

UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA
CENTRO UNIVERSITARIO DE LOS VALLES



“DESARROLLO DE PELÍCULAS DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$
PARA APLICACIONES SOLARES”

TESIS QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE DOCTORADO EN CIENCIAS
FÍSICO MATEMÁTICAS CON ORIENTACIÓN EN NANOCIENCIAS

PRESENTA:

MTRO. ISAAC MONTOYA DE LOS SANTOS

DIRECTOR:

DR. XAVIER MATHEW

Ameca Jalisco, Diciembre del 2017

Agradecimientos

“Antes que todo, quisiera agradecer a Dios por esta nueva meta alcanzada. “

Agradezco muchísimo a mi madre por su infinito amor y confianza para culminar esta nueva etapa de mi vida, a mi amada esposa por su paciencia y apoyo incondicional.

Ahora quisiera reconocer que sin duda alguna llegar hasta aquí sin la iniciativa y el apoyo de mi director el Dr. Xavier Mathew habría sido imposible. Todo lo brindado bajo su supervisión en su laboratorio ha sido de gran inspiración para mi deseo de llegar a ser algún día, un investigador. Agradezco a la Dra. Nini Rose Mathews por todos sus consejos y apoyo a lo largo de mi investigación, a la Dra. Mou Pal por compartir conmigo su experiencia en síntesis de nanopartículas con las que aportó en gran parte a la realización del material a investigar. De igual forma, deseo agradecer a mi gran amigo el Dr. Maykel Courel por todo los consejos brindados, así como su tiempo y experiencia para lograr concluir mi sueño de obtener el grado de doctor. Al Dr. Amaury Suárez, la Dra. María Alejandra Carreón y a la Dra. Rocío Castañeda por el tiempo dedicado a supervisión de mis avances semestrales a lo largo del doctorado.

De antemano quisiera agradecer al Centro Universitario de los Valles (UdeG) por proporcionarme la oportunidad de realizar mi estudio doctoral. Al Instituto de Energías Renovables, por darme brindarme las facilidades para el uso de sus laboratorios a través de mi director de tesis. A la Mtra. María Luisa Ramón García por las mediciones de DRX realizadas en mi investigación, al Ing. Rogelio Moran Elvira por las mediciones de SEM.

Además, quiero agradecer al PNPC-CONACYT por la beca proporcionada para el desarrollo de mis estudios. También deseo agradecer a los proyectos CeMIE-Sol P28, CONACyT 238869 por el recurso proporcionado para el desarrollo de la investigación.

Dedicatoria

A mi querido PADRE!!!

Resumen

En este trabajo, es reportado el procesamiento de películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSSe) por la técnica de Doctor blade, la cual es un método de bajo costo y no necesita vacío. Para este propósito, las nanopartículas de los materiales precursores ZnS, SnS y CuS se sintetizaron en primer lugar mediante reacción química húmeda (wet chemical reaction). A continuación, las películas delgadas $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ se depositan utilizando una pasta de estos tres compuestos binarios mezclados en proporciones apropiadas, y se somete a un tratamiento térmico bajo atmósfera de Se a diferentes temperaturas y presiones. El impacto de la temperatura y la presión sobre las propiedades estructurales, composicionales, ópticas y eléctricas se discute con el fin de optimizar las propiedades físicas del CZTSSe. Al aumentar la temperatura de 450 °C a 600 °C, se encuentran mejoras en la calidad cristalina de CZTSSe así como una mejor incorporación de Se para todas las presiones de la cámara. Como resultado interesante, se observó que el intervalo de la brecha de energía de kesterita puede ser modificado en función de la temperatura de tratamiento térmico y de la presión de la cámara. En particular, se obtuvieron valores de energía de la brecha en el intervalo de 1.16 – 1.25 eV. Finalmente, se encontró que la muestra recocida a 600 °C bajo 375 Torr durante 30 min mostró las mejores propiedades físicas para aplicaciones en celdas solares.

Abstract

In this work, we report the processing of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ (CZTSSe) thin films by doctor blade technique, which is a vacuum-free and low-cost method. For this purpose, nanoparticles of the precursor materials ZnS, SnS and CuS were firstly synthesized by solid-state chemical reaction. Then, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films are deposited by using a paste of these three binary compounds mixed in appropriate proportions, and submitted to a thermal treatment under Se atmosphere at different temperatures and pressures. The impact of temperature and pressure on structural, compositional, optical and electrical properties is discussed in order to optimize the CZTSSe physical properties. By increasing temperature from 450°C to 600°C, improvements in CZTSSe crystalline quality as well as a better Se incorporation are found for all chamber pressures. As an interesting result, it was observed that the kesterite band-gap can be tailored as a function of thermal annealing temperature and chamber pressure. In particular, band-gap energy values in the range of 1.16 - 1.25 eV were obtained. Finally, it was found that sample annealed at 600 °C under 375 Torr for 30 min showed the best physical properties for solar cell applications.

Lista de Figuras

Capítulo I

- 1.1 Comparación de costo/lb de cada material semiconductor en función de su abundancia en la naturaleza.....11

Capítulo II

- 2.1 Bandas de Energía.....15
- 2.2 Bandas de Energía en Sólidos.....15
- 2.3 Sección de la tabla periódica que muestra la lógica del cambio de CuIn(Ga)Se_2 a $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ al mover del grupo 13 a los grupos 12 y 14.....19
- 2.4 La estructura cristalina calcopirita20
- 2.5 Métodos aplicados para la fabricación de nanopartículas.....25
- 2.6 Esquema de mecanismos del crecimiento de las nanopartículas de CZTS....26
- 2.7 Principio de funcionamiento de depósito por Doctor blade.....28
- 2.8 Haz de rayos x.....35
- 2.9 Componentes directas, difusas y transmisión de una película.....38
- 2.10 Esquema de esfera integradora para el cálculo de Reflectancia Difusa.....39

Capítulo III

- 3.1 Nanopartículas de sulfuros binarios (CuS, ZnS y SnS).....43
- 3.2 Desarrollo de película de nanopartículas de $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$44

Capítulo IV

- 4.1 Patrones de DRX de nanopartículas de sulfuros binarios.....46
- 4.2 Espectros Raman de nanopartículas de sulfuros binarios.....47
- 4.3 Patrones de DRX de películas de CZTS.....49
- 4.4 Patrones de DRX de películas de CZTSSe.....51

4.5	Dependencia de los parámetros estructurales.....	54
4.6	Desplazamiento de los picos (DRX) de la películas de CZTSSe correspondiente al plano (112).....	55
4.7	Coefficiente de textura de los planos cristalográficos de CZTSSe.....	57
4.8	Espectro Raman de películas de CZTSSe.....	59
4.9	Morfología superficial de las películas tratadas a 600 °C.....	60
4.10	Influencia de la presión y temperatura de tratamiento en las razones de las películas de CZTSSe.....	61
4.11	Brechas de Energía de películas CZTSSe.....	64
4.12	Dependencia de la brecha de energía (Eg) en la temperatura y presión.....	64
4.13	Esquema de la prueba de Fotorrespuesta.....	66
4.14	Respuesta de fotocorriente de películas CZTSSe.....	67
4.15	Mediciones Seebeck para las películas de CZTSSe tratadas a 600 °C.....	69

Lista de Tablas

4.1	Composición elemental de nanopartículas de sulfuros binarios.....	48
4.2	Parámetros de red de las películas de CZTSSe	56
4.3	Resistividad de muestras de CZTSSe en función de condiciones de la presión de cámara y temperatura de tratamiento.....	65
4.4	Poder termoeléctrico, concentración de portadores, movilidad de huecos y tipo de conductividad en función de la presión de cámara de las películas de CZTSSe tratadas a 600 °C.....	69

Índice General

Agradecimientos	2
Dedicatoria	3
Resumen	4
Abstract	5
INTRODUCCIÓN	10
JUSTIFICACIÓN	13
Objetivo General	13
Objetivos Particulares	13
MARCO TEÓRICO	14
Energía solar fotovoltaica	14
Teoría de bandas	14
Semiconductores	16
Semiconductores intrínsecos.....	17
Semiconductores extrínsecos	17
La estructura cristalina del $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$	18
Introducción a los nanomateriales	21
Síntesis de sulfuros binarios por precipitación química- (CuS, ZnS y SnS).....	22
Reacciones de estado sólido – ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$).....	23
Control de tamaño	24
Nucleación y crecimiento de partículas	26
DEPÓSITO DE PELÍCULA DE CZTS	26
Técnica de depósito Doctor blade	27
TRATAMIENTO TÉRMICO DE LA KESTERITA	28
TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	30
Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)	30
Difracción de Rayos X (DRX).....	32
Espectroscopía Raman	35
UV-Vis	36

DESARROLLO EXPERIMENTAL	41
Síntesis de nanopartículas binarias	41
CuS	41
ZnS	41
SnS	42
OBTENCIÓN DE PELÍCULA DE CZTS	43
Mezcla de nanopartículas de sulfuros binarios (CuS + ZnS + SnS):	43
Pasta de CZTS:	43
Depósito de película de CZTS y tratamiento térmico de Se	44
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	45
Nanopartículas de sulfuros binarios (CuS, ZnS y SnS).....	45
Resultados de difracción de rayos X.....	45
Espectroscopía Raman	46
Análisis de EDS de las nanopartículas.....	48
Películas de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$.....	48
Resultados de difracción de rayos X.....	48
Espectroscopía Raman	58
SEM y análisis EDS	59
Propiedades ópticas.....	62
Propiedades eléctricas	65
CONCLUSIÓN.....	70
BIBLIOGRAFÍA.....	71

Capítulo I

INTRODUCCIÓN

Debido a la problemática energética existente a causa de la inevitable disminución de los recursos naturales a dado origen a la búsqueda de nuevas fuentes de energía. Las fuentes de energía alternativa son: Biocombustibles, Eólica y Solar, de las cuales ha tomado un mayor auge es la solar, debido a que su implementación es relativamente sencilla y son prácticamente libres de mantenimiento una vez instaladas, además que la energía solar se encuentra disponible en la mayor parte del mundo.

El gran avance científico y tecnológico ha permitido la fabricación y desarrollo de materiales con propiedades físico-químicas adecuadas y/o mejoradas para las diferentes aplicaciones de interés en la industria. La mejora y eficiencia energética para disminuir pérdidas caloríficas a electricidad usando materiales termoeléctricos es de gran interés para su simplicidad y fiabilidad. Sin embargo la mayoría de estos materiales son tanto tóxicos como escasos en la naturaleza. Es por eso que actualmente se intenta obtener mejoras en los materiales, creando nuevos compuestos, sintetizándolos bajo diferentes condiciones, modificando sus propiedades utilizando diferentes tratamientos térmicos, ópticos, químicos, etc. El Indio (In) también está siendo utilizado ampliamente en las tecnologías de visualización como pantallas (displays) y otros dispositivos optoelectrónicos, lo que llevará a la subida pronunciada de los precios y, posteriormente, el costo de producción de celdas solares en el futuro cercano. Por otra parte, la toxicidad de los metales pesados en celdas solares basadas en CdTe también repercute en la salud y el medio ambiente. (Sen, 2008)

Recientemente, compuestos cuaternarios tales como $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) y $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) han surgido como posibles candidatos para la sustitución de material absorbente CIGS y CdTe debido a su baja toxicidad y costo de los elementos. Estos materiales también se caracterizan por una conductividad de tipo p y el coeficiente de absorción mayor de 10^4 cm^{-1} . El efecto fotovoltaico a base del compuesto CZTS fue

reportado por Ito y Nakazawa por primera vez en 1988 (Nakazawa, 1988). Los elementos que componen al CZTS, son extremadamente abundantes comparados con los elementos que componen al CdTe. Las reservas naturales de Cobre, Zinc y Estaño son 630, 250 y 5.2 millones de toneladas; mientras que para el Telurio y antimonio son sólo 0.022 y 1.8 millones de toneladas respectivamente (Wadia, Alivisatos, & Kammen, 2009). En la figura 1.1 se presenta una comparación de la abundancia de estos elementos en la corteza terrestre con respecto a su costo por libra para su obtención (purificación) (PETER, 2011).

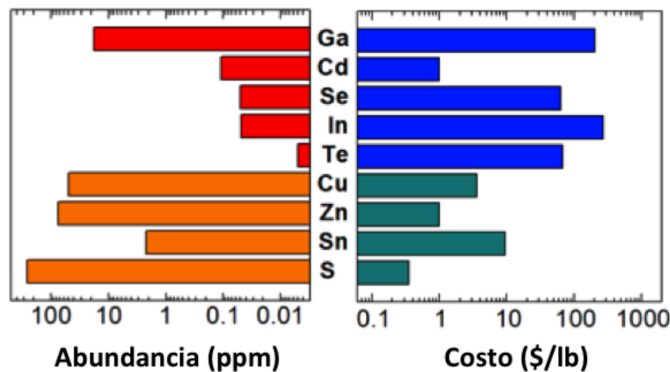


Figura 1.1 Comparación de costo/lb de cada material semiconductor en función de su abundancia en la naturaleza (Chawla, 2011).

Las kesteritas son sólo un ejemplo de materiales para aplicaciones fotovoltaicas. La rapidez con que la kesterita se ha desarrollado en los últimos años demuestra el potencial de nuevos materiales para hacer un impacto en la tecnología fotovoltaica, aprovechando la extensa base de datos de conocimientos sobre materiales analógicos que ya están bien establecidos.

Aunque las eficiencias de 9.3% y el 11.6% se han conseguido para CZTS y células solares CZTSe, respectivamente (Y.S. Lee, 2015) (M. Green, 2016), estos valores siguen siendo muy inferiores a los alcanzados por CdTe con un 22.1% y el 22.3% para las celdas solares de película delgada CIGS (M. Green, 2016). Por otra parte, el compuesto CZTSSe ha demostrado un mejor rendimiento en las celdas solares con una eficiencia de conversión récord de 12.6% utilizando un método basado en solución de hidrazina (W. Wang, 2014), mientras que la eficiencia teórica producida para una celda solar basada en

CZTS fue alrededor de 32.2 %. (Guo, 2009) (Xiaoqi Yu, 2014). Por otro lado, una característica atractiva de compuesto CZTSSe es su variación de banda prohibida directa entre 1.0 - 1.5 eV dependiendo proporción $[\text{Se}/(\text{S} + \text{Se})]$.

Hasta ahora, varias rutas físicas y químicas tales como rocío químico (O. Vigil-Galán, 2015), electrodeposición (C. A. Meza Avendaño, 2015), por ablación láser (A.V. Moholkar, 2011), evaporación térmica (T.G. Sánchez, 2016), depósito por erosión catódica (Yu-Pin Lin, 2016) y Doctor blade (C.K. Miskin, 2014) (S.E. Habas, 2010) han sido utilizadas para la preparación de capas de kesterita. Entre estas técnicas, las rutas químicas son más atractivas pues no requieren condiciones de vacío. En particular, la técnica de Doctor blade se caracteriza por ser un método sencillo y de bajo costo al mismo tiempo de ser versátil, la cual puede ser utilizada para el depósito de la kesterita.

Doctor blade ha atraído mucha atención para depositar CZTS debido a sus beneficios como de bajo capital, equipos mínimos sin ningún tipo de sistemas de vacío, susceptibles de gran deposición zona, de alto rendimiento y una alta utilización del material (S.E. Habas, 2010). En la actualidad, se ha alcanzado una eficiencia de 9% de celdas solares de CZTSSe depositadas por Doctor blade a partir de tinta de CZTS preparada por el método de hot-injection (C.K. Miskin, 2014). Sin embargo, este nuevo récord de eficiencia es menor que los reportados para las celdas solares de CdTe y CIGS, como se mencionó anteriormente. Con el fin de lograr una mayor eficiencia en celdas solares de CZTS por Doctor blade, se necesitan más estudios sobre el efecto de tratamiento térmico sobre las propiedades físicas CZTSSe. Información detallada sobre el impacto de las diferentes condiciones de tratamiento térmico sobre las propiedades CZTS es muy escasa a lo largo de la literatura. Este trabajo podría ayudar a mejorar la eficiencia de celdas solares CZTSSe. En vista de las ventajas que ofrece esta técnica, se presenta en este trabajo los resultados sobre películas delgadas CZT(S,Se) procesados por vía Doctor blade sobre el vidrio corning seguido de un tratamiento posterior a la deposición en una atmósfera de azufre para CZTS y selenio para CZTSSe. El efecto de diferentes valores de presión de la cámara y de la temperatura durante el recocido térmico en las propiedades estructurales, eléctricos y ópticos se presenta por primera vez. También se discute el impacto de la proporción $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ en estas propiedades. Por

último, se introducen condiciones para optimizar CZTSSe propiedades de película delgada para aplicaciones de células solares.

JUSTIFICACIÓN

Un número de diferentes tipos de materiales como silicio, compuestos orgánicos, inorgánicos y polímeros han sido usados para la fabricación de celdas solares, entre estos, el compuesto inorgánico $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ (CIGS) ha sido intensamente investigado como un material prometedor dado que por sus características eléctricas y ópticas se ha usado como capa absorbadora en aplicaciones de celdas solares (Wu, 2004), (A. Benmira, 2013). Sin embargo, los elementos que la constituyen son caros debido a su escases en la naturaleza (In y Ga) y tóxicos (Se). Por esta razón en el presente tesis se explorará la obtención de un material que en la actualidad está tomando apogeo por sus características adecuadas para su uso en celdas solares como capa absorbadora y baja toxicidad que es el $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) (Ding Tanga, 2013) (N.M. Shinde, 2012). En particular se utilizará la técnica de Doctor blade la cual se caracteriza por ser de bajo costo para el depósito de estas películas. Además, se estudiará el efecto de diferentes presiones de la cámara y temperaturas durante el horneado sobre las propiedades físicas a fin de optimizar las mismas para aplicaciones en celdas solares (Ding Tanga, 2013) (N.M. Shinde, 2012)

Objetivo General

Obtener películas delgadas de nanopartículas de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ por medio de Doctor blade.

Objetivos Particulares

- Sintetizar nanopartículas de CuS, ZnS y SnS.
- Estudiar las propiedades estructurales y ópticas de las nanopartículas.
- Depositar películas de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ a partir de sulfuros binarios.
- Caracterización por medio de Difracción de Rayos X, Raman, UV-Vis, Fotorrespuesta, efecto Seebeck y SEM.

Capítulo II

MARCO TEÓRICO

Energía solar fotovoltaica

Con la tecnología fotovoltaica, la luz del sol es convertida directamente en electricidad. Cuando la energía luminosa incide en la celda fotovoltaica, existe una generación de electrones los cuales comienzan a circular libremente en el material. Dichos electrones, una vez conectados a una carga, generan una corriente eléctrica. Dicho proceso no requiere necesariamente radiación solar directa, aún en condiciones de luz difusa, como cielos nublados, es posible obtener hasta un 50 % de la producción de un día normal (Würfel, 2005).

Hoy en día, existen muchas tecnologías de depósito de películas delgadas para la formación de nuevos materiales, del rango de unos pocos nanómetros cerca de 10 μm , rangos que son apropiados para la elaboración de distintos componentes electrónicos (transistores, celdas fotovoltaicas, etc.)

Teoría de bandas

La teoría de bandas está basada en la mecánica cuántica y procede de la teoría de los orbitales moleculares. En esta teoría, se considera el enlace metálico como un caso extremo del enlace covalente, en el que los electrones de valencia son compartidos de forma conjunta y simultánea por todos los cationes. Desaparecen los orbitales atómicos y se forman orbitales moleculares con energías muy parecidas, tan próximas entre ellas que todos en conjunto ocupan lo que se denomina una banda de energía.

Hay diferentes niveles discretos de energía. La banda más baja (inferior) se llama banda de valencia (BV), la más alta banda (superior) de conducción (BC). Entre esas dos bandas o regiones existen valores prohibidos de energía, llamados zona prohibida o energía gap como se muestra en la Figura 2.1.

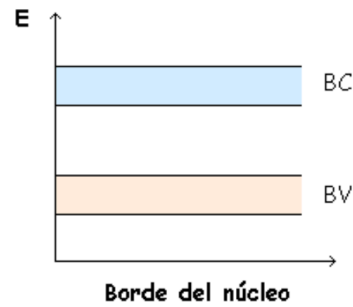


Figura 2.1. Bandas de energía.

