los materiales y de los procesos de manufactura. 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 convencional. Estas incluyen entre otras el desarrollo de nuevos materiales fotovoltaicos y la fabricación de dispositivos usando nuevas arquitecturas y tecnologías (2).

La denominada tecnología de película delgada permitió fabricar módulos FV basados en *CdTe* (3) y compuestos tipo calcopirita de $Cu(In,Ga)Se_2$ (*CIGSSe*) (4) a menor costo que los fabricados con tecnología de silicio. Sin embargo, la tecnología de película delgada tiene dos grandes limitantes, porque por un lado incluye metales pesados y calcógenos tóxicos en sus procesos de manufactura y de otro lado los precursores *Ga* e *In* son de

baja abundancia en la naturaleza. Debido a esto, existe actualmente un reto científico y tecnológico enfocado a desarrollar nuevos materiales con bajo nivel de toxicidad, alta abundancia en la naturaleza y que tengan las propiedades fotovoltaicas adecuadas para la fabricación de celdas solares de alta eficiencia.

Nuevos materiales fotovoltaicos libres de *Cd* y *In* están siendo investigados actualmente como potenciales sustitutos de *CdTe* y *CIGS*, entre los que se encuentran compuestos con estructura tipo Kesterita como el Cu_2ZnSnS_4 (5). Este compuesto es objetivo principal de muchos estudios e investigaciones recientes, ya que sustituir el átomo de Indio por metales con mayor abundancia relativa, que cumplan con las características estructurales y propiedades óptimas dentro de un dispositivo fotovoltaico le dan relevancia a la investigación de nuevos materiales semiconductores, donde el costo de producción de los mismos tendería a disminuir, reflejándose en una mayor demanda del mercado de paneles solares fotovoltaicos y aumentando la participación de la tecnología solar frente a las demás tecnologías convencionales de aprovechamiento de energía.

Los compuestos constituidos por *Cu*, *Sn*, *Zn* y *S* pueden crecer en forma estable con diferentes fases y estructuras cristalinas, sin embargo solo la fase Cu_2ZnSnS_4 crecida con estructura tipo Kesterita presenta excelentes propiedades de transporte eléctrico y baja densidad de defectos nativos que permiten obtener altos valores de fotocorriente y con ello alta eficiencia de conversión (6).

Si realizamos un análisis semi-cuantitativo de las proporciones atómicas contenidas en el compuesto *CZTS*, idealmente contiene 8 átomos por molécula; dos de cobre, uno de estaño, uno de cinc y cuatro átomos de azufre. Esto implica que está constituido por un 50% en azufre, 25% en cobre, 12,5% en estaño y 12,5% en zinc, dado en términos de proporciones atómicas, en términos de la composición porcentual con respecto a la masa molar de los elementos en la molécula tenemos un 29.18% de azufre, 28.92% de cobre, 27.01% de estaño y 14.88% de cinc (7). Entonces se obtiene una estequiometría Cu_2ZnSnS_4 con celda unitaria tetragonal, en el grupo espacial $I - 42m$ (8), cuando los estados de son Cu^{+1} , Zn^{+2} , Sn^{+4} y S^{-2} , en el caso en que los estados de oxidación sean Cu^{+2} , Zn^{+2} , Sn^{+3} se presentan mezcla de fases, dando lugar a compuestos binarios tales como *CuS*, *Cu₂S*, *ZnS*, *Sn₂S*, *SnS* y *Sn₂S₃* o compuestos ternarios Cu_2SnS_3 , Cu_4SnS_6 , Cu_4SnS_6 o modificaciones polimórficas del tipo estannita (8) (9).

En el marco de este trabajo se hicieron aportes al desarrollo de nuevos materiales fotovoltaicos que tienen propiedades adecuadas para ser utilizados en la fabricación de celdas solares de bajo costo y bajo impacto ambiental. En particular se investigó el

compuesto Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) perteneciente a la familia de materiales con estructura kesterita que está siendo actualmente ampliamente investigado debido a que sus elementos precursores son abundantes en la naturaleza, de bajo costo y no tóxicos. También se hicieron aportes a la generación de nuevo conocimiento relacionado con el estudio de las propiedades de este material.

1.Estado del arte

La generación fotovoltaica para aplicaciones en fuentes de energía eléctrica se inició con la denominada tecnología de silicio o también conocida como tecnología de primera generación. Posteriormente se desarrolló una nueva tecnología denominada de película delgada o tecnología de segunda generación, que permite reducir significativamente el costo de manufactura de los módulos fotovoltaicos. Recientemente surgió una nueva tecnología, tecnología de tercera generación, 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.

La Fig.1 presenta una visión general de la evolución en los últimos 30 años de la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos que se han desarrollado usando diferentes materiales, arquitecturas y tecnologías (1). Los máximos valores de eficiencia logrados a nivel de laboratorio con estos dispositivos se resumen a continuación:

i) Celdas solares de primera generación:

- Basadas silicio monocristalino, con las cuales se ha obtenido eficiencias del orden del 25% (10)
- Celdas solares con arquitectura tándem o multijuntura con las cuales se han logrado eficiencias de conversión del orden del 37.9 % y 44% cuando son iluminadas con radiación solar con nivel de concentración (320 soles) (11)

ii) Celdas solares de segunda generación (tecnología de película delgada):

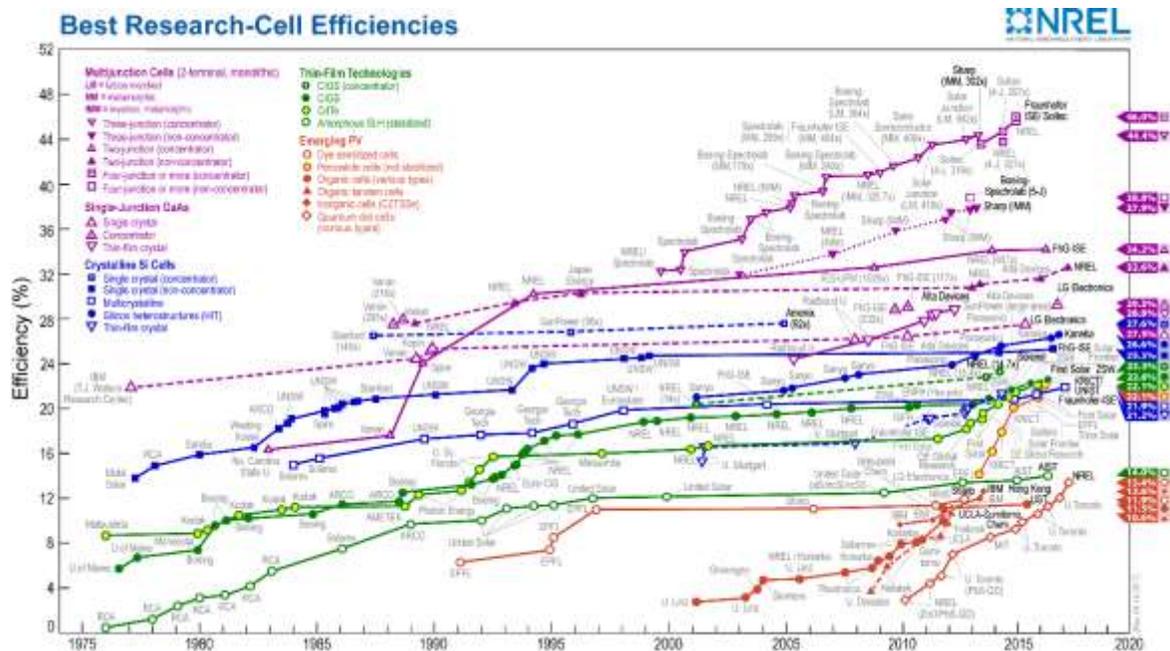
- Basadas en *CdTe*, con las cuales se han logrado eficiencias del 21% (12).
- Basadas en película delgada de *CIGS* con una eficiencia de conversión del 20.9 % (13)

iii) 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 15% (14)

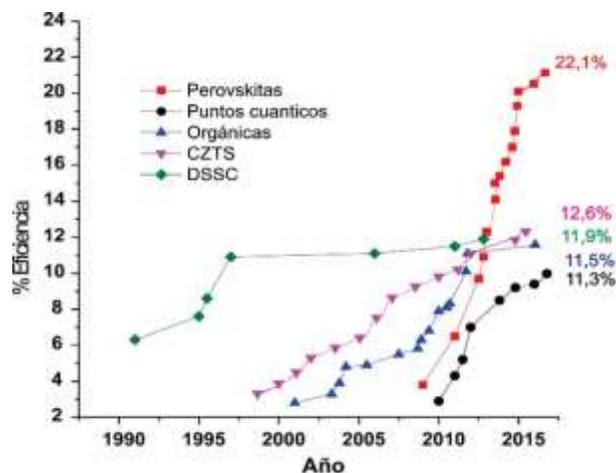
- Basadas en compuestos con estructura cristalina tipo Kesterita con un máximo de eficiencia de 12 % obtenido usando técnica de crecimiento en solución (15).
- Basadas en compuestos con estructura cristalina tipo perovskita, con las cuales han alcanzado eficiencias del 20.1 % (16)
- Basadas en materiales orgánicos, con eficiencia del 11,1% (17).

Figura 1: Evolución de la eficiencia de conversión de celdas solares fabricadas con diferentes tecnologías (2)



Entre los dispositivos fotovoltaicos fabricados a partir de materiales emergentes se destacan las celdas basadas en compuestos con estructura tipo kesterita con las cuales se han logrado eficiencias de conversión del 12% (18), celdas orgánicas basadas en polímeros conductores con las cuales se han logrado eficiencias de conversión del 11.1 % (19) y celdas híbridas basadas en compuestos organometálicos con estructura perovskita con las cuales se han logrado eficiencias de conversión del 20% (20). Actualmente existe una gran expectativa alrededor del desarrollo de celdas solares basadas en los materiales fotovoltaicos emergentes y un gran número de grupos y centros de investigación alrededor del mundo realizan investigaciones con énfasis en el desarrollo de este tipo de dispositivos. La Fig. 2 presenta la evolución de las eficiencias record a nivel de laboratorio obtenidas con celdas fabricadas a partir de tecnologías emergentes (celdas inorgánicas basada en CZTS, celdas orgánicas y celdas híbridas basadas en perovskitas)

Figura 2: Evolución de las eficiencias record a nivel de laboratorio, obtenidas con celdas solares fabricadas a partir de materiales y tecnologías emergentes durante los últimos años.



La Figura 2 muestra que las celdas tipo perovskita es la que ha tenido un mayor aumento en eficiencia en los últimos 5 años. A partir del año 2012, este tipo de dispositivos atrajeron fuertemente la atención de la comunidad de investigadores de dispositivos fotovoltaicos cuando se reportaron por primera vez eficiencias cercanas al 10% (21) (22). Los reportes de alta eficiencia, junto con las excelentes propiedades ópticas, eléctricas y mecánicas de estos materiales (23) (24), y la posibilidad de poderlos procesar usando métodos de crecimiento en solución, han conducido a rápidas y continuas mejoras en la eficiencia. Las excelentes propiedades y las posibilidades innovadoras de dispositivos basados en compuestos órgano-metálicos nano-estructurados tipo perovskita ha dado lugar a un frenético crecimiento de publicaciones donde se reportan altas eficiencias (25) (24).

En este trabajo se va hacer énfasis en la síntesis y optimización de las propiedades fotovoltaicas de películas delgadas de Cu_2ZnSnS_4 preparadas por evaporación simultánea de precursores usando una fuente de evaporación coaxial con un diseño avanzado que permite mejorar la homogeneidad en composición química del compuesto CZTS, que ha sido sintetizado usando diferentes métodos y extensivamente investigado. La Fig. 3 muestra cómo ha sido la evolución en el tiempo de la eficiencia de conversión de celdas solares basadas en películas delgadas de CZTS y CZT(S,Se) depositadas por diferentes métodos, entre los que se incluyen: PVD (physical vapor deposition), coevaporación, deposición electroquímica y deposición química usando suspensiones (coloides) en hidrazina.

2. Funcionamiento básico de celdas solares basadas en CZTS

La celda solar es un dispositivo capaz de convertir luz solar directamente en electricidad, mediante el fenómeno físico denominado efecto fotovoltaico, el cual incluye generación de portadores de carga (huecos y electrones) en un semiconductor mediante absorción de fotones, seguido de generación de corriente eléctrica bajo la acción de un campo eléctrico interno formado generalmente a través de la unión de un semiconductor tipo n con uno tipo p .

El funcionamiento de una celda solar incluye básicamente los siguientes procesos:

1. Formación de pares electrón-hueco, en las capas activas del dispositivo mediante la excitación de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción como consecuencia de la absorción de fotones con energías mayores o iguales a la brecha de energía prohibida (E_g) del semiconductor. Los portadores generados quedan libres para participar en los procesos de transporte eléctrico.
2. Difusión de portadores generados hacia el borde de la denominada zona de carga espacial (ZCE).
3. Separación de los portadores de carga a través del campo eléctrico interno \vec{E} generado en la ZCE y posterior arrastre de estos hacia los contactos eléctricos. Los portadores de carga que llegan a los contactos son extraídos hacia el exterior de la celda solar a través de contactos óhmicos, generándose de esta manera la fotocorriente.

El transporte eléctrico de portadores en la celda solar es afectado por varios procesos que causan pérdidas de la fotocorriente. Los más importantes son 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 y en la zona de carga espacial.
- Atrapamiento (recombinación) de portadores en estados interfaciales causados por desacople de las constantes de red de los materiales que forma la juntura p/n. Este mecanismo es muy importante en celdas solares tipo heterojuntura.

Una celda solar ideal puede ser representada por una fuente de corriente en paralelo con un diodo rectificador y la curva correspondiente característica I-V puede ser descrita por la ecuación de Shockley (26) dada por la expresión:

$$I = I_{ph} - I_0 \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) \quad [1]$$

Donde I_{ph} es la corriente fotogenerada, que es proporcional al flujo de fotones incidentes, I_0 es la corriente de saturación de diodo, V el voltaje de polarización, T la temperatura de la celda en grados kelvin y k la constante de Boltzman.

La corriente generada por la celda bajo condiciones de corto circuito I_{SC} ($V = 0$) es igual a I_{ph} y el voltaje generado por la celda bajo condiciones de circuito abierto V_{oc} ($I = 0$) está dado por la relación:

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(1 + \frac{I_{ph}}{I_0} \right) \quad [2]$$

La característica I-V de una celda solar real en la práctica difiere significativamente de la característica ideal. Un modelo de dos diodos es frecuentemente usado para construir la curva de I vs V . En este modelo dos diodos diferentes incluyen los efectos de recombinación en la región cuasi neutral de la celda y en la zona de carga espacial separadamente.

La correspondiente curva I-V es descrita por la siguiente relación (27).

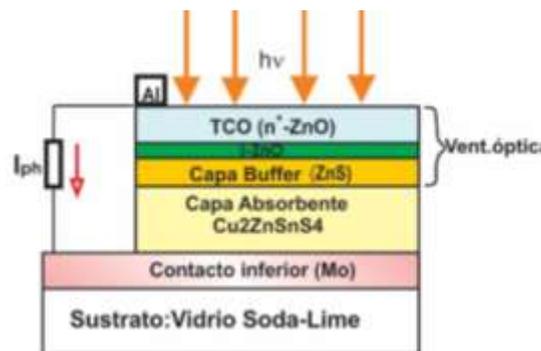
$$I = I_{ph} - I_{01} \left\{ e^{\left[\frac{q(V+IR_S)}{m_1 kT} \right]} - 1 \right\} - I_{02} \left\{ e^{\left[\frac{q(V+IR_S)}{m_2 kT} \right]} - 1 \right\} - \frac{V + IR_S}{R_p} \quad [3]$$

Donde R_S y R_p representan las resistencias en serie y en paralelo de la celda respectivamente y m es el denominado factor de idealidad, en el caso más general se incluyen dos factores de idealidad distintos m_1 y m_2 .

Las celdas solares basadas en películas delgadas como las que se desarrollaron dentro de este trabajo son tipo heterojuntura ya que el material tipo n es diferente al material tipo p. Este hecho genera discontinuidad en las bandas de conducción y de valencia como

consecuencia de la diferencia entre las energías de bandgap y en las afinidades electrónicas de los dos materiales y adicionalmente existe la presencia de trampas en la interfaz como consecuencia de las diferencias de constante de red de los dos materiales. Para reducir las pérdidas de fotocorriente en celdas tipo heterojuntura, éstas se fabrican siguiendo un concepto denominado capa absorbente o ventana óptica. En la figura 4 se muestra de manera esquemática, la sección transversal de una celda con estructura capa absorbente-ventana óptica.

Figura 4: Sección transversal de una celda solar de tipo heterojuntura p/n, mostrando la estructura del concepto capa absorbente-ventana óptica

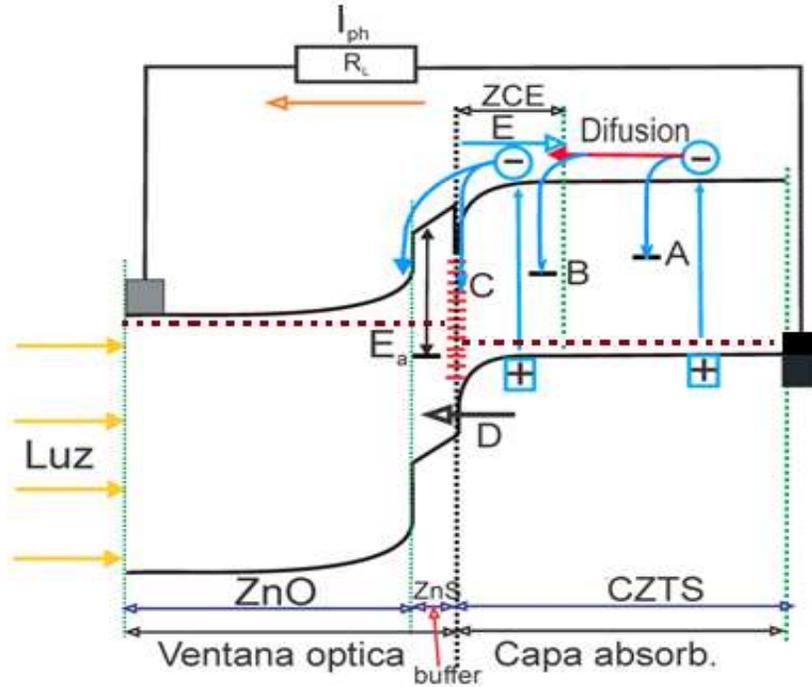


La función de la capa absorbente es retener la mayor cantidad de radiación solar posible dentro de la ZCE, con el propósito de generar una alta fotocorriente ya que la presencia del alto campo eléctrico en la ZCE arrastra los portadores generados dentro de esta zona y adicionalmente contribuye a reducir las pérdidas de fotocorriente asociadas a procesos de recombinación en estados de interfaz. La capa absorbente es la más importante de la celda solar, debido a que ésta es la única capa activa del dispositivo, donde se genera toda la fotocorriente.

La ventana óptica está constituida por la capa "buffer" (capa de sulfuro de cinc ZnS con parámetro de red de tamaño intermedio entre los del ZnO y $CZTS$) que sirve como acople de las capas ZnO y $CZTS$ y la capa TCO (transparent conducting oxide) y su función principal es facilitar que la mayor cantidad de radiación solar llegue hasta la capa absorbente y además formar el campo eléctrico en la ZCE que da lugar a la diferencia de potencial entre los contactos del dispositivo. A su vez, la capa "buffer" cumple la función de acople mecánico entre la capa absorbente y la capa TCO; como la capa "buffer" tiene en general un alto coeficiente de absorción, ésta debe ser ultradelgada (del orden de 60 nm de espesor) para lograr que un alto porcentaje de radiación llegue a la capa

absorbente. Por otro lado, la capa *TCO* actúa también como contacto eléctrico superior transparente.

Figura 5: Diagrama de bandas de energía de la heterojuntura *Mo/Cu₂ZnSnS₄/ZnS/ZnO*, mostrando las posibles rutas de recombinación: **A)** recombinación en la región cuasi-neutral, **B)** recombinación en la ZCE, **C)** recombinación en la interface y **D)** Recombinación asistida por efecto túnel.



La figura 5 muestra esquemáticamente el diagrama de bandas de energía de la heterojuntura *Mo/Cu₂ZnSnS₄/ZnS/ZnO*, donde se observan cuatro posibles rutas de recombinación; recombinación en la región cuasi neutral (*RCN*) (A), recombinación en la *ZCE* (B) y recombinación en la interface *buffer/capa absorbente* (C). Debido a la presencia de un campo eléctrico alto en la región de la juntura, los últimos dos mecanismos pueden ser incrementados mediante transporte túnel (D).

