



**UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO**

DIVISIÓN ACADÉMICA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA



# **Preparación de materiales absorbedores basados en $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ para aplicaciones fotovoltaicas**

## **TESIS**

para obtener el grado de

**Maestro en Ciencias en Ingeniería**

**Presenta:**

Ing. Rafael Torres Ricárdez

**Director:**

Dr. Germán Pérez Hernández

Cunduacán, Tabasco, México.

Agosto de 2017



UNIVERSIDAD JUÁREZ  
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División  
Académica  
de Ingeniería  
y Arquitectura

DIRECCIÓN

OFICIO DAIA/1604/2017  
FECHA: 6 de Julio 2017  
ASUNTO: Autorización de impresión definitiva

**C. ING. RAFAEL TORRES RICARDEZ**  
PASANTE DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA  
PRESENTE.

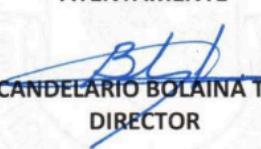
En virtud de haber elaborado su trabajo de Tesis, para obtener el grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería en el cual ha sido la Dr. Germán Pérez Hernández Director de Tesis denominado:

**"PREPARACIÓN DE MATERIALES ABSORBEDORES BASADOS EN  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  PARA APLICACIONES FOTOVOLTAICAS"**

Tengo a bien autorizarle la **IMPRESIÓN DEFINITIVA** de dicho trabajo, continuando con los trámites correspondientes para su examen de obtención de grado.

Sin otro particular, le envío un afectuoso saludo.

ATENTAMENTE

  
DR. CANDELARIO BOLAINA TORRES  
DIRECTOR

UNIVERSIDAD JUÁREZ  
AUTÓNOMA DE TABASCO  
DIVISIÓN ACADÉMICA DE  
INGENIERÍA Y ARQUITECTURA



C.c.p. Archivo

DR'CBT/Dr.JBF/apl\*\*\*





**UNIVERSIDAD JUÁREZ  
AUTÓNOMA DE TABASCO**

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



**División  
Académica  
de Ingeniería  
y Arquitectura**

**COORDINACIÓN DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

Cunduacán, Tabasco, a 5 de Julio de 2017

**MEM/MCI/014/2017**

**PARA: DR. CANDELARIO BOLAINA TORRES**  
DIRECTOR DE LA DAIA  
**DE: COMISIÓN SINODAL**  
**ASUNTO: APROBACIÓN DE IMPRESIÓN TESIS DE MAESTRIA**

Una vez hecha la revisión detallada del Trabajo de Tesis denominado:

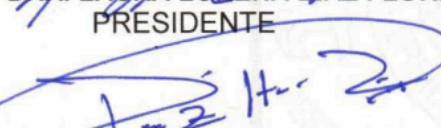
**"PREPARACIÓN DE MATERIALES ABSORBEDORES BASADOS EN  
Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> PARA APLICACIONES FOTOVOLTAICAS"**

Desarrollado por el C. **ING. RAFAEL TORRES RICARDEZ** de la **Maestría en Ciencias en Ingeniería**, le comunicamos que aceptamos la impresión del trabajo, ya que el mismo ha cumplido con los requisitos necesarios.

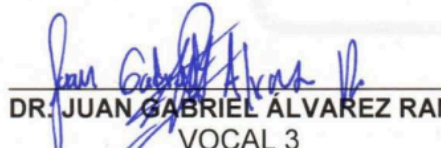
**COMISIÓN SINODAL**

  
**DRA. LAURA LORENA DÍAZ FLORES**  
PRESIDENTE

  
**DR. ERIK RAMÍREZ MORALES**  
SECRETARIO

  
**DR. GERMÁN PÉREZ HERNÁNDEZ**  
VOCAL 1

  
**DRA. LIZETH ROJAS BLANCO**  
VOCAL 2

  
**DR. JUAN GABRIEL ÁLVAREZ RAMÍREZ**  
VOCAL 3

c.c.p. Archivo

## CARTA AUTORIZACIÓN

El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominada "Preparación de materiales absorbedores basados en  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  para aplicaciones fotovoltaicas", <sup>12</sup> de la cual soy autor y titular de los Derechos de Autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis antes mencionada, será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa más no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la Universidad tenga relación institucional.