Así pues, a partir de la existencia de la banda de energía o brecha de energía, definimos como un material sólido cristalino o amorfo con una energía prohibida moderada, cuya magnitud se encuentra entre las energías prohibidas correspondientes a los conductores y a los aislantes.

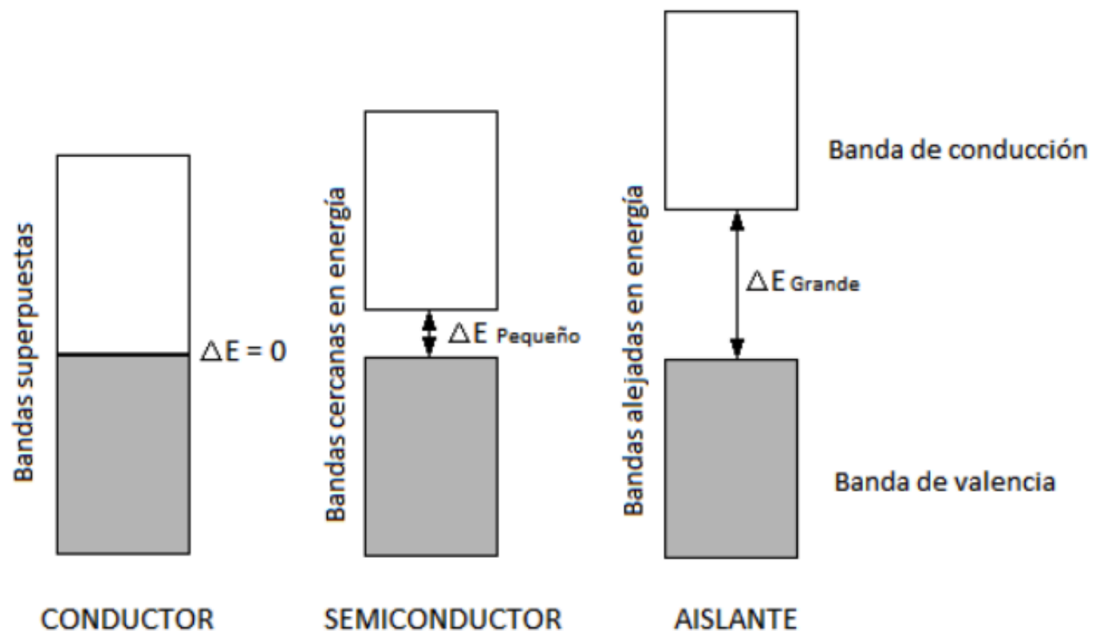


Figura 2.2. Bandas de energía en sólidos.

La formación de las bandas de energía en semiconductores se puede visualizar también desde el punto de vista cuántico, a través de la solución de la ecuación de Schrödinger para la energía del electrón dentro del potencial periódico inherente a la estructura cristalina, resultando en un continuo de niveles de energía. Los niveles de energía son

nombrados estados cuánticos y de acuerdo al principio de exclusión de Pauli cada estado puede estar ocupado sólo por un electrón (SALEH, 1991). Bajo ciertas aproximaciones se considera una estructura de bandas parabólicas; es decir, una dependencia parabólica entre la energía del electrón y el vector de onda k asociado a la amplitud de probabilidad de encontrar al electrón en una posición determinada dentro de la red cristalina (Feynman, 1964).

Semiconductores

Los materiales sólidos pueden clasificarse como metales (conductores), semiconductores, o aislantes dependiendo de su capacidad para transportar la carga eléctrica. A nivel microscópico, esto implica que el metal tiene bandas de valencia y de conducción superpuestas, permitiendo que los electrones se muevan libremente, dando así lugar a la conducción de carga. Los semiconductores tienen bandas de valencia completamente llenas y la banda de conducción completamente vacía está separada de la banda de valencia por una gama prohibida de energías. Por lo tanto, la conducción en tales materiales requiere una energía finita para promover los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. Mientras que los metales no muestran mucho cambio en sus propiedades electrónicas hasta tamaños muy bajos, los semiconductores exhiben interesantes variaciones en sus propiedades a tamaños de aproximadamente 10 nm (100 Å) y por debajo (Dekker, 2002). El nombre de semiconductor se debe a que poseen cierta conductividad, mayor que los aislantes pero menor que los conductores. Su conductividad depende principalmente del estado del material; por ejemplo, la temperatura y pureza, mucho más que en el caso de los metales.

Los semiconductores pueden estar formados por distintos elementos químicos, ya sea de manera pura o en binarios, ternarios y cuaternarios debido a que estos son susceptibles de impurificación o aleaciones para formar otros materiales con características adecuadas para su uso en celdas solares.

La propiedad clave de una celda solar es su capacidad para absorber eficientemente el ancho espectro de fotones contenidos en la radiación solar alcanzada en su superficie activa. Esto dependerá de las propiedades ópticas y electrónicas del material

semiconductor usado como capa absorbadora en la celda y está descrita por el valor de longitud de onda a la que este absorba, parámetro directamente relacionado a la banda de energía del semiconductor.

Semiconductores intrínsecos

Se ha comprobado que existe una dependencia del semiconductor al grado de pureza debido a que en un estado muy puro puede comportarse como un aislante. Un semiconductor intrínseco es un semiconductor no dopado. Esto significa que los huecos en la banda de valencia son vacíos creados por electrones que han sido térmicamente excitados a la banda de conducción, en oposición a los semiconductores dopados en los que los huecos o electrones son suministrados por un átomo "externo" que actúa como impureza.

Un material semiconductor intrínseco es químicamente muy puro y posee una mala conductividad. Tiene igual número de portadores negativos (electrones) y portadores positivos (huecos). Un cristal de silicio es diferente de un aislante porque a cualquier temperatura por encima de la temperatura cero absoluta, hay una probabilidad finita de que un electrón en la red se quedará suelto de su posición, dejando atrás una deficiencia de electrones llamada "huecos". Si se aplica un voltaje, tanto el electrón como el hueco pueden contribuir a un flujo de corriente pequeño.

La conductividad de un semiconductor se puede modelar en términos de la teoría de la banda de los sólidos. El modelo de banda de un semiconductor sugiere que a temperatura ambiente existe una posibilidad finita de que los electrones puedan alcanzar la banda de conducción y contribuir a la conducción eléctrica.

Semiconductores extrínsecos

Un semiconductor extrínseco es un semiconductor intrínseco mejorado con una pequeña cantidad de impurezas agregadas por un proceso, conocido como doping, que altera las propiedades eléctricas del semiconductor y mejora su conductividad. La introducción de impurezas en los materiales semiconductores (proceso de dopaje) puede controlar su conductividad.

El proceso de dopaje produce dos grupos de semiconductores: el semiconductor tipo n los cuales tienen más electrones libres debido a los átomos de las impurezas agregadas, que huecos, por lo cual a este tipo de material semiconductor, los electrones son los portadores mayoritarios y para el caso del semiconductor tipo p, los portadores mayoritarios son huecos y minoritarios (electrones) debido a su carencia. Los semiconductores están disponibles como elementos o compuestos. El silicio y el germanio son los semiconductores elementales más comunes. Los semiconductores compuestos incluyen InSb, InAs, GaP, GaSb, GaAs, SiC, GaN. Si y Ge tienen una estructura cristalina llamada red de diamante. Es decir, cada átomo tiene sus cuatro vecinos más cercanos en las esquinas de un tetraedro regular con el átomo mismo que está en el centro. Además de los semiconductores de elementos puros, muchas aleaciones y compuestos son semiconductores. La ventaja del semiconductor compuesto es que proporcionan al dispositivo una amplia gama de lagunas de energía y movilidades, de modo que los materiales están disponibles con propiedades que cumplen con requisitos específicos.

La estructura cristalina del $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$

La kesterita (CZTS) es un compuesto semiconductor que ha recibido un interés creciente desde finales de la década del 2000 para aplicaciones en celdas solares. La clase de materiales relacionados incluye otra $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ tales como de cobre-zinc-estaño-selenio (CZTSe) y la aleación de azufre-selenio CZTSSe. CZTS es un compuesto cuaternario $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$. De la estructura de (CIGS) calcopirita, se puede obtener mediante la sustitución de CZTS la trivalente In/Ga con un Zn bivalente y IV-valente Sn que se forma en la estructura kesterita.

			13	14	15	16
			5 B	6 C	7 N	8 O
			13 Al	14 Si	15 P	16 S
11	12					
29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	
47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	

Figura 2.3 Sección de la tabla periódica que muestra la lógica del cambio de $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$ a $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ al mover del grupo 13 a los grupos 12 y 14.

Compuestos calcogenuros con una estequiometría como $\text{Cu}_2(\text{M}_{\text{II}})(\text{M}_{\text{IV}})(\text{S}, \text{Se})_4$ ($\text{M}_{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$; $\text{M}_{\text{IV}} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) han sido de interés para muchos años debido a su aspecto como minerales naturales y también intervalos de banda directos adecuados para la aplicación en las celdas solares y otros dispositivos ópticos (H. Hahn, 1965) (W.Schäfer, 1974). Las estructuras relacionadas con la blenda de Zinc (o esfalerita) que son adoptadas por estos compuestos dependen del grado y tipo de catión de metal dentro de la (FCC) matriz cúbica centrada en las caras de aniones calcogenuros (con los metales y calcógenos que adoptan una coordinación tetraédrica). Una forma de ver estas estructuras es partiendo de la estructura ternaria calcopirita, $\text{Cu M}_{\text{III}}(\text{S}, \text{Se})_2$, y la sustitución de los iones trivalentes M_{III} con un número igual de M_{II} divalente y tetravalente metales M_{IV} . Cuando el orden de los metales es tal que los átomos de Cu y M_{IV} se alternan en la $z = 0$ y $\frac{1}{2}$ ($z =$ fraccional de coordenadas a lo largo del eje c de la estructura) planos y Cu y M_{II} átomos alternan en la $z = \frac{1}{4}$ y $\frac{3}{4}$ aviones, esto se conoce como la estructura kesterita, mientras que cuando M_{II} y M_{IV} átomos alternan en la $z = 0$ y $\frac{1}{2}$ planos y sólo Cu reside en el $z = \frac{1}{4}$ y $\frac{3}{4}$ de planos, esto se conoce como la estructura estannita. Si bien la estructura kesterita tiene la misma base Cu/S estructural como la calcopirita, la estructura estannita requiere cierta reorganización de la sub-red de Cu.

Es de considerarse que la determinación de si una estructura adopta una estructura de kesterita o estannita es difícil de realizar sin análisis estructural de cristal único cuidadoso o análisis de tipo Rietve (W.Schäfer, 1974) usando datos de difracción de rayos X y/o neutrones, que no se ha completado para la mayoría de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), esto fue

descrito originalmente como estanita, pero ahora se reconoce como kesterita (S.R. Hall, 1978), (Schorr, 2007) y (S. Schorr, 2007). $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) también se ha descrito como estannita en la literatura (H. Matsushita, 2000), (S. Chen, 2009), (I.D. Olekseyuk, 2002) y (R.A. Wibowo, 2007). Sin embargo, los datos presentados para este compuesto son en gran medida de datos de polvo medidos por difracción de rayos X (DRX), que no pueden ser utilizados de forma fiable para distinguir entre las dos posibilidades.

CZTSSe es un compuesto formado mediante la mezcla de sulfuro (CZTS) puros y materiales de seleniuro (CZTSe) puros. Mientras que estos dos materiales tienen algunas diferencias, tienen propiedades ópticas y electrónicas muy similares, y la misma estructura cristalina. Además, cuando los dos compuestos se mezclan para crear un material sulfuro-seleniuro híbrido, se ha informado de que la estructura cristalina se mantiene a través de toda la gama de azufre a las razones de selenio. La Figura 2.3 muestra la estructura cristalina de estos materiales. Los átomos de grises son el cobre, el zinc átomos negro, azul átomos de estaño y átomos rojos pueden ser azufre o selenio. Los cálculos teóricos predicen que la configuración de energía más bajo para CZTSe (como para CZTS) es kesterita (S. Chen, 2009) y (T. Maeda, 2009), aunque la diferencia de energía entre kesterita y estannita es mucho más pequeño para el seleniuro vs el sulfuro. Por consiguiente, todos los compuestos en el $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSSe) familia como kesterita.

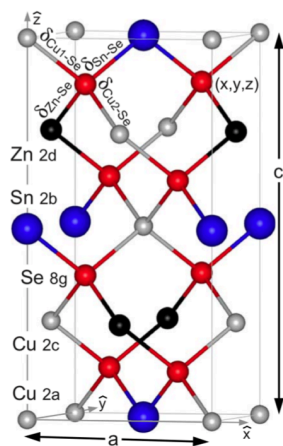


Figura 2.4. La estructura cristalina calcopirita compartida por CIS, CIGS, CZTS, CZTS Banda CZTS (Ito, 2015).

Introducción a los nanomateriales

El término nanotecnología se emplea para describir la creación y explotación de materiales con características estructurales entre los átomos, con al menos una dimensión en el rango de nanómetros ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Ha habido un crecimiento explosivo de la nanociencia y la tecnología en los últimos años, principalmente debido a la disponibilidad de nuevas estrategias para la síntesis de nanomateriales y nuevas herramientas para la caracterización y manipulación. Para el estudio de los nanomateriales, el primer paso es conocer las propiedades físicas de los materiales y por consecuencia los métodos físicos y químicos para producirlos y que permitan controlar el tamaño, tipo de nanoestructura y nanopartículas. Se involucran las interacciones electrostáticas y la solubilidad del reactante, además la variación de la solubilidad del producto reactante con la temperatura, esto controla el tamaño de partícula, simultáneamente la síntesis de nanopartículas se desarrollan en una solución acuosa en presencia de un reactante.

En la actualidad, la exploración de los diversos métodos de síntesis permite tener la capacidad de fabricar y procesar diversos nanomateriales, y tipos de nanopartículas y nanoestructura como nanotubos, nanoalambres, puntos cuánticos, etc. Es importante mencionar que los materiales nanoestructurados son aquellos con una dimensión o escala del orden de nanómetros. Aunque se ha observado que solo aquellos menores o iguales a 100 nm presentan cambios en sus propiedades físicas como consecuencia del tamaño, también se ha encontrado que dimensiones mayores producen propiedades interesantes y son importantes para muchas aplicaciones. Existe una diversidad de técnicas para obtener nanoestructuras y nanomateriales, algunos ejemplos son:

1. Crecimiento de fase vapor y pirolisis de reacción láser para síntesis de nanopartículas y depósito de película delgada.
2. Crecimiento de fase líquido y proceso coloidal para la formación de nanopartículas y nanosustratos
3. Formación de fase sólida y segregación de fase para hacer partículas metálicas en una matriz de vidrio.

4. Crecimiento híbrido y vapor-líquido-sólido para el crecimiento de nanoalambres.
5. Proceso coloidal, combustión de flama y segregación de fase para la formación de nanopartículas.
6. Crecimiento solución-líquido-sólido, y crecimiento anisotrópico espontáneo para la formación de nanotubos o nanoalambres.

Síntesis de sulfuros binarios por precipitación química- (CuS, ZnS y SnS)

La síntesis química de soluciones de metales y semiconductores da como resultado nanopartículas incrustadas en una capa de ligandos o agentes estabilizadores, que impiden la agregación de partículas. Los agentes estabilizadores empleados incluyen surfactantes tales como tioles de cadena larga, aminas como trietanolamina o ligandos poliméricos tales como polivinilpirrolidona (PVP). Reducción de las sales metálicas disueltas en disolventes adecuados produce pequeñas partículas de metal de diferentes tamaños (A. I. Kirkland, 1993.) (Schmid, 1994) (Kluwer, 1994). Para la reducción se han empleado diversos agentes reductores. Estos incluyen electridas, alcoholes, glicoles, borohidruros metálicos y ciertos reactivos especializados tales como cloruro de tetrakis (hidroximetil) fosfonio. Los coloides de las aleaciones se han hecho mediante la reducción química de la mezcla de sal apropiada en la fase de solución. En el caso de nanocristales semiconductores, una mezcla de sales se somete a precipitación controlada. Para una partícula, se tiene una cierta solubilidad, un exceso de soluto da como resultado una precipitación y por lo tanto la formación de nanocristales. Sin embargo, en el caso de la formación de nanopartículas por nucleación, la solución puede ser supersaturada por disolución directa, es decir el soluto a alta presión es enfriado a baja temperatura para producir una solución supersaturada durante la reacción. El proceso de precipitación consiste básicamente en una etapa de nucleación seguida por una etapa de crecimiento de partículas (H. N. Vasan, 1995).

En este método se tiene que la cinética de la nucleación y el crecimiento de las partículas en soluciones homogéneas se ajustan bajo el control de los aniones y cationes. Un control estricto de la cinética del precipitado puede dar como resultado nanopartículas monodispersadas, lo cual es esencial para controlar el factor que determina el proceso de

precipitación, tal como el pH y la concentración de los iones y reactantes. Este método puede tener diversas rutas en la síntesis, pero independientemente de esto, los parámetros principales que influyen tanto en el tamaño de partícula, como en la estructura cristalina son el pH, la concentración del reactante, la temperatura y el tiempo de reacción.

Ventajas de síntesis en base agua:

1. El agua es un buen disolvente para una serie de iones metálicos, así como una variedad de moléculas de taponamiento. La síntesis implica la preparación de una solución acuosa de sal metálica seguida por la reducción de los iones metálicos en una sola etapa. Por lo tanto, es considerablemente simple (M. Brust, 1994).
2. No se requiere estabilización adicional contra la agregación de las nanopartículas de Cu, Sn o Zn. Los iones de unión a la superficie estabilizan normalmente las nanopartículas electrostáticamente en solución.
3. El montaje electrostático capa por capa, que implica, por ejemplo, polielectrolitos / surfactantes y nanopartículas cargadas de forma opuesta, puede realizarse fácilmente en superficies adecuadamente funcionalizadas (T. Cassagneau, 1999) (M. Sastry, 2002).
4. El control de la forma de las nanopartículas puede efectuarse fácilmente mediante el uso de estructuras autoensambladas como las micelas (que surgen debido al montaje espontáneo de superficies adecuadas en el agua) como plantillas (N. R. Jana, 2001) (S.-W. Chung, 1998).

Reacciones de estado sólido – (Cu₂ZnSnS₄)

En general, la Descomposición Térmica de Sólidos inicia en algunos defectos estructurales como superficies, límites de granos o dislocaciones. Este, es un método aplicable para la preparación de mono esferas a partir de complejos formados por iones metálicos con agentes quelantes, como la Trietanolamina, Etilenediamina, Ácido Nitriacético, etc. Cuando el complejo metálico quelante es disuelto en una solución básica fuerte, el ligando quelante se disocia y los iones metálicos liberados reaccionan

con el agua a determinada razón por la constante estabilidad del complejo metálico. La velocidad de reacción se puede controlar por la elección del ligando quelante. Este enfoque permite una más amplia gama de condiciones experimentales que el método de hidrólisis forzada, incluyendo la adición de agentes oxidantes o reductores. Además, de una variedad de compuestos óxidos, este método puede ser usado para compositos (cristales de óxidos metálicos depositados por otros óxidos) y también algunos materiales no oxidados. Por ejemplo, las partículas de Sulfuro de Cadmio (CdS) pueden ser crecidas a través de la descomposición de tioacetamida (una fuente de iones de azufre) en una disolución de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. Reacciones de estado sólido son realizadas a bajas temperaturas (Ulrich Schubert, 2000).

Control de tamaño

La síntesis exitosa de nanocristales implica tres etapas de nucleación, crecimiento y terminación por el agente de cobertura o ligando (Schmid, 1994) (A. I. Kirkland, 1993.). Aunque la temperatura de reacción y las concentraciones de reactivo proporcionan un control rudimentario de los tres pasos, a menudo es imposible controlarlos de forma independiente y por lo tanto los nanocristales obtenidos normalmente exhiben una distribución de tamaño. Dado el hecho de que las propiedades de estos dependen del tamaño, es significativo poder sintetizar nanocristales de dimensiones precisas con distribuciones de tamaño mínimas. Esto puede conseguirse en una medida limitada por precipitación selectiva de tamaño, ya sea por centrifugación o mediante el uso de una mezcla líquida disolvente miscible para precipitar los nanocristales. En la Figura 2.4 se presentan los métodos para la síntesis de nanopartículas.