La ecuación básica para el transporte de portadores en heterojunturas bajo la presencia de los procesos de recombinación (A-C) es escrita por la relación (28):

$$J_R = J_0 \left\{ \exp\left(\frac{qV}{AkT}\right) - 1 \right\} \quad [4]$$

Donde V es el voltaje aplicado, A es el factor de idealidad del diodo y q/kT el voltaje térmico. La corriente de saturación J_0 es en general una cantidad térmicamente activada y puede ser escrita en la forma:

$$J_0 = J_{00} \exp\left(\frac{-E_a}{AkT}\right) \quad [5]$$

Donde E_a es la energía de activación y el pre-factor J_{00} depende levemente de la temperatura.

La energía de activación E_a para los procesos de recombinación en la región cuasineutral y en la ZCE es igual a la energía E_g (energía de banda prohibida) del material absorbente, mientras que para la recombinación en la interface, E_a es igual a una barrera E_b que evita que huecos de la capa absorbente lleguen a la interface ZnS/CZTS. El factor de idealidad de diodo A es generalmente asumido como igual a la unidad para recombinación en la RCN y en la interface; para recombinación en la ZCE el factor se asume como $A = 2$.

El voltaje de circuito abierto V_{OC} se puede obtener igualando la densidad de corriente de recombinación a la densidad de corriente de corto circuito J_{SC} en la ecuación 4. Haciendo $J_R = J_{SC}$ y reemplazando la ecuación [5] en la ecuación [4] obtenemos:

$$V_{OC} = \frac{E_a}{q} - \frac{AkT}{q} \ln\left(\frac{J_{00}}{J_{SC}}\right) \quad [6]$$

La ecuación [6] da el voltaje de circuito abierto en una situación cuando en un dispositivo específico existe un mecanismo de recombinación claramente dominante. En heterojunturas con ΔE_C negativo generalmente la recombinación a través de estados de interface es el mecanismo de transporte dominante porque en este caso se favorece la recombinación de electrones de la ventana óptica con huecos proveniente de la capa absorbente. La relación J-V para el caso en que el mecanismo dominante es la recombinación en estados de interface está dada por la relación:

$$J(V) = J_0 \left\{ \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right\}; \quad J_0 = qSN_V \exp\left(\frac{-E_b}{kT}\right); \quad E_b = E_g - \Delta E_C \quad [7]$$

Donde S es la velocidad de recombinación en la interface, N_V la densidad de estados en la banda de valencia, E_b la altura de la barrera en la interface, ΔE_C la discontinuidad en la banda de conducción en la interface.

En este caso el voltaje de circuito abierto está dado por la relación:

$$V_{OC} = \frac{E_a}{q} - \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{qSN_V}{J_{SC}}\right) \quad [8]$$

El presente trabajo contribuye en aspectos relacionados con la síntesis de la capa absorbente del dispositivo y en la optimización de las condiciones de síntesis con el propósito de obtener películas delgadas de Cu_2SnZnS_4 libres de fases secundarias y con propiedades adecuadas para que estas den lugar a celdas solares de alta eficiencia.

3. Generalidades sobre las propiedades de Interés de las CZTS

Previo a la fabricación del dispositivo, las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de los materiales usados para este fin fueron estudiadas con el propósito de encontrar las condiciones de síntesis que dieran lugar a materiales con propiedades adecuadas para su uso específico dentro del dispositivo (capa absorbente). Para esto las muestras fueron caracterizadas usando técnicas modernas, las cuales se describen brevemente a continuación:

3.1 Propiedades Estructurales

3.1.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es la técnica más usada para investigar las propiedades estructurales de sólidos, permitiendo obtener información de la estructura cristalina (incluyendo las constantes de red, defectos, estrés, etc.) e identificar las fases de compuestos desconocidos.

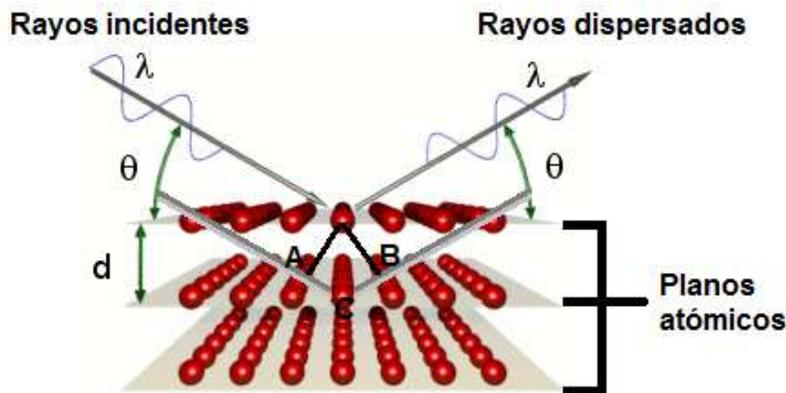
Sin embargo, el uso del método de difracción de rayos X para caracterizar estructuralmente materiales en forma de película delgada tiene limitaciones, debido a que éstas pueden crecer preferencialmente a lo largo de un determinado plano, información que no es incluida en la base de datos *PDF* (*power diffraction files*) ya que ésta incluye solo información de difractogramas realizados a muestras en polvo constituidas por granos orientados aleatoriamente. Para mejorar la confiabilidad del análisis de los resultados obtenidos a través de las medidas de DRX realizadas en este trabajo, se analizaron inicialmente usando la información reportada en la base de datos PDF y luego el análisis se complementó con simulación teórica de los difractogramas experimentales usando el

paquete VESTA (29) que permite hacer la simulación usando un procedimiento basado en el método de refinamiento de Rietveld (30) (31) (32).

Los rayos X con fines analíticos son la única técnica que resuelve con toda evidencia las estructuras cristalinas, permitiendo diferenciar las formas alotrópicas o isomórficas de los materiales en estudio. Cuando un haz monocromático de rayos X llega a un cristal con un ángulo de incidencia θ , para que la radiación reflejada en dos planos sucesivos del cristal esté en fase y de lugar a un pico de difracción (o pico de Bragg), es necesario que los dos haces interfieran constructivamente lo cual se logra cuando la diferencia del recorrido de los dos rayos X sea múltiplo entero de la longitud de onda (33). En la figura 6 se aprecia el recorrido que realizan los rayos incidentes y reflejados. Si la distancia $AC + BC$ es igual a $n\lambda$ y además $AC = BC = d \operatorname{sen}\theta$, entonces la expresión para una interferencia constructiva del haz con ángulo θ está representada por la ecuación [9].

$$2d \operatorname{sen}\theta = n\lambda \quad [9]$$

Figura 6: Difracción de los rayos X en planos cristalinos sucesivos.



Donde d es la distancia entre planos, n es un número entero que representa el orden de difracción y λ la longitud de onda de la fuente de rayos X. Habrá interferencia constructiva únicamente si el ángulo de incidencia satisface la condición, $\operatorname{sen}\theta = n\lambda/2d$ dándose interferencia destructiva en los ángulos restantes. La ecuación [9] es conocida como la ley de Bragg.

Experimentalmente los equipos de difracción de rayos X incluyen un sistema llamado goniómetro que permite girar las muestras y el detector lentamente para encontrar los distintos ángulos de incidencia en los cuales la radiación reflejada está en fase. De este modo el espectro de difracción de rayos X obtenido es característico de un material con una estructura cristalina y una distancia entre planos atómicos determinados. Comparando

los espectros de DRX experimentales con los reportados en bases de datos PDF (Powder Diffraction Files) se puede identificar la fase, estructura cristalina y constante de red de la muestra en estudio. Con estos datos iniciales se inicia un proceso de ajuste por el método de Rietveld.

Materiales con estructura cristalina que presentan bajas desviaciones de sus constantes de red y baja densidad de defectos estructurales presentan picos de difracción bien definidos y dan paso al cálculo de las dimensiones de tamaño de grano teniendo presente la anchura de pico a media altura (FWHM). Entonces las dimensiones de un cristal se pueden calcular a partir de la fórmula de Scherrer (Ecuación [10]):

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad [10]$$

En donde β es la anchura de un pico seleccionado (se usa frecuentemente el de mayor intensidad) y se calcula mediante la fórmula $\beta^2 = B^2 - b^2$, donde B es la anchura experimental (FWHM) del pico y b es una corrección debida al equipo; K es un factor de forma del cristal (0.7 a 1.7, normalmente 0.9); λ es la correspondiente longitud de onda y θ es el ángulo de Bragg del pico considerado. El valor de b está relacionado con la anchura mínima de pico que da cada difractómetro y se obtiene empleando un monocristal, normalmente de alúmina, colocado en el lugar de la muestra y registrando el difractograma.

Las herramientas computacionales modernas y la amplia información cristalográfica son excelentes ayudas que permiten simular los patrones de difracción de las diferentes fases y/o estructuras que se pueden formar en los compuestos basados en CZTS. La técnica de difracción de rayos-X (DRX) da información precisa sobre la estructura cristalina de las películas delgadas sintetizadas, al igual que información referente a posibles mezclas de fases o especies secundarias o terciarias remanentes o si lo que tenemos es una solución sólida. Estas características son fácilmente identificables en un patrón de difracción típico, sin embargo cuando los parámetros de red y estructuras cristalinas de las fases secundarias o terciarias son similares, se hace casi imposible diferenciar cual es la contribución de cada una de las especies ya que sus patrones de difracción se posicionan muy cerca o en los mismos ángulos 2θ .

Para superar esta limitante se puede usar herramientas o paquetes de cómputo que nos permitan simular los patrones de difracción de cada una de las especies que pueden

formarse durante el proceso de síntesis. Con el paquete de uso libre *VESTA* se puede simular cada una de las especies formadas y hacer una suma de señales para saber la contribución de una posible especie secundaria o terciaria en una mezcla de fases, identificando como cambiarían las intensidades de cada una de las señales cuando se tienen los sólidos formados en diferentes proporciones. Esta información es relevante ya que nos permite saber sin uso previo de otras técnicas de caracterización invasivas, si el material sintetizado presenta una única fase o una mezcla de varias fases

3.1.2 Espectroscopia raman

En este trabajo se hizo especial énfasis en la preparación de películas delgadas de CZTS que solo incluyeran la fase Cu_2ZnSnS_4 . Como estos compuestos tienen tendencia a crecer con mezcla de fases binarias, ternarias y cuaternarias, resulta un reto importante poder encontrar condiciones que conduzcan a la preparación de películas delgadas que solo incluyan la fase Cu_2ZnSnS_4 . La identificación de las fases en que un material crece se hace generalmente a través de medidas de DRX, sin embargo en algunos casos resulta difícil diferenciar con precisión los espectros de DRX de Cu_2ZnSnS_4 de los correspondientes a compuestos binarios y ternarios ya que estos tres tipos de compuestos presentan reflexiones en valores iguales de ángulos 2θ . Para poder establecer con precisión si el compuesto estudiado tiene fase única cuaternaria o mezcla de fases en este trabajo se usó espectroscopia Raman como técnica complementaria.

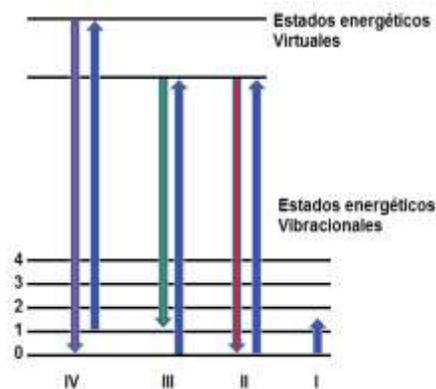
La espectroscopia Raman surgió como resultado del descubrimiento que hicieron Sir Chandrasehra Venkata Raman y K.S. Krishna relacionado con el fenómeno de dispersión inelástica de la luz (34), que dio lugar al premio nobel de física en 1930.

Casi el 100% de la luz dispersada debido a la interacción entre la luz y la materia se considera un fenómeno elástico denominado dispersión tipo Rayleigh y la luz restante dispersada se considera un fenómeno inelástico, donde el carácter de este último tipo de radiación permite tener información de la estructura de la sustancia dispersante.

Una molécula en estudio después de ser excitada con luz puede relajarse de dos formas diferentes: regresando a su estado basal o terminando en un estado energético diferente. Si regresa a su estado basal, libera una energía igual a la absorbida, fenómeno que constituye la dispersión tipo Rayleigh. Sin embargo, con la probabilidad de 1 en 10^6 veces

la molécula no regresa a su estado inicial. En dicho caso, la energía liberada será distinta a la absorbida, dando paso a la dispersión tipo Raman. Donde, normalmente la molécula termina en un nivel energético mayor, liberando menor energía que la absorbida, aumentando la longitud de onda y disminuyendo la frecuencia de la radiación; a este tipo de dispersión Raman se le denomina Stokes. De forma contraria, si la molécula termina en un nivel energético menor, se libera mayor energía respecto de la absorbida, disminuyendo la longitud de onda y aumentando la frecuencia de la radiación, denominándose dispersión Raman anti-Stokes.

Figura 7: Descripción del fenómeno Raman, I) absorción infrarroja, II) dispersión tipo Rayleigh, III) dispersión Raman tipo Stokes y VI) dispersión Raman tipo anti-Stokes.



Debido a que las transiciones entre niveles de energía en un sistema atómico o molecular se relacionan directamente con las transiciones entre estados vibracionales, en este trabajo se eligió la espectroscopia Raman como técnica complementaria para identificar los estados vibracionales de especies secundarias que podrían estar mezcladas con la fase CZTS.

3.2 Propiedades ópticas

El desempeño de una celda solar depende de las propiedades, ópticas, eléctricas, morfológicas y estructurales de cada uno de los materiales que la constituyen, siendo sus propiedades ópticas una de las más importantes.

Como las celdas solares deben responder adecuadamente al espectro de la radiación solar y las diferentes capas que la conforman tienen funciones específicas diferentes, es necesario investigar si efectivamente estas tienen propiedades ópticas adecuadas para

cumplir con su función específica dentro del dispositivo. Por ejemplo, la capa absorbente debe tener un alto coeficiente de absorción, mientras que la capa buffer que forma parte de la ventana óptica del dispositivo no debe absorber la radiación solar, para lo cual es deseable que esta tenga una brecha de energía prohibida grande.

Las propiedades ópticas de un material semiconductor se determinan generalmente a través del conocimiento de sus constantes ópticas (índice de refracción n), coeficiente de absorción (α) y brecha de energía prohibida (gap, E_g), las cuales pueden ser obtenidas a partir de medidas experimentales de la transmitancia espectral y de cálculos teóricos usando modelos que tienen en cuenta los fenómenos de interferencia observados en los espectros de transmitancia.

Swanepoel (35) desarrolló un procedimiento para calcular las constantes ópticas de películas delgadas de materiales semiconductores amorfos a partir de datos obtenidos de medidas experimentales del espectro de transmitancia. Este procedimiento asume un sistema compuesto por una película delgada homogénea en espesor con índice de refracción complejo η ($\eta = n - ik$) depositada sobre un sustrato transparente de índice de refracción s y espesor mucho mayor que el de la película. La parte real n del índice de refracción determina la velocidad con que la radiación se propaga en el material y el factor k (llamado coeficiente de extinción) es expresado en términos del coeficiente de absorción (α), mediante la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad [11]$$

Swanepoel hace un análisis riguroso de los efectos de interferencia que se observan en los espectros de transmitancia como consecuencia de la superposición de los haces reflejados y transmitidos en las interfaces película/aire y sustrato/película, obteniendo una expresión general para el valor de la transmitancia T en función de la longitud de onda λ y de los parámetros n, ns, α y espesor d .

La relación obtenida para T es la siguiente:

$$T = \frac{Ax}{\lambda B - Cx + Dx^2} \quad [12]$$

Donde:

$$\begin{aligned} A &= 16s(n^2 + k^2) \\ B &= \{(n + 1)^2 + k^2\} \{16s(n + s^2) + k^2\} \\ C &= 2\{(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - s^2 + k^2) - 2k^2(s^2 + 1)\} \cos\phi \\ &\quad - 2k^2\{2(n^2 - s^2 + k^2) + (s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2)\} \sin\phi \end{aligned}$$

$$D = \{(n - 1)^2 + k^2\} \{(n - 1)(n - s^2) + k^2\}$$

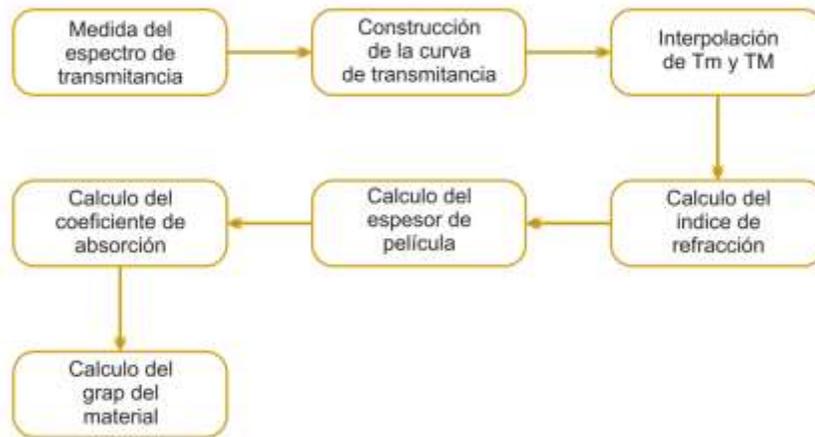
$$\phi = 4\pi d/\lambda$$

$$x = \exp(-\alpha d)$$

$$\alpha = 4\pi k/\lambda$$

Basados en las expresiones obtenidas por Swanepoel y medidas experimentales de la transmitancia espectral, nuestro grupo desarrolló un método práctico para determinar las constantes ópticas de películas delgadas poli-cristalinas. Este procedimiento se ha venido usando rutinariamente para la caracterización óptica de los múltiples materiales semiconductores que se fabrican en nuestro grupo. La Fig. 9 muestra el diagrama de flujo que resume dicho método. En la referencia (36) se dan detalles del método desarrollado.

Figura 8: Diagrama de flujo donde se resume el procedimiento desarrollado para el cálculo de las constantes ópticas



Las medidas de transmitancia y reflectancia espectral se realizaron usando un espectrofotómetro Varian – Cary 5000 variando la longitud de onda en un rango que va desde 300nm hasta 1800nm.

3.3 Propiedades eléctricas

Una forma usual de estudiar propiedades eléctricas en materiales semiconductores es a través de medidas de conductividad eléctrica en función de la temperatura, que está dada por la relación:

$$\sigma = en\mu \quad [13]$$

donde n es la concentración de portadores (electrones y huecos) y μ la movilidad.

La concentración de portadores y la movilidad se pueden obtener experimentalmente a través de medidas del voltaje Hall. La movilidad de los portadores de carga depende de los mecanismos de dispersión dominantes y de la masa efectiva m^* de los portadores.

Para películas delgadas policristalinas, los tres principales mecanismos de dispersión son: (i) Dispersión debido a impurezas ionizadas o neutras, (ii) dispersión debido a vibración térmica de la red y (iii) dispersión debida a fronteras de grano. La contribución de la dispersión en fronteras de grano en películas delgadas policristalinas es una consecuencia de defectos de la red que inducen estados de trampas, los cuales están caracterizados por una berrera de potencial a través de la zona de deflexión intergrano, que limita el transporte de portadores de un grano a otro.

Estudio de propiedades eléctricas realizado en películas delgadas policristalinas de CZTS permitió establecer que a altas temperaturas ($T > 180K$), la conductividad σ es siempre dominada por conducción en estados extendidos de las bandas y conducción por hopping entre vecinos próximos (NNH). A temperaturas más bajas la conductividad muestra un comportamiento típico de transporte por hopping de rango variable (VRH) (37) (38).

A altas temperaturas, la conductividad de películas policristalinas es dominada por emisión térmica de portadores sobre la barrera de potencial intergrano (Inter.-GPBs) (39). En este caso, la conductividad depende de la temperatura de acuerdo a la relación (40) (39):

$$\sigma(T) = ep\mu(T) = \sigma_0 T^{-1/2} \exp(-\phi/KbT) \quad [14]$$

Donde e es la carga del electrón, p es la concentración de huecos, $\mu(T)$ es la movilidad debida a fronteras de grano, σ_0 es una constante y el factor exponencial describe la activación térmica de portadores sobre la barrera de potencial ϕ . En películas policristalinas, la altura de la barrera ϕ puede ser relacionada con la concentración de portadores p , la permitividad dieléctrica ϵ y la densidad de trampas N_t en la frontera de granos de acuerdo a la relación: (41)

$$\phi = \frac{eN_t^2}{8\epsilon p} \quad [15]$$

Cuando la temperatura decrece, los portadores no tienen suficiente energía para ser excitados de niveles aceptores a la banda de valencia. En este caso, el transporte en estados de la banda de conducción se hace menos importante y en su lugar el transporte vía hopping directamente entre estados aceptores de vecinos próximos es el mecanismo que más contribuye a la conducción (42) (43). La conductividad en el modelo NNH (nearest-neighbour-hopping) es dada por (38).

$$\sigma_{NNH}(T) = \sigma_1 \exp(-E_{NNH}/k_B T) \quad [16]$$

$$E_{NNH} = \frac{0,99e^2 N_A^{1/3}}{4\pi\epsilon} \quad [17]$$

Donde σ_1 es una constante, N_A es la concentración de aceptores, E_{NNH} es la energía de activación para hopping de huecos y ϵ es la permitividad dieléctrica (44).