Por lo antes manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y <sup>13</sup> manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en éste documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco a los 10 días del mes de julio del año 2017.

AUTORIZÓ

  
RAFAEL TORRES RICÁRDEZ

TESISTA

## Agradecimientos

A Dios, que me ha permitido cumplir todas mis metas, me ha guiado por el mejor camino hacia mis sueños y que en todo momento está protegiendome y cuidando cada uno de mis pasos.

A mi familia, quienes me han brindado el apoyo, el amor y la fortaleza para afrontar la vida, todo lo que soy y algun día seré es gracias a ustedes.

A Fer, mi fuerza y mi motor. Mi vida entera se ha vuelto una aventura desde que estas conmigo. Nada ni nadie me logra hacer tan feliz. Sin duda nada seria igual sin tu apoyo, sin tus consejos y sin tu fortaleza en mis peores momentos. Mis logros son tambien tuyos porque siempre estas junto a mi.

A mi alma máter la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, cuna de mi formación y fuente de todos mis conocimientos, por ayudarme y permitirme pertenecer a esta gran familia juchiman.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por brindarme los medios para lograr alcanzar una meta importante y ser pieza fundamental en mi desarrollo academico.

Un agradecimiento especial al Dr. Germán Pérez Hernández, por confiar en mi desde el principio, por que sin su apoyo y su orientación en mis primeros pasos en esta etapa. Sus consejos, sus enseñanzas y su dedicación siguen formando mí ser investigador.

A la Dra. Laura Diaz, el Dr. Erik Ramirez, la Dra. Lizeth Rojas y el Dr. Juan Gabriel Alvarez, por mostrarme las areas de mejora, por sus observaciones y por todo el apoyo que permitieron mejorar cada etapa durante este proyecto.

## Dedicatoria

A Nandy

No hay bendición más grande que estar a tu lado. Me has dado la fuerza y el apoyo que he necesitado en los momentos difíciles, siempre sabes que decir o hacer para hacer de mí una mejor persona. Eres mi vida. Te amo!



# Contenido

|                                                                    |           |
|--------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Agradecimientos .....</b>                                       | <b>1</b>  |
| <b>Dedicatoria .....</b>                                           | <b>2</b>  |
| <b>Índice de Figuras.....</b>                                      | <b>5</b>  |
| <b>Índice de Tablas.....</b>                                       | <b>6</b>  |
| <b>Resumen .....</b>                                               | <b>7</b>  |
| <b>Abstract .....</b>                                              | <b>8</b>  |
| <b>Simbología y Glosario .....</b>                                 | <b>9</b>  |
| <b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN .....</b>                              | <b>10</b> |
| 1.1    Objetivos.....                                              | 12        |
| 1.1.1    Objetivo General.....                                     | 12        |
| 1.1.2    Objetivo Especifico.....                                  | 12        |
| 1.2    Hipótesis .....                                             | 12        |
| 1.3    Alcances .....                                              | 13        |
| 1.4    Estructura de la Tesis.....                                 | 13        |
| Referencias .....                                                  | 14        |
| <b>CAPÍTULO 2.MARCO TEÓRICO .....</b>                              | <b>16</b> |
| 2.1    Energía solar .....                                         | 16        |
| 2.1.1    Energía Solar en México .....                             | 18        |
| 2.2    Semiconductores .....                                       | 19        |
| 2.2.1    Características.....                                      | 19        |
| 2.2.2    Clasificación .....                                       | 21        |
| 2.3    Celdas Solares basadas en $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ..... | 22        |
| 2.3.1    Propiedades del $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .....         | 22        |
| 2.4    Electrodepósito de Películas Metálicas.....                 | 24        |
| 2.4.1    Voltamperometría Cíclica .....                            | 26        |
| 2.5    Técnicas de Caracterización de Semiconductores .....        | 27        |
| 2.5.1    Difracción de Rayos X .....                               | 27        |
| 2.5.2    Microscopía Electrónica de Barrido .....                  | 30        |
| 2.5.3    Energía Dispersiva de Rayos X.....                        | 31        |