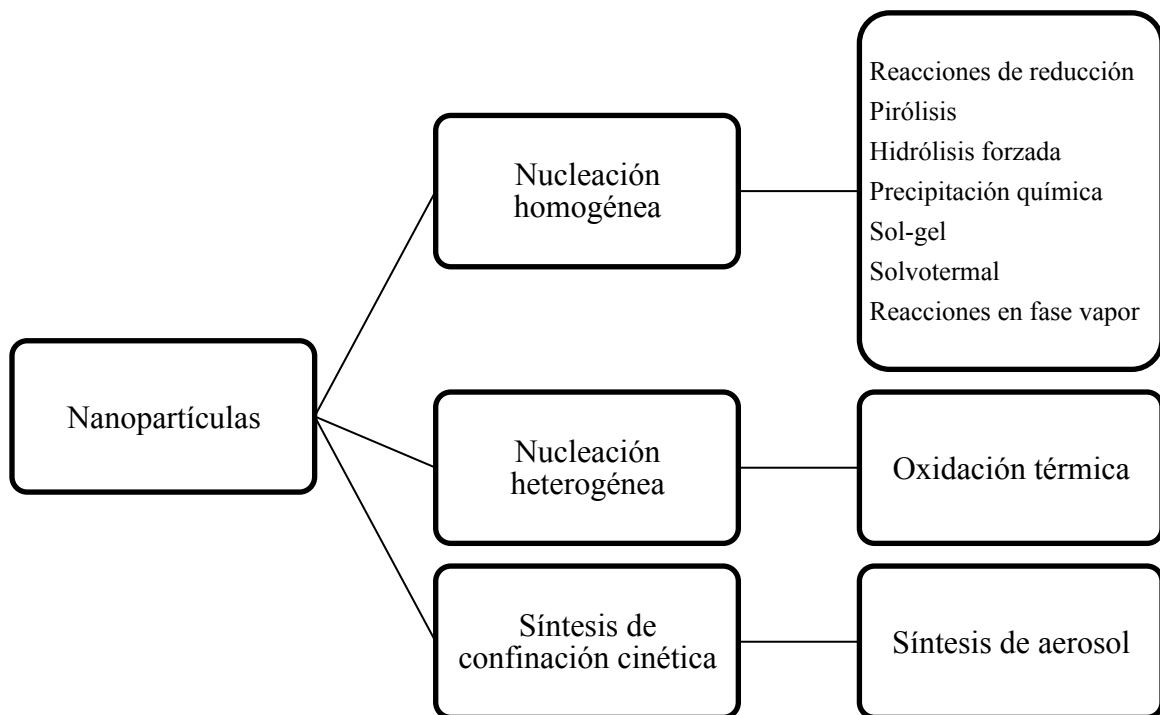


Figura 2.5. Métodos aplicados para la fabricación de nanopartículas.

Cada uno de los métodos de síntesis se desarrollan de acuerdo a lo que se desea obtener, por ejemplo las nanopartículas o quantum dots se pueden sintetizar por nucleación homogénea de líquido o vapor o por nucleación heterogénea. Los diversos métodos de síntesis se agrupan en dos categorías, aproximación de equilibrio termodinámico y aproximación cinética, la primera consiste en:

- generación de supersaturación
- nucleación
- crecimiento subsecuente

En la aproximación cinética, la formación de nanopartículas se lleva a cabo limitando la cantidad del precursor para el crecimiento. En la síntesis de nanopartículas es importante tomar en cuenta:

- El tamaño de todas las partículas (distribución de tamaño uniforme).
- Morfología.
- Composición química y estructura cristalina.
- Dispersión individual o monodispersada (no aglomeración).

Nucleación y crecimiento de partículas

Uno de los procesos de nucleación es la nucleación homogénea, esta ocurre por combinación de moléculas de soluto para producir un núcleo. Esto pasa debido a las condiciones termodinámicas, ya que la solución supersaturada no es estable en energía. El proceso de los mecanismos del crecimiento nanopartículas durante el desarrollo de CZTS son presentadas en la Figura 2.4.

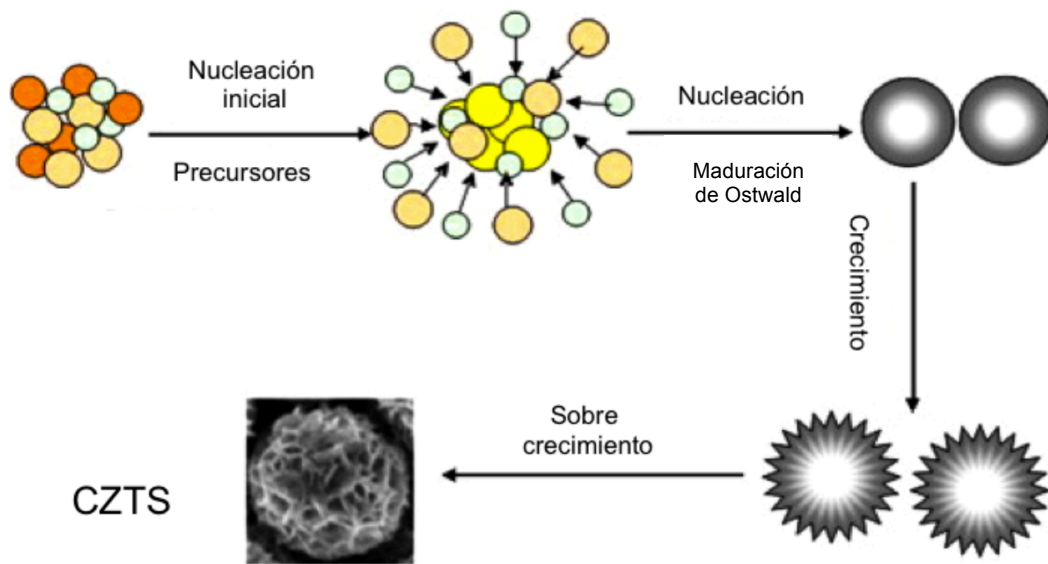


Figura 2.6. Esquema de mecanismos del crecimiento de las nanopartículas de CZTS

DEPÓSITO DE PELÍCULA DE CZTS

Un revestimiento puede definirse como una región próxima a la superficie que tiene propiedades que difieren de la masa del material que se prepara añadiendo un material a la superficie (recubrimiento superpuesto). Una superficie modificada es una región de

superficie cuyas propiedades difieren de la masa del material y que se forma a partir del material a granel cambiando la composición, la fase o las propiedades. El material de sustrato es detectable en esta región. Generalmente, una superficie modificada se denomina también recubrimiento.

En general, los procesos utilizados para fabricar películas delgadas se dividen en dos categorías, que podemos describir como "una sola etapa" y "dos etapas". Como su nombre lo indica, hay 1 procesos de una sola etapa para fabricar la película completa, cristalina en un solo paso. Un ejemplo de esto es la co-evaporación de todos los elementos sobre sustratos calentados, lo que ha producido los mejores dispositivos CIGS hasta la fecha (H. Matsushita, 2000), aunque curiosamente esto no es hasta ahora el caso de CZTS. procesos de dos etapas comprenden la mayoría de los métodos de preparación disponibles, e incluyen la mayor parte de la se acerca. La primera etapa es la preparación de un *precursor*, que en general se hace a temperatura ambiente, y contiene o bien (a) solamente los elementos metálicos o (b) todos los elementos en una forma sin reaccionar o no cristalina. En la segunda etapa, el precursor se calienta, por lo general en una atmósfera que contiene una fuente de S (o Se). Esto se conoce como sulfurización (o selenización). La etapa de calentamiento induce la formación y cristalización de la fase deseada de la película de precursor. La primera etapa puede llevarse a cabo en una gran variedad de diferentes formas, ejemplos de la literatura CZTS incluyendo: haz de electrones, evaporación (T.G. Sánchez, 2016), pulverización, la deposición de impulsos láser, spray pirolisis (O. Vigil-Galán, 2015), de partículas nano o impresión suspensión y la electrodeposición (C.A. Meza Avendaño, 2015). La segunda etapa, el tratamiento térmico es similar en la mayoría de los casos. Por consiguiente, la cristalización de CZT(S,Se) durante la etapa del tratamiento térmico es una cuestión de considerable interés y ha sido el objeto de varias publicaciones

Técnica de depósito Doctor blade

Este proyecto utilizó el enfoque de la primera etapa para la obtención de películas de CZTS. El recubrimiento con lámina (Doctor blade), también conocido como revestimiento con cuchilla o rasqueta (usada comúnmente en serigrafía), es un método

de procesamiento para la fabricación de grandes zonas de películas en sustratos rígidos o flexibles. El espesor bien definido es controlado principalmente por el tamaño de la separación de la hoja a la superficie. Para el procesamiento a escala de laboratorio la cuchilla se mueve sobre una superficie plana.

La tinta se coloca en frente de la hoja fija por el que el sustrato se mueve relativamente a la hoja como se muestra en la Figura 2.6. Los anchos ajustables permiten el depósito de espesores de capa variables. El espesor de capa húmeda final es aproximadamente la mitad de la anchura del espacio en función de la velocidad de recubrimiento y el comportamiento de flujo. Otros parámetros de recubrimiento que influyen en la formación de la película son la energía superficial del sustrato, la tensión superficial del fluido, velocidad de revestimiento, la viscosidad, y temperaturas de la superficie.

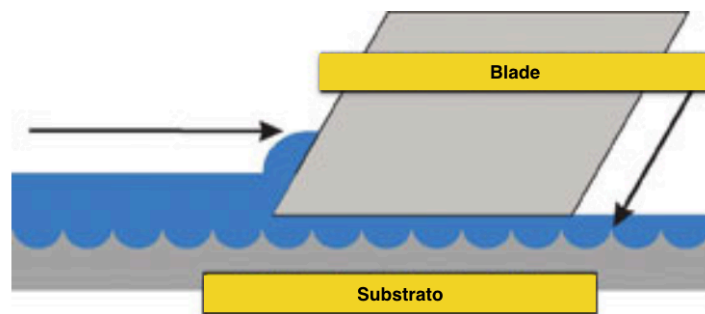


Figura 2.6. Principio de funcionamiento de depósito por Doctor blade

TRATAMIENTO TÉRMICO DE LA KESTERITA

Las películas delgadas de capas absorbedoras se producen típicamente a temperaturas elevadas tales como 500 – 600 °C (Schmid, 1994). El propósito de la síntesis a temperatura elevada es suministrar energía suficiente para reacciones químicas de estado sólido, cultivar granos, eliminar defectos en las fronteras de grano e insertar especies volátiles de la fase gaseosa en la fase sólida. Empíricamente se encuentra para CZTSSe

y para Cu(In, Ga)Se_2 que las especies volátiles de calcógeno deben ser suministradas en fase gaseosa durante cualquier etapa de procesamiento a alta temperatura para producir películas de alta calidad, definidas por la homogeneidad química global, uniformidad lateral y denso embalaje del grano.

A temperaturas elevadas, el volumen de CZT(S,Se) está en equilibrio con una superficie de descomposición en la que existen dos fases, azufre y selenio, en su propio equilibrio sólido-vapor. Debido a la volatilidad de estas dos especies a temperaturas elevadas, el cuidado en el equipo y los procedimientos experimentales deben ser tomados para evitar su pérdida significativa. A continuación se dan varios ejemplos en los que se han realizado con éxito películas finas de CZTS (e) y se han completado en dispositivos fotovoltaicos de trabajo siguiendo estos principios.

Los métodos de síntesis se pueden dividir en: (1) *equilibrio*, es decir, trabajar en una cámara sellada con presiones parciales suficientes de azufre y selenio; Y (2) condiciones de *no equilibrio*, es decir, teniendo un lugar para las especies volátiles tales como una pared fría o una bomba de vacío.

1. Las condiciones de equilibrio se obtienen fácilmente en un tubo de cuarzo sellado. Un ejemplo de esto se da en la literatura, donde precursores metálicos fueron recocidos con azufre elemental. Durante el recocido, el azufre reacciona con los precursores para formar sulfuros binarios metálicos y posteriormente la kesterita.
2. Las condiciones de no equilibrio varían de una ventana a otra en una cámara de vacío. Para evitar la pérdida sustancial de estaño, se pueden tomar dos o incluso combinar dos enfoques. La primera aproximación (a) es termodinámica y la segunda aproximación (b) es cinética.
 - a) El enfoque termodinámico consiste simplemente en suministrar o compensar la pérdida de especies volátiles. Ejemplos en la literatura de este enfoque termodinámico incluyen la adición de azufre y/o selenio a una caja de grafito para la compensación con un flujo de N_2 o Ar.

- b) Cinéticamente, la pérdida de S puede ser limitada proporcionando una etapa de limitación de la difusión, tal como mediante horneado en una alta presión de fondo del gas inerte. La alta presión de fondo ralentiza el movimiento de la especie volátil, lo que reduce la razón de pérdida y aumenta la presión parcial de las especies volátiles por encima de la película delgada.

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

A continuación es descrito el funcionamiento de dispositivos con los cuales se realizan las caracterizaciones de películas delgadas para el desarrollo de nuevas celdas solares.

Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido o scanning electrode microscopy (SEM) por sus siglas en Ingles es un dispositivo capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra. Debido a la manera en la cual es creada la imagen, las imágenes del SEM tienen una apariencia tridimensional que las caracteriza y son útiles para juzgar la estructura superficial de una muestra. Además de analizar la composición de la muestra. Permite coleccionar los rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en superficies. Apoyándose en los trabajos de Max Knoll y de Manfred von Ardenne de los años 1930, este último logró inventar el SEM en 1937 que consistía en un haz de electrones que barría la superficie de la muestra a analizar, que, en respuesta, remitía algunas partículas. Estas partículas son analizadas por los diferentes sensores que hacen que sea posible la reconstrucción de una imagen tridimensional de la superficie.

Los trabajos realizados en la década de 1960 en el laboratorio de Charles Oatley en la universidad de Cambridge han contribuido en gran medida al desarrollo del MEB, y dieron lugar en 1965 a la comercialización por *Cambridge Instrument Co.* de los primeros microscopios de barrido. Hoy en día, la microscopía electrónica de barrido se utiliza en campos que van desde la biología a la ciencia de los materiales, y muchos fabricantes ofrecen aparatos de serie equipados con detectores de electrones secundarios

y cuya resolución se sitúa entre 0.4 y 20 nanómetros.

El microscopio está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en superficies. (CUEVAS, 1991)

Se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan los investigadores y las empresas privadas, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución (1 nm), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.

Los MEB poseen una gran profundidad de campo, que permite enfocar a la vez gran parte de la muestra. También producen imágenes de alta resolución, de forma que las características más ínfimas de la muestra pueden ser examinadas con gran amplificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil ya que la mayoría de los SEM sólo requieren que estas sean conductoras. La muestra generalmente se recubre con una capa de carbono o una capa delgada de un metal, como el oro, para darle carácter conductor. Posteriormente, se barre la superficie con electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector formado por lentes basadas en electroimanes, mide la cantidad e intensidad de los electrones que devuelve la muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones mediante imagen digital. (Bonnell, 2001).

La composición elemental de las muestras fueron determinadas por espectroscopia de dispersión de energía de rayos x (EDXS, por sus siglas en ingles) usando un microscopio electrónico de barrido modelo Hitachi SU 1510. La morfología superficial y seccional de las películas fueron estudiadas por un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo Hitachi FE-SEM S-5500 operando a un voltaje de 5 kV.

Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X o X Ray Diffraction por sus siglas en Inglés es una técnica de caracterización estructural utilizada para analizar la estructura cristalina de los materiales, sus parámetros de red, tamaño de cristal, etc.

Los rayos X interactúan con los electrones que rodean los átomos por ser su longitud de onda del mismo orden de magnitud que el radio atómico. El haz de rayos X emergente tras esta interacción contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino. En un cristal, donde la disposición de los átomos o moléculas se repite periódicamente, los haces de rayos X dispersados elásticamente por los átomos en ciertas direcciones resultan amplificados gracias al fenómeno de interferencia constructiva, dando lugar a un patrón de difracción. (Harold P. Klug, 1974)

Ecuación para los planos (h k l)

Para el completo entendimiento de la geometría, es importante comprender la ecuación para un plano a partir de los índices de Miller. Esto se debe a que los planos (h k l) son derivados del cubico, el cual es el más simple.

Los índices de Miller son números enteros, que pueden ser negativos o positivos, y son primos entre sí. El signo negativo debe ser colocado sobre dicho número. Estos índices fueron presentados por primera vez por el mineralogista británico William Hallows Miller en 1839. Existen además otras notaciones para los casos especiales de cristales con planos simétricos.

Obtención de los índices de Miller

Los índices de Miller de un plano cristalográfico están definidos como los recíprocos de las intersecciones que el plano determina con los ejes (x, y, z) de nuestro sistema de ejes coordenados. Para obtenerlos de un plano primero determinamos la intersección de este con los ejes. Una vez obtenidos los números, se hallan sus inversos y los multiplicamos por el mínimo común múltiplo (A). (Harold P. Klug, 1974)

Tamaño de cristal

En el análisis de tamaño de cristal es necesario tener en cuenta que las muestras macroscópicas de materiales cristalinos tales como metales, semiconductores y aislantes, no siempre están compuestos por un solo cristal, sino que generalmente están formados por un conjunto o conglomerado de pequeños cristales con diferente orientación, separados entre si por fronteras o límites de grano. El tamaño la cantidad y orientación de los cristales forman un grano. Si los granos son grandes o pequeños, con o sin microdeformaciones, orientados o no, esto afecta las propiedades del material, como la fuerza y dureza de un metal o aleación van acompañados por un decrecimiento del tamaño de cristal.

Ecuación de Scherrer: (A. Pateter, 2015) (F.D. Benedetto, 2005)

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

$D =$ *Diámetro promedio del tamaño de cristal*

$K =$ *Factor de forma* = 0.9

$\lambda =$ *Longitud de onda*. $K \propto Cu = 1.54\text{\AA}$.

$\beta^2 = (FWHM)^2 - b^2$... *en radianes*.

$\theta =$ *Posición del pico de difracción*.

Donde la amplitud integral b , fue obtenida de una muestra de polvo de silicio policristalino. Los patrones de difracción de las muestras de nanopartículas y películas, fueron analizadas por un difractómetro de rayos x (Rigaku) operando a 40 kV y 40 mA usando la radiación de Cu-K α con valor a $\lambda = 0.15405$ nm. Los difractogramas de las películas fueron grabadas a través de un escaneado en 2θ dentro del rango de $10 - 80^\circ$, con un ángulo de incidencia de 1° .

Ley de Bragg

El fenómeno de difracción es debido esencialmente a la relación entre las fases de todas las ondas reflejadas por cada celda unidad del cristal: las diferencias de camino óptico entre los rayos que han atravesado distintos puntos del cristal, que a su vez producen un cambio en la amplitud de la onda resultante. Cuando las ondas están completamente desfasadas se anulan entre si. Por el contrario, cuando las ondas están en fase, la amplitud de la onda final es la suma de las amplitudes para cada onda (Szwacka, 2000).

Los rayos X son una radiación electromagnética que poseen una alta energía y longitudes de onda muy cortas, las cuales corresponden al rango de los espacios atómicos de los sólidos. La hipótesis de Bragg consiste en imaginar la difracción como una reflexión de los rayos X originada por unos espejos imaginarios formados por planos de átomos de la red cristalina (mostrados como líneas gruesas en la Figura 2.7) y que, debido a la naturaleza repetitiva del cristal, estarían separados por distancias constantes d .