A temperaturas más bajas, hopping de electrones entre vecinos próximos no es siempre favorecido debido a la gran diferencia en energía de los niveles (37). Entonces, electrones prefieren saltar a sitios remotos con niveles energéticamente similares; por consiguiente en materiales desordenados o altamente compensados el mecanismo de conducción eléctrica cambia de NNH a Mott-VRH a una temperatura crítica T_{CM} .

Conducción VRH fue originalmente desarrollado por Mott (37), quien encontró que la conductividad está dada por: (37) (45)

$$\sigma_M(T) = \sigma_{0M} T^{-\frac{1}{2}} \exp\left[-\left(\frac{T_M}{T}\right)^{\frac{1}{4}}\right] \text{ y } T_M = \frac{\alpha}{k_B \xi^3 N_0(E_F)} \quad [18]$$

Donde σ_{0M} es una constante, T_M mide el grado de desorden en la película, $\alpha = 18.1$ es constante, y ξ es la longitud de localización que caracteriza la probabilidad hopping entre sitios. Valores altos de T_M indican un alto grado de desorden asociado a una alta compensación y un alto nivel de dopado (46).

La temperatura crítica T_{CM} a la cual ocurre la transición de transporte NNH a transporte vía Mott-VRH, varía dependiendo del grado de compensación de la muestra analizada y del desorden cristalino. Las muestras de CZTS estudiadas presentaron temperaturas críticas en el rango entre 150 y 300K.

La barrera de potencial inter grano ϕ y los parámetros hopping T_M , E_{NNH} pueden ser obtenidos mediante ajuste de valores de la conductividad calculados teóricamente usando las ecuaciones [15], [16], [17] con los obtenidos experimentalmente en los respectivos intervalos de temperatura (baja, media y alta).

4. Aspectos Experimentales

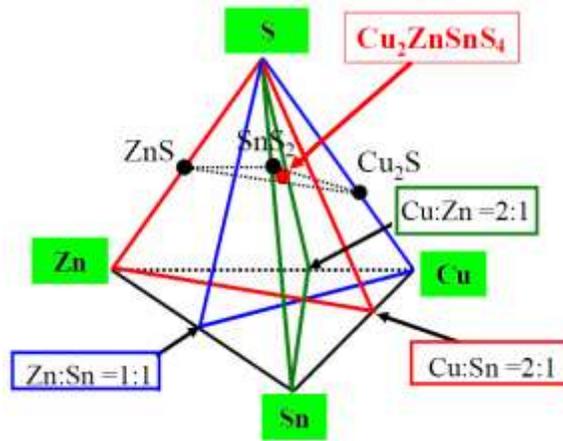
4.1 Síntesis de películas delgadas Cu_2ZnSnS_4

La síntesis de películas delgadas de compuestos cuaternarios basados en Cu , Zn , Sn y S crecidos en la fase Cu_2ZnSnS_4 , con estructura cristalina tetragonal tipo kesterita no es fácil de lograr, ya que dependiendo de la ruta de síntesis empleada para su obtención y del control que se haga de parámetros de síntesis, estas pueden presentar formación de fases secundarias y presencia de altas densidades de defectos intrínsecos y estructurales que dan lugar a muestras con malas propiedades ópticas, eléctricas y estructurales que son inadecuadas para ser usadas en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos; sin embargo teniendo en cuenta los diagramas de fases binarios y pseudobinarios del sistema a partir de los sulfuros primarios ZnS , SnS_2 y Cu_2S , es posible proponer una ruta adecuada para la síntesis de Cu_2ZnSnS_4 partiendo de los elementos precursores metálicos puros (Cu , Sn , Zn) en atmósfera de azufre (S).

La figura 9 muestra un diagrama de fases tetraédrico para el sistema cuaternario $Cu - Zn - Sn - S$, donde cada punto de color negro representa las fases ZnS , SnS_2 y Cu_2S , mientras que el punto de color rojo la fase estequiométrica Cu_2ZnSnS_4 . De este diagrama de fases podemos extraer información de la ruta de síntesis que nos conduce a la obtención del compuesto Cu_2ZnSnS_4 (28).

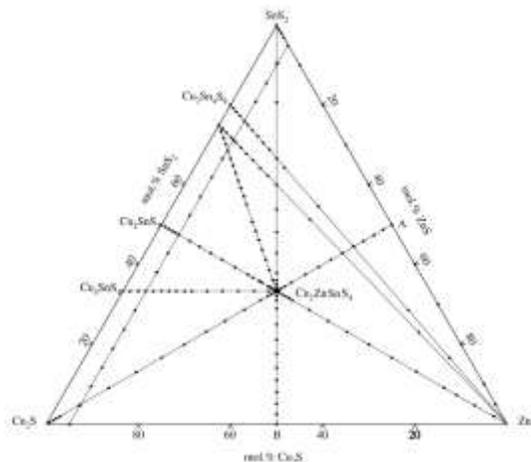
La figura 10 muestra el diagrama de fases ternario pseudo-binario de los sulfuros primarios $ZnS - SnS_2 - Cu_2S$, allí cada punto hace referencia a una fase estable. Según el diagrama de fases del sistema ternario pseudo-binario $ZnS - SnS_2 - Cu_2S$, existen varias rutas químicas que dan lugar a la formación del compuesto Cu_2ZnSnS_4 ; sin embargo, nosotros emplearemos la ruta de formación del compuesto usando como precursores los compuestos binarios $Cu_2S - SnS_2 - ZnS$, los cuales a su vez se formaron mediante coevaporación de sus precursores metálicos (Cu, Sn, ZnS) en ambiente de alto vacío y

Figura 9: Diagrama de fases tetraédrico del sistema cuaternario Cu – Zn – Sn – S. El punto rojo corresponde a la estequiometría Cu_2ZnSnS_4 .



atmósfera enriquecida de moléculas de azufre (S_2). Partiendo de la información presentada en los diagramas de fases, la síntesis del compuesto Cu_2ZnSnS_4 se puede realizar mediante co-evaporación de las especies precursoras siguiendo una rutina de evaporación que permita la formación de los compuestos Cu_2SnS_3 y ZnS que al reaccionar dan lugar al compuesto Cu_2ZnSnS_4 ($ZnS + Cu_2SnS_3 \rightarrow Cu_2ZnSnS_4$). A su vez el compuesto ternario Cu_2SnS_3 se forma durante el proceso de deposición a través de la reacción de los compuestos binarios Cu_2S y SnS_2 ($SnS_2 + Cu_2S \rightarrow Cu_2SnS_3$)

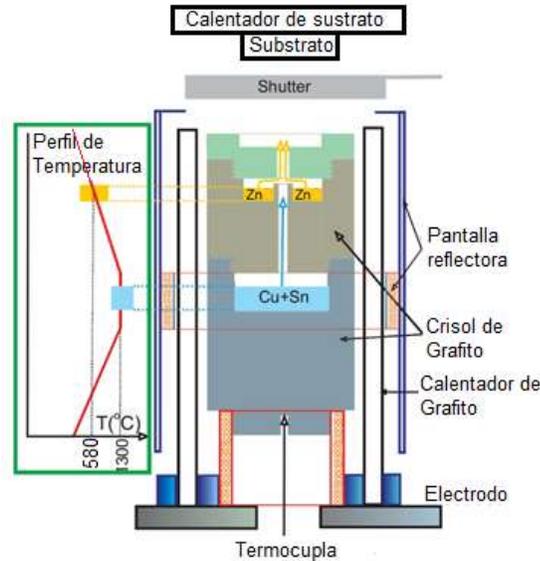
Figura 10: Diagrama de fases ternario pseudo-binario de los sulfuros primarios $ZnS - SnS_2 - Cu_2S$, que dan información sobre las proporciones molares requeridas en la obtención de la fase kesterita Cu_2ZnSnS_4 a $600^\circ C$ (47).



La Figura 11 muestra un esquema de la fuente de evaporación coaxial que se implementó para la síntesis de películas delgadas de CZTS. La fuente está constituida por un crisol cilíndrico de grafito que incluye dos cámaras coaxiales independiente, desde donde se

evaporan simultáneamente el Zn y una mezcla de Cu y Sn . La composición química de las películas de $CZTS$ se controla generando un perfil de calentamiento de la fuente de evaporación de tal forma que la temperatura en la zona de la cámara que contiene el $Cu + Sn$ es más alta que la que contiene el Zn y también a través de la variación de la relación de las áreas de los orificios de salida de las cámaras que contienen los precursores.

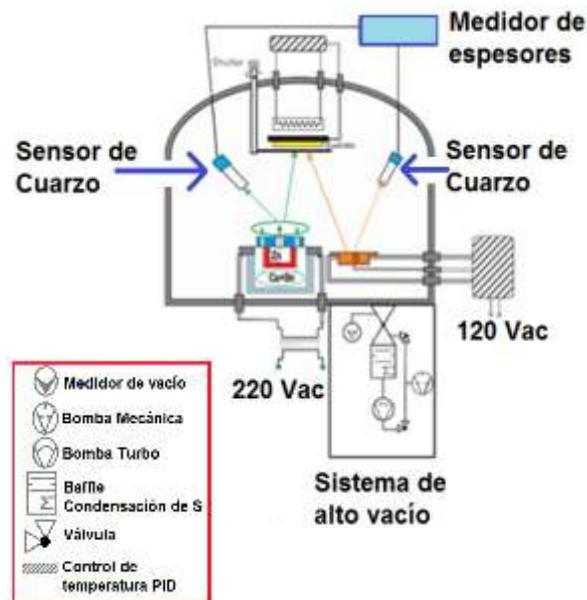
Figura 11: Esquema de la fuente de evaporación coaxial, que se usó para la deposición de películas delgadas de $CZTS$



Las películas delgadas de Cu_2ZnSnS_4 fueron depositadas tanto sobre sustratos de vidrio como sobre vidrio recubierto con molibdeno (Mo) siguiendo una ruta que incluye evaporación simultánea de Cu , Sn y Zn en atmósfera de azufre elemental usando el sistema mostrado esquemáticamente en la Figura 12, el cual está conformado por las siguientes unidades: Sistema de alto vacío constituido por una bomba mecánica y una turbo molecular que permiten obtener una presión base de operación del orden de $2 \times 10^{-5} mbar$.

La cámara de evaporación contiene: fuente de evaporación coaxial de grafito para evaporar simultáneamente Cu , Sn y Zn y una celda de efusión (celda Knudsen) de acero inoxidable para evaporar el azufre, un monitor de espesores que usa como sensor un cristal de cuarzo para monitorear el flujo de evaporación de los precursores metálicos Cu , Sn y ZnS , control de temperatura PID para regular la temperatura y flujo de S , y un sistema de calentamiento del sustrato por radiación proveniente de una resistencia de grafito, cuya temperatura es controlada por un control de temperatura PID

Figura 12: Esquema del equipo usado para el crecimiento de películas delgadas de Cu_2ZnSnS_4 por el método de co-evaporación de Cu , Sn y Zn en atmósfera de S



Debido a que la mayoría de los parámetros de síntesis afectan tanto la fase en que crece el compuesto CZTS como sus propiedades, se realizó un estudio de parámetros para encontrar las condiciones que conduzcan a la síntesis de películas delgadas de CZTS con la fase y propiedades adecuadas para su uso como capa absorbente en celdas solares. Para esto se adoptó un diseño experimental que permitió obtener condiciones óptimas de síntesis realizando un reducido número de ensayos; este se realizó siguiendo la siguiente metodología.

Inicialmente se hizo un estudio de parámetros de evaporación de los precursores (Zn , Cu + Sn , S) con el fin de encontrar condiciones de síntesis para el crecimiento de los compuestos precursores (ZnS y Cu_2SnS_3), usando la ruta mostrada en el diagrama de fases tetraédrico del sistema cuaternario $Cu - Zn - Sn - S$ descrito previamente. En la tabla 1 se muestran los parámetros estudiados y su rango de variación.

Las condiciones óptimas de deposición de los compuestos ZnS y Cu_2SnS_3 fueron obtenidas mediante correlación de los parámetros de deposición estudiados con resultados de caracterización realizada a través de medidas de transmitancia y difracción de rayos-x.

Tabla 1: Parámetros de síntesis y rangos de variación estudiados con el propósito de obtener condiciones óptimas de preparación de películas delgadas de los compuestos ZnS y Cu_2SnS_3 a ser usadas posteriormente como precursores del compuesto Cu_2ZnSnS_4

Parámetros	Rango de variación		Parámetros óptimos para formación de: ZnS y Cu_2SnS_3
	Zn	$Cu + Sn$	
Temp. Evaporación de precursores: (Zn , $Cu + Sn$) ($^{\circ}C$)	450-650	1250-1350	580 (Zn) 1300 Cu_2SnS_3
Temp. Sustrato ($^{\circ}C$)	200-300	200-300	250
Flujo (A/s)	10-20	8-15	15 (Zn) 10 ($Cu + Sn$)
Temp. Evaporación de S ($^{\circ}C$)	130-150		140

Posteriormente en una segunda fase se hizo un estudio de parámetros con el propósito de encontrar condiciones adecuadas para el crecimiento de películas delgadas en la fase Cu_2ZnSnS_4 a partir de los precursores Zn , Sn y Cu depositados simultáneamente, usando los parámetros óptimos mostrados en la tabla 1. En la tabla 2 se muestran los parámetros de deposición de películas delgadas de CZTS estudiados en la segunda fase y su rango de variación.

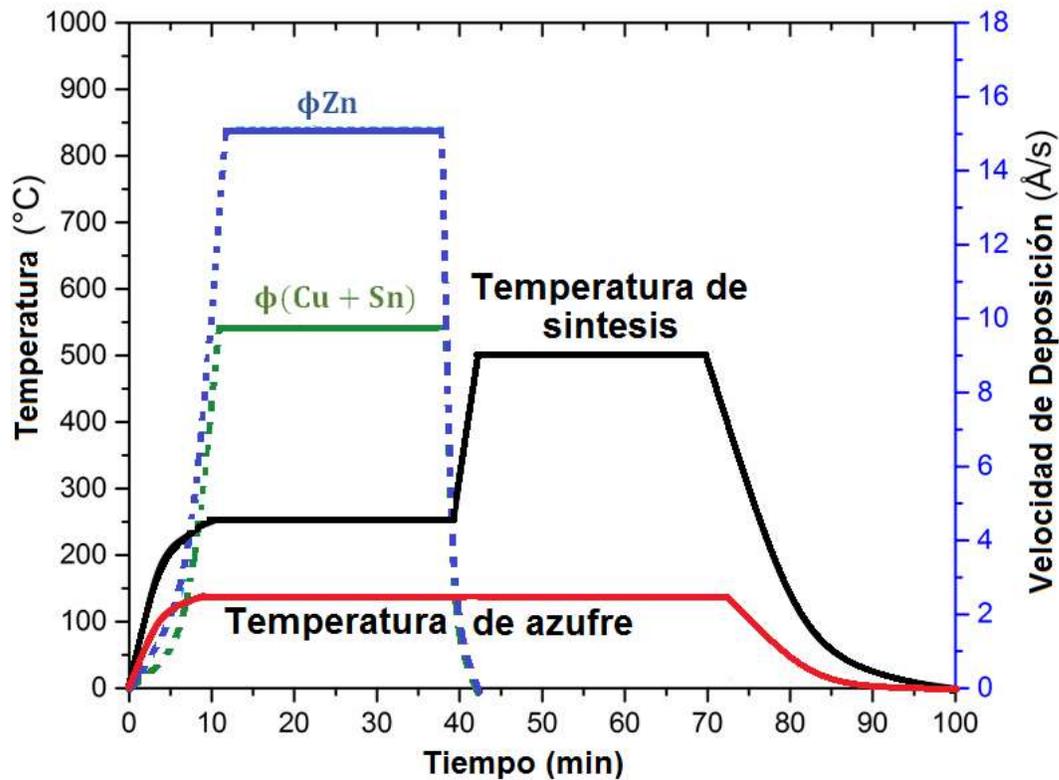
Tabla 2: Parámetros de síntesis y rangos de variación estudiados con el propósito de obtener condiciones para el crecimiento de películas delgadas de Cu_2ZnSnS_4 a través de la reacción química de ZnS y Cu_2SnS_3 .

PARÁMETROS DE PREPARACION	RANGO DE VARIACIÓN
Temperatura de sustrato ($^{\circ}C$)	250
Temperatura de evaporación de azufre ($^{\circ}C$)	140
Flujo de Zn ($\text{Å}/s$)	15
Flujo de ($Sn + Cu$) ($\text{Å}/s$)	10
Temperatura de recocido ($^{\circ}C$)	400, 450, 500 y 550
Tiempo de recocido (min)	30 – 35
Relación molar evaporada $[Cu]/([Zn]+[Sn])$	0.83 – 1.3
Relación molar evaporada $[Zn]/[Sn]$	0.5 – 1.3

Al final de este estudio se logró obtener condiciones para la preparación de películas delgadas de CZTS crecidas en la fase Cu_2ZnSnS_4 con propiedades adecuadas para su uso como capa absorbente, lo cual se verificó a través de medidas de transmitancia espectral, difracción de rayos-x y espectroscopia Raman.

La figura 13 muestra la rutina de deposición que permite depositar películas delgadas de Cu_2ZnSnS_4 con propiedades adecuadas para su uso como capa absorbente en celdas solares.

Figura 13: Rutina usada para la preparación de películas delgadas de Cu_2ZnSnS_4 con estructura kesterita, libre de fases secundarias.



Como las celdas solares basadas en CZTS usan Mo como contacto inferior (ánodo), las propiedades estructurales y morfológicas serán estudiadas usando películas delgadas de CZTS depositadas sobre sustrato de vidrio recubierto con Mo . En este caso la capa de Mo se depositará usando la técnica de Sputtering DC de magnetrón con configuración de electrodos tipo $S - Gun$, que permite crecer en forma rutinaria películas delgadas de Mo homogéneas a velocidades mucho más altas que las depositadas usando el sistema de Sputtering convencional de electrodos planos paralelos.

4.2 Sistemas de caracterización

A medida que se fueron depositando las películas delgadas de CZTS, éstas se caracterizaron a través de varias técnicas experimentales con el propósito de establecer la influencia de los parámetros de deposición sobre las propiedades de interés. En la tabla

3 se presentan las técnicas usadas para la caracterización de las películas delgadas de CZTS y las propiedades que se estudiaron.

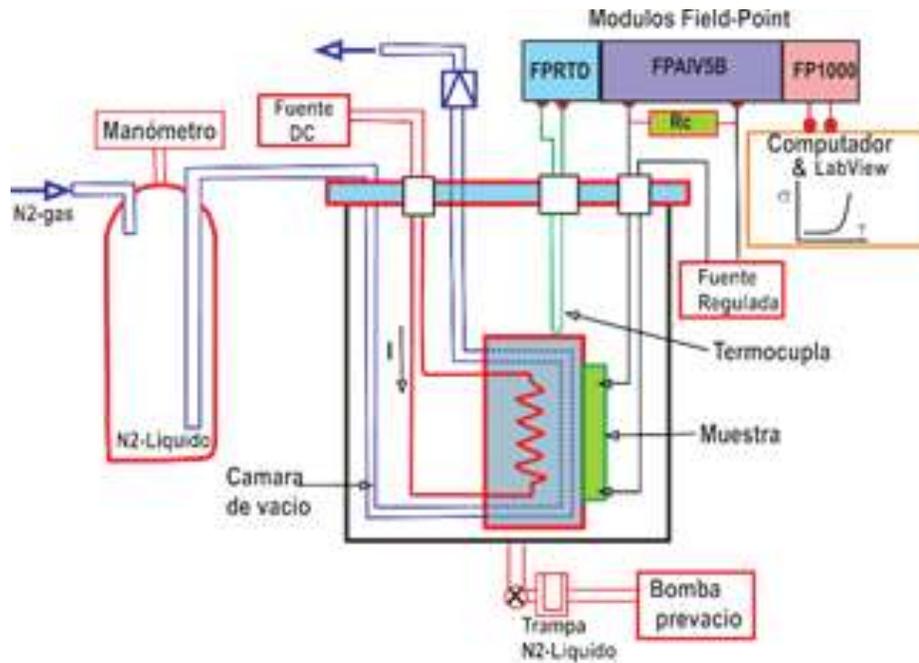
La caracterización óptica y estructural se realizó usando equipos (espectrofotómetro, difractómetro y espectrofotómetro Raman) disponibles en el departamento de Física y en el Departamento de Química, cuyas características técnicas se describen en la sección 4, mientras que la caracterización eléctrica se realizó usando un equipo con facilidades para hacer medidas de conductividad en dependencia de la temperatura, diseñado e implementados por nuestro Grupo.