|                                                                        |           |
|------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.5.4 Espectrofotometría UV-Vis .....                                  | 32        |
| Referencias .....                                                      | 33        |
| <b>CAPÍTULO 3. DISEÑO EXPERIMENTAL .....</b>                           | <b>37</b> |
| 3.1 Celda Electroquímica.....                                          | 37        |
| 3.2 Substratos.....                                                    | 37        |
| 3.3 Solución Electroquímicas.....                                      | 38        |
| 3.4 Análisis Electroquímicos .....                                     | 38        |
| 3.5 Diseño Experimental.....                                           | 39        |
| 3.6 Electrodepósito .....                                              | 40        |
| 3.6.1 Sulfuros Metálicos .....                                         | 40        |
| 3.6.2 Absorbedor $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .....                     | 40        |
| 3.7 Tratamiento Térmico.....                                           | 40        |
| 3.8 Caracterización de las Películas Delgadas Electrodepositadas ..... | 40        |
| 3.8.1 Caracterización estructural.....                                 | 40        |
| 3.8.2 Análisis morfológico y composición elemental .....               | 41        |
| 3.8.3 Propiedades ópticas.....                                         | 41        |
| Referencias .....                                                      | 41        |
| <b>CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>                        | <b>42</b> |
| 4.1 Análisis Electroquímicos .....                                     | 42        |
| 4.2 Películas de Sulfuros Metálicos.....                               | 45        |
| 4.2.1 Sulfuro de Cobre .....                                           | 45        |
| 4.2.2 Sulfuro de Zinc .....                                            | 53        |
| 4.3 Películas de CZTS.....                                             | 59        |
| Referencias .....                                                      | 65        |
| <b>CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES .....</b>                                  | <b>69</b> |
| 5.1 Sulfuros Metálicos.....                                            | 69        |
| 5.2 Absorbedor $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .....                       | 70        |
| <b>CAPÍTULO 6. RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS.....</b>                 | <b>72</b> |
| <b>Anexos .....</b>                                                    | <b>73</b> |

## Índice de Figuras

|                                                                                                                                                                                                                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 2.1 Espectro Solar de AM0 y AM1.5 [10].                                                                                                                                                                                                                        | 17 |
| Figura 2.2 Franja Solar                                                                                                                                                                                                                                               | 18 |
| Figura 2.3 Estructura de Bandas de Energía                                                                                                                                                                                                                            | 20 |
| Figura 2.4. Estructura cristalina de Calcopirita, Kesterita y Estannita CZTS.                                                                                                                                                                                         | 23 |
| Figura 2.5. Diagrama de una celda electroquímica de dos electrodos.                                                                                                                                                                                                   | 25 |
| Figura 2.6. Esquema de celda electroquímica de tres electrodos para voltamperometría cíclica.                                                                                                                                                                         | 26 |
| Figura 2.7. Esquema de un resultado típico de las mediciones de Voltamperometría Cíclica [46].                                                                                                                                                                        | 27 |
| Figura 2.8. Diagrama para la derivación de la Ley de Bragg                                                                                                                                                                                                            | 28 |
| Figura 2.9. Diagrama del Difractómetro de Debye-Scherrer [50]                                                                                                                                                                                                         | 29 |
| Figura 2.10. Tipos de Patrones de Difracción de sustancias.                                                                                                                                                                                                           | 30 |
| Figura 2.11. Diagrama de los componentes básicos del microscopio electrónico de barrido SEM [52].                                                                                                                                                                     | 31 |
| Figura 4.1. Voltamperometría Cíclica de la Solución Electroquímica de $\text{Cu}_2\text{S}$ .                                                                                                                                                                         | 43 |
| Figura 4.2. Voltamperometría Cíclica de la Solución Electroquímica de $\text{ZnS}$ .                                                                                                                                                                                  | 43 |
| Figura 4.3. Voltamperometría Cíclica de la Solución Electroquímica CZTS.                                                                                                                                                                                              | 44 |
| Figura 4.4. Patrón de XRD de las películas de $\text{Cu}_2\text{S}$ sin tratamiento térmico.                                                                                                                                                                          | 45 |
| Figura 4.5. Patrón de XRD de las películas de $\text{Cu}_2\text{S}$ con tratamiento térmico en atmósfera inerte a) $T = 250^\circ\text{C}$ b) $T = 350^\circ\text{C}$ .                                                                                               | 46 |
| Figura 4.6. Patrón de XRD de las películas de $\text{Cu}_2\text{S}$ con tratamiento térmico en atmósfera de azufre a) $T = 250^\circ\text{C}$ b) $T = 350^\circ\text{C}$ .                                                                                            | 47 |
| Figura 4.7. Proporción $[c]/[a]$ de las películas de $\text{Cu}_2\text{S}$ con tratamiento térmico a temperatura de a) $250^\circ\text{C}$ y b) $350^\circ\text{C}$ .                                                                                                 | 48 |
| Figura 4.8. Imágenes SEM de películas de $\text{Cu}_2\text{S}$ depositadas aplicando un potencial de a) $-600\text{ mV}$ , b) $-585\text{ mV}$ , c) $-570\text{ mV}$ y d) $-555\text{ mV}$ , tratadas térmicamente a $250^\circ\text{C}$ y atmósfera Inerte.          | 49 |
| Figura 4.9. Imágenes SEM de películas de $\text{Cu}_2\text{S}$ depositadas a $-555\text{ mV}$ y tratadas térmicamente a) Atm Inerte $250^\circ\text{C}$ , b) Atm Inerte $350^\circ\text{C}$ , c) Atm Azufre $250^\circ\text{C}$ y d) Atm Azufre $350^\circ\text{C}$ . | 50 |
| Figura 4.10. Variación de la proporción $\text{Cu/S}$ vs. Potencial aplicado para el depósito de películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{S}$ .                                                                                                                        | 51 |
| Figura 4.11. Gráficos $T_{\text{auc}}$ de las películas de $\text{Cu}_2\text{S}$ depositadas con un potencial de a) $-600\text{ mV}$ , b) $-585\text{ mV}$ , c) $-570\text{ mV}$ , d) $-555\text{ mV}$ .                                                              | 52 |
| Figura 4.12. Patrón de XRD de las películas de $\text{ZnS}$ tratadas a $150^\circ\text{C}$ bajo condiciones de a) Atm Inerte, b) Atm Azufre.                                                                                                                          | 54 |
| Figura 4.13. Patrón de XRD de las películas de $\text{ZnS}$ tratadas a $250^\circ\text{C}$ bajo condiciones de a) Atm Inerte, b) Atm Azufre.                                                                                                                          | 55 |
| Figura 4.14. Proporción $[c]/[a]$ de las películas de $\text{ZnS}$ con tratamiento térmico a temperatura de a) $150^\circ\text{C}$ y b) $250^\circ\text{C}$ .                                                                                                         | 56 |