Por lo tanto, si un par de haces de rayos X inciden sobre un conjunto de espejos con un ángulo θ , se reflejarán sobre dichos espejos sólo si la diferencia de caminos recorridos por los frentes de onda OF y OH (líneas naranja) es un número entero de longitudes de onda:

$$FG + GH = n\lambda \quad (2)$$

pero

$$FG = GH \quad \text{y} \quad \text{Sen}\theta = FG/d \quad (3)$$

ley de Bragg entonces es determinado por:

$$n\lambda = 2d\text{Sen}\theta \quad (4)$$

$n = \text{Número entero}$

$\lambda = \text{Longitud de onda de rayos } x$

$d =$ Distancia entre los planos de la red cristalina.

$\theta =$ Ángulo entre los rayos incidentes.

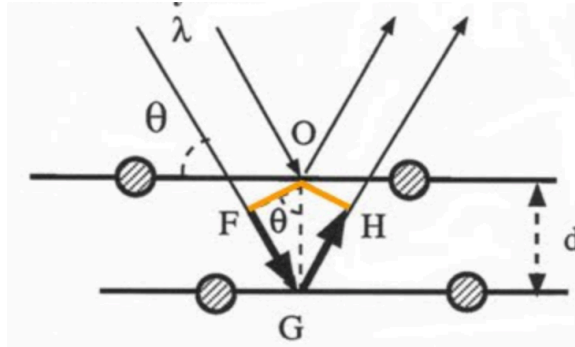


Figura 2.8. Haz de rayos x.

Espectroscopía Raman

El efecto Raman fue descrito por primera vez por el físico Chandrasekhara Venkata Raman, en el año 1928, quien inspirado en los trabajos realizados anteriormente sobre este tema por Rayleigh, estudió el fenómeno de dispersión inelástica de un haz de luz, mediante la cual se pueden conocer las rotaciones y vibraciones de una molécula. El color azul del mar se debe a este efecto descrito por Raman, y no a la reflexión del color azul del cielo sobre el mar, como supuso Rayleigh. (John R. Ferraro, 2003)

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre el un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente. Es un técnica de caracterización considerada como “no destructiva” debido a que la muestra no sufre ninguna alteración en su estructura o composición.

Existen dos tipos de dispersión Raman. Si el fotón dispersado tiene menor frecuencia que la incidente, significa que la molécula de la materia estudiada ganó algo de energía, esa energía fue perdida por el fotón, por eso la frecuencia en que es dispersado es menor que la incidente. Esta es la dispersión Raman Stokes (Agullo-Rueda, 2003).

El espectro Raman de las muestras (nanopartículas, películas) fueron grabadas por una geometría retrodispersión usando un espectrómetro micro-Raman. La preparación consiste en un microscopio confocal con un objetivo de 100x, un láser de estado sólido con longitud de onda de 632.8 nm, un filtro para remover la luz de la dispersión y un espectrómetro Jovin Yvon RAM HR800 con un Peltier como detector de enfriamiento.

UV-Vis

La espectroscopia ultravioleta - visible o espectrofotometría ultravioleta - visible es una técnica de caracterización que utiliza radiación electromagnética (luz) de las regiones visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético; es decir, una longitud de onda entre 380 nm y 780 nm. Es un instrumento que hace posible comparar la radiación absorbida o transmitida por una solución que contiene una cantidad desconocida de soluto, y una que contiene una cantidad conocida de la misma solución.

Transmitancia

La transmitancia se define como la cantidad de energía que atraviesa un cuerpo en determinada cantidad de tiempo. La transmitancia óptica se refiere a la cantidad de luz que atraviesa un cuerpo, en una determinada longitud de onda. Cuando un haz de luz incide sobre un cuerpo translucido, en una determinada parte de esa luz es absorbida por el mismo, y otra fracción de ese haz de luz atravesará el cuerpo, según su transmitancia. El valor de la transmitancia óptica de un objeto se puede determinar según la siguiente expresión:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (5)$$

$I =$ Cantidad de luz transmitida por la muestra

$I_o =$ Cantidad total de luz incidente

En ocasiones la transmitancia es expresada en porcentaje, según la fórmula:

$$T\% = \frac{I}{I_o} * 100 \quad (6)$$

Absorbancia

Cuando un haz de luz incide sobre un cuerpo traslúcido, una parte de esta luz es absorbida por el cuerpo, y el haz de luz restante atraviesa dicho cuerpo. A mayor cantidad de luz absorbida, mayor será la absorbancia del cuerpo, y menor cantidad de luz será transmitida por dicho cuerpo. Como se ve, la absorbancia y la transmitancia son dos aspectos del mismo fenómeno. La absorbancia, a una determinada longitud de onda λ , se define como (Niklasson, 1997):

$$A_\lambda = -\log_{10} \frac{I}{I_o} \quad (7)$$

$I =$ Es la intensidad de luz que pasa por la muestra.

$I_o =$ Es la intensidad total de luz que incide.

Reflectancia

La medida de reflexión de la luz por la superficie de una sustancia en función de la longitud de onda constituye otra manera de análisis óptico de materiales. Las medidas de reflectancia R en función del coeficiente de absorción (generalmente para longitudes de onda visibles en el caso de semiconductores o en el ultravioleta en el caso de aislantes), proporcionan información acerca de la estructura electrónica de los sólidos, así como del estado de la superficie del material.

Existen dos tipos de medidas de reflectancia: directa y difusa. La reflectancia directa se realiza directamente midiendo el haz de luz reflejado en el ángulo de reflexión correspondiente. Generalmente se realizan estas medidas en incidencia normal (haz de luz perpendicular a la superficie), para lo cual existen accesorios acoplables a los espectrofotómetros. La reflectancia difusa consiste en la medida de la luz que ha sido difundida por la superficie del material en todas las direcciones.

La reflectancia difusa a partir de sólidos generalmente no es debido a la rugosidad de la superficie. Una superficie plana es de hecho requerida para dar la reflectancia especular o directa, pero no impide la reflectancia difusa. Un trozo de mármol blanco pulido sigue siendo blanco; ninguna cantidad de pulir lo convertirá en un espejo. Pulido produce una reflectancia directa, pero la luz restante se sigue refleja de manera difusa. (W. WM. Wendlandt, 1966). En la Figura 2.10 se observan los resultados al hacer incidir un haz de luz sobre una película no homogénea.

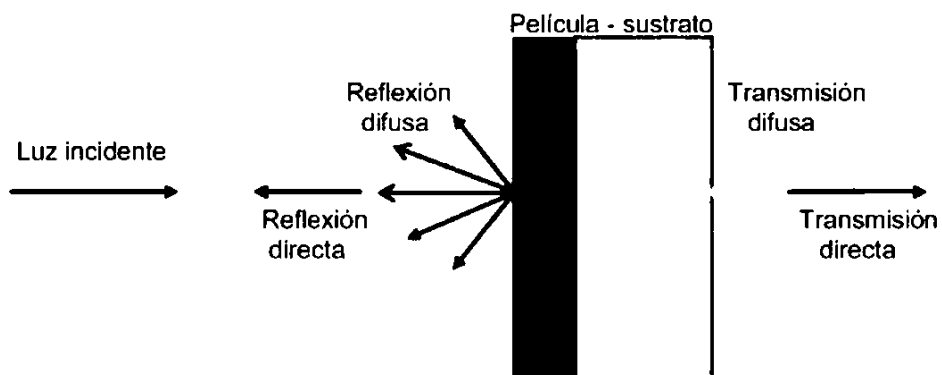


Figura 2.10. Componentes directas (unidireccionales) y difusas de la reflexión y transmisión al ser iluminada una película no homogénea

El mecanismo más general por el que da una superficie de reflectancia difusa no implica exactamente la superficie: la mayor parte de la luz es aportado por centros de dispersión por debajo de la superficie. Una superficie también puede exhibir tanto la reflexión especular y difusa, como es el caso, por ejemplo, de pinturas brillantes, como se usa en la pintura de casa, lo que da también una fracción de la reflexión especular, mientras que

las pinturas mate dan un reflejo casi exclusivamente como dispersión), en comparación con los sistemas tradicionales de pastilla de KBr ya que se evitan problemas de compresión.

Para medir la reflectancia difusa se utiliza una esfera integradora cuyo esquema se muestra en la Figura 2.10. El papel de la esfera integradora es recoger y enviar al detector toda la luz que provenga de la muestra, cualquiera que sea su dirección de salida. La esfera integradora también se acopla a los espectrofotómetros con objeto de aprovechar la fuente luminosa, el monocromador y la electrónica del equipo.

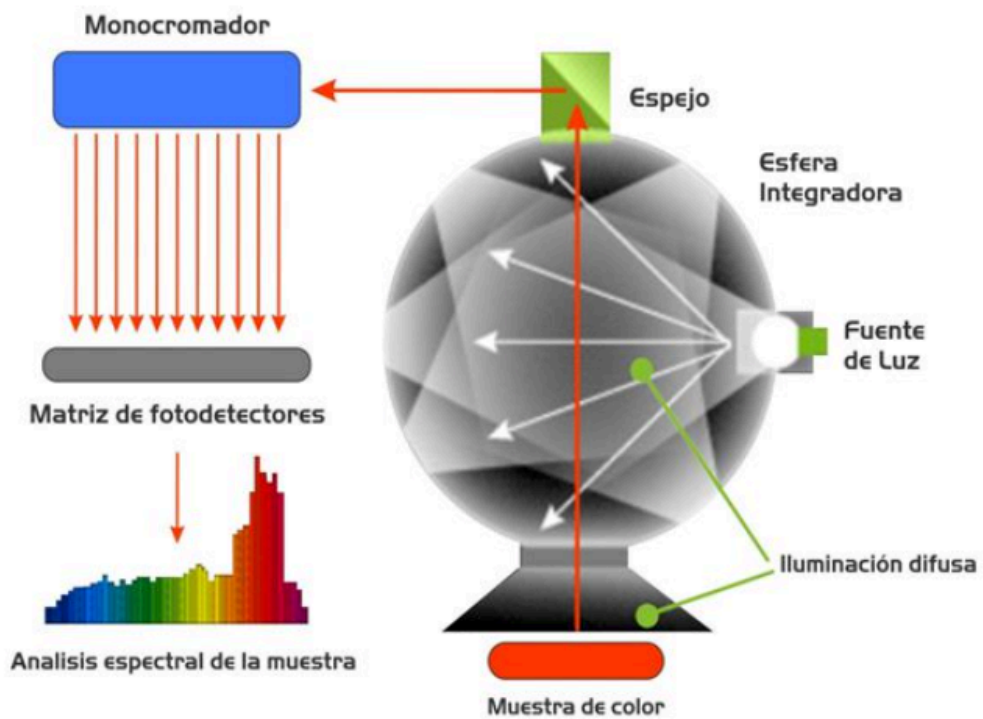


Figura 2.10. Esquema de esfera integradora para el cálculo de reflectancia difusa.

Kubelka Munk

El modelo de Kubelka Munk es utilizado para la descripción de reflexión difusa de materiales dispersores y absorbentes de energía electromagnética. La derivación original del modelo, basada en intensidades de radiación difusa, es resumida tomando en consideración la presencia de recubrimientos laminados gruesos sobre sustratos transparentes o semitransparentes, hasta llegar a obtener la llamada reflexión de Kubelka - Munk. (Niklasson, 1997) (Kruse, 2004) (Džimbeg-Malčić, 2012)

Esta ecuación crea una relación lineal para intensidad espectral relativa para una muestra. R es la reflectancia absoluta de una muestra. A partir de las relaciones de absorción K y dispersión S , tenemos:

$$f(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R)(1 - R)}{2R} \quad (8)$$

o bien;

$$f(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (9)$$

Para estudiar las propiedades de absorción de luz de las nanopartículas y de las películas de CZTSSe, se realizaron mediciones espectrales de reflectancia difusa usando un espectrofotómetro UV-Vis (Shimadzu 3101) equipado con una esfera integradora ISR-3100 y usando BaSO₄ como referencia estándar.

CAPITULO III

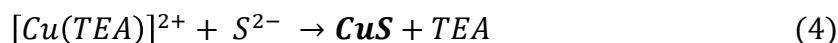
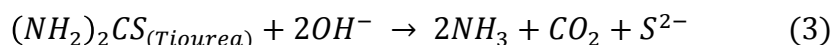
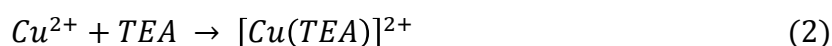
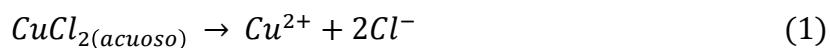
DESARROLLO EXPERIMENTAL

Síntesis de nanopartículas binarias

CuS

Para la síntesis de CuS, se usó una disolución de 1.278 g de CuCl₂ dehidratado como precursor en 15 ml de agua desionizada en un vaso erlenmeyer, se colocaron 5 ml de trietanolamina (TEA) J.T. Baker ($\geq 99.74\%$, Cat. No. 9468-01 CAS 102-71-6), 10 ml de NH₄OH Fermont (29% - Cat. No. 36055 CAS 1336-21-6), 1 M de hidroxido de sodio (NaOH) Sigma-Aldrich (98% Cat. No. S5881- CAS 1310-73-2), después 0.5709 g de tiourea Alfa Aesar (99% Cat. No. 36609 – CAS 62-56-6), y 45 ml de agua desionizada para completar una disolución de 100 ml. Después se prosiguió a calentar a 50 °C durante una hora. Al terminar la reacción, a temperatura ambiente se lavaron los polvos con etanol y centrifugó a 4500 rpm repitiendo el lavado tres veces.

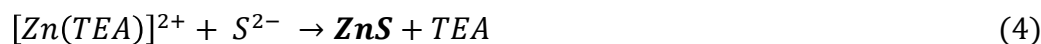
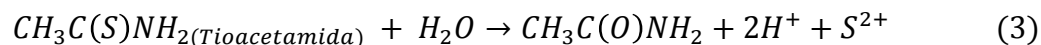
Todo el proceso puede ser descrito por el siguiente conjunto de ecuaciones químicas:



ZnS

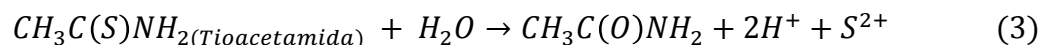
En la síntesis de partículas de ZnS, se partió de usar una disolución de 2.04 g de cloruro de zinc (ZnCl₂) Sigma Aldrich (99.999% Cat. No. 229997 - CAS 7646-85-7) como precursor en 15 ml de agua desionizada, luego se introdujo 8 ml de trietanolamina (TEA) J.T. Baker ($\geq 99.0\%$, Cat. No. 9468-01 CAS 102-71-6). Después se colocó una solución de 1.15 g de tioacetamida J.T. Baker (99% Cat. No. 8984-01 - CAS 62-55-5) en 15 ml de agua desionizada, vertieron 5.14 ml de hidróxido de amonio (NH₄OH) Fermont (29% - Cat. No. 36055 CAS 1336-21-6) y finalmente 56.86 ml de agua desionizada para

obtener una mezcla de 100 ml. Se agitó durante 1 hora, luego se vertió 20 ml de etanol y centrifugó a 4500 rpm tres veces.



SnS

Para las partículas de SnS Sigma Aldrich (101.3 % - 10025-69-1) se realizó una disolución de 0.95 g de SnCl₂ Sigma Aldrich (99.99% Cat. No. 204722 – CAS 7772-99-8) como precursor en 5ml de acetona, mezclando 8 ml de trietanolamina (TEA) J.T. Baker (≥ 99.0 %, Cat. No. 9468-01 CAS 102-71-6), mezclando con una disolución de 0.319 g de tioacetamida J.T. Baker (99% Cat. No. 8984-01 - CAS 62-55-5) en 8 ml de agua desionizada, introduciendo 5.14 ml de NH₄OH Fermont (29% - Cat. No. 36055 CAS 1336-21-6) y finalmente con 73.86 ml de agua desionizada para formar 100 ml de solución coloidal. Se prosiguió a calentar a baño maría sobre aceite a 75 °C por una hora. Se dejó enfriar a temperatura ambiente. Para limpiar los polvos se vertió 20 ml de etanol y centrifugó a 4500 rpm tres veces.



OBTENCIÓN DE PELÍCULA DE CZTS

Mezcla de nanopartículas de sulfuros binarios (CuS + ZnS + SnS):

En la Figura 3.1 se muestran las imágenes de nanopartículas de sulfuros binarios de CuS, ZnS y SnS. Anteriormente se realizaron pruebas de depósito de película con la proporción estequiométrica de los sulfuros binarios para la formación de 100 mg de polvos de CZTS, la cual fue de 43.5 mg de CuS, 22.5 mg de ZnS y 34 mg de SnS ($2CuS + ZnS + SnS \rightarrow Cu_2ZnSnS_4$). Sin embargo, las mejores características optoelectrónicas para aplicaciones en celdas solares son obtenidas con razones ricas en Zn y pobres en Cu por lo que serán presentadas en futuros resultados de este trabajo de investigación. Las cantidades correspondientes fueron de 40 mg de CuS, 28 mg de ZnS y 32 mg de SnS para finalmente obtener una mezcla de binarios de 100 mg.



Figura 3.1 Nanopartículas de sulfuros binarios (CuS, ZnS y SnS)

Pasta de CZTS:

Se agregan 10 mg de polvos de sulfuros binarios (mezcla) en mortero de ágata y se colocó con una pipeta Pasteur una gota de Trietanolamina (TEA) y se mezcló uniformemente. Después, con otra pipeta se añadió sobre la mezcla una gota de solución (50 ml de Agua desionizada + 0.5 ml de Ácido Acético) y revolvió con el mazo de ágata hasta obtener una mezcla homogénea.

Depósito de película de CZTS y tratamiento térmico de Se

El depósito del material fue realizado por la técnica de Doctor blade en la cual se usaron substratos de vidrio Corning de 3 cm x 2.5 cm obteniendo aproximadamente películas entre 1 y 1.2 μm de espesor.

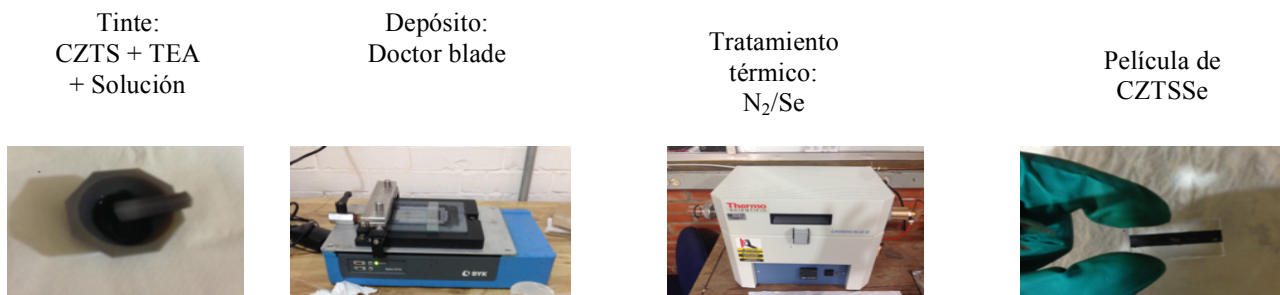


Figura 3.2 Desarrollo de película de nanopartículas de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$

Depósito de película de CZTSSe

Los sustratos se limpiaron mediante limpieza ultrasónica usando un disolvente orgánico. Las películas CZTS se depositaron a partir de tinta utilizando una cuchilla rascadora como se representa en la Figura 1. La tinta se recubrió directamente sobre sustratos de vidrio limpios (30 x 25 mm) usando un aplicador de película (Byko-drive) en aire a temperatura ambiente, obteniéndose películas entre 8-10 μm de espesor. Los tratamientos de recocido se realizaron en una caja de grafito a 450 - 600 ° C bajo diferentes condiciones de presión (presión atmosférica, 375 Torr y 150 Torr) usando un horno tubular de vacío (MTI-IFT1200X) en N₂ y Se (5 mg) (sigma Aldrich 99,99%) durante 30 minutos cada una. El calentamiento a la temperatura de recocido térmico se ajustó a 20 min para todas las muestras.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Nanopartículas de sulfuros binarios (CuS, ZnS y SnS)

Resultados de difracción de rayos X

Los picos de difracción para cada tipo de nanopartículas son observados en Figura 4.1. Los resultados de CuS (Figura 4.1a) coinciden bien con las reflexiones reportadas para el CuS hexagonal (PDF # 06-0464). Los principales picos de difracción observados en valores 2θ de 27.9° , 29.4° , 32.9° y 48.0° corresponden a los planos (101), (102), (006) y (110), respectivamente. En general, los picos son de naturaleza amplia, lo que indica la formación de partículas con pequeño tamaño de cristalita de alrededor de 9 nm. Los parámetros estimados de la red extraídos de los datos de difracción son $a = b = 3.785 \text{ \AA}$; $c = 16.423 \text{ \AA}$ que están cerca de los valores reportados (Roy P, 2007). En los resultados de DRX de la Figura 4.1b se observan los picos de difracción de SnS con valores en 2θ de 22.01° , 30.47° , 31.53° y 39.04° los cuales pertenecen a los planos (120), (101), (111), (131), (141), (151) y (042) según los datos para la estructura cristalina Ortorrombica (PDF # 39-0354). Las constantes de red fueron calculadas a partir de su patrón estándar (herzen-bergita) en los cuales se obtuvieron $a = 4.30 \text{ \AA}$; $b = 11.27 \text{ \AA}$ y $c = 3.96 \text{ \AA}$. Asimismo, se obtuvo a partir de la ecuación de Debye-Scherrer, un tamaño de cristalita de 14 nm. Los patrones DRX de las nanopartículas de ZnS se muestran en la Figura 4.1c. Tres picos de difracción aparecieron a 2θ con valores de 28.9° , 48.2° y 56.5° los cuales están en buen acuerdo con las reflexiones de los planos (111), (220) y (311) de ZnS (cúbico) respectivamente (PDF # 05-0566). Se calculó el tamaño de cristal considerando el plano (111) obteniendo un valor aproximado de 4.8 nm. Además, los parámetros de red fueron calculados para la estructura cúbica obteniendo $a = b = c = 5.42 \text{ \AA}$. Cabe remarcar que no se observaron fases secundarias.