Tabla 3: Métodos de caracterización usados para estudiar las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de las películas delgadas de ZnS y $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

Método de caracterización	de	Propiedades estudiadas	Parámetros determinados
Transmitancia y reflectancia espectral		Ópticas	Coefficiente de absorción α , gap de energía E_g .
Difracción de Rayos X (DRX)		Estructurales	Identificación de fases, estructura cristalina, defectos estructurales
Espectroscopia Raman		Estructurales	Identificación de fases
Energía de Urbach		Estructurales	defectos estructurales
Conductividad en dependencia de la temperatura		Eléctricas	Mecanismos de transporte eléctrico

La Figura 14 muestra un esquema del sistema usado para realizar medidas de conductividad eléctrica en función de la temperatura (en un rango de 90 a 700 K)

Figura 14: Diagrama de bloques de los sistemas implementado para realizar medidas de conductividad en dependencia de la temperatura



5. Resultados y Discusión

5.1 Estudio de propiedades de películas delgadas

5.1.1 Estudio de propiedades eléctricas

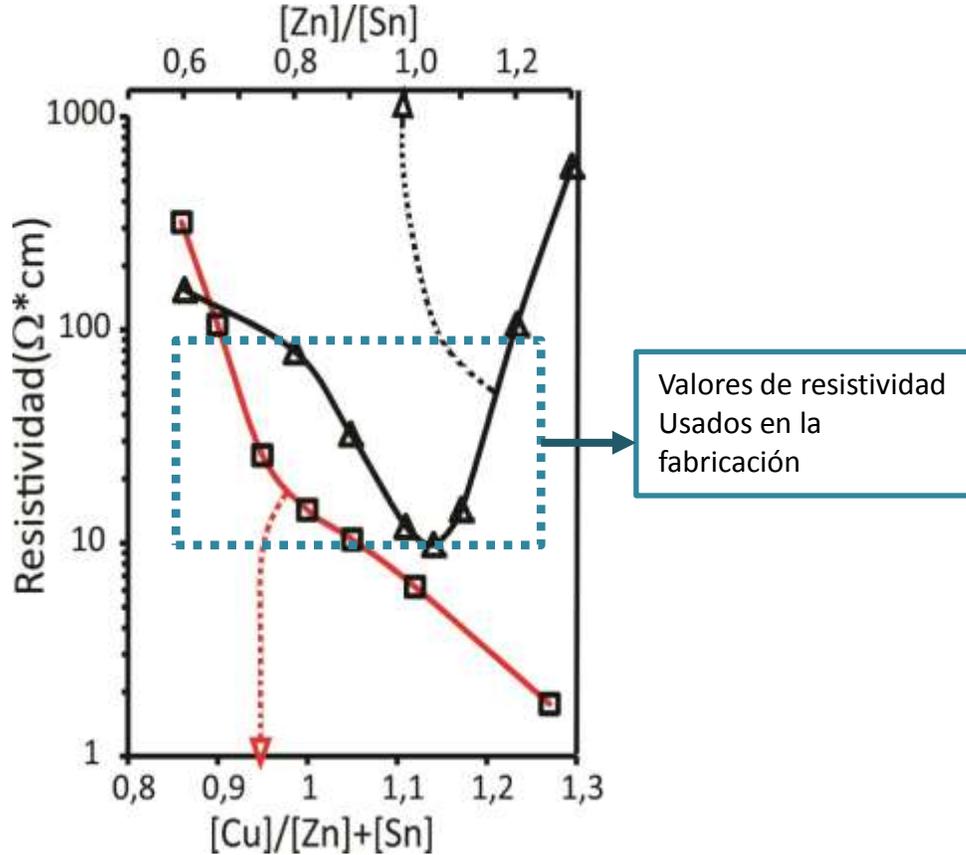
Inicialmente se estudió el efecto de la variación de las relaciones $[Cu]/([Zn] + [Sn])$ y $[Zn]/[Sn]$ (siendo $[Cu]$, $[Zn]$ y $[Sn]$ la concentración molar de los precursores metálicos Cu , Zn y Sn de las masas evaporadas) sobre la resistividad eléctrica de las películas delgadas de *CZTS*, teniendo en cuenta que este es un parámetro crítico para la obtención de celdas de alta eficiencia; en general se requieren que la capa absorbente tenga resistividades en el rango de 10-100 Ωcm para lograr altas eficiencias. Adicionalmente las películas delgadas de *CZTS* fueron caracterizadas a través de medidas de conductividad eléctrica en dependencia de la temperatura para estudiar la influencia de la temperatura de síntesis y las relaciones $[Cu]/([Zn] + [Sn])$ y $[Zn]/[Sn]$ sobre las propiedades de transporte eléctrico. Estas medidas se realizaron por el método de Van Der Pauw usando el sistema mostrado en la Figura 14 y molibdeno depositado por sputtering como contacto eléctrico.

A través de medidas de termo potencia, se logró comprobar que las muestras de *CZTS* estudiadas tienen conductividad tipo p , indicando que el transporte eléctrico en este tipo de muestras es por huecos en estados de la banda de valencia.

La Figura 15 muestra la variación de la resistividad de películas delgadas de *CZTS* en dependencia de las relaciones $[Cu]/([Zn] + [Sn])$ y $[Zn]/[Sn]$. De este resultado se observa que películas delgadas de *CZTS* con resistividades adecuadas (10 – 100 Ωcm) para ser usadas como capa absorbente en celdas solares, deben ser crecidas usando

relaciones molares de masas evaporadas de los precursores metálicos, variando en el rango: $0,9 < [Cu]/([Zn] + [Sn]) < 1$ y $1 < [Zn]/[Sn] < 1,1$.

Figura 15: Influencia de las relaciones molares $[Cu]/([Zn]+[Sn])$ y $[Zn]/[Sn]$ sobre la resistividad eléctrica de películas delgadas de CZTS depositadas por co-evaporación



Los resultados de la Figura 15 pueden ser explicados teniendo en cuenta que la energía de formación de defectos intrínsecos (vacancias, defectos antisitio, defecto intersticial) que controlan el dopado del material es fuertemente influenciado por la composición química del material (48). La disminución de la resistividad observada al aumentar la concentración de Cu puede ser asociada a la formación de defectos antisitio Cu_{Sn} (Cu en posiciones del Sn) que es el principal responsable del dopado tipo p en películas de CZTS ricas en Cu (48). Muestras de CZTS muy pobres en Cu presentan altas resistividades debido a que en este caso se favorece la formación de defectos antisitio Sn_{Cu} (Sn en posiciones del Cu) que es una impureza donora compensadora. Se observa también que en muestras pobres en Zn la resistividad disminuye al aumentar la concentración de Zn, al parecer causado por una disminución de la densidad de impurezas donoras compensadoras asociadas a defectos

antisitio Sn_{Zn} (Sn en posición del Zn). Sin embargo, en muestras ricas en Zn , la resistividad aumenta al aumentar la concentración de Zn probablemente debido a la formación de la fase secundaria ZnS que es muy resistiva.

La Figura 16 muestra curva de variación de la conductividad en dependencia de la temperatura, correspondientes a películas delgadas de CZTS preparadas variando la temperatura de síntesis y las relaciones $[Cu]/([Zn] + [Sn])$ y $[Zn]/[Sn]$.

Los resultados de la Figura 16 muestran que a bajas temperaturas la conductividad σ es muy pequeña y varía poco con la temperatura mientras que en la región de alta temperatura σ es significativamente mayor y presenta cambios pronunciados al aumentar la temperatura. Este comportamiento indica que en películas de CZTS la conductividad es influenciada por mecanismos de transporte diferentes en rangos diferentes de temperatura.

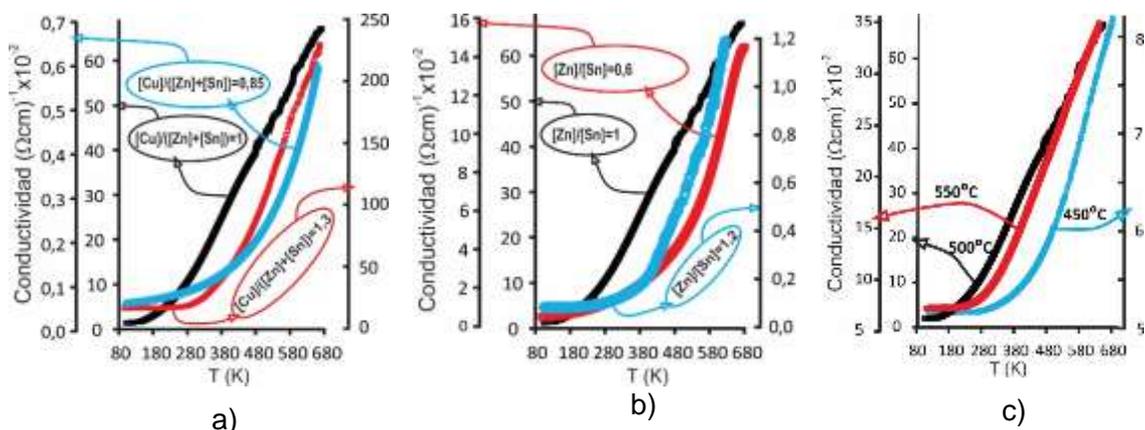
Al evaluar las curvas de σ vs T mostradas en la Figura 16 nos permitió establecer que a altas temperaturas la conductividad σ es dominada por conducción en estados extendidos de las bandas donde el transporte está limitado por emisión térmica de huecos sobre la barrera de potencial en fronteras de granos (intergrano) ϕ . En este caso, la conductividad depende de la temperatura de acuerdo a la relación:

$$\sigma(T) = \sigma_0(T) - 1/2 \exp(-\phi/k_B T)$$

Cuando la temperatura decrece, los portadores no tienen suficiente energía para ser excitados de niveles aceptores hacia la banda de valencia, favoreciéndose el transporte vía hopping entre estados aceptores de vecinos próximos; en este caso la conductividad está dada por:

$$\sigma_{NNH}(T) = \sigma_1 \exp(-E_{NNH}/k_B T).$$

Figura 16: Variación de la conductividad eléctrica de películas delgadas de CZTS preparadas variando: a) la relación $[Cu]/([Zn] + [Sn])$, b) la relación $[Zn]/[Sn]$ y c) la temperatura de síntesis



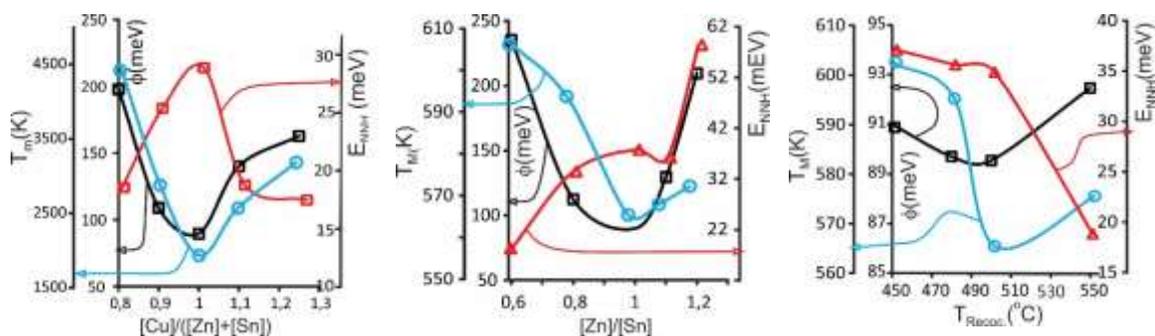
$T^{0.5}$) vs $T^{-0.25}$ en el rango de baja temperatura permite obtener el valor del parámetro T_M que está relacionado con el grado de desorden cristalográfico.

Las curvas de la Figura 18 a) muestran la influencia de la relación molar $\frac{[Cu]}{[Zn]+[Sn]}$, en la Figura 18 b) se observa el comportamiento de las curvas debido a la variación molar $[Zn]/[Sn]$ y en la Figura 18 c) tenemos los resultados de temperatura de recocido de películas delgadas de CZTS, todas muestran los efectos sobre los parámetros ϕ , E_{NNH} y T_M

De los resultados presentados en la Figura 18 se destacan los siguientes hechos:

Los parámetros ϕ , E_{NNH} y T_M son significativamente afectados tanto por la temperatura de recocido como por los cambios en las relaciones molares $[Cu]/([Zn] + [Sn])$ y $[Zn]/[Sn]$. Los valores más bajos de barrera de potencial entre fronteras de granos ϕ se presentan en muestras con composición química cerca de la composición estequiométrica ($[Cu]/([Zn] + [Sn]) = 1$ y $[Zn]/[Sn] = 1$, mientras que en muestras enriquecidas en Cu y en Zn (Figura 18 a) y 18 b)) como pobres en Cu y en Zn la barrera ϕ (curva de color negro) aumenta significativamente, es probable que se deba a que el exceso de Cu o de Zn dan lugar a generación de fases secundarias de CuS y ZnS y/o segregación de Cu y Zn en fronteras de grano, lo cual causa un aumento en la densidad de estados en fronteras de grano que dan lugar al crecimiento de ϕ . El aumento de ϕ en muestras pobres en Cu y en Zn parece estar asociado a la formación de fases secundarias, debido a que en este caso la reacción química que da lugar al Cu_2ZnSnS_4 es incompleta, sobra estaño y se favorece el crecimiento de fases SnS . De otro lado se observa que las muestras estequiométricas preparadas usando temperaturas de recocido cercana a $500^\circ C$ (Figura 18 c) curva de color negro) presenta bajos valores de ϕ , indicando que este tipo de muestras presenta baja densidad de estados en fronteras de grano.

Figura 18: Variación de los parámetros ϕ , E_{NNH} y T_M en dependencia de las relaciones $[Cu]/([Zn] + [Sn])$ y $[Zn]/[Sn]$ y de la temperatura de recocido de películas delgadas de CZTS.



a)

b)

c)

Los valores más altos de la energía de activación de hopping de huecos E_{NNH} (curva color rojo) se presentan en muestras con composición estequiométrica de $[Cu]/([Zn] + [Sn])$ (Figura 18 a)) y ricas en Zn (Figura 18 b)), mientras que el valor de E_{NNH} tiende a disminuir en muestras tanto ricas en Cu como pobres en Cu y Zn , indicando que la formación de fases secundarias de CuS y Cu_2SnS_3 incorpora niveles de energía energéticamente muy similares que favorecen el hopping de huecos. También se observa que la energía de activación E_{NNH} disminuye al aumentar la temperatura de recocido (Figura 18 c)), indicando que el aumento de temperatura de recocido induce generación de niveles de energía que también favorecen el hopping de huecos.

Los valores más bajos de T_M (curva azul) se presentan en muestras preparadas con composición química cerca de la composición estequiométrica y temperatura de síntesis cercana a $500^\circ C$, indicando que este tipo de muestras crecen con un alto ordenamiento cristalográfico, mientras que en muestras preparadas con composición química alejada de la composición estequiométrica y a temperaturas mayores o menores que $500^\circ C$ se caracterizan por presentar un alto desorden cristalográfico.

5.1.2 Estudio de propiedades estructurales

5.1.2.1 Análisis con espectroscopia raman

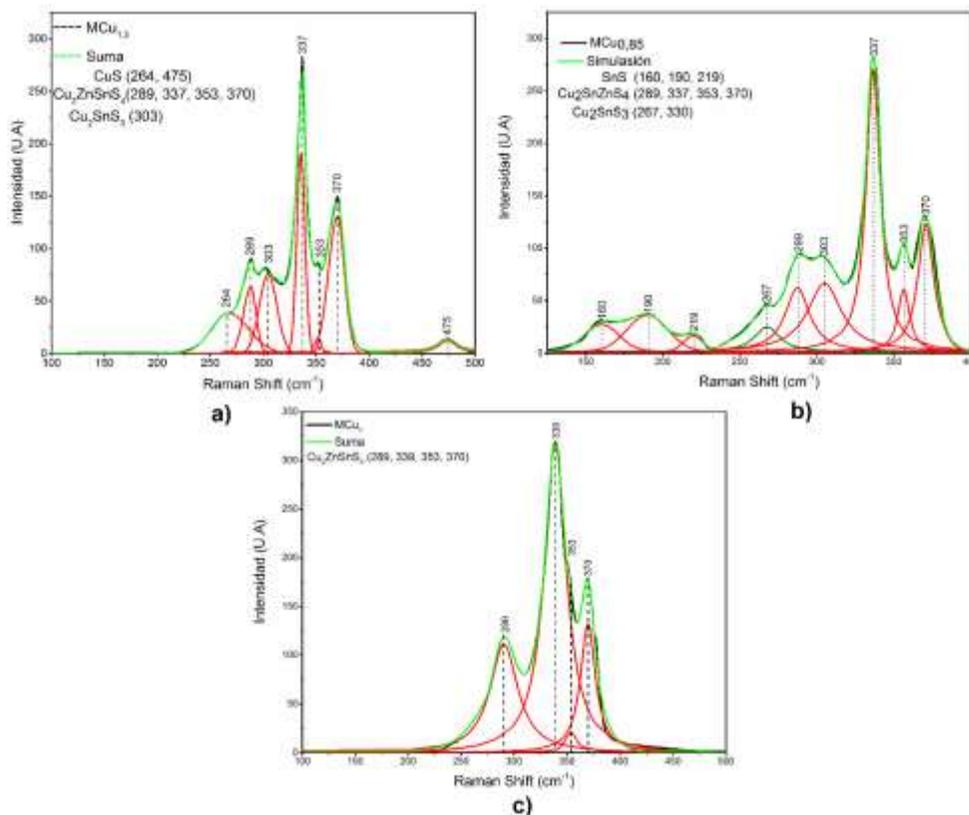
Las películas delgadas del compuesto Cu_2ZnSnS_4 ($CZTS$) generalmente crecen con una mezcla de las fases secundarias tales como los sulfuros binarios ZnS y $Cu_{2-x}S$ (49) (50), SnS (51) (52), y el compuestos ternario Cu_2SnS_3 (CTS) (53) (54). Como los espectros de difracción de Rayos X (DRX) del compuesto $CZTS$ presentan reflexiones en valores 2θ que coinciden con las reflexiones de las fases secundarias, resulta difícil identificar con buena confiabilidad dichas fases por medio de la técnica DRX. Por este motivo, es conveniente usar una técnica complementaria de caracterización estructural como la técnica de espectroscopia Raman. A partir de los espectros Raman se identifican los modos de vibración de las moléculas presentes en cada una de las muestras lo cual permite determinar tanto la fase de los compuestos existentes como su estructura cristalina. En la sección 5.1.2.2 (análisis con DRX) se evaluarán las propiedades estructurales de películas de $CZTS$ realizando un ajuste teórico de los espectros de DRX experimentales a través de

refinamiento Rietveld con ayuda del software “General Structure Analysis System” (GSAS) (55).

En el presente estudio se usó el espectrómetro Raman Thermo Scientific DXR equipado con un láser de longitud de onda de 780 nm y las medidas se realizaron en configuración macro a temperatura ambiente. Dada las características geométricas de los espectros analizados, estos se simularon teóricamente haciendo un ajuste con funciones Lorentzianas para determinar los picos de dispersión Raman de nuestros compuestos.

Inicialmente se estudió el efecto de la concentración molar de Cu sobre las fases presentes en el compuesto; para esto las muestras fueron depositadas variando la concentración molar de la masa evaporada de Cu , manteniendo la relación $[Zn]/[Sn] = 1$ y la temperatura de recocido en 500°C . La figura 19 a) muestra el espectro experimental de dispersión Raman (línea negra) y el espectro Raman simulado mediante ajuste con funciones Lorentzianas (línea verde) para la muestras $MCu_{1.3}$ (rica en Cu , con una composición correspondiente a $[Cu]/([Zn] + [Sn]) = 1,3$, siendo $[Cu]$, $[Zn]$ y $[Sn]$ las concentraciones molares de las masas evaporadas de Cu , Zn y Sn respectivamente).

Figura 19: Espectros de dispersión Raman para las muestras: a) $MCu_{1.3}$ (rica en cobre), b) $MCu_{0.85}$ (deficiente en Cu) y c) MCu_1 (composición estequiométrica)



En este espectro (figura 19 a)) se identifican los picos 289, 339, 353 y 370 cm^{-1} que han sido asignados al compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (56) (57) (58), donde el pico más intenso (339cm^{-1}) corresponde al modo vibracional *A* del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ con estructura kesterita (59) que indica en general un alto grado de ordenamiento cristalográfico en la red. Por otro lado, el pico 303 cm^{-1} es asociado al compuesto ternario Cu_2SnS_3 (*CTS*) con estructura cúbica (60). La identificación de la fase binaria *CuS* se evidencia por la presencia de los picos en 264 y 475 cm^{-1} (61). La presencia del sulfuro de cobre (*CuS*) puede atribuirse al exceso de cobre presente en esta muestra $\text{MCu}_{1.3}$. Al parecer, la formación de los compuestos $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ y Cu_2SnS_3 ocurre hasta que los precursores metálicos *Sn* y *Zn* se agoten, durante la síntesis, posteriormente se da inicio a la formación de sulfuros de cobre (*CuS*) por el exceso del mismo en atmosfera de azufre. Vale la pena resaltar que el pico en 264 cm^{-1} también ha sido asignado a la fase $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (62).