|                                                                                                                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 4.15. Imágenes SEM de las películas de ZnS depositadas a -590 mV con tratamiento térmico a) Atm Inerte 150 °C, b) Atm Inerte 250 °C, c) Atm Azufre 150 °C y d) Atm Azufre 250 °C. .... | 57 |
| Figura 4.16. Variación de la proporción Zn/S vs. Potencial aplicado para el depósito de películas delgadas de ZnS .....                                                                       | 58 |
| Figura 4.17. Variación de la banda prohibida de energía de las películas de ZnS de acuerdo al a) potencial aplicado y b) condiciones de tratamiento térmico. ..                               | 59 |
| Figura 4.18. Patrón de XRD de las películas de CZTS a) sin tratamiento térmico, b) 200 °C, c) 300 °C, d) 400 °C y e) 500 °C. ....                                                             | 60 |
| Figura 4.19. Contenido de las películas depositadas mediante electrodeposición. ....                                                                                                          | 61 |
| Figura 4.20. Variación de la composición química elemental de las películas de CZTS. ....                                                                                                     | 62 |
| Figura 4.21. Imágenes SEM de las películas de CZTS, a) Sin tratamiento térmico y con tratamiento a b) 200 °C, c) 300 °C, d) 400 °C y e) 500 °C. ....                                          | 63 |
| Figura 4.22. Grafico Tauc de las películas de CZTS para determinar el ancho de banda de energía. ....                                                                                         | 65 |

## Índice de Tablas

|                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------|----|
| Tabla 3.1. Composición de las soluciones electroquímicas. .... | 38 |
| Tabla 3.2. Diseño experimental. ....                           | 39 |