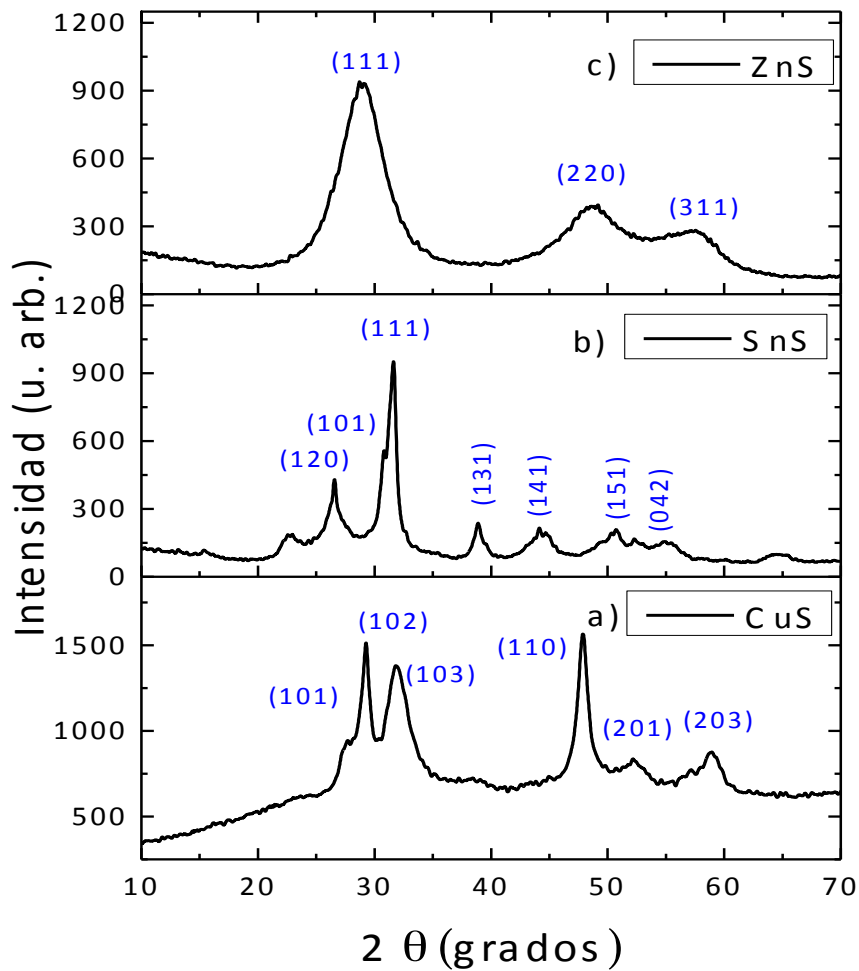


Figura 4.1 Patrones de DRX de polvos de nanopartículas de sulfuros binarios (Munce CG, 2007): a) CuS, b) SnS y c) ZnS.

Espectroscopía Raman

En la Figura 4.2 se muestran los resultados de espectros Raman de las nanopartículas de sulfuros binarios. Esto, con el objetivo de corroborar los resultados estructurales obtenidos en difracción de rayos x y descartar fases secundarias. La Figura 4.2a muestra

el espectro Raman de nanopartículas de CuS. La banda aguda a 467 cm^{-1} se atribuye a la vibración de estiramiento S-S, mientras que una banda débil a 264 cm^{-1} corresponde al modo A_1 TO. Ambos modos pertenecen a la estructura de CuS (Covellita) (Munce CG, 2007) (Safrani T, 2013). En la Figura 4.2b se muestra el espectro Raman de las nanopartículas de SnS en el cual aparecen dos picos con valores de 167 cm^{-1} y 228 cm^{-1} que pueden asignarse a los modos A_g y B_{2g} de SnS respectivamente (Y. Xu, 2009). Por otro lado, en la Figura 4.2c se observan modos vibracionales en 261 cm^{-1} y 340 cm^{-1} . El pico de mayor intensidad (261 cm^{-1}) se puede atribuir al modo óptico transversal (1-TO), mientras que el pico relativamente débil y ancho surgió en 346 cm^{-1} y se puede asignar al modo óptico longitudinal (1-LO) de ZnS de fase cúbica.

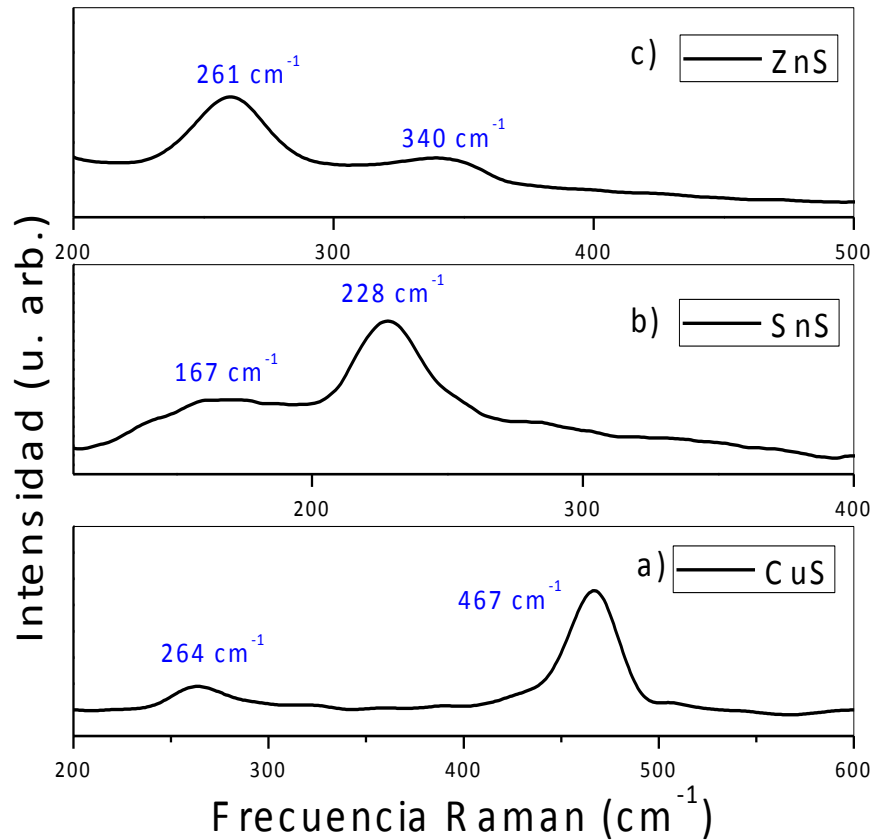


Figura 4.2. Espectros Raman de nanopartículas de sulfuros binarios: a) CuS, b) SnS y c) ZnS

Análisis de EDS de las nanopartículas

Para apoyar los resultados estructurales, se realizó espectroscopía dispersiva en cada uno de los sulfuros binarios para conocer su composición elemental. Los resultados obtenidos se ilustran en Tabla 4.1. Cabe remarcar que para todas las muestras (CuS, ZnS y SnS) los resultados EDS de cada uno de ellas son cercanos al ideal en porcentaje atómico de azufre del 50% y 50% (1:1), lo cual indica buenas características para el desarrollo de kesterita.

Tabla 4.1. Composición elemental de nanopartículas de sulfuros binarios

Elemento	Atómico (%)	Elemento	Atómico (%)	Elemento	Atómico (%)
Cu	48.3	Zn	44.6	Sn	49.8
S	51.7	S	55.4	S	50.2
Total	100		100		100

Películas de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$

Resultados de difracción de rayos X

La estructura cristalina y la orientación de las películas delgadas de CZT(S,Se) depositadas por Doctor blade se investigaron mediante mediciones de DRX. La Figura 4.3 muestra los resultados de DRX de (a) sin tratamiento, (b) tratados en atmósfera de N_2 y (c) tratados en muestras CZTS de atmósfera de N_2/Se . Además, los patrones standard de DRX de compuestos CZTS y CZTSe también se añaden para comparación. Las muestras se trataron térmicamente a 450 °C bajo 760 Torr. Se puede observar claramente que la película depositada de CZTS es amorfa (Figura 4.3a) mientras que las películas recocidas a 450 °C son de naturaleza policristalina. La película tratada a 450 °C en atmósfera de N_2 (Figura 4.3b) muestra picos de difracción a valores 2θ , en 28.44 °, 47.32 ° y 56.33 ° la cuales corresponden a los planos (112), (220) y (312), respectivamente, de acuerdo con los valores para kesterita (CZTS) en PDF # 26-0575. Por otro lado, la película tratada en ambiente de Se (Figura 4.3c) muestra un claro

desplazamiento de los picos de CZTS a valores más bajos en 2θ como resultado de la incorporación de Se dentro de CZTS. De hecho, los picos de difracción XRD a valores 27.52° , 45.74° y 54.28° se aproximan a los reportados para CZTSe (PDF# 052-0868), (112), (204) y (312) planos, respectivamente. Además, el tamaño del cristal en la película recocida en N_2 era 20.64 nm mientras que para la película recocida bajo Se era 23.11 nm; esto indica una mejora en la cristalinidad después del tratamiento con atmósfera de Se a la misma temperatura. La dependencia del tamaño de cristal respecto a temperaturas de tratamiento y presiones es mostrado en Figura 4.5a.

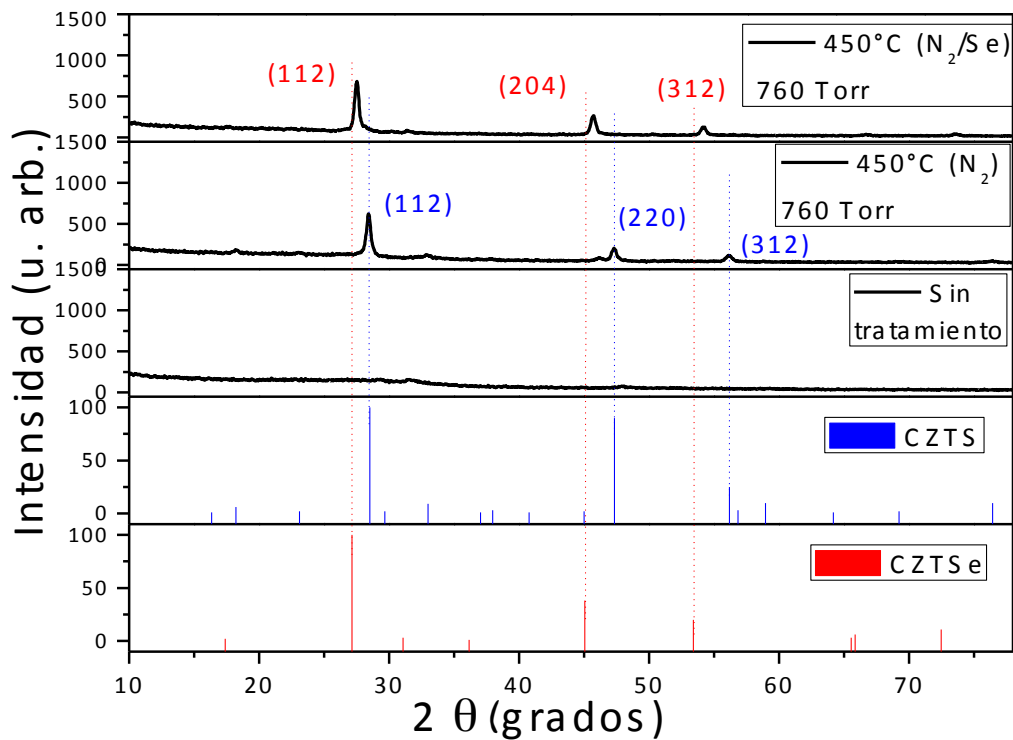
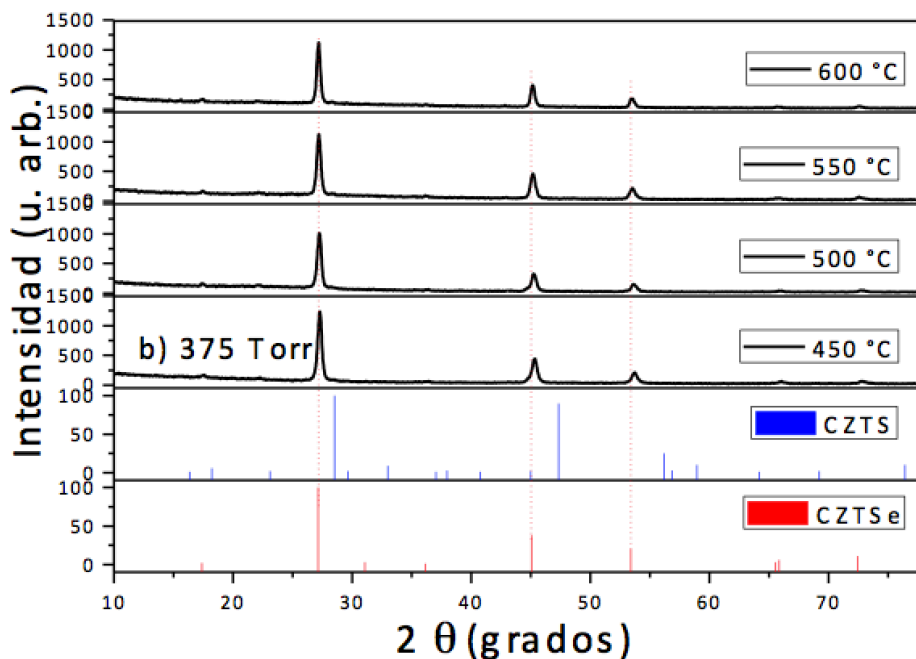
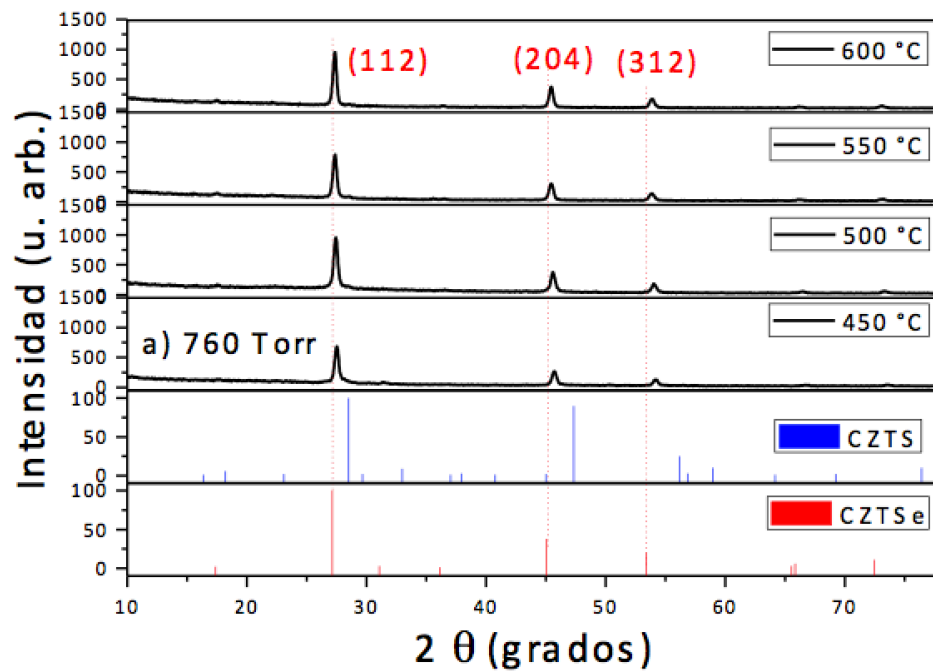


Figura 4.3. Patrones de DRX de muestras CZTS: (a) sin tratamiento, (b) recocidas a $450^\circ C$ bajo presión atmosférica N_2 y (c) recocidas a $450^\circ C$ bajo presión atmosférica N_2/Se .

Con el fin de ver si se puede conseguir una mejora adicional de cristalinidad en películas delgadas CZT(S,Se), el experimento fue repetido a diferentes temperaturas y presiones. Figura 4.4 ilustra los patrones de DRX de las películas tratadas bajo: a) 760 Torr, b) 375

Torr y c) 150 Torr. En todos los casos, la cantidad del polvo de Se (5 mg) fue constante y las temperaturas fueron 450, 500, 550 y 600 °C. No fueron observadas fases extras de compuestos binarios en las películas tratadas a más altas temperaturas. Parámetros importantes como tamaño de cristalita, microtensiones y parámetros de red fueron calculados de los resultados anteriores y son presentados en Figura 4.5.



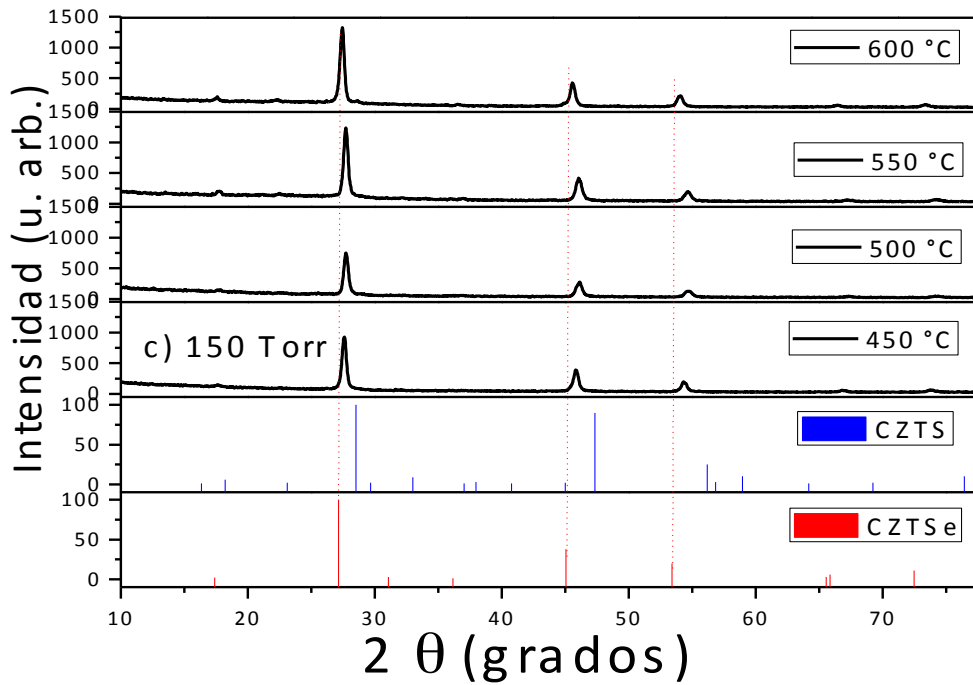


Figure 4.4. Patrones de DRX de películas de CZTSSe depositadas por la técnica de doctor blade y tratadas bajo un ambiente de N_2 -Se a diferentes condiciones de temperaturas y presiones: a) 760 Torr, b) 375 Torr y c) 150 Torr. Las temperaturas correspondientes para cada muestra, están en las figuras.