La figura 19 b) muestra el espectro Raman de la muestra $\text{MCu}_{0.85}$ (línea negra), el cual se sintetizó con deficiencia de cobre ($\frac{[\text{Cu}]}{([\text{Zn}]+[\text{Sn}]} = 0.85)$). La deconvolución del espectro revela la presencia de los picos en 289, 337, 353 y 370 cm^{-1} que han sido asociados al compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, (56) (57) (58), (62) y los picos 267 y 330 cm^{-1} que han sido asignados a la fase Cu_2SnS_3 (61). Los picos en 160, 190 y 219 cm^{-1} corresponden a la fase binaria *SnS* (61). Se puede inferir de estos resultados que la disminución de *Cu* favorece la formación de la fase *SnS*.

La figura 19c muestra el espectro Raman experimental y teórico de la muestra MCu_1 con composición estequiométrica (relación $\frac{[\text{Cu}]}{([\text{Zn}]+[\text{Sn}]} = 1$). La deconvolución del espectro Raman de la muestra MCu_1 permite identificar los picos 289, 339, 353 y 370 cm^{-1} que han sido asignados al compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (56) (57) (58) (62) (63).

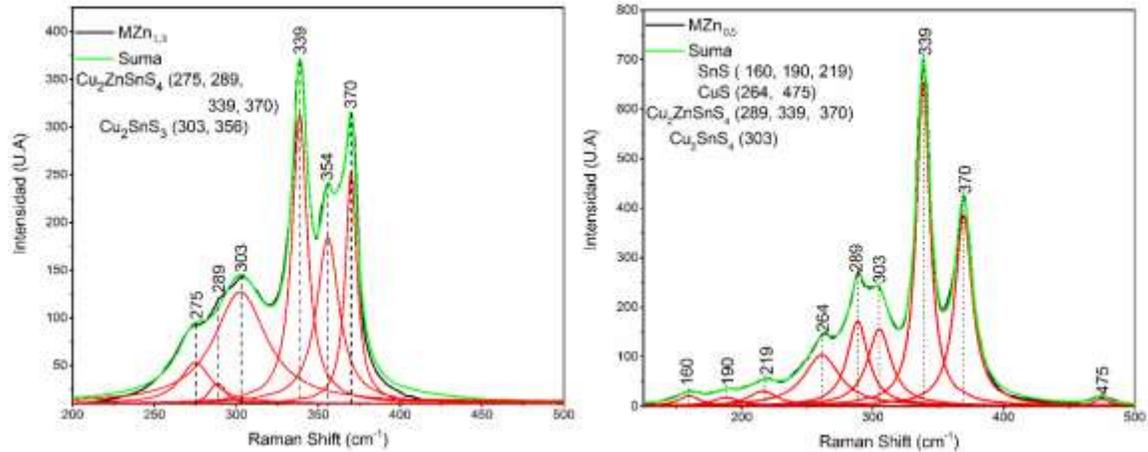
A partir de los resultados de la figuras 19 se puede concluir que la variación de *Cu* influye notoriamente en la presencia de fases binarias de *CuS* y *SnS*; sin embargo se encontró que controlando adecuadamente la concentración de *Cu* se pueden obtener películas de *CZTS* en la fase $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ libre de fases secundarias.

En la Figura 20 se presentan espectros Raman de películas delgadas de *CZTS* depositadas variando la concentración molar de la masa evaporada de *Zn*, manteniendo constante la relación $[\text{Cu}]/[\text{Sn}] = 2$ y $T_{\text{Rec}} = 500^\circ\text{C}$.

La figura 20 a) muestra el espectro Raman experimental y simulado mediante ajuste con funciones Lorentzianas de la película delgada $\text{MZn}_{1.3}$ (rica en *Zn*), depositada bajo la relación $[\text{Zn}]/[\text{Sn}] = 1.3$. La deconvolución del espectro Raman experimental con curvas

Lorentzianas permite identificar los picos en 289, 339, 353 y 370 cm^{-1} asociados al compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$; adicionalmente se identifica un pico en 275 cm^{-1} que también ha sido asignado a la simetría A del $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (62); este resultado coincide con la frecuencia 268 cm^{-1} calculada teóricamente asumiendo un modo vibracional $E(TO LO)$ (64). El pico 303 está asociado a presencia de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ y al ternario Cu_2SnS_3 ya que pertenece a la estructura tetragonal (62) para frecuencias un poco menores que 354 cm^{-1} se nota un ensanchamiento del espectro, tal vez debido a la presencia de la fase ZnS , que no es posible identificar, teniendo en cuenta que la presencia de ZnS residual se puede detectar al rededor de 348 cm^{-1} , excitando la muestra con un láser UV que no teníamos para este trabajo.

Figura 20: Espectro Raman para: a) muestra $\text{MZn}_{1.3}$ (Rica en Zn) y b) muestra $\text{MZn}_{0.82}$ (Deficiente de Zn)



La figura 20 b) muestra el espectro Raman experimental y simulado mediante ajuste con funciones Lorentzianas de la Muestra $\text{MZn}_{0.82}$ (deficiente en Zn), depositada bajo la relación $[\text{Zn}]/[\text{Sn}] = 0.82$. La deconvolucion del espectro Raman experimental con curvas Lorentzianas permite identificar picos Raman en 289, 339 y 370 cm^{-1} asociados al compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$; Adicionalmente, en este espectro se identifican los picos en 264 y 475 cm^{-1} indicando que en esta muestra se forma también la fase CuS . Por otro lado, el espectro Raman de la Muestra $\text{MZn}_{0.82}$ exhibe picos en 160, 190 y 219 cm^{-1} que han sido asignados a la fase SnS (62). De este resultado se puede inferir que al disminuir la masa evaporada del precursor metálico Zn favorece el crecimiento de las fases binarias CuS y SnS .

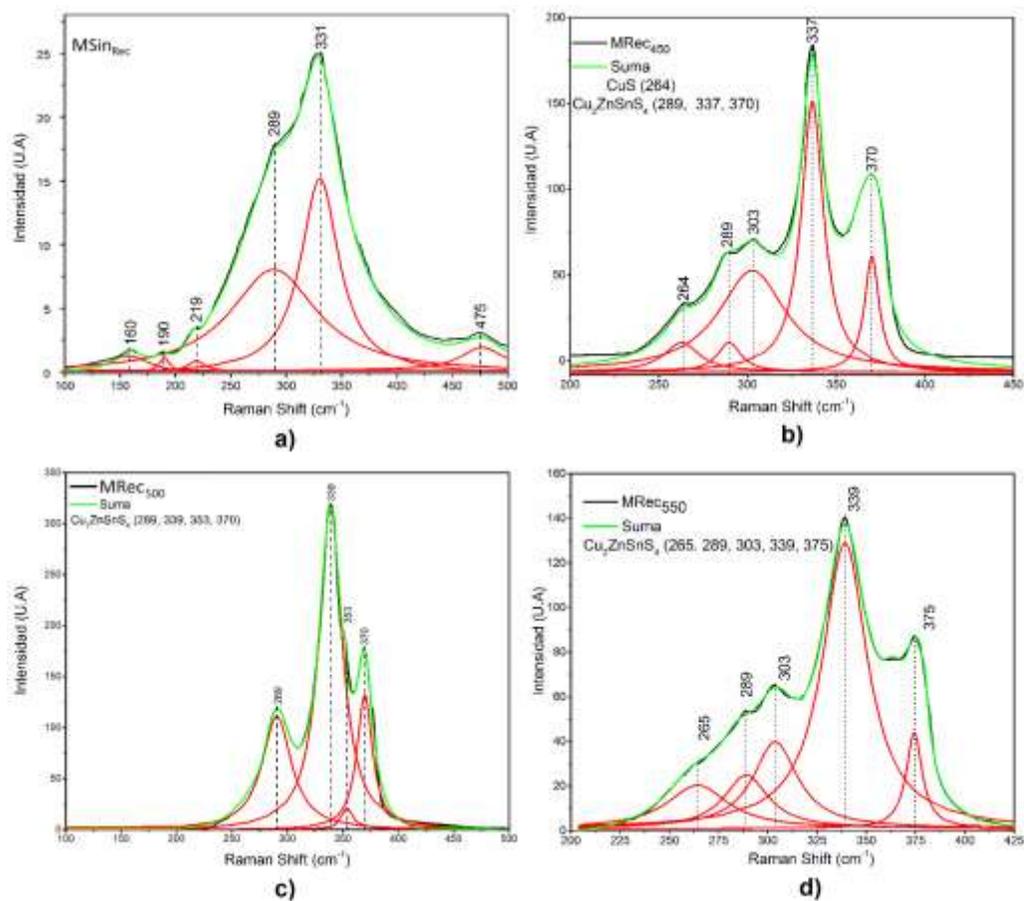
Con el propósito de evaluar el efecto de la temperatura de recocido sobre la formación de fases, se hicieron espectros Raman a cuatro películas delgadas de CZTS depositadas bajo

las mismos parámetros de síntesis de la muestra MCu_1 y variando la temperatura de recocido entre 450 y 550°C (450°C ($MRec_{450}$), 500°C ($MRec_{500}$) y 550°C ($MRec_{550}$). En la Figura 21 se comparan los espectros Raman de las muestras recocidas a diferentes temperaturas con el de una muestra no recocida ($Msin_{Rec}$).

Los resultados de la Figura 21 permiten identificar los siguientes picos Raman:

En la muestra no recocida (Figura 21 a) $Msin_{Rec}$): los picos en 289 y 331 cm^{-1} correspondientes a la fase Cu_2ZnSnS_4 , donde el pico más intenso se presenta en 331 cm^{-1} que ha sido asociado al modo A, anti-simétrico de la kesterita; este desplazamiento es atribuido a desorden en la red cristalina del CZTS causados por la formación de defectos intrínsecos asociados a posiciones antisitio Zn_{Cu} (Zn en la posición del Cu) y Cu_{Zn} (Cu en la posición del Zn), y a vacancias V_{Zn} y V_{Cu} (65). Esta muestra, también exhibe picos en 160, 190 y 219 cm^{-1} correspondientes a la fase SnS y un pico en 475 cm^{-1} que corresponde a la fase CuS .

Figura 21: Comparación de Espectros Raman de películas de CZTS recocidas a temperaturas entre 450 y 550°C (b, c y d) con el de una muestra no recocida (a).



Se observa también que el espectro Raman de la muestra no recocida presenta picos anchos no muy bien definidos indicando que este tipo de muestras están caracterizadas

por un alto desorden cristalino; de otro lado, también se evidencia una mezcla de las fases Cu_2ZnSnS_4 , SnS y CuS debido a que las reacciones químicas son incompletas.

La muestra recocida a $450^\circ C$ (Figura 21 b) MRec₄₅₀) exhibe picos Raman en 289, 303, 337 y 370 cm^{-1} correspondientes a la fase Cu_2ZnSnS_4 ; adicionalmente se observa un pico en 264 cm^{-1} correspondiente a la fase CuS . Se observa que el recocido a $450^\circ C$ mejora el grado de cristalinidad reflejado en el corrimiento del pico característico de 331 cm^{-1} hacia 337 cm^{-1} y mayor definición de los picos Raman; sin embargo sigue apareciendo la fase CuS indicando que aun a esta temperatura de recocido la reacción química ocurre de manera incompleta.

La muestra recocida a $500^\circ C$ (Figura 21 c) MRec₅₀₀) presenta un espectro Raman caracterizado por exhibir picos bien definidos y asociados únicamente a la fase Cu_2ZnSnS_4 (en 289, 339, 353 y 370 cm^{-1}), indicando que a esta temperatura de recocido se logra crecer películas de CZTS con un alto grado de ordenamiento cristalográfico que exhiben solo la fase Cu_2ZnSnS_4 .

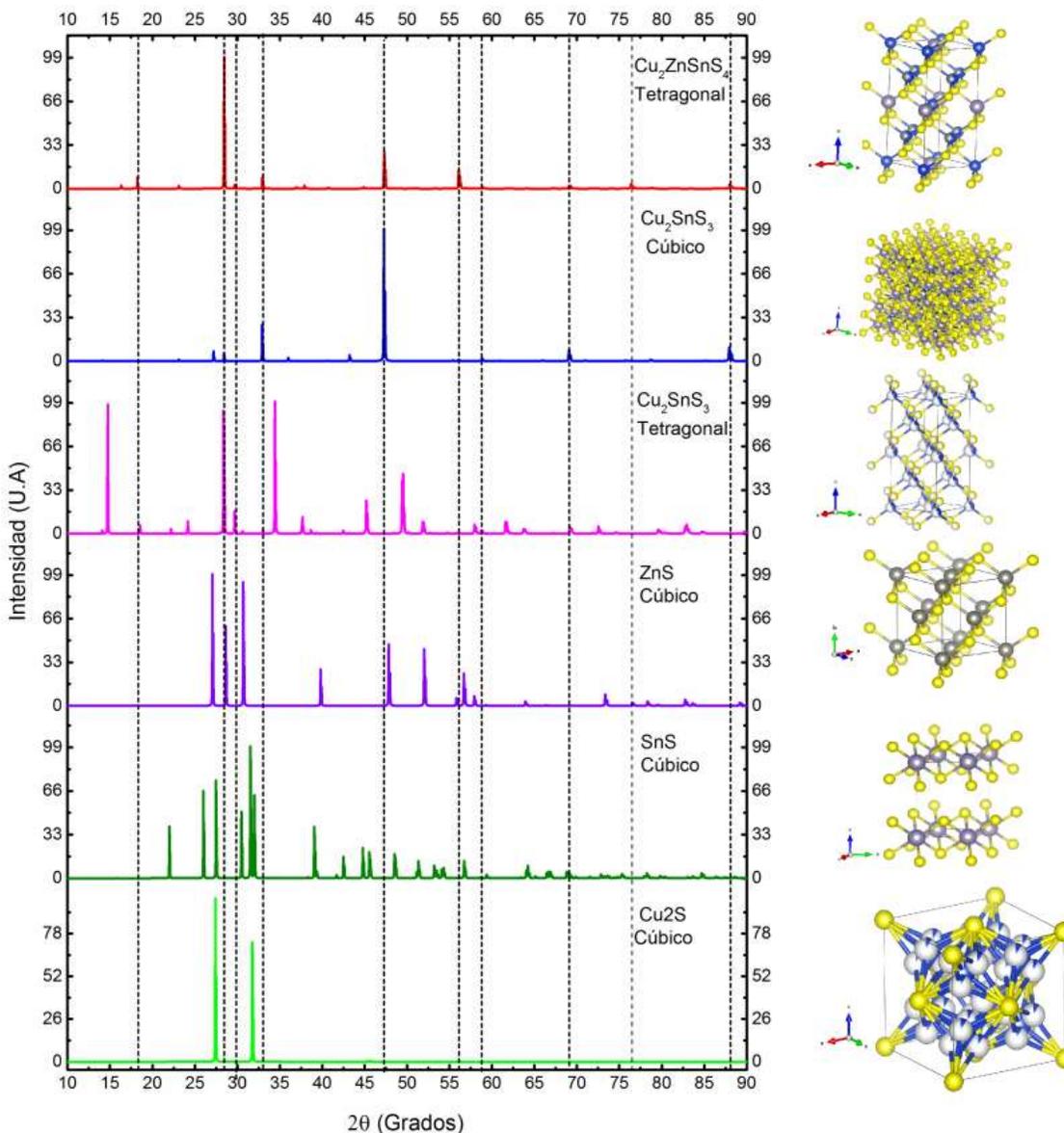
La muestra recocida a $550^\circ C$ (Figura 21 d) MRec₅₅₀) presenta un espectro Raman que exhibe picos asociados únicamente a la fase Cu_2ZnSnS_4 (en 265, 289, 303, 339 y 375 cm^{-1}); sin embargo se pierde la buena definición de los picos Raman logrados en muestras recocidas a $500^\circ C$ indicando que el recocido a $550^\circ C$ deteriora el grado de ordenamiento cristalográfico, probablemente debido a que la alta temperatura de recocido promueve la formación de defectos intrínsecos atribuidos a segregación de Cu y Sn hacia frontera de granos.

De los resultados mostrados en la Figura 21 se puede concluir que la temperatura de recocido óptima para el crecimiento de películas delgadas de CZTS siguiendo la ruta desarrollada en este trabajo es de $500^\circ C$.

5.1.2.2 Análisis con difracción de rayos

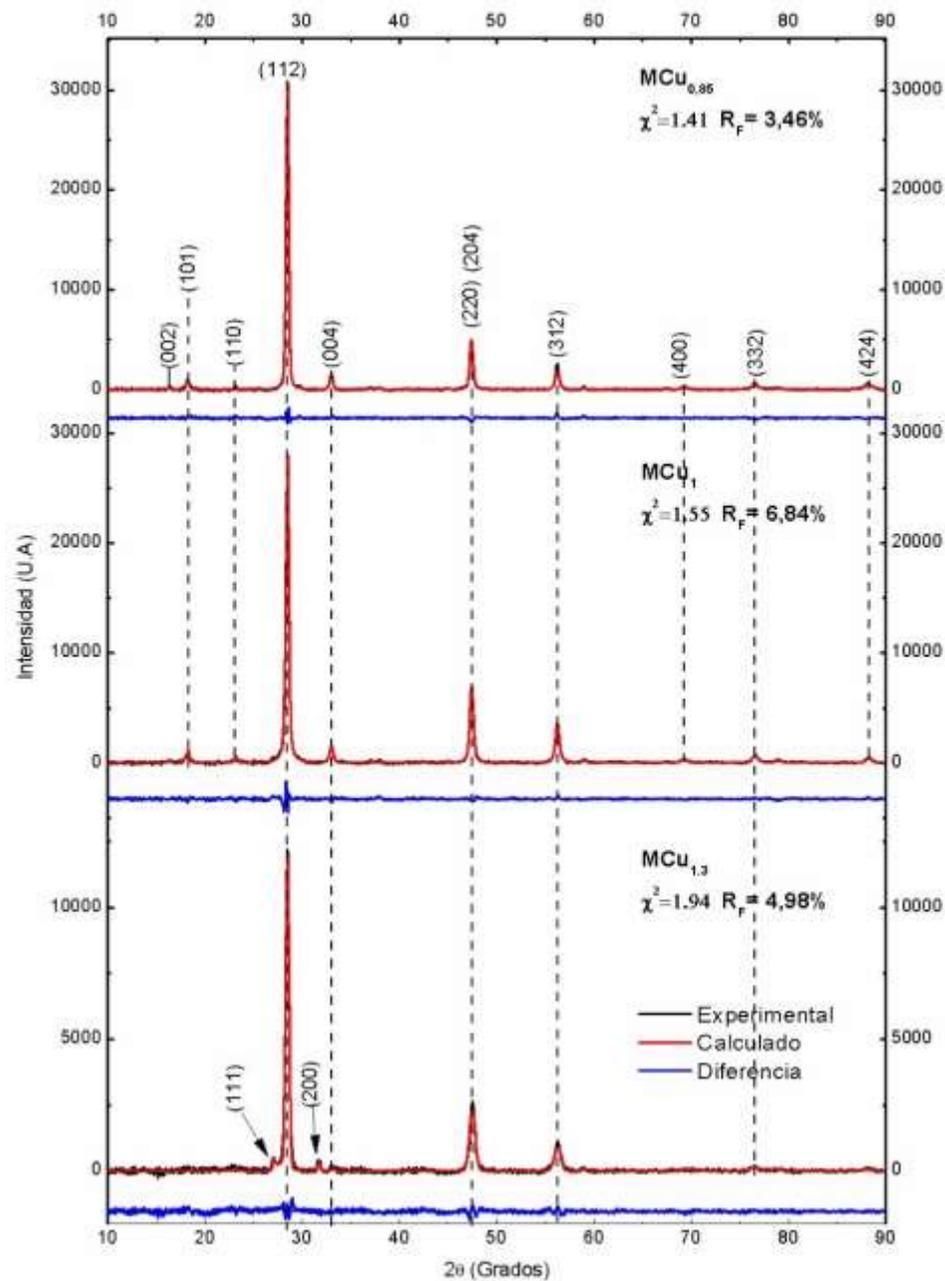
Las muestras de CZTS fueron adicionalmente caracterizadas estructuralmente mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX), con un difractómetro Philips X'Pert Pro de PANalytical, usando la radiación Cu-K α : ($1,540598\text{ \AA}$), un voltaje de aceleración de 40 kV y una corriente 40 mA .

Figura 22: Comparación de espectros DRX típicos de los compuestos Cu_2ZnSnS_4 , Cu_2SnS_3 , ZnS , SnS y Cu_2S .