## Resumen

El  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS), es un compuesto cuaternario que tiene una banda prohibida de 1.4 a 1.5 eV y un coeficiente de absorción en el rango del espectro visible, así como una estructura cristalina similar a la estructura tipo calcopirita. El proceso de síntesis tradicional de las capas de CZTS incluye dos etapas: a) la formación de la capa metálicas precursora y b) el tratamiento térmico en atmósfera de azufre, la capa precursora está compuesta por una serie de películas delgadas de sulfuros metálicos, como sulfuro de cobre, sulfuro de zinc y sulfuro de estaño. Las películas de sulfuro de cobre y sulfuro de zinc, así como las películas de CZTS fueron depositadas mediante la técnica de electrodeposición, seguido de un tratamiento térmico. Las películas de  $\text{Cu}_2\text{S}$  fueron depositadas utilizando potenciales de reducción en un rango de -0.6 a -0.555 V con un tiempo de depósito de 1000 s, el depósito de las películas de ZnS se llevó a cabo utilizando potenciales entre -0.65 a -0.56 V. El tratamiento térmico aplicado a ambos materiales se realizó variando atmósfera, inerte y azufre, y la temperatura, entre 150 y 350 °C. Las películas de CZTS se depositaron con una densidad de corriente de 5 mA/cm<sup>2</sup> durante un periodo de 100 s. El tratamiento postdepósito se llevó a cabo en atmósfera de azufre con temperaturas de 200 a 500 °C. Se analizaron las propiedades de las películas depositadas utilizando UV-Vis, XRD y SEM-EDS. Las películas depositadas presentaron una estructura hexagonal en fase calcocita para  $\text{Cu}_2\text{S}$  con una banda prohibida de energía en el rango entre 1.7 y 1.8 eV y para el ZnS una estructura hexagonal en fase wurtzita, la banda prohibida de energía está en el rango de 3.7 y 3.82 eV. Las películas de CZTS presentaron estructura tetragonal en fase kesterita, mostraron una banda prohibida de energía entre 1.52 y 2 eV. Las técnicas de caracterización demostraron la modificación en las propiedades del material debido a la presencia o deficiencia de azufre en las películas.



## Abstract

Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) is a quaternary compound with a band gap of 1.4 to 1.5 eV and an absorption coefficient in the visible spectrum range, as well as a crystalline structure similar to the chalcopyrite type structure. The traditional synthesis process of the CZTS layers includes two steps: a) the formation of the precursor metal layer and b) the thermal treatment under a sulfur atmosphere, the precursor layer is composed of a series of thin films of metal sulfides such as copper sulfide, zinc sulfide and tin sulfide. Copper sulfide and zinc sulfide films as well as CZTS films were deposited by the electrodeposition technique, followed by a heat treatment. Cu<sub>2</sub>S films were deposited using reduction potentials in a range of -0.6 to -0.555 V with a deposit time of 1000 s, the deposit of the ZnS films was carried out using potentials between -0.65 to -0.56 V. The thermal treatment applied to both materials was carried out varying atmosphere, inert and sulfur, and the temperature, between 150 and 350 ° C. The CZTS films were deposited at a current density of 5 mA / cm<sup>2</sup> over a period of 100 s. The post-deposition treatment was carried out in a sulfur atmosphere at temperatures of 200 to 500 ° C. The properties of deposited films were analyzed using UV-Vis, XRD and SEM-EDS. The deposited films had a hexagonal structure in chalcocite phase for Cu<sub>2</sub>S with a band gap in the range between 1.7 and 1.8 eV and for ZnS a hexagonal structure in phase wurtzite, the band gap is in the range of 3.7 and 3.82 eV. The CZTS films showed a tetragonal structure in the Kesterite phase, showing a band gap between 1.52 and 2 eV. Characterization techniques demonstrated the modification in the properties of the material due to the presence or deficiency of sulfur in the films.

## Simbología y Glosario

$\lambda_g$  Longitud de onda de luz máxima

$E_g$  Energía del fotón

$c$  Velocidad de luz en el vacío

$h$  Constante de Planck

$d_{hkl}$  Distancia interplanar

**Irradiación Solar:** La radiación solar es el conjunto de radiaciones electromagnéticas emitidas por el Sol.

**Semiconductor:** Es un elemento que se comporta como un conductor o como un aislante dependiendo de diversos factores, como por ejemplo el campo eléctrico o magnético, la presión, la radiación que le incide, o la temperatura del ambiente en el que se encuentre.