El tamaño de cristal (D) de estas muestras fueron evaluadas usando la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Donde k es la constante de Scherrer, λ es la longitud de onda de los rayos X empleados, β y θ son el ancho completo a la mitad del máximo o full width at half maximum (FWHM) y el ángulo de Bragg desde el pico (1 1 2), respectivamente. Por otra parte, de acuerdo con la simetría tetragonal, las constantes de red pueden ser evaluadas a través de ajustar los datos experimentales de DRX a curvas Lorentzianas usando la siguiente ecuación:

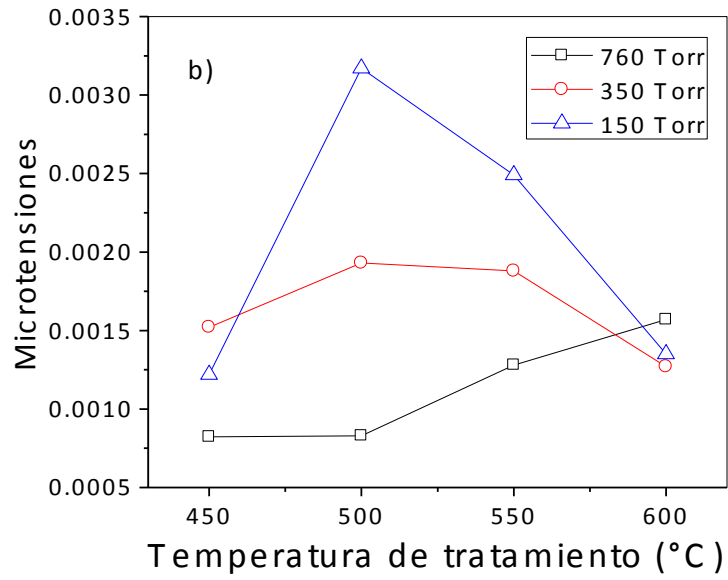
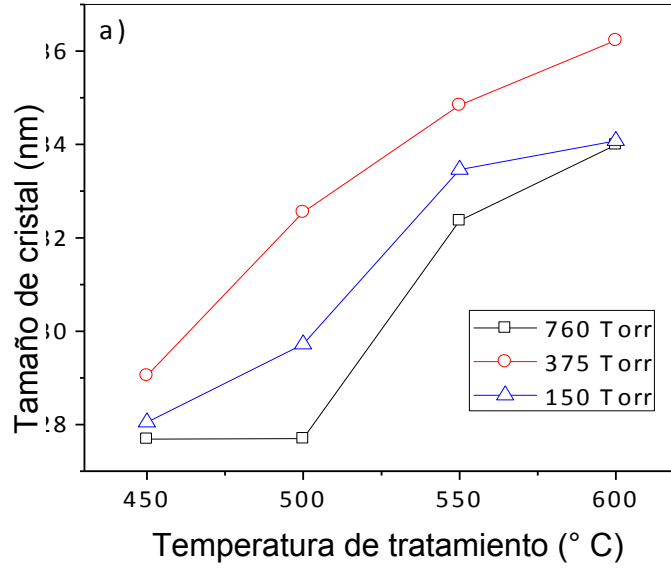
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

Cuando a y c son los parámetros de la red, h , k y l son los índices de miller del plano y $d_{(hkl)}$ es la distancia interplanar. Las constantes de red a y c de las películas se calculan y se dan en la Tabla 2. Estos valores están en correspondencia con los reportados en el PDF#52-0868 como se ilustra en la Tabla 4.2. Además, los parámetros de red muestran una pequeña dependencia en temperatura de tratamiento el cual podría ser explicado debido al remplazo de átomos de S por los de Se en la red cristalina (C. Ming-Yi, 2011). Las microtensiones (ε) y el tamaño de cristal (D) fueron calculados de los patrones de difracción usando el método de Williamson-Hall de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\beta_{hkl} \cos\theta = \left(\frac{k\lambda}{D}\right) + 4\varepsilon \sin\theta \quad (4)$$

Los valores de ε y D pueden ser estimados respectivamente desde el slope (pendiente) y el intercepto de la gráfica $\beta \cos\theta$ vs $4 \sin\theta$.

Es visto en Figura 4.5a que el tamaño de cristalita de CZTSSe muestran una clara tendencia a crecer con el aumento de temperatura para todas las condiciones de presiones estudiadas. Adelante, se puede ver que el tamaño de cristalita y tensiones (Figura 4.5b) son las más bajas para las películas horneadas bajo la presión de 760 Torr, fue observado que el tamaño de cristalita y el volumen de red (Figura 4.5c) en dependencia de la temperatura de tratamiento puede ser interpretado como la substitución de S^{2-} (radio ionico 0.184 nm) con Se^{2-} (radio ionico 0.191 nm).



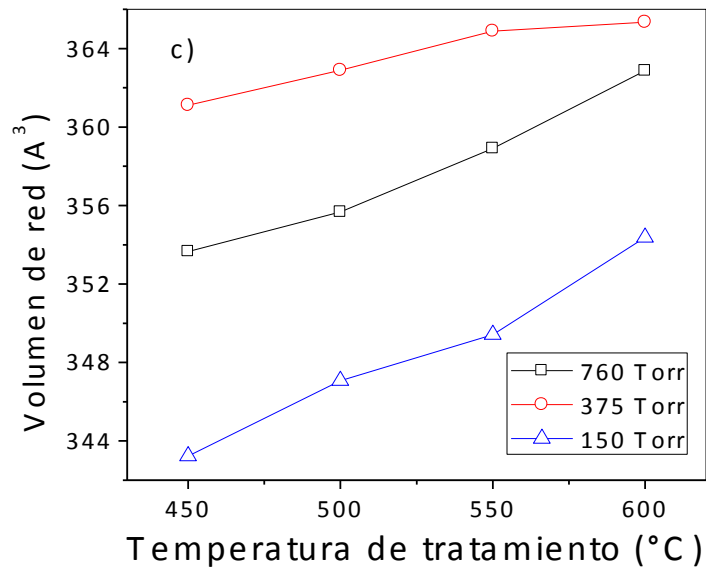


Figura 4.5. Dependencia de los parámetros estructurales: a) tamaño de cristal, b) tensiones y c) volumen de red con respecto a temperaturas y presiones de tratamiento par alas películas de CZTSSe depositadas por Doctor blade.

Figura 4.6 ilustra la comparación de las reflexiones de DRX correspondientes al plano (1 1 2) de las películas de CZTSSe tratadas a 450, 500, 550 y 600 °C, donde las presiones de la camara fueron: a) 760 Torr, b) 375 Torr y c) 150 Torr. Puede verse que la posición del pico muestra un desplazamiento sistemático (Nasir, 2013) hacia valores bajos en 2θ por el incremento de la temperatura de tratamiento en el caso de las películas horneadas bajo 760 y 375 Torr. El desplazamiento el cual es interpretado como la incorporación de Se (C. Ming-Yi, 2011) (Rujun Sun, 2016). Este es mayor para las películas tratadas bajo la presión de 375 Torr. Esto es discutido adelante con el análisis elemental.

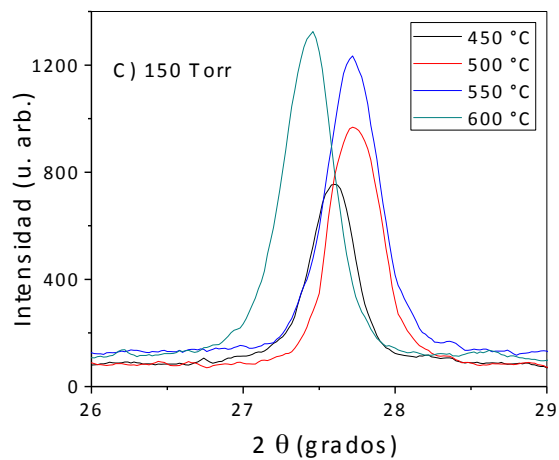
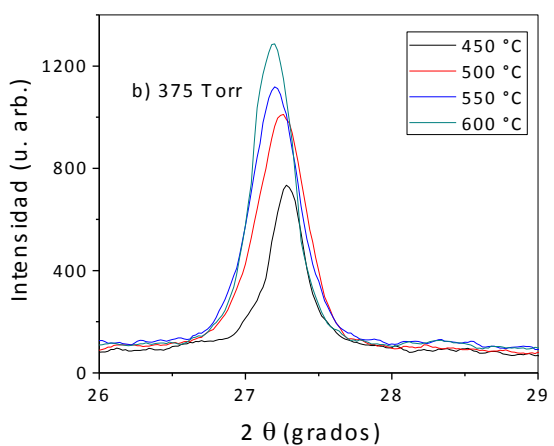
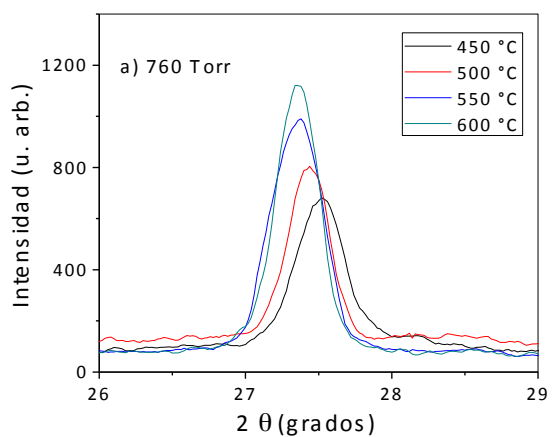


Figura 4.6 Desplazamiento de los picos de DRX de la películas de CZTSSe correspondiente al plano (112) con temperatura de tratamiento; estas películas fueron tratadas a: a) 760 Torr, b) 375 Torr y c) 150 Torr.

Tabla 4.2. Parámetros de red de las películas de CZTSSe bajo diferentes presiones. Las temperaturas son mostradas para cada película.

Parámetros de Red PDF#52-0868	Temperatura (°C)	760 Torr a=b, c	375 Torr a=b, c	150 Torr a=b, c
a = b = 5.693, c = 11.333	450	5.61, 11.237	5.65, 11.312	5.55, 11.143
	500	5.62, 11.261	5.664, 11.357	5.57, 11.187
	550	5.64, 11.283	5.671, 11.346	5.59, 11.182
	600	5.66, 11.327	5.674, 11.348	5.62, 11.22

Información cuantitativa referente a la orientación preferencial de los cristales fueron obtenidos del coeficiente de textura, definida por la relación (Nasir, 2013) (Bunge, 1982):

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{o(hkl)}}{N^{-1} \sum_n I_{(hkl)}/I_{o(hkl)}} \quad (3)$$

Donde $I_{(hkl)}$ es la intensidad relativa medida de un plano (hkl) , $I_{o(hkl)}$ es la intensidad estándar del plano (hkl) tomada de los datos JCPDS, N es el número de reflexión y n es El número de picos de difracción. Una muestra con cristalitas orientados al azar presenta $TC_{(hkl)} = 1$, mientras mayor es este valor, mayor es la abundancia de cristalitas orientados a la dirección (hkl) . Los coeficientes de textura calculados para los picos de difracción ubicados en (112), (204) y (312) son presentados en Figura 4.7. El plano (112) muestra un incremento en TC con la temperatura en todas las presiones, mientras que para los otros planos decrece indicando que el orientación preferencial es para el plano (112) durante la cristalización. Además, el TC para este plano es el más alto bajo 375 Torr. Basado en el tamaño cristalino e indicación de incorporación de Se, implica que las muestras tratadas a 600 °C bajo presión de 375 Torr puede dar mejores resultados en dispositivos.

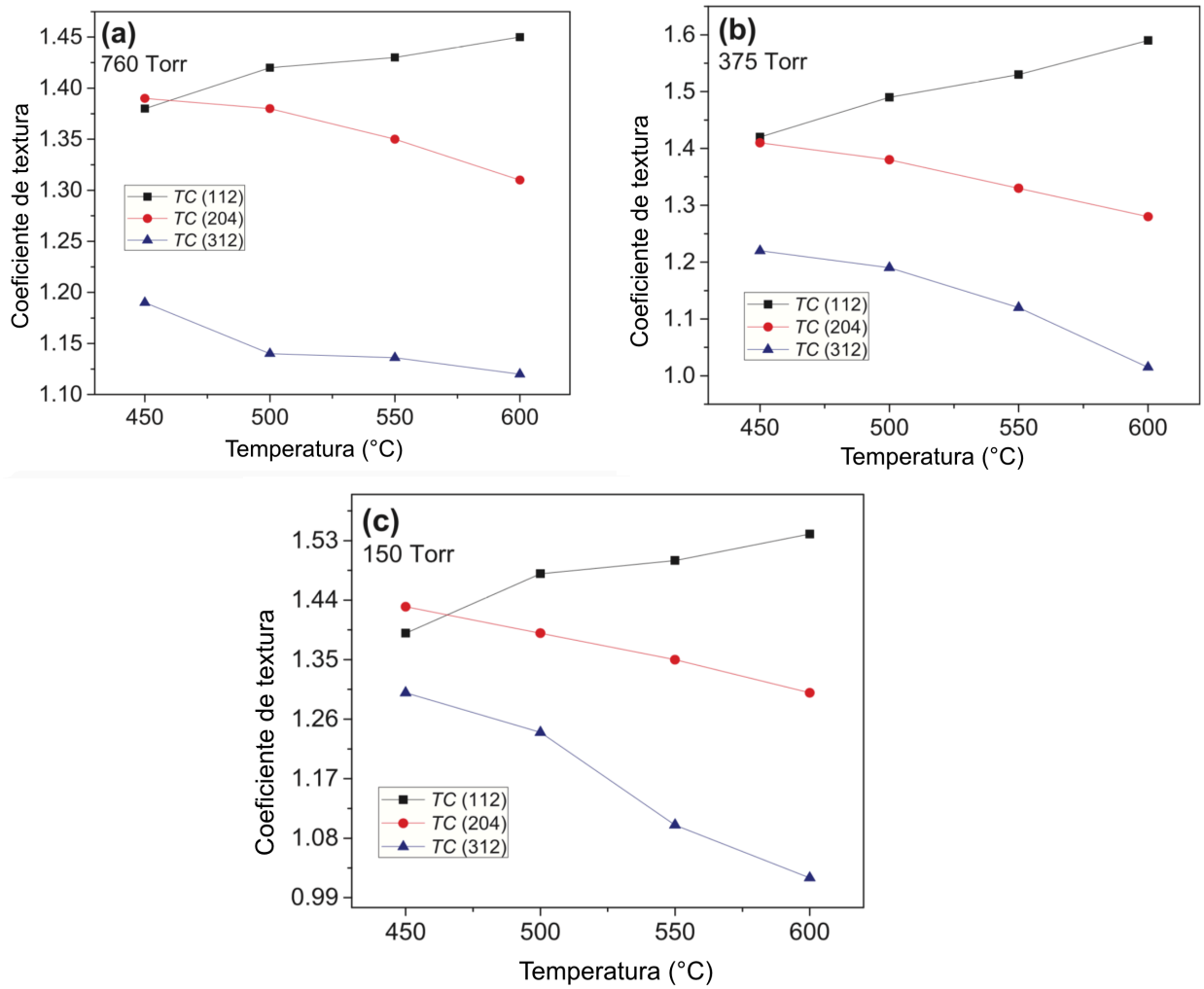


Figura 4.7. Coeficiente de textura de los planos cristalográficos de CZTSSe en función temperatura de tratamiento térmico y presión de la cámara: a) 760 Torr, b) 375 Torr y c) 150 Torr.

Espectroscopía Raman

Con el fin de corroborar los resultados de DRX de la formación de CZTSSe, dispersión Raman de las doce películas CZTSSe fueron medidas. La Figura 4.8 muestra los espectros de Raman para películas CZTSSe tratadas a 600 °C bajo a) 760 Torr, b) 375 Torr y c) 150 Torr. Diferentes modos vibracionales asociados al catión-S ($322 - 377 \text{ cm}^{-1}$) corresponde al modo A1 de CZTS mientras $194 - 197 \text{ cm}^{-1}$ pertenece al modo A1 de CZTSe. Un pequeño desplazamiento para el modo A1 de CZTS con incorporación de Se puede verse, el cual es a consecuencia de la sustitución de átomos de S por Se como es reportado en literatura (M. Dimitrievska H. X.-R.-R., 2014) (H. Xie, 2015). Particularmente, la película tratada bajo 375 Torr presenta el mayor desplazamiento el cual es interpretado a una mayor incorporación de nivel de Se. Este resultado está de acuerdo con los resultados de DRX discutidos arriba. En adición, la relación de intensidad de las bandas A1 ($A1(\text{CZTSe})/A1(\text{CZTS})$) son mayores para las películas tratadas a 375 Torr comparadas con los otros tres lotes, apoyando al argumento de que la incorporación de Se es más favorecida a 375 Torr. Además, del FWHM del espectro Raman, es claro la película tratada bajo 375 Torr presenta mejor cristalinidad lo cual es consistente con los resultados de DRX. La débil banda a 377 cm^{-1} en el caso de la película tratada bajo 150 Torr puede ser asociada con el modo B de CZTS (M. Dimitrievska H. X.-R.-R., 2014). Una muy débil banda observada a 262 cm^{-1} en el caso de la película tratada a 760 Torr puede ser asociada a las trazas de fases de ZnSe en la película. Finalmente, se observan bandas anchas para las muestras bajo 150 Torr y 760 Torr los cuales podrían ser asociados a los mismos factores como la presencia de defectos intrínsecos, modos traslapados de A y B en el compuesto de CZTSSe y la presencia de fases secundaria (ZnSe) con las bandas cercanas a modos CZTSSe (Giovanni Altamura, 2016) (M. Dimitrievska H. X.-R.-R., 2014).

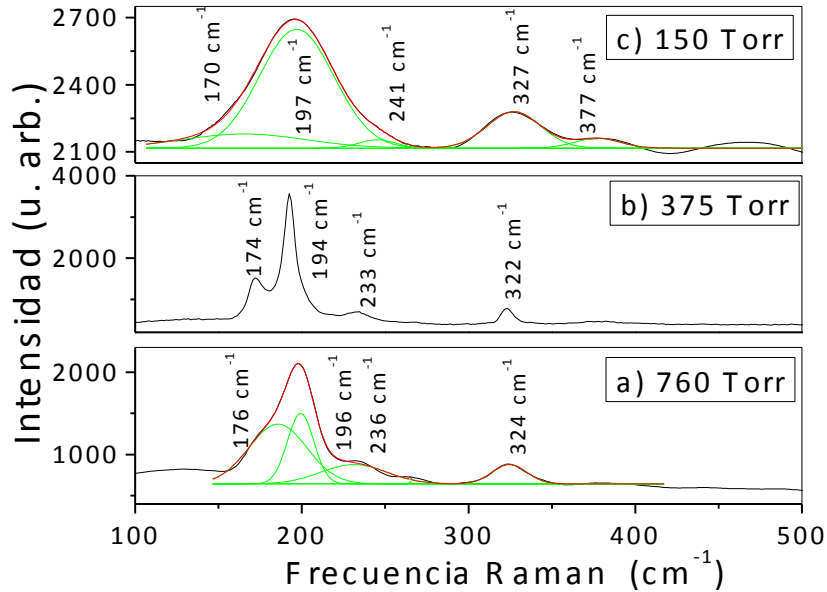


Figura 4.8. Espectro Raman de películas de CZTSSe tratadas a 600 °C bajo: a) 760 Torr, b) 375 Torr y c) 150 Torr.