En películas delgadas CZTS es común encontrar fases secundarias, tales como: Cu_2SnS_3 , Cu_2ZnSnS_4 , CuS , Cu_2S , $Cu_{2-x}S$, SnS , SnS_2 , Sn_2S_3 , ZnS , etc. Los espectros DRX de algunos de estos compuestos presentan reflexiones en ángulos 2θ iguales a los del compuesto Cu_2ZnSnS_4 , ya que cristalizan en estructuras cúbicas o tetragonales, como se evidencia en la figura 22. Este hecho dificulta la identificación de dichas fases por medio de la técnica DRX (66); por consiguiente, para realizar una caracterización estructural más confiable es conveniente usar resultados anteriores de los análisis estructurales realizados con la técnica complementaria de espectroscopia Raman.

Figura 23: Difractogramas de películas delgadas de CZTS depositadas variando la concentración molar de cobre entre 0.85 y 1.3.



El análisis estructural a partir de medidas de DRX se realizó utilizando la siguiente metodología:

Inicialmente se identificaron las posibles fases presentes en cada una de las muestras estudiadas comparando los espectros experimentales de difracción de rayos x con

resultados obtenidos usando tanto el software PANalitical X'Pert High Score como medidas de espectroscopia Raman.

Una vez identificadas las fases presentes en cada muestra, se realizó simulación teórica de los espectros experimentales de DRX mediante ajuste de estos a través de refinamiento rietveld realizado con ayuda del software "General Structure Analisis System" (GSAS) y la interfase gráfica EXPEGUI (55). El refinamiento se realizó usando los parámetros cristalográficos (constantes de red, Grupo espacial y posiciones atómicas reportadas en la literatura y en la base de datos PDF) tanto del compuesto CZTS como de las fases secundarias.

La figura 23 muestra los espectros de DRX experimentales (línea negra) y simulados teóricamente (línea roja) de películas delgadas de CZTS depositadas variando la relación molar de cobre ($[Cu]/([Sn] + [Zn])$) entre 0.85 y 1,3 (con $[Zn]/[Sn] = 1$ y Temperatura de recocido $T_{Rec} = 500^{\circ}C$). Estos resultados muestran que en general las películas delgadas de CZTS son policristalinas y crecen orientadas preferencialmente en el plano (112). Se observa que todas las reflexiones de la muestra MCu_1 con composición estequiométrica pueden asociarse al compuesto Cu_2ZnSnS_4 , con estructura cristalina tetragonal compatible con las cartas PDF 00-026-0575 y 00-034-1246,

En el espectro DRX de la muestra $MCu_{1.3}$ rica en Cu se observa que las reflexiones más intensas pueden asociarse a la fase Cu_2ZnSnS_4 , de acuerdo a la carta PDF 00-026-0575. Algunas de estas reflexiones también coinciden con las reportadas para la fase Cu_2SnS_3 ; sin embargo de acuerdo al análisis Raman que se hizo a esta muestra existe evidencia que esta muestra no presenta la fase Cu_2SnS_3 . En este difractograma también se observan reflexiones correspondientes a la fase CuS de acuerdo a la carta PDF 00-006-0464, indicando que al aumentar la cantidad molar de cobre se favorece el crecimiento de la fase binaria CuS . De este resultado se puede inferir que el aumento en la relación molar de cobre afecta la cristalinidad en la muestra $MCu_{1.3}$, ya que la intensidad de las reflexiones se disminuye notoriamente debido a un posible desorden estructural.

En el espectro DRX de la muestra $MCu_{0.85}$ deficiente en Cu se observa que las reflexiones más intensas pueden también asociarse a la fase Cu_2ZnSnS_4 ; sin embargo algunas de estas reflexiones también podrían asociarse a la fase Cu_2SnS_3 . Este difractograma también exhibe reflexiones correspondientes a la fase SnS de acuerdo a la carta PDF 01-079-2193, indicando que la disminución de la concentración molar de Cu favorece el crecimiento del compuesto SnS .

En la tabla 4 se presentan las fases identificadas en películas de CZTS depositadas variando la concentración molar de Cu; el grupo espacial de estas fases, así como también el ángulo 2θ experimental e índices de Miller asociados son listados en dicha tabla. Estos resultados son compatibles con los reportados en las siguientes cartas PDF: 00-026-0575, 01-079-2193, 01-089-4714, 00-006 0464.

Además de la identificación de la fase y estructura cristalina, se estimó el tamaño promedio de cristalito y el valor de las microtensiones (strain (ε)), utilizando la ecuación de Williamson-Hall (67).

En general, el ensanchamiento del pico de difracción de Rayos-X es debido a ensanchamiento instrumental, ensanchamiento atribuido al tamaño de los cristales y a tensión estructural del material (lattice strain). La contribución de cada uno de estos efectos se suma para dar lugar al ensanchamiento final de los picos de difracción. Por consiguiente, antes de estimar el tamaño de los cristalitos y de la microtensión en la red, es necesario corregir el efecto instrumental. La corrección del ensanchamiento instrumental β_{hkl} se estima usando la siguiente relación (68) :

$$\beta_{hkl} = \left[(\beta_{hkl})_{measured}^2 - (\beta)_{instrumental}^2 \right]^{1/2} \quad [19]$$

El tamaño de cristalito D de las películas de CZTS es estimado usando la Ecu. Scherrer dada por la siguiente relación (67).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}} \quad [20]$$

Donde D es el tamaño de cristalito (nm); K es un factor de forma ($K = 0.9$), λ es la longitud de onda de los rayos-x (radiación $CuK\alpha$); θ_{hkl} es el ángulo de la difracción de Bragg y β_{hkl} es el ensanchamiento del pico de difracción medido a la mitad de su máxima intensidad (en radianes).

Tabla 4: Fases identificadas en películas delgadas de CZTS depositadas variando la concentración molar de Cu y relación con su grupo espacial, el ángulo 2θ experimental y los índices de miller asociados.

MCu_{1.3}					
<i>Cu₂ZnSnS₄ I – 42m</i>		<i>Cu₂SnS₃ I – 42m</i>		<i>Cu₂S Fm – 3m</i>	
2θ	h k l	2θ	h k l	2θ	h k l
28,21	1 1 2	46,83	2 0 4	27,01	1 1 1
46,91	2 2 0	55,76	3 1 2	31,6	2 0 0
55,76	3 1 2				
76,43	3 3 2				
MCu₁					
<i>Cu₂ZnSnS₄ I – 42m</i>					
2θ	h k l				
18,25	1 0 1				
23,16	1 1 0				
28,45	1 1 2				
33,21	0 0 4				
47,32	2 0 4				
56,16	3 1 2				
58,88	2 2 4				
69,18	4 0 0				
76,43	3 3 2				
88,09	4 2 4				
MCu_{0.85}					
<i>Cu₂ZnSnS₄ I – 42m</i>		<i>Cu₂SnS₃ F – 43m</i>		<i>SnS F – 43m</i>	
2θ	h k l	2θ	h k l	2θ	h k l
18,56	1 0 1	16,63	0 0 2	76,43	3 3 2
28,71	1 1 2	88,01	4 2 4	88,01	4 2 4
33,21	0 0 4				
47,62	2 0 4				
56,16	3 1 2				
76,43	3 3 2				

El ensanchamiento inducido por microtensiones de red β_s es dado por la relación $\beta_s = 4\varepsilon \tan \theta_{hkl}$. Entonces la ecuación de W–H para el ensanchamiento global del pico de difracción es dada por (69).

$$\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl} = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta_{hkl} \quad [21]$$

Una gráfica construida tomando $4 \sin \theta_{hkl}$ a lo largo del eje X y $\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}$ a lo largo del eje Y permite obtener la microtensión ε presente en el material y el tamaño de cristalito de la pendiente y el intercepto del ajuste lineal hecho a la grafica.

En la tabla 5 se presentan las constante de red, el grupo espacial y valores de tamaño de cristalito y de microtensión ε obtenidos para muestras de CZTS preparadas variando la concentración molar de Cu .

Tabla 5: Valores de parámetros de red, tamaño promedio de cristalito y microtensiones obtenidas para películas delgadas de CZTS depositadas variando la concentración molar de Cu.

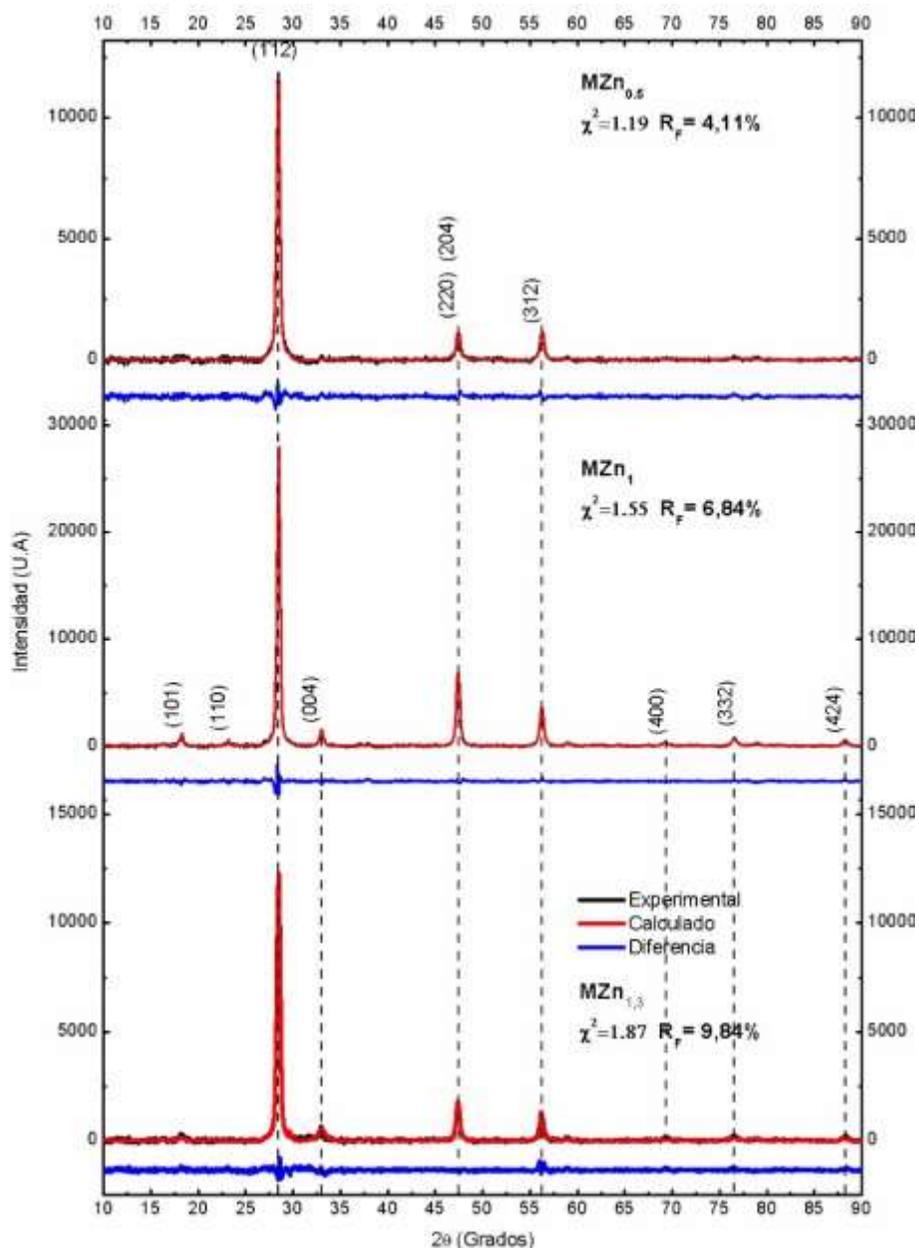
Película Delgada	Grupo espacial	a (Å)	B (Å)	c (Å ³)	Volumen (Å ³)	Tamaño de cristalito (nm)	Microtensiones (ε)
MCu _{0.85}	I-42m	5,4851	5,4851	10,9709	330,0740	45,9	0.00357
MCu ₁	I-42m	5,4693	5,4693	10,9310	326,9816	40,9	0.00105
MCu _{1.3}	I-42m	5,4506	5,4506	10,9014	323,7000	36,4	0.0084

De estos resultados se deduce que el exceso o deficiencia de Cu induce un incremento en las microtensiones de la red que son inconvenientes por que generan defectos estructurales que afectan negativamente las propiedades del material.

La Figura 24 muestra los espectros de DRX experimentales (línea negra) y simulados teóricamente (línea roja) de películas delgadas de CZTS depositadas variando la relación molar de Zn ($[Zn]/[Sn]$) entre 0,82 y 1,26 (con $\frac{[Cu]}{[Sn]+[Zn]} = 1$ y *Temperatura de recocido* = 500°C). Se observa que todas las reflexiones de la muestra MZn₁ con composición $\frac{[Zn]}{[Sn]} = 1$ pueden asociarse al compuesto Cu_2ZnSnS_4 , con estructura cristalina tetragonal, compatible con las cartas PDF 00-026-0575 y 00-034-1246; sin embargo también se observa una reflexión de muy baja intensidad en $2\theta = 88.09$ que también podría estar asociada a la fase Cu_2SnS_3 , compatible a la carta PDF 01 089 4714. En el espectro DRX de la muestra MZn_{1.26} rica en Zn se observa que todas las reflexiones pueden atribuirse a la fase Cu_2ZnSnS_4 , de acuerdo a la carta PDF 00-026-0575. Algunas de estas reflexiones también coinciden con reflexiones atribuidas a las fases Cu₂SnS₃

(carta PDF 01-089-4714) y ZnS cubica (carta PDF 01-077-2100); sin embargo el análisis Raman de esta muestra revela que esta no contiene fases secundarias.

Figura 24: Difractogramas de rayos X de películas delgadas de CZTS depositadas variando la concentración molar de Zn entre 0.5 y 1.3.



En el espectro DRX de la muestra $MZn_{0.82}$ deficiente en Zn se observa que la mayoría de las reflexiones pueden atribuirse a la fase Cu_2ZnSnS_4 ; sin embargo algunas de estas reflexiones también podrían asociarse a las fases SnS (carta PDF 01-079-2193) y Cu_2SnS_3 (carta PDF 01-089-4714), indicando que la disminución de la concentración molar de Zn favorece el crecimiento de los compuestos SnS y Cu_2SnS_3 .

Tabla 6: Fases identificadas en películas delgadas de CZTS depositadas variando la concentración molar de Zn y relación con su grupo espacial, el ángulo 2θ experimental y los índices de miller asociados.

MZn _{0.82}					
<i>Cu₂ZnSnS₄ I – 42m</i>		<i>Cu₂SnS₃ F – 43m</i>		<i>SnS F – 43m</i>	
2θ	h k l	2θ	h k l	2θ	h k l
18,26	1 0 1	88,05	4 2 4	32,98	2 0 0
28,45	1 1 2			76,41	3 3 2
32,94	0 0 4				
47,30	2 0 4				
56,14	3 1 2				
69,16	4 0 0				
76,41	3 3 2				
MZn ₁					
<i>Cu₂ZnSnS₄ I – 42m</i>		<i>Cu₂SnS₃ F – 43m</i>			
2θ	h k l	2θ	h k l		
18,25	1 0 1	88,09	4 2 4		
23,16	1 1 0				
28,45	1 1 2				
32,96	0 0 4				
47,32	2 0 4				
56,16	3 1 2				
58,88	2 2 4				
69,18	4 0 0				
76,43	3 3 2				
88,09	4 2 4				
MZn _{1.6}					
<i>Cu₂ZnSnS₄ I – 42m</i>		<i>ZnS F – 43m</i>			
2θ	h k l	2θ	h k l		
28,47	1 1 2	47,29	2 2 0		
47,36	2 0 4	76,43	332		
56,13	3 1 2				
76,43	332				

En la tabla 6 se presentan las fases identificadas en películas de CZTS depositadas variando la concentración molar de Zn y relación con su grupo espacial, ángulo (2θ) e índices de Miller.

En la tabla 7 se presentan las constante de red, el grupo espacial, valores promedio de tamaño de cristalito y las microtensiones ε , obtenidos para muestras de CZTS preparadas variando la concentración molar de Zn.

Tabla 7: Valores de parámetros de red, tamaño promedio de cristalito y microtensiones obtenidas para películas delgadas de CZTS depositadas variando la concentración molar de Zn.

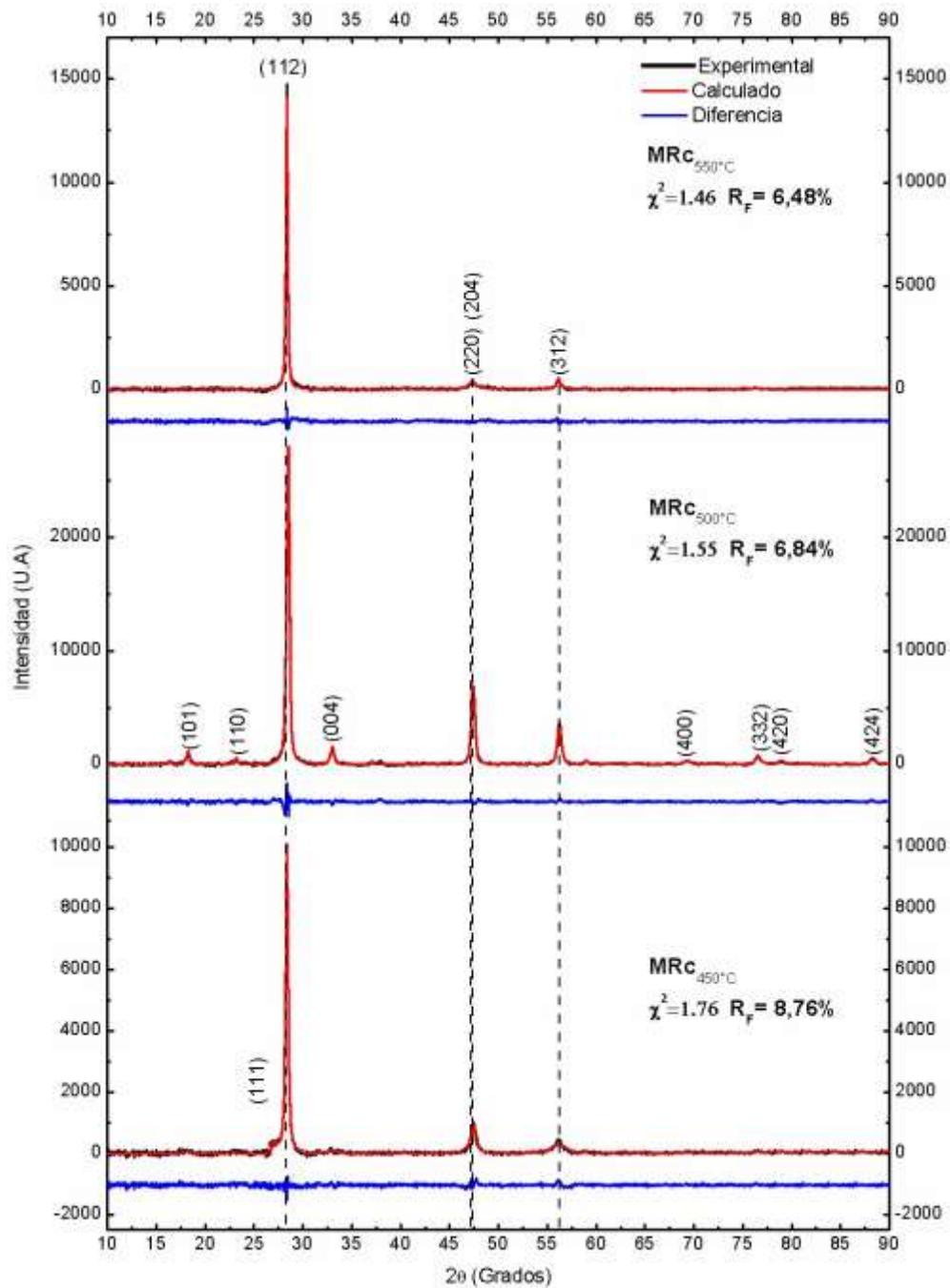
Película delgada	Grupo espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volumen (Å ³)	Tamaño de cristalito(nm)	Microtensiones
MZn _{0.82}	I-42m	5,4104	5,4104	10,8716	318,2381	18,52	0.00030
MZn ₁	I-42m	5,4269	5,4269	10,8614	319,8817	40,9	0.00105
MZn _{1.25}	I-42m	5,4331	5,4331	10,8363	319,8721	44,80	0.00132

Se puede inferir de los datos de la tabla 6, que al aumentar la concentración molar de zinc, el tamaño de cristalito del compuesto CZTS aumenta, lo cual es conveniente ya que de esta forma se puede mejorar el transporte eléctrico, sin embargo el incremento en la concentración de Zn da lugar a un incremento en las microtensiones lo cual aumenta la densidad de defectos estructurales.

La Figura 25 muestra los espectros de DRX experimentales (línea negra) y simulados teóricamente (línea roja) de películas delgadas de CZTS depositadas usando concentraciones molares de Cu y Zn correspondientes a la relación estequiométrica y variando la temperatura de recocido entre 450°C (muestra MR_{C450°C}) y 550°C (muestra MR_{C550°C}).