**8**  
**Energía Fotovoltaica:** Fuente de energía que produce electricidad de origen renovable, obtenido directamente a partir de la radiación solar mediante un dispositivo semiconductor denominado célula fotovoltaica.

**8**  
**Electrodeposición:** Tratamiento electroquímico donde se apegan los cationes metálicos contenidos en una solución acuosa para ser sedimentados sobre un objeto conductor creando una capa.

**Campo eléctrico:** Campo físico que se representa, mediante un modelo que describe la interacción entre cuerpos y sistemas con propiedades eléctricas.

**18**  
**Estructura Cristalina:** Forma sólida de cómo se ordenan y empaquetan los átomos, moléculas, o iones, de manera ordenada y con patrones de repetición que se extienden en las tres dimensiones del espacio.

## CAPÍTULO 1.

### INTRODUCCIÓN

Las energías renovables constituyeron un estimado del 27.7% de energía generada en el planeta, misma que es suficiente para abastecer cerca del 22.8% de la electricidad mundial, principalmente la energía eólica, energía geotérmica y energía solar [1, 2]. El flujo de energía que llega a la tierra proveniente del Sol alcanza niveles arriba del  $1.2 \times 10^{17}$  W, aproximadamente 20 MW por persona, con lo que se podría suministrar suficiente energía a una población de 50 000 personas, la máxima densidad del flujo solar llega a  $1 \text{ kWm}^{-2}$  [1]. La energía fotovoltaica, ha sido una de las tecnologías de energía renovables de más rápido crecimiento, la capacidad mundial creció de 3.7 GW en 2004 a más de 250 GW en 2015 [2, 3]. Los módulos fotovoltaicos producen la energía eléctrica directamente de la transformación de la radiación electromagnética, especialmente la luz solar. Estos módulos están formados por celdas solares, también llamadas celdas fotovoltaicas, conectadas en serie-paralelo y preparadas para su instalación exterior [4].

Las celdas fotovoltaicas están formadas por semiconductores que permiten a los fotones mover electrones fuera de la red cristalina dejando un par electrón-hueco que se difunden en un campo eléctrico para separar los contactos, generando electricidad de corriente continua [5], dicho proceso se denomina efecto fotovoltaico. Las celdas solares se producen a partir de una amplia gama de materiales. Dentro de estos se encuentra el Silicio, que es el más comúnmente utilizado como material semiconductor para celdas solares de estado sólido [6]. Sin embargo, hay un creciente interés en otras tecnologías, solo tres nuevos tipos de materiales fotovoltaicos han sido llevadas a la producción a nivel industrial, tales como el Silicio amorfo (a-Si), el Teluro de Cadmio (CdTe) y compuestos tipo Calcopirita de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (CIGSSe) y  $\text{CuInS}_2$  (CIS) [7].

Un material semiconductor prometedor es el  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS), es un compuesto cuaternario que tiene una banda prohibida de 1.4 a 1.5 eV y un coeficiente de absorción en el rango del espectro visible, así como una estructura cristalina similar a la estructura tipo calcopirita [8–10]. El CZTS tiene estructura y propiedades similares a compuestos como CdTe,  $\text{CuIn}(\text{SSe})_2$  y  $\text{Cu}(\text{InGa})(\text{SSe})_2$ , con las que se han obtenido eficiencias cerca del 20% [11, 12], por lo cual el CZTS sería un material rentable y para su utilización en celdas solares a escala industrial. <sup>5</sup> El proceso de síntesis tradicional de las capas de CZTS incluye dos etapas: a) la formación de las capas metálicas precursoras y b) el tratamiento térmico en atmósfera de azufre. Las técnicas para el depósito de estos materiales, pueden ser físicos, como evaporación térmica, pulverización catódica o depósito por haz de luz; o químicos, tales como electrodeposición, sol-gel, baño químico [7, 13].

Una de las ventajas de los procesos químicos como el electrodeposición es que se puede realizar el depósito en condiciones ambientales y la eficiencia en la utilización de los reactivos, además utiliza pequeñas cantidades de energía [14, 15], ha sido utilizada en diversas ocasiones para el depósito de películas delgadas, tales como la fabricación de películas de Sulfuro de Plata-estaño [16], el estudio de las perturbaciones en el depósito de CIGS [17] y la optimización de películas