SEM y análisis EDS

Imágenes SEM de las películas tratadas a 600 °C son presentadas en Figura 4.9 y se puede ver que la morfología es altamente dependiente de la presión de la cámara. Como una importante característica, la superficie de la película tratada bajo 760 Torr, es caracterizada por granos en forma de placas con diferentes tamaños. A diferencia de la muestra a 760 Torr, la muestra tratada a 375 Torr mostró granos bien definidos con tamaños alrededor de 260 nm. Asimismo, la muestra tratada a 375 Torr, presenta una superficie más compacta.

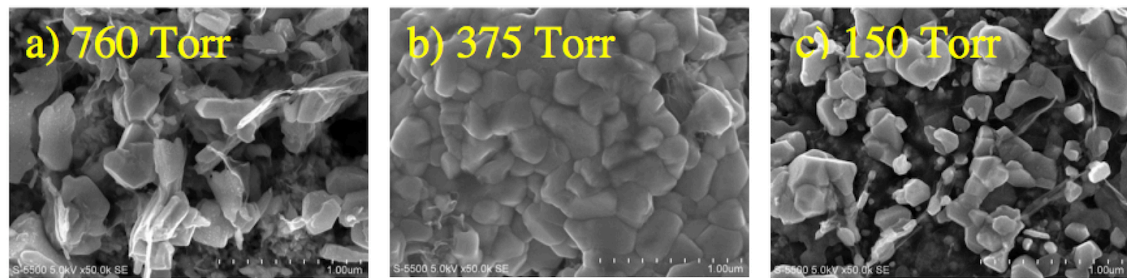


Figura 4.9. Morfología superficial de las películas tratadas a 600 °C bajo presiones de: a) 760 Torr, b) 375 Torr y c) 150 Torr.

La composición elemental de las películas de CZTSSe fueron medidas por la técnica de EDS y se muestra en la Figura 4.10. El impacto de la temperatura de tratamiento en las concentraciones de S y Se es remarcable; con el aumento de temperatura, hay un incremento sistemático en el porcentaje atómico de Se en las películas de CZTSSe que va con un decremento simultáneo de la cantidad de azufre indicando posible remplazo de S por Se in la red cristalina como previamente se ha discutido en resultados DRX y Raman. Puede ser notorio que dependiendo de la presión de la cámara y temperatura de tratamiento, la incorporación de Se dentro de la red de CZTS puede ser ajustado. Películas de CZTSSe con razones composicionales $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ en el rango de 0.23 – 0.53 fueron obtenidas al controlar la presión y temperatura durante el proceso de horneado (Figura 4.10a). En literatura, las películas delgadas de CZTSSe con una razón composicional $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ alrededor de 0.6 ha sido identificada como óptima para aplicaciones en celdas solares (D. A. R. Barkhouse, 2012). Asimismo, la composición de S y Se fue cercana a 1:1 la cual fue conseguida al tratarlas a 600 °C.

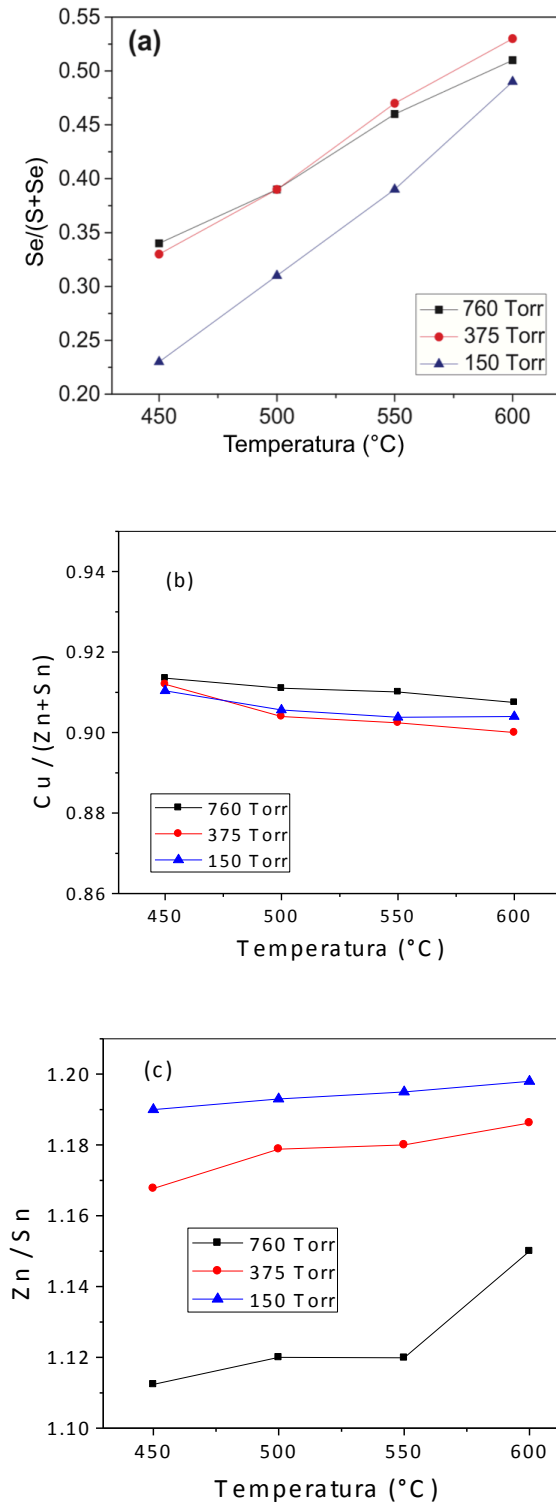


Figura. 4.10. Influencia de la presión y temperatura de tratamiento en las razones de las películas de CZTSSe; a) $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$, b) $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ y c) Zn/Sn .

Una comparación de las razones composicionales Cu/(Zn+Sn) y Zn/Sn son presentados en Figuras 4.10b y 4.10c, respectivamente. La razones de Cu/(Zn+Sn) son de 0.91 para todas las muestras de CZTSSe y son casi independientes a la temperatura y presión. Por otro lado, las razones composicionales de Zn/Sn tienden a incrementar cuando la temperatura alcanza de 550 a 600 °C para las películas horneadas bajo 760 Torr mientras que es casi independiente de la temperatura para las muestras horneadas bajo 375 y 150 Torr. En general, la razón de Zn/Sn para las películas tratadas a más bajas presiones son más altas indicando una pérdida de Sn de las películas debido a su volatilidad (Jing Guo, 2016). Es importante mencionar que las razones composicionales de Cu/(Zn+Sn) y Zn/Sn son cercanas a los valores óptimos, 0.9 y 1.15 respectivamente, reportadas para películas de CZTSSe con buena calidad para aplicaciones en celdas solares.

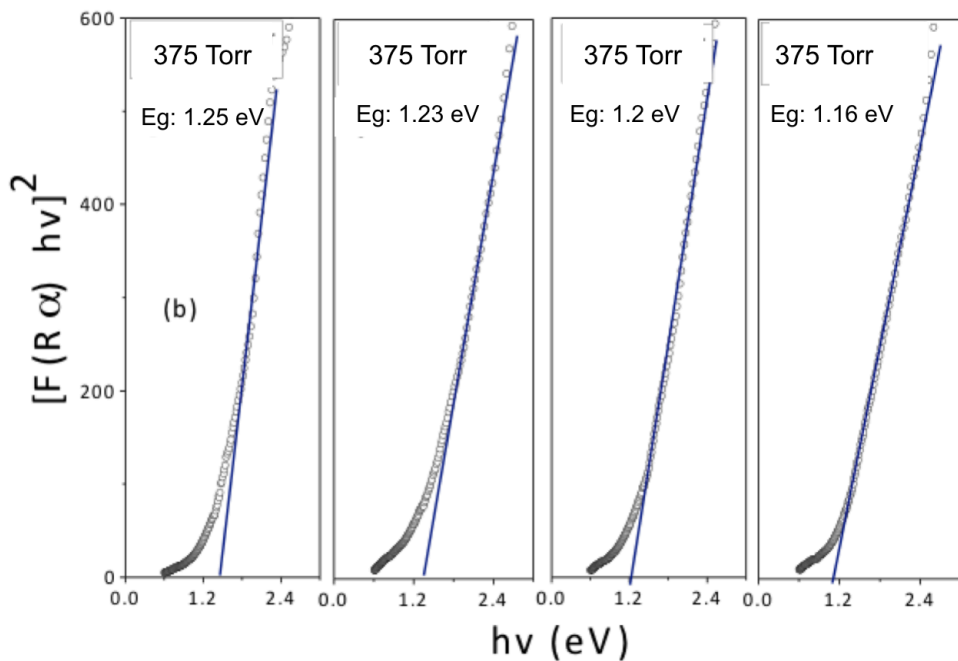
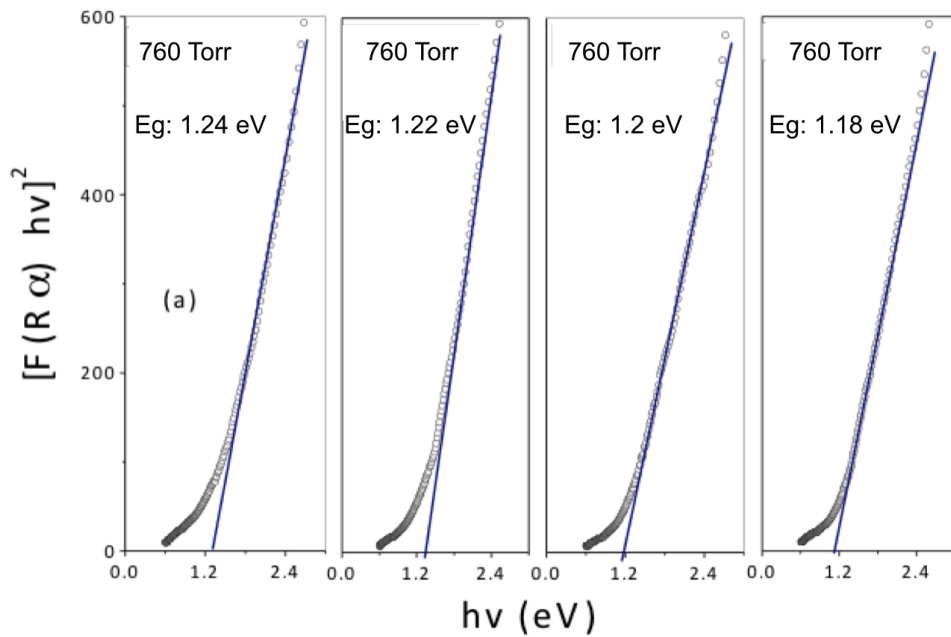
Propiedades ópticas

El análisis UV-Vis basado en las mediciones de transmitancia no es un enfoque adecuado para la evaluación de la banda de energía de las películas depositadas de pasta-tinta por la técnica de Doctor blade. El coeficiente de absorción y brecha de energía de las películas fueron determinadas de la reflectancia del espectro UV-Vis. Bajo el modelo de Kubelka-Munk una transformación de reflectancia $F(R)$ puede computalizada y que es proporcional a α de la siguiente manera:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (5)$$

Donde R es la reflectancia del material. Una estimación de la brecha de energía óptica (E_g) se llevó a cabo por extrapolación lineal de la gráfica $[F(R_\alpha) * hv]^n$ vs (hv) , donde (hv) es la energía del fotón. El valor de n es igual a 2 o 1/2 para las transiciones directas e indirectas en un semiconductor, respectivamente. Las brechas de energía de cada una de las películas de CZTSSe se muestran en la Figura 4.11. Con el afán de demostrar la dependencia del material en la temperatura y presión de tratamiento se realizó una comparación (Figura 4.12). Como era de esperar, el valor de E_g está influenciado por la incorporación de Se. Se puede observar que la energía de brecha de energía de las

películas CZTSSe disminuye gradualmente con el aumento de la temperatura de recocido como resultado de la incorporación de Se, que está de acuerdo con los resultados de EDS y DRX. La influencia de la presión es despreciable. Las muestras tratadas a 600 °C muestran un decremento notable en la brecha de energía y los valores son cercanos a los reportados en la literatura para CZTSe (Silvana Botti, 2011). La película horneada a 600 °C bajo 375 Torr tiene una brecha de energía de 1.16 eV la cual es cercana a la reportada de 1.13 eV de la película de CZTSSe usada para fabricar la celda solar más eficiente (W. Wang, 2014).



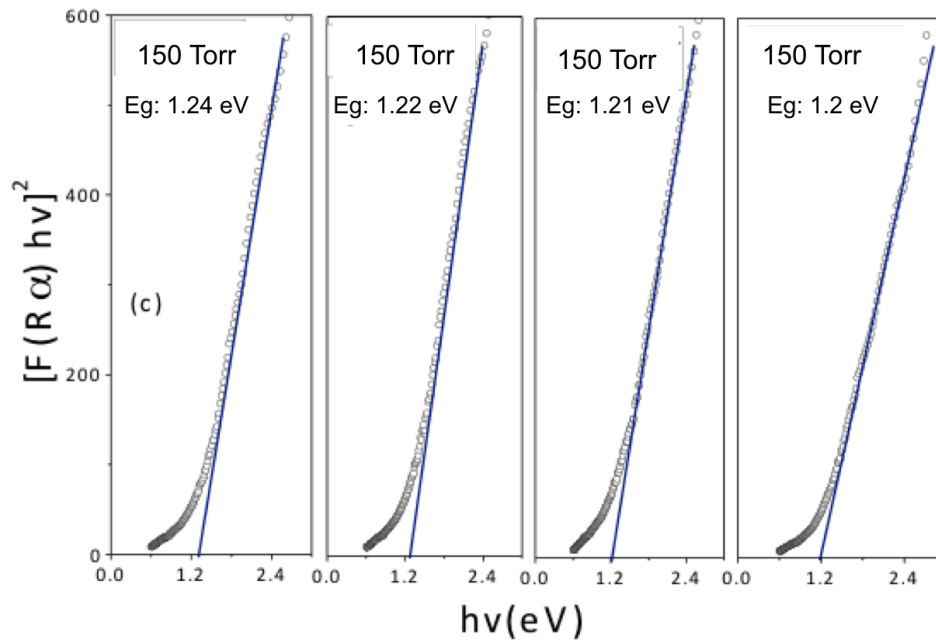


Figura 4.11. Brechas de Energía de películas CZTSSe a 450 °C, 500 °C, 550 °C y 600 °C (a) 760 Torr, (b) 375 Torr y (c) 150 Torr.

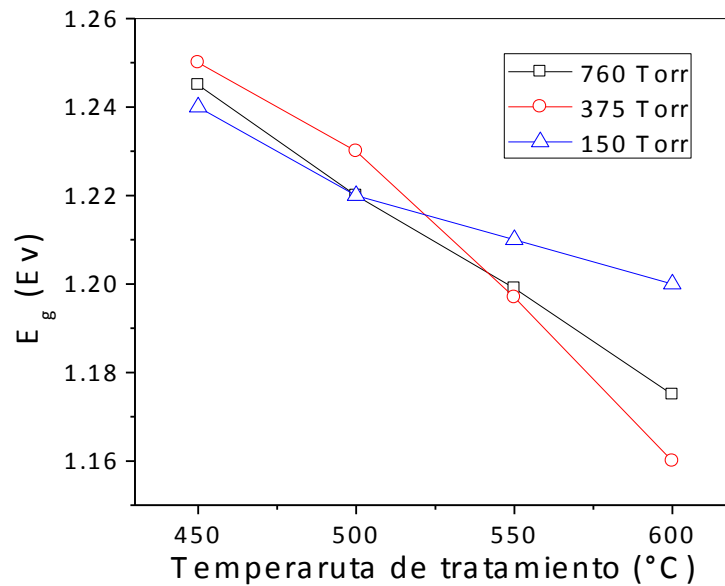


Figura 4.12. Dependencia de la brecha de energía (E_g) en la temperatura y presión de tratamiento en películas de CZTSSe.

Propiedades eléctricas

Tabla 4.3. Resistividad de muestras de CZTSSe en función de condiciones de la presión de cámara y temperatura de tratamiento

Temperatura de Tratamiento	Resistividad ($\Omega\text{ cm}$)		
	760 Torr	375 Torr	150 Torr
450 °C	1.29	1.76	1.45
500 °C	3.28	3.22	3.17
550 °C	6.32	6.81	6.56
600 °C	11.63	14.86	10.45

La variación de la resistividad con la temperatura y la presión de recocido se presenta en la Tabla 4.3. Se obtienen valores de resistividad en el rango 1-15 $\Omega\text{ cm}$ para las muestras CZTSSe, lo cual está en buen acuerdo con los reportados para las películas delgadas de kesterita (F. Liu, 2010). Un aumento de la resistividad se observó con el aumento de la temperatura de todas las presiones de la cámara (Dong-Hau Kuo, 2013). Entre estas muestras, CZTSSe recocido bajo 375 Torr y 600 °C mostró el mayor valor de resistividad. Esto está de acuerdo con los valores de concentración de portador discutidos a continuación. Cuando se trata de la unión p-n, valores de resistividad CZTSSe más altos podrían implicar una mayor zona de agotamiento en el absorbedor.. En consecuencia, las muestras recocidas a 600 °C bajo 375 Torr se espera dar una mejor colección de portador en celdas solares.

En la Figura 4.13 servirá como esquema representativo sobre la prueba realizada de fotorrespuesta. Sin embargo, en la Figura 4.14 muestra la respuesta de fotocorriente de las muestras. Cuando se encendió la luz, la conductividad aumentó como resultado de la generación del portador bajo iluminación. Se observó que la fotorrespuesta era casi nula para las muestras tratadas a 450 y 500 °C, mientras que las películas recocidas a 550 y 600 °C eran fotosensibles. Una lenta decaimiento de la corriente después de que la luz se apagó indica la presencia de fuertes centros de captura de portadores de carga. El

decaimiento de la corriente es muy lenta en el caso de películas recocidas a 550 °C bajo todas las presiones indicando una mayor concentración de estados de trampa. El valor de fotosensibilidad más alto se obtuvo para la muestra recocida a 600 °C bajo 375 Torr corroborando que esta muestra es más adecuada para aplicaciones de celdas solares.

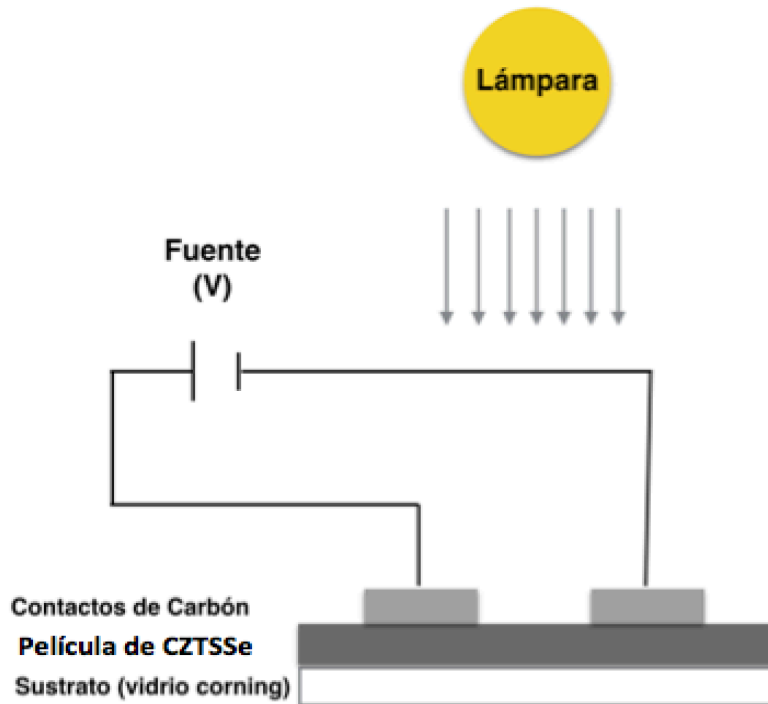


Figura 4.13. Esquema de la prueba de Fotorrespuesta realizada a las películas de nanopartículas de CZTSSe.