En el espectro DRX de la muestra recocida a 450°C se observa que la mayoría de las reflexiones pueden atribuirse a la fase Cu_2ZnSnS_4 ; sin embargo presenta una reflexión en $2\theta = 27,01$ corresponde a la fase CuS (carta PDF 00-006-0464), indicando que a esta temperatura la reacción química de precursores es incompleta. Por el contrario las muestras de CZTS depositadas a temperaturas de recocido de 500°C y 550°C exhiben reflexiones que pueden ser asignadas a la fase Cu_2ZnSnS_4 ; sin embargo se observa que las películas de CZTS depositadas a 550°C crecen con un alto grado de orientación preferencial a lo largo del plano (112)

Figura 25: Difractogramas de rayos X de películas delgadas de CZTS depositadas variando la temperatura de recocido entre 450°C y 550°C



En la tabla 8 se presentan las fases identificadas en películas de CZTS depositadas variando la temperatura de recocido y relación con su grupo espacial, ángulo (2θ) e índices de Miller.

Tabla 8: Fases identificadas en películas delgadas de CZTS depositadas variando la temperatura de recocido y relación con su grupo espacial, el ángulo 2θ experimental y los índices de miller asociados.

MRC ₄₅₀ °C			
Cu ₂ ZnSnS ₄ - I-42m		Cu ₂ S F-43m	
2 θ	h k l	2 θ	h k l
28,40	1 1 2	27,01	111
47,25	2 0 4		
56,06	3 1 2		
MRC ₅₀₀ °C			
Cu ₂ ZnSnS ₄ - I-42m		Cu ₂ SnS ₃ - F-43m	
2 θ	h k l	2 θ	h k l
18,25	1 0 1	88,09	424
23,16	1 1 0		
28,45	1 1 2		
33,21	0 0 4		
47,32	2 0 4		
56,16	3 1 2		
MRC ₅₅₀ °C			
Cu ₂ ZnSnS ₄ - I-42m			
2 θ	h k l		
28,32	1 1 2		
47,04	2 0 4		
55,97	3 1 2		

En la tabla 8 se presentan las constante de red, el grupo espacial, valores promedio de tamaño de cristalito y las microtensiones ε , obtenidos para muestras de CZTS preparadas variando la temperatura de recocido.

Tabla 9: Valores de parámetros de red, tamaño promedio de cristalito y microtensiones obtenidas para películas delgadas de CZTS depositadas variando la temperatura de recocido.

Película delgada	Grupo espacial	A (Å)	b (Å)	c (Å ³)	Volumen (Å ³)	Tamaño de cristalito (nm)	Microtensiones
MZn ₄₅₀	I-42m	5,4358	5,4358	10,8862	321,6646	52,98	0.00686
MZn ₅₀₀	I-42m	5,4269	5,4269	10,8614	319,8817	40,9	0.00105

MZn ₅₀	l-42m	5,4508	5,4508	10,9676	325,8600	34,1	0.00079
-------------------	-------	--------	--------	---------	----------	------	---------

Los resultados de la tabla 9 indican que al aumentar la temperatura de recocido el tamaño de cristalito del compuesto CZTS disminuye, lo cual limita el transporte eléctrico; sin embargo el incremento en la temperatura de recocido da lugar a una disminución en las microtensiones lo cual da lugar a una disminución de la densidad de defectos estructurales.

5.1.3 Propiedades Ópticas

5.1.3.1 Determinación de Constantes Ópticas

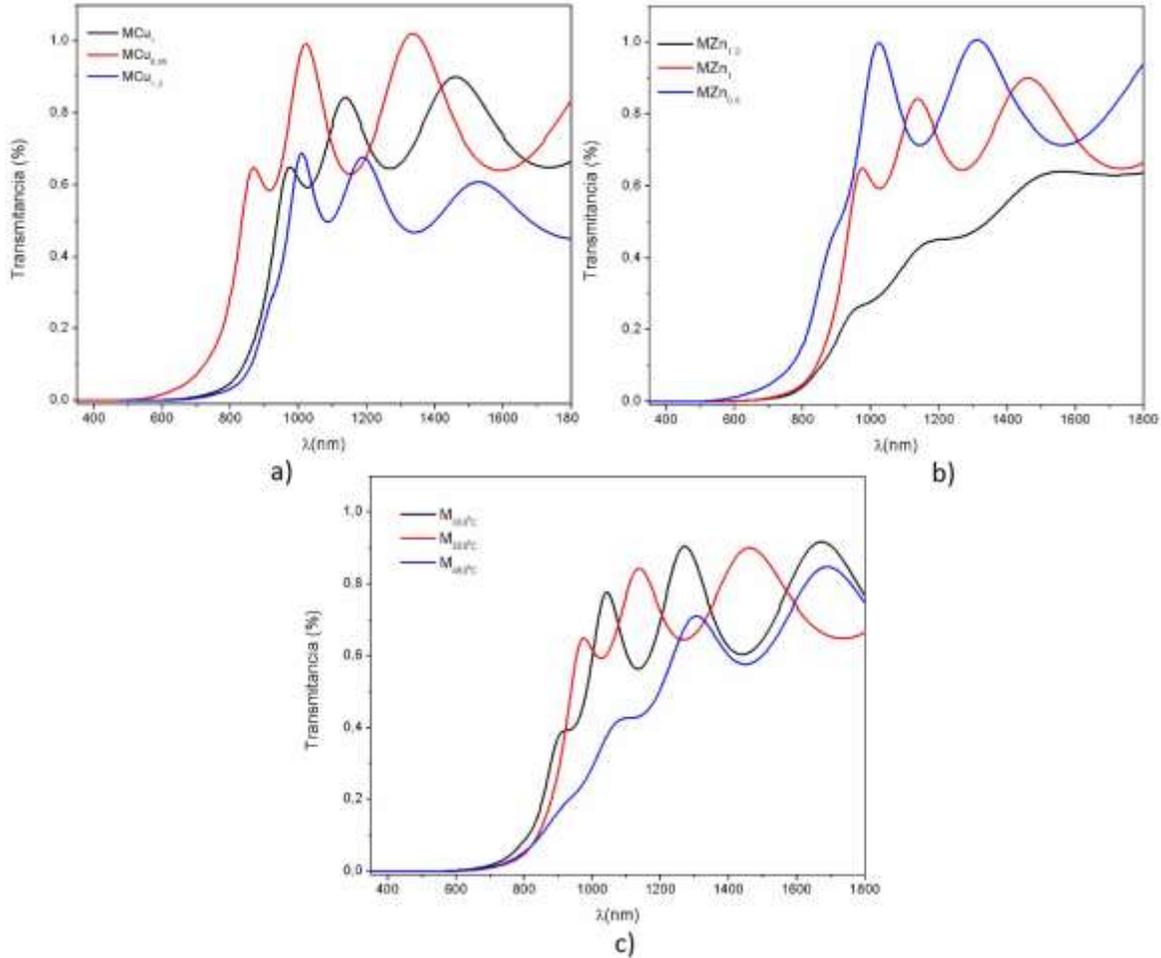
Películas delgadas de CZTS fueron caracterizadas a través de medidas de transmitancia espectral, para estudiar la influencia de la temperatura de recocido y de la relación molar de masas evaporadas de los precursores, sobre las constantes ópticas que dan información de las propiedades ópticas de interés (coeficiente de absorción α , índice de refracción n y gap de energía E_g).

La figura 26 muestra el efecto de la composición determinada por la variación de las relaciones molares de masas evaporadas de los precursores metálicos y de la temperatura de recocido, sobre la transmitancia espectral de películas delgadas de CZTS.

De las curvas de transmitancia espectral mostradas en la figura 26 se obtiene información relacionada con de los siguientes hechos:

Las muestras de CZTS preparadas usando concentraciones de Cu correspondientes a la relación $[Cu]/([Zn] + [Sn]) = 1$ (MCu₁) y temperatura de sustrato de 500 °C están caracterizadas por tener transmitancias que aumentan abruptamente a longitudes de onda cercanas y mayores a la longitud de onda de corte λ_c y alcanzan valores del 80%, indicando que la absorción de fotones ocurre preferencialmente a través de transición fundamental (transición banda a banda), lo cual significa que en este tipo de muestras estados dentro del gap, asociados a defectos intrínsecos (vacancias, posiciones antisitio, etc.) y a defectos estructurales (dislocaciones) no participan en el proceso de absorción de fotones.

Figura 26: Comparación de espectros de transmitancia de películas delgadas de CZTS depositadas variando: a) concentración molar de Cu (con $[Zn]/[Sn] = 1$ y $T_{Rec} = 500\text{ }^\circ\text{C}$), b) concentración molar de Zn (con $[Cu]/([Zn] + [Sn]) = 1$ y $T_{Rec} = 550\text{ }^\circ\text{C}$) y c) Tratamiento de recosido, concentración molar (con $[Zn]/[Sn] = 1$ y $[Cu]/([Zn] + [Sn]) = 1$.)



Este comportamiento es altamente deseable para materiales usados como capa absorbente en celdas solares. Muestras de CZTS con deficiencia de Cu (muestra $MCu_{0.85}$) presentan curvas de transmitancia desplazadas hacia valores menores de longitud de onda, indicando que tienen un gap de energía E_g mayor que el de muestras estequiométricas atribuido a la presencia de fases secundarias de Cu_2SnS_3 . De otro lado se observa que muestras de CZTS con exceso de Cu (muestra $MCu_{1.3}$) presentan curvas de transmitancia desplazadas hacia valores mayores de longitud de onda indicando que tienen un gap de energía E_g menor que el de muestras estequiométricas atribuido a la presencia de fases secundarias de CuS ; muestras ricas en Cu también se caracterizan por

tener bajas transmitancias indicando que este tipo de muestras presenta altas densidades de estados dentro del gap asociados a defectos intrínsecos (segregación de Cu en fronteras de grano) que participan activamente en el proceso de absorción de fotones.

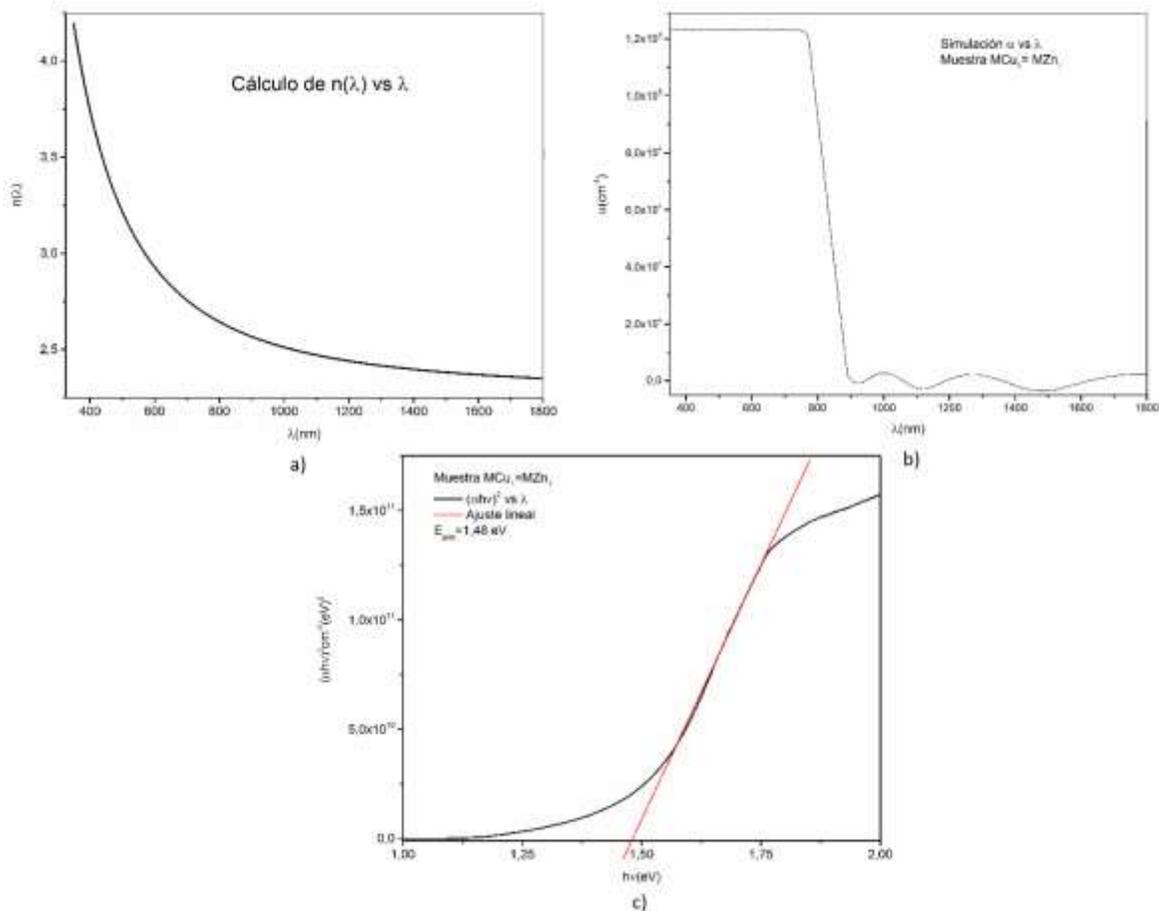
Muestras de $CZTS$ deficientes en Zn (muestra $MZn_{0.82}$) presenta curvas de transmitancia desplazadas hacia valores menores de longitud de onda, indicando que tienen un gap de energía E_g mayor que el de muestras estequiométricas, atribuido al parecer a la presencia de fases secundarias de SnS . Por otro lado se observa que la transmitancia de la muestra de $CZTS$ rica en Zn (muestra $MZn_{1.6}$) es muy baja y adicionalmente presenta baja pendiente; este comportamiento es al parecer debido a la formación de altas densidades de estados dentro del gap atribuidos a defectos intrínsecos (segregación de Zn en fronteras de grano) y defectos estructurales causados por microtensiones, los cuales participan activamente en el proceso de absorción de fotones.

Muestras depositadas bajo temperaturas de recocidos menores que $500^{\circ}C$ se caracterizan por tener tanto baja transmitancia como baja pendiente, indicando que este tipo de muestras crecen con una alta concentración de defectos intrínsecos y estructurales que generan una alta densidad de estados dentro del gap que participan en la absorción de fotones.

Como la transmitancia de las películas delgadas de $CZTS$ depende de las condiciones de síntesis y del espesor, se seleccionó una muestra representativa de 840 nm de espesor, preparada bajo óptimas condiciones ($T_{Rec} = 500\text{ }^{\circ}C$, $MCu = 1$, $MZn = 1$), para calcular las constantes ópticas (coeficiente de absorción α , índice de refracción n y gap de energía E_{gap}) del compuesto Cu_2ZnSnS_4 , usando un método práctico desarrollado dentro de nuestro grupo con base en el modelo propuesto por Swanepoel para determinar constantes ópticas de películas delgadas de materiales amorfos (70) (ver detalles del método y del software desarrollado para el cálculo de n , α y del gap E_g de películas delgadas preparadas en este trabajo en la referencia (36)

La Figura 27 muestra curvas típicas de variación de las constantes ópticas en dependencia de la longitud de onda λ , obtenidas para una película delgada de Cu_2ZnSnS_4 de 840 nm de espesor, preparada bajo condiciones óptimas.

Figura 27: Curvas de constantes ópticas obtenidas para una muestra de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ depositada bajo condiciones óptimas. a) Índice de refracción n vs λ , b) coeficiente de absorción α vs λ y c) $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$. El gap de energía E_g se determina del intercepto con el eje $h\nu$ de la curva $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$



Estos resultados muestran que las películas delgadas de CZTS preparadas bajo condiciones óptimas tienen un coeficiente de absorción $\alpha > 10^4 (\text{cm}^{-1})$ (para energías $h\nu > 1.49 \text{ eV}$) y un gap de energía de 1.48 eV , considerados como óptimos para uso de este compuesto como capa absorbente de celdas solares.

5.1.3.2 Determinación de Constantes de Urbach

Los resultados reportados en la sección anterior revelan que la intensidad y la pendiente de las curvas de transmitancia espectral son afectadas por la composición y por la temperatura de recocido. El decrecimiento en la intensidad de la transmitancia puede ser

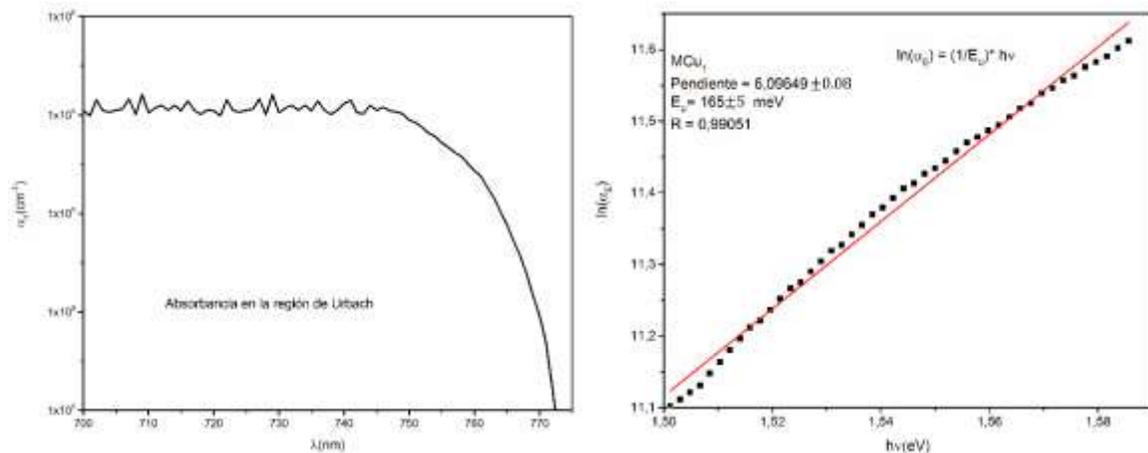
atribuido a una alta densidad de centros de absorción dentro del gap generados por defectos intrínsecos mientras que la disminución de la pendiente parece ser causada por defectos estructurales que dan lugar a distorsión de las bandas, generando con esto estados de colas de bandas que se extienden dentro del gap.

La absorción en estados de colas de bandas fue evaluada a través del cálculo del coeficiente de absorción α_E cerca de los bordes de la brecha de energía prohibida, que tiene una dependencia exponencial de la energía del fotón y de la energía de Urbach E_U (71)

$$\alpha_E = \alpha_0 \exp \left[\frac{h\nu - E_i}{E_U} \right] \quad [22]$$

Donde E_U es la energía de Urbach, E_i y α_0 son constantes. Entonces una gráfica de $\ln(\alpha)$ vs $h\nu$ debe ser lineal y la energía de Urbach puede ser obtenida de la pendiente.

Figura 28: Curva de $\ln(\alpha_{E_U})$ vs $h\nu$ usada para el cálculo de E_U ; la figura 28 a) muestra la región linealizada de donde se obtiene la pendiente figura 28 b).



La Figura 28 b) muestra una curva típica de $\ln(\alpha_{E_U})$ vs $h\nu$ correspondiente a una muestra de CZTS depositada bajo óptimas condiciones, la cual es usada para determinar E_U a partir de la pendiente en la región linealizada mostrada en la figura 28 a).

En la Tabla 9 se listan los valores de E_U de las películas delgadas de CZTS preparadas variando la composición química y la temperatura de recocido

Tabla 9: Valores E_U estimados para películas de CZTS depositadas variando la composición química y la temperatura de recocido.

Muestra	d (nm)	E_U (eV)
MCu _{0,85}	894	0,398
MCu ₁	873	0,165
MCu _{1,3}	863	0,769
MZn _{0,82}	842	0,808
MZn ₁	873	0,165
MZn _{1,6}	862	0,709
M _{500°C}	873	0,165
M _{450°C}	896	0,638
M _{550°C}	853	0,519

Teniendo en cuenta que la energía de Urbach está relacionada con la densidad de estados localizados dentro del gap, inducidos por desorden estructural (dislocaciones y microtensiones) (71), podemos concluir que las películas delgadas de CZTS preparadas usando relaciones molares de Cu y Zn correspondientes a $[Cu]/([Zn] + [Sn]) = 1$ y $[Zn]/[Sn] = 1$ y temperatura de recocido de 500°C presentan optimas propiedades estructurales.

6. Conclusiones y Recomendaciones

6.1 Conclusiones

Todos los objetivos propuestos en el proyecto de tesis fueron realizados exitosamente. Esto permitió crecer películas delgadas de Cu_2ZnSnS_4 con estructura tetragonal tipo Kesterita libre de fases secundarias, con propiedades adecuadas para ser usadas como capa absorbente en celdas solares que era el objetivo principal de la propuesta. A través de un exhaustivo estudio de parámetros y correlación con resultados de caracterización óptica, eléctrica y estructural usando técnicas experimentales tales como: espectrofotometría UV-VIS-NIR, conductividad en dependencia de la temperatura, difracción de rayos-x y espectroscopia Raman, se encontraron condiciones para crecer en forma reproducible películas delgadas de Cu_2ZnSnS_4 con propiedades ópticas, eléctricas y estructurales adecuadas para ser usadas como capa absorbente en celdas solares.