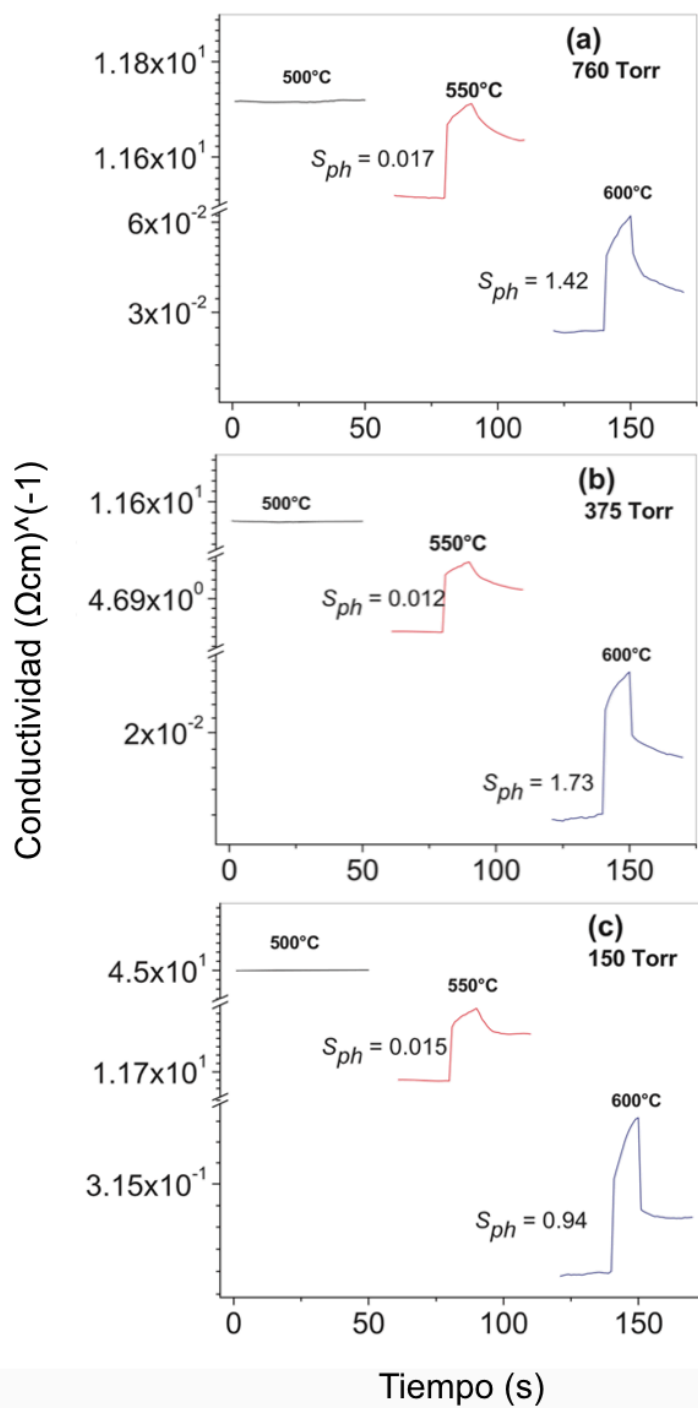


Figura 4.14. Respuesta de fotocorriente de películas CZTSSe sometidas a tratamiento térmico a un rango de temperatura de 450 ° C - 600 ° C bajo diferentes presiones: (a) 760 Torr, (b) 375 Torr y (c) 150 Torr.

Los datos correspondientes a las mediciones de la potencia termoeléctrica (TP) de las películas CZTSSe recocidas a 600 °C se presentan en la Figura 4.15 y los resultados se resumen en la Tabla 4.4. La información sobre la concentración de portadores mayoritarios y los valores de movilidad pueden estimarse a partir de las mediciones TP utilizando las siguientes expresiones (R.A. Smith, 1978):

$$TP = \frac{k}{q} \ln \left(\frac{N_V}{p} \right) \quad (6)$$

$$\mu = \frac{1}{q * p * \rho} \quad (7)$$

Donde k es la constante de Boltzmann, q la carga del electrón, N_V la densidad de banda de valencia de los estados (tomada como $1.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), p la concentración del portador mayoritario, μ la movilidad del portador mayoritario y ρ la resistividad de las muestras (R.A. Smith, 1978). Se obtuvo el valor más alto del parámetro de poder termoeléctrico TP para la muestra tratada a 375 Torr mientras que la muestra que estuvo bajo 150 Torr mostró la más baja. Además, se obtiene una concentración de portador más baja para la muestra recocida a 375 Torr mientras que el valor más alto se encuentra para 150 Torr. Estos resultados están en buen acuerdo con la tendencia de los valores de resistividad reportados anteriormente. Una característica importante observada en la Tabla 4.4 son los valores de movilidad relativamente bajos, que son casi independientes de la presión de la cámara. Además, todas las muestras mostraron conductividad tipo p.

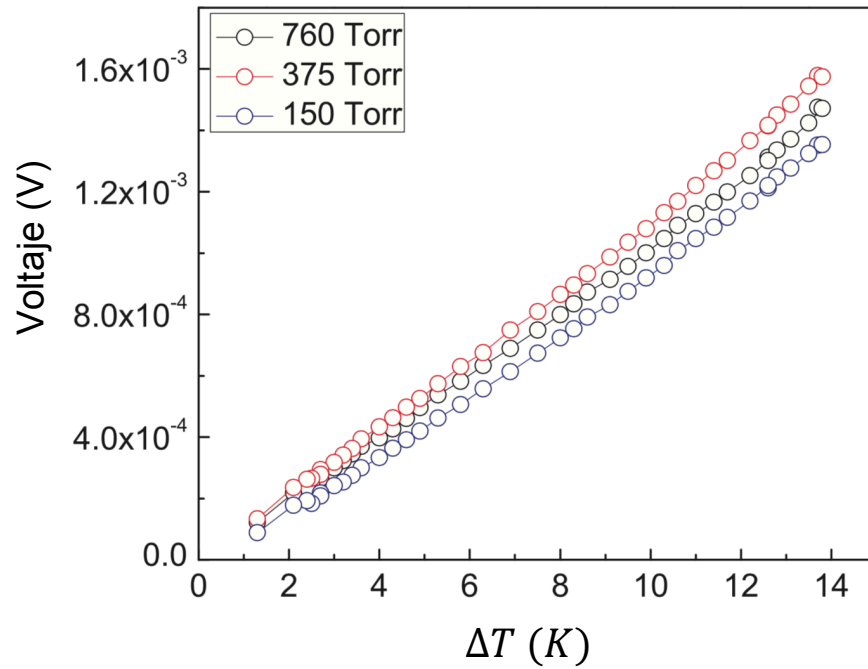


Figura 4.15. Mediciones Seebeck para las películas de CZTSSe tratadas a 600 °C bajo diferentes presiones de cámara.

Tabla 4.4. Poder termoeléctrico, concentración de portadores, movilidad de huecos y tipo de conductividad en función de la presión de cámara de las películas de CZTSSe tratadas a 600 °C.

Presión (Torr)	Poder Termoeléctrico ($\mu V/K$)	Concentración de Cargas Mayoritarias (cm^{-3})	Mobilidad de Huecos (cm^2/Vs)	Tipo de Conductividad
760	88.6	6.44×10^{18}	0.083	p
375	106.4	5.2×10^{18}	0.081	p
150	83.2	6.85×10^{18}	0.087	p

CONCLUSIÓN

En este trabajo se evaluó el efecto de diferentes valores de presión de temperatura y cámara sobre las propiedades de película delgada de kesterita con el fin de desarrollar películas CZTSSe optimizadas por primera vez. Se observaron mejoras en las propiedades estructurales de CZTSSe con una temperatura de recocido que aumentaba de 450 a 600°C para todas las presiones de cámara. Además, se encontró que la temperatura de recocido más alta es la mayor de los valores de fotorrespuesta. Este último resultado podría estar relacionado con el aumento de resistividad para temperaturas de recocido térmico más altas. Por otra parte, se demostró que la energía de banda de separación CZTSSe puede adaptarse dependiendo de la temperatura de recocido térmico y de la presión de la cámara que es el resultado de la incorporación de Se en la red. Además, se lograron valores de banda-gap cercanos al óptimo requerido para una mayor eficiencia de células solares CZTSSe. Se informaron relaciones de composición $\text{Cu} / (\text{Zn} + \text{Sn})$ y Zn / Sn de aproximadamente 0.9 y 1.2, que están en buena correspondencia con el óptimo requerido para la fabricación de celdas solares CZTSSe. Finalmente, la muestra sometida a un recocido térmico a 600 ° C bajo 375 Torr durante 30 min mostró las mejores propiedades estructurales, morfológicas, compositivas, ópticas y eléctricas para aplicaciones de celdas solares. En consecuencia, este documento podría ayudar a dilucidar las condiciones para optimizar las películas delgadas CZTSSe depositadas por Doctor blade para las celdas solares.

BIBLIOGRAFÍA

1. CUEVAS, H. M. (1991). *MÉTODOS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO*. Barcelona, España: Renau J. & Serratosa.
2. Džimbeg-Malčić, V. (2012). KUBELKA-MUNK THEORY IN DESCRIBING OPTICAL PROPERTIES OF PAPER . *Technical Gazette* , 191-196.
3. Enríquez, J. P. (2003). The effect of annealing on the structure of CdTe films electro-deposited on metallic substrates. *Journal of Crystal Growth* , 215–222.
4. C. A. Meza Avendaño, N. R. (2015). *ECS Journal of Solid State Science and Technology* , P91-P96.
5. C. Ming-Yi, C. S.-H.-Y.-W.-Y. (2011). *J. Phys. Chem. C* , 1592–1599.
6. C.K. Miskin, W. Y. (2014). *Prog. Photovolt. Res. Appl* , 23, 654–659.
7. Chawla, V. (2011). *A study of CZTS thin films for solar cell applications*. United States: Stanford University.
8. Schmid, G. (1994). *Clusters and Colloids: From Theory to Applications*. Weinheim: VCH.
9. Schorr, S. (2007). Structural aspects of adamantine like multinary chalcogenides . *Thin Solid Films* , 5985–5991 .
10. S.-W. Chung, G. M. (1998). *Journal Phys. Chem. B* , 102,6685.
11. S. Chen, X. G.-H. (2009). Crystal and electronic band structure of Cu₂ZnSnX₄ (X 1/4 S and Se) photovoltaic absorbers: First-principles insights . *Appl. Phys. Lett.* , 94, 041903 .
12. S. Schorr, H.-J. H. (2007). A neutron diffraction study of the stannite- kesterite solid solution series . *Eur. J. Mineral* , 19, 65–73 .
13. S.E. Habas, H. P. (2010). *Chem. Rev* , 6571.
14. S.R. Hall, J. S. (1978). Kesterite, Cu₂(Zn,Fe)SnS₄, and stannite, Cu₂(Fe,Zn)SnS₄, structurally similar but distinct minerals . *16*, 131–137 .
15. Szwacka, T. (2000). *INTRODUCCIÓN A LA FÍSICA DEL ESTADO SÓLIDO (CRISTALOGRAFÍA)* . Merida, Venezuela: Deapartamento de Física .
16. SALEH, B. E. (1991). *Fundamentals of Photonics*. United States of America: John Wiley & Sons.

17. Safrani T, J. J. (2013). A comparative study of the structure and optical properties of copper sulfide thin films chemically deposited on various substrates. *RSC Advanced* , 23066–23074.
18. Sen, P. Z. (2008). *Solar Energy Fundamentals and Modeling Techniques*. Istanbul, Turkey: Springer.
19. Silvana Botti, D. K. (2011). Band structures of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ from many-body methods. *Appl. Phys. Lett.* , 241915.
20. Smith, R. (1978). *Semiconductors* (second edition ed.). Cambridge University Press.
21. W.Schäfer, R. (1974). Tetrahedral quaternary chalcogenides of the type $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4(\text{Se}_4)$. *Material Research Bulletin* , 645-654.
22. W. Wang, M. W. (2014). Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency . *Adv. Energy Mater* , 1301465.
23. W. WM. Wendlandt, H. H. (1966). *Reflectance Spectroscopy*. John Wiley .
24. Wu, X. (2004). *Solar Energy* .
25. Würfel, P. (2005). *Physics of Solar Cells: From Principles to New Concepts*. Wiley- VCH.
26. Wadia, C., Alivisatos, A. P., & Kammen, D. M. (2009). Materials Availability Expands the Opportunity for Large Scale Photovoltaics Deployment . *Environmental Science & Technology* , . 2072-2077 .
27. Wei Wang, M. T. (2014). Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency . *Adv. Energy Mater* , 1301465 .
28. Ulrich Schubert, D. N. (2000). *Synthesis of Inorganic Materials*. Viena, Austria: WILEY-VCH.
29. T. Cassagneau, J. H. (1999). *Journal Phys. Chem. B* , 1789.
30. T. Maeda, S. N. (2009). Phase stability and electronic structure of In-free photovoltaic semiconductors, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ by first- principles calculation . *Mater. Res. Soc. Symp. Proc* , M04–03 .
31. T.G. Sánchez, X. M. (2016). *Journal of Crystal Growth* , 15–23.
32. Xiaoqi Yu, A. R. (2014). Synthesis and Characterization of CZTS Thin Films by Sol-Gel Method without Sulfurization. *International Journal of Photoenergy* , 6.

33. Y.S. Lee, T. G. (2015). *Adv. Energy. Mater* , 1401372.
34. Y. Xu, N. S. (2009). *Journal American Chemical Society* , 131, 15990.
35. Yu-Pin Lin, Y.-F. C.-E.-C.-P. (2016). *Journal of Alloys and Compounds* , 498–508.
36. A. Benmira, M. A. (2013). Analytical Modeling and Simulation of CIGS Solar Cells. *Energy Procedia* , 36, 618–627.
37. A. I. Kirkland, D. E. (1993.). London : Proc. R. Soc.
38. A. Pateter, W. H. (2015). Investigation on the formation of copper zinc tin sulphide nanoparticles from metal salts and dodecanethiol. *Mater. Chem. Phys.* , 94-98.
39. A.V. Moholkar, S. S. (2011). Development of CZTS thin films solar cells by pulsed laser deposition: influence of pulse repetition rate,. *Sol. Energy* , 1354–1363.
40. Agulló-Rueda, F. (2003). *Microscopía Raman*. . Madrid, España.
41. Bunge, H. (1982). *Texture Analysis in Materials Science*,.
42. Bonnel, D. A. (2001). *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*. Wiley - VCH.
43. D. A. R. Barkhouse, O. G. (2012). Device characteristics of a 10.1% hydrazine-processed Cu₂ZnSn(S_e,S)₄ solar cell. *Prog. Photovolt: Res. Appl* , 6–11.
44. David B. Mitzi, T. K. (2013). Beyond 11% Efficiency: Characteristics of State of the Art Cu₃ZnSn(S, Se)₄ Solar Cells . *Advanced Energy Materials* , 34 - 38 .
45. Dekker, M. (2002). *Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications*. New York : Feldheim.
46. Ding Tanga, Q. W. (2013). An Alternative Route Towards Low-Cost Cu₂ZnSnS₄ Thin Film Solar Cells . *Surface and Coatings Technology* .
47. Dong-Hau Kuo, J.-P. H. (2013). *Surf. Coat. Technol.* , 236, 166–171.
48. F. Liu, Y. L. (2010). *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* , 94, 2431–2434 .
49. F.D. Benedetto, D. B. (2005). Preparation of Cu₂ZnSnS₄ Thin Film by So-Gel Spin-Coated Deposition. *Phys Chem Minerals* , 31.
50. Feynman. (1964). *Lectures on Physics, Quantum Mechanics*. Massachusetts: Addison Wesley.

51. H. Xie, M. D.-M.-R. (2015). *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* , 140, 289–298.
52. H. Hahn, H. S. (1965). Über quaternäre chalcogenide des germaniums und zinn
. Naturwissenschaften , 52, 426 .
53. H. Matsushita, T. M. (2000). Thermal analysis and synthesis from the melts of
 Cu-based quaternary compounds Cu-III-IV-VI₄ and Cu₂-II-IV-VI₄ (II_{1/4} Zn,Cd;
 III_{1/4}Ga,In; IV_{1/4}Ge,Sn; VI_{1/4}Se) . *J. Cryst. Growth* , 208, 416–422 .
54. H. N. Vasan, C. N. (1995). *Journal Mater. Chem.* , 5,1755.
55. Harold P. Klug, L. E. (1974). *X-RAY DIFFRACTION PROCEDURES (For
 Polycrystalline and Amorphous Materials)* . John Wiley & Sons .
56. Guo, Q. H. (2009). Synthesis of Cu₂ZnSnS₄ Nanocrystal Ink and Its Use for
 Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* , 11672–11673.
57. Giovanni Altamura, J. V. (2016). *Chem. Mater.* , 3540–3563.
58. I.D. Olekseyuk, L. G. (2002). Single crystal preparation and crystal structure of
 the Cu₂Zn/Cd, Hg/SnSe₄ compounds . *J. Alloys Compd.* , 141–145 .
59. Ito, K. (2015). *Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells*. Japan:
 Wiley.
60. Jing Guo, W.-H. Z.-L.-W.-X.-J.-N.-X. (2016). *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* ,
 155, 209–215.
61. John R. Ferraro, K. N. (2003). *Introductory Raman Spectroscopy (Second
 edition)* . Academic Press .
62. Jonathan M. Skelton, A. J. (2015). Vibrational spectra and lattice thermal
 conductivity of kesterite-structured Cu₂ZnSnS₄ and Cu₂ZnSnSe₄ . *APL Mater.* ,
 041102 .
63. Kluwer. (1994). *Physics and Chemistry of Metal Cluster Compounds*. Dordrecht:
 L. J. de Jongh.
64. Kruse, L. Y. (2004). Revised Kubelka–Munk theory. I. Theory and application.
Journal of the Optical Society of America A , 21, 1933-1941.
65. M. Sastry, M. R. (2002). *Acc. Chem. Res.* , 847.
66. M. Brust, M. W. (1994). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* , 801.

67. M. Dimitrievska, A. F.-R.-R. (2014). Multiwavelength excitation Raman scattering study of polycrystalline kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films . *Applied Physics Letters* , 021901 .
68. M. Dimitrievska, H. X.-R.-R. (2014). *Appl. Phys. Letters* , 105, 031913.
69. M. Green, K. E. (2016). *Prog. Photovolt: Res. Appl* , 24:905–913.
70. Munce CG, P. G. (2007). A Raman spectroelectrochemical investigation of chemical bath deposited Cu_xS thin films and their modification. *Colloids Surf A* , 295, 152–158.
71. Min Yen Yeh, C. C. (2009). *Advanced Materials Research* , 835-838 .
72. N. R. Jana, L. G. (2001). *Chem. Commun.* , 617.
73. N.M. Shinde, C. L. (2012). Low Cost and Large Area Novel Chemical Synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) . 235, 1420 .
74. Nasir, E. M. (2013). *Int. Rev. Phys.* , 1971-680X.
75. Nakazawa, K. I. (1988). Electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin films. *Journal of Applied Physics* , 2094–2097.
76. Niklasson, W. E. (1997). Applicability conditions of the Kubelka–Munk theory. *Applied Optics* .
77. PETER, L. M. (2011). Towards sustainable photovoltaics: the search for new materials . *Philosophical Transaction of Royal Society* , 17.
78. Persson, C. (2010). Electronic and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. *J. Appl. Phys.* , 053710.
79. Postnikov, N. B. (2010). Electronic structure and lattice dynamics in kesterite-type $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ from first-principles calculations . *PHYSICAL REVIEW B* 82, 205204 2010 , 205204 .
80. O. Vigil-Galán, M. C.-R.-O.-F. (2015). *Solar Energy Materials and Solar Cells* , 557–562.
81. R.A. Smith. (1978). *Semiconductors* (Vol. second ed). Cambridge: Cambridge University Press.
82. R.A. Wibowo, E. L. (2007). Pulsed laser deposition of quaternary $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films . *Phys. Status Solidi A* , 204, 3373–3379 .
83. Rujun Sun, M. Z. (2016). *Material Letters* , 164, 140–143.

84. Roy P, S. S. (2007). Low - Temperature Synthesis of CuS Nanorods by Simple Wet Chemical Method. *Material Letters* , 4.