Los estudios y desarrollos realizados para dar cumplimiento al objetivo principal de la propuesta dieron lugar a aportes importantes, principalmente en las siguientes áreas:

Desarrollo de infraestructura de laboratorio para la síntesis de películas delgadas de CZTS. En particular vale la pena destacar la implementación de un sistema que permitió depositar el compuesto Cu_2ZnSnS_4 con un alto grado de reproducibilidad; este sistema incluye una fuente de evaporación coaxial de grafito construida con un diseño innovador que permite crecer películas delgadas de CZTS con alta homogeneidad en composición, mediante co-evaporación de los precursores Cu , Sn y ZnS desde dos cámaras coaxiales.

Contribución al estudio de las propiedades ópticas, estructurales y de transporte eléctrico de películas delgadas de CZTS. En particular este estudio permitió establecer que el transporte eléctrico en películas delgadas de CZTS está dominado por tres mecanismos diferentes en rangos diferentes de temperatura. A altas temperaturas el transporte está limitado por emisión térmica de huecos sobre la barrera de potencial intergrano. Cuando la temperatura decrece, el transporte se da vía hopping entre estados aceptores de

vecinos próximos y a temperaturas más bajas la conductividad muestra un comportamiento típico de transporte por hopping de rango variable.

El estudio permitió también obtener información sobre efecto que la relación molar de las masas evaporadas de los precursores y la temperatura de recocido produce sobre las fases en que crece el compuesto *CZTS*, sobre la microestructura y sobre la formación de defectos intrínsecos y estructurales. De otro lado, el estudio de las propiedades ópticas realizado a través de medidas de la transmitancia espectral permitió establecer que la relación molar de las masas evaporadas de los precursores y la temperatura de recocido puede promover formación de defectos intrínsecos y estructurales que dan lugar a estados dentro del gap de energía que participan activamente en los procesos de absorción de fotones.

Finalmente vale la pena destacar que los estudios realizados permitieron establecer que siguiendo la ruta de síntesis propuesta en el marco de este trabajo de tesis, se encontraron condiciones óptimas para crecer en forma reproducible películas delgadas homogéneas de Cu_2ZnSnS_4 libre de fases secundarias con estructura tetragonal tipo kesterita que presentan propiedades adecuadas para ser usadas en celdas solares. Los parámetros que permiten crecer películas de CZTS con las propiedades descritas son: Temperatura de recocido de 500°C y concentración molar de las masas evaporadas de precursores cercana a la composición estequiométrica.

6.2 Recomendaciones

Un futuro trabajo muy importante es construir la celda solar basada en la capa absorbente caracterizada en el presente trabajo con miras a evaluar la eficiencia fotovoltaica. El estudio puede enfocarse en cómo afecta la eficiencia de celdas solares de película delgadas, evaluadas en cada uno de los extremos de las características estudiadas.

A. Participación en Eventos y Publicaciones

- **EVENTOS**

Poster. **Syntesis and Charcterization Structural, Optical and Electrical of Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) Thin Films Prepared By Coevaporation Using A Novel Procedure.** 4th International Meeting For Researchers In Materials And Plasma Technology (4th Imrmpt). Evento realizado en la ciudad de Santa Marta Colombia 2017.

Poster. **Electrical properties of CZTS thin films grown by coevaporation and its relation with secondary phases formation.** 32rd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. Evento realizado en Munich, Gemany. 2016.

Ponencia oral. **Síntesis y caracterización óptica y estructural de películas delgadas de Cu_2ZnSnS_4 crecidas por PVD (Physical Vapor Deposition).** II Congreso Internacional en Tecnologías Limpias. Evento realizado en la ciudad de Bogotá. 2015.

Poster. **Study of optical and structural properties of CZTS thin films grown by co-evaporation and spray pyrolysis.** Tercer encuentro internacional de investigadores en materiales y tecnología del plasma- 3rd IMRMPT. Evento realizado en Bucaramanga, Colombia. 2015.

Poster. **Secondary phases Identification of CZTS and CZTSe bsorber layer deposited by PVD using raman spectroscopy.** International Materials Research Congress (IMRC). Evento realizado en Cancún Mexico 2014.

- **PUBLICACIONES**

Electrical properties of CZTS thin films grown by co-evaporation and its relation with secondary phase formation. EU PVSEC proceedings 2016, ISBN DOI: 104229/EUPVSEC20162016-3CV.2.3, 1136 – 1140.

Study optical and structural properties os CZTS thin films grown by co-evaporation and spray pyrolysis. 2016 J. Phys.: Conf, Ser. 687 DOI: 10.1088/1742-596/687/1/012041.

Compositional Study of CuZnSnS absorbers layer for photovoltaic solar cell devices. 2014. Revista Colombiana de Materiales N°5 pp. 171-176.

7. Bibliografía

1. Renewable Energy Policy Network. *GLOBAL STATUS REPORT*. National Technical University of Athens : REN 21, 2016.
2. National Renewable Energy Laboratory. Photovoltaic Research 2016. [En línea] REN, Noviembre de 2017. <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>.
3. FUNDACIÓN CHILE. *Tecnología fotovoltaica de CdTe de first solar*. Santiago de Chile : CENER, 2013.
4. *Crystalline Engineering Toward Large-Scale High-Efficiency*. Shih-Chen Chen, Nian-Zu She, Kaung-Hsiung Wu, Yu-Ze Chen, Wei-Sheng Lin, Jia-Xing Li, Fang I Lai, Jenh-Yih Juang, Chih Wei Luo, Lung-Teng Cheng, Tung-Po Hsieh, Hao-Chung Kuo, and Yu-Lun Chueh. Berlin : ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017. 10.1021/acsami.7b00082.
5. *Toward marketable efficiency solution-processed kesterite and chalcopyrite devices*. Mitzi, D.B. Hawaii-USA : 35th IEEE photovoltaic Specialist Conference, 2010.
6. *Beyond 11% Efficiency: Characteristics of State-of-the-Art Cu₂ZnSn(S,Se)₄ Solar Cells*. Teodor K. Todorov, Jiang Tang, Santanu Bag, Oki Gunawan, Tayfun Gokmen, Yu Zhu, and David B. Mitzi. s.l. : materials view, 2013. 10.1002/aenm.201200348.
7. College., Raymond Chang. Williams. *GENERAL CHEMISTRY*. s.l. : Mc Graw Hill, FIFTH EDITION.
8. *Structural Polymorphism in "Kesterite" Cu₂ZnSnS₄: Raman Spectroscopy and First-Principles Calculations Analysis*. Mirjana Dimitrievska, Federica Boero, Alexander P. Litvinchuk, Simona Delsante, Gabriella Borzone, Alejandro Perez-Rodriguez, Victor Izquierdo-Roca. s.l. : Inorganic Chemistry, 2016, Vol. 56, pág. 3467–3474.
9. *Understanding the Phase Formation Kinetics of Nano-Crystalline Kesterite Deposited on Mesoscopic Scaffold via In-Situ Multi-Wavelength Raman-Monitored Annealing*. Zhuoran Wang, Samir Elouatik and George P. Demopoulos¹. s.l. : Royal Society of Chemistry, 30 de Septiembre de 2016, Physical Chemistry.
10. Prog. In Photovoltaics,. [aut. libro] A. Wang and M.A. Green J. Zhao. 1994.

11. Sasaki K, Agui T, Nakaido K, Takahashi N, Onitsuka R, Takamoto T. *Proceedings, 9th International Conference on Concentrating Photovoltaics Systems*. Miyazaki, Japan : 2013.
12. www.geenergy.com/products_and_services/products/solar_power/cdte_thin_film_solar_module78.jsp. [En línea] 13 de November de 2012.
13. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. Jianhua Zhao, Aihua Wang, Martin A. Green. 1994, Vol. WILEY. 10.1002/pip.4670020306.
14. *MODELIZACIÓN NUMÉRICA PARA EL ESTUDIO DE CELDAS SOLARES BASADAS EN NANOESTRUCTURAS SEMICONDUCTORAS*. Cédola Ariel P., Cappelletti Marcelo A., Casas Guillermo A. y Peltzer y Blancá Eitel L. La Plata - Argentina : Facultad de Ingeniería - UNLP, 2013.
15. *9th International Conference on Concentrator Photovoltaic Systems*. Kenji Araki, Andreas W. Bett, Nancy Hartsch, Geoffrey S. Kinsey, Sarah R. Kurtz, Francisca Rubio, Ignacio Antón, and Frank Dimroth. Miyazaki, Japan : Conference collection, 2013.
16. *Establishing the limits of efficiency of perovskite solar cells from first principles modeling*. Oscar Grånäs, Dmitry Vinichenko, and Efthimios Kaxiras. Massachusetts : Scientific reports, 2016. 10.1038/srep36108.
17. *Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency*. Aswani Yella, Hsuan-Wei Lee, Hoi Nok Tsao, Chenyi Yi, Aravind Kumar Chandiran, Md.Khaja Nazeeruddin, Eric Wei-Guang Diau, Shaik M Zakeeruddin,. s.l. : Science, 2011, Vol. 334. 10.1126/science.1209688.
18. *High Efficiency Cu₂ZnSn(S,Se)₄ Solar Cells by Applying a Double In₂S₃/CdS Emitter*. J. Kim, H. Hiroi, T. K. Todorov, O. Gunawan, M. Kuwahara, T. Gokmen, D. Nair, M. Hopstaken, B. Shin, Y. S. Lee, W. Wang, H. Sugimoto, and D. B. Mitzi. s.l. : Advance Materials, 2014. 10.1002/adma.201402373.
19. (editors), Yang Yang. Gang Li. *Progress in HighEfficient Solution Process Organic Photovoltaic Devices*. Los Angeles : Springer, 2015. 1437-0859.
20. *SOLAR CELLS. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange*. Yang WS, Noh JH, Jeon NJ, Kim YC, Ryu S, Seo J, Seok SI. s.l. : SCIENCE, 2015. 10.1126/science.aaa9272.
21. *Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%*. Hui-Seon Kim, Chang-Ryul Lee, Jeong-Hyeok Im, Ki-Beom Lee, Thomas Moehl, Arianna Marchioro, Soo-Jin Moon, , Robin Humphry-Baker, Jun-Ho Yum, Jacques E. Moser, Michael Gra tzel, & Nam-Gyu Park. Korea, Switzerland. : Ecientific Reports., 2012. 10.1038/srep00591.

22. *Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites*. Lee MM, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami TN, Snaith HJ. Oxford : Science, 2012. 10.1126/science.1228604.
23. *Synthesis and characterization of CsSnI₃/CsSnI₃ thin films*. Kai Shum, Zhuo Chen, Jawad Qureshi, Chonglong Yu, Jian J. Wang. s.l. : APPLIED PHYSICS LETTERS, 2010, Vol. 96. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3442511>.
24. *Efficient inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors*. Jin Hyuck Heo, Sang Hyuk Im, Jun Hong Noh, Tarak N. Mandal, Choong-Sun Lim, Jeong Ah Chang, Yong Hui Lee, Hi-jung Kim, Arpita Sarkar, Md. K. Nazeeruddin, Michael Grätzel & Sang Il Seok. Korea : Nature Photonics, 2013. 10.1038/nphoton.2013.80.
25. *Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells*. Giles E. Eperon, Samuel D. Stranks, Christopher Menelaou, Michael B. Johnston, Laura M. Herz and Henry J. Snaith. Oxford : Royal Society of Chemistry, 2014. 10.1039/c3ee43822h.
26. *The Theory of p-n Junctions in Semiconductors and p-n Junction Transistors*. SHOCKLEY, W. s.l. : BELL SYSTEM TECHNICAL JOURNAL, 1941. BSTJ 28.
27. Augustin Mc Evoy, Tom Markvart and Luis Castaner. *-Practical Handbook of Photovoltaics. Fundamentals and Applications-Academic Press (2012)*. Oxford : ELSEVIER, 2013. 978-0-12-385934-1.
28. Bube, R.H. *Photoelectronic properties of semiconductors*. Cambridge : Cambridge University Press, 1999.
29. Visualization for Electronic and Structural Analysis VESTA. VESTA JP Minerals. [En línea] <http://jp-minerals.org/vesta/en/>.
30. *EXPGUI, a graphical user interface for GSAS*. Toby, Brian H. s.l. : Journal of Applied Crystallography, 2001. N 0021-8898.
31. *A profile refinement method for nuclear and magnetic structure*. Rietveld, H.M. s.l. : Journal of Applied Crystallography, 1969.
32. Will, Georg. *Powder Diffraction The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data*. Swisttal-Buschhoven : Springer, 2006. 978-3-540-27986-0.
33. Faraldos, M, Goberna, C. *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. CSIC Madrid : CSIC, 2003. 84-00-08093-9.

34. C.V. Raman, K.S. Krishna. *A change on the wavelength in light scattering*. London : Nature, 1928.
35. *Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon*. Swanepoel, R. 16, s.l. : Journal of Physics E, 1983, Vol. 12. 1214-1222.
36. Romero, E.R. Estudio de propiedades ópticas y estructurales de materiales usados en la fabricación de celdas solares basadas en Cu(In,Ga)Se₂ y SnS. *Tesis de Doctorado en Ciencias - Química*. Bogotá : Universidad Nacional de Colombia, 2008.
37. N. F. MOTT, E. A. DAVIS. *ELECTRONIC PROCESSES IN NON-CRYSTALLINE MATERIALS*. Oxford New York : Oxford, 2012. 13579108642.
38. Shklovskii, B.I., Efros, A.L. *Electronic Properties of Doped Semiconductors*. Moscow : Springer, 1984. 0-387-12995-2.
39. Richard H, Bube. *Properties of Semiconductor Materials*. Stanford : Imperial College Press, 1997. 1 -86094-065-X.
40. Look, David C. *Electrical characterization of GaAs materials and devices*. New York : s.n., 1989.
41. *Electrical properties of B-doped polycrystalline silicon thin films prepared by rapid thermal chemical vapour deposition*. Bin Ai, Hui Shen, Zongcun Liang, Zhi Chen, Guanglin Kong, Xianbo Liao. Guangzhou : Elsevier, 2006. 10.1016/j.tsf.2005.10.069.
42. *Effects of annealing temperature on structural, optical, and electrical properties of antimony-doped tin oxide thin films*. V. Senthikumar, P. Vickraman, J. Joseph Prince, M. Jayachandran and C. Sanjeeviraja. 5, Gandhigram, London : Philosophical Magazine Letters, 2015, Vol. 90. 10.1080/09500831003662529.
43. *Impurity Conduction at Low Concentrations*. Abrahams, Allen Miller and Elihu. Berlin : Springer, 1970. /doi.org/10.1103/PhysRev.120.745.
44. *Structural properties and quasiparticle band structures of Cu-based quaternary semiconductors for photovoltaic applications*. Yubo Zhang, Xiudong Sun, Peihong Zhang, Xun Yuan, Fuqiang Huang. Shanghai : Journal of Applied Physics, 2012. 10.1063/1.3696964.
45. *Fvaluation of Mott's Parameters for Hopping Conduction in Amorphous Ge, Si, and Se-Si*. Mitra, D. K. Paul and S. S. 16, Kingston : PHYSICA REVIEW LETTERS, 1973, Vol. 31.
46. *Electron-electron interactions in highly disordered two-dimensional systems*. K. E. J. Goh, M. Y. Simmons, and A. R. Hamilton. New South Wales : PHYSICAL REVIEW B, 2008, Vol. 77. 10.1103/PhysRevB.77.235410.

47. *Phase equilibria in the Cu₂S–ZnS–SnS₂ system*. I. D. Olekseyuk., 2nd I. V. Dudchak, Lyudmyla V. Piskach. 2004 : Elsevier. 10.1016/j.jallcom.2003.08.084.
48. *Defect physics of the CuInSe₂ chalcopyrite semiconductor*. S. B. Zhang, Su-Huai Wei, and Alex Zunger, H. Katayama-Yoshida. 16, Ozaka : PHYSICAL REVIEW B, 1997, Vol. 57. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.9642>.
49. *Asynchronous-pulse ultrasonic spray pyrolysis deposition of CuxS*. Sheng-Yue Wang, Wei Wang, Zu-Hong Lu. Nanjing, China : ELSEVIER, 2003.
50. *Modified chemical deposition and physico-chemical properties*. H.M. Pathan, J.D. Desai, C.D. Lokhande. Kolhapur, India : s.n., 2002.
51. *Spray pyrolytic deposition and characterization of SnS and SnS₂ thin films*. Kaliannan, B Thangaraju and P. Tamil Nadu, India : IOPscience, 1999.
52. *Structural and chemical transformations in SnS thin films used*. David Avellaneda, Guadalupe Delgado, M.T.S. Nair, P.K. Nair. Mexico : ELSEVIER, 2007.
53. *A study of ternary Cu₂SnS₃ and Cu₃SnS₄*. P A Fernandes, P M P Salom and A F da Cunha. Santiago Aveiro, Portugal : s.n., 2010.
54. *Preparation of Cu₂SnS₃ Thin Films by Sulfurization of Cu/Sn Stacked Precursors*. Kotaro Chino, Junpei Koike, Shinya Eguchi, Hideaki Araki. Tokyo, Japan : IOPscience, 2012, Vol. 51.
55. *General structure analysis system (GSAS)* . A. C. Larson, R. B. Von Dreele. 86, USA : Los Alamos National Laboratory Report - LAUR, 2004.
56. *pectrochem*. M. Himmrich, H. Haeuseler. s.l. : Acta 47 A, 1991, Vol. 7.
57. *Cu₂Zn_{1-x}Cd_x Sn(Se_{1-y}S_y)₄ solid solutions as absorber materials for solar cells*. M. Altosaar, J. Raudoja, K. Timmo, M. Danilson, M. Grossberg, J. Krustok, E. 167, s.l. : Phys. Status Solidi, 2008, Vol. 205.
58. *Study of polycrystalline Cu₂ZnSnS₄ films by Raman scattering*. P.A. Fernandes, P.M.P. Saloméa, A.F. da Cunha. Porto, Portugal : ELSEVIER, 2011.
59. *Structural Evolution of Multilayer SnS/Cu/ZnS Stack to Phase-Pure Cu₂ZnSnS₄ Thin Films by Thermal Processing*. C. A. Meza Avendañoa, b, N. R Mathews, z, Mou Pala, F. Paraguay Delgadoc and X. Mathewa. s.l. : ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2015, Vol. 4.
60. *Imaging and phase identification of Cu₂ZnSnS₄ thin films using confocal Raman spectroscopy*. A.-J. Cheng, M. Manno, A. Khare, C. Leighton, S. A. Campbell. 2011, American Vacuum Society.

61. Fontane, X. caracterización por espectroscopía Raman de semiconductores $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ para nuevas tecnologías fotovoltaicas. *PhD Tesis*. Barcelona : Universidad de Barcelona, 2013.
62. *Polarized Raman scattering study of kesterite type $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ single crystals*. M. Guc, S. Levchenko, I. V. Bodnar, V. Izquierdo-Roca, X. Fontane, L. V. Volkova, E. Arushanov, A. Pérez-Rodríguez. 2016 : Royal Society of Chemistry. : 10.1039/C5RA26844C.
63. *Growth and Raman scattering characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films*. P.A. Fernandes, P.M.P. Salomé, A.F. da Cunha. Portugal : Elsevier, 2009, *Thin Solid Films*, Vol. 517, págs. 2519–2523.
64. *Characterization of vibrational and mechanical properties of quaternary compounds $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_2$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$* . Tanju Gurel, Cem Sevik and Tahir C, agin,. Texas : Physical review. B, Condensed matter -, 2011. 10.1103/PhysRevB.84.205201.
65. *Raman scattering and disorder effect in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$* . M. Y. Valakh, O. F. Kolomys, S. S. Ponomaryov, V. O. Yukhymchuk, I. S. Babichuk, V. 258–261, s.l. : Phys. Status Solidi RRL, 2013, Vol. 1.
66. *Semiconductor for Solar Photovoltaic Cells*. M. Parans Paranthaman, W. Wong-Ng, R. Bhattacharya. 27-28, s.l. : Springer.
67. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*. P. Scherrer, *Phys. Z.* 1191, Alemania : s.n., 1933, Vol. 40.
68. *X-ray peak broadening studies of nanocrystalline hydroxyapatite by Williamson–Hall analysis*. K. Venkateswarlu. A. Chandra Bose, N. Rameshbabu. Tamilnadu : s.n., 2010. 10.1016/j.physb.2010.07.020.
69. *X-ray line broadening from fided Aluminium and Wolframium, Acta Metall.* G.K. Williamson, W.H. Hall. 31, 1953, Vol. 23.
70. *Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon*. R., SWANEPOEL. 12, s.l. : Journal of Physics E, 1983, Vol. 16.
71. *Urbach–Martienssen’s tail in the absorption spectra of the ordered vacancy compound CuIn_3Se_5* . S. M. Wasim, G. Marín, C. Rincón, and G. Sánchez Pérez. Salford : Journal of Applied Physics , 1998, Vol. 84. <http://dx.doi.org/10.1063/1.368851>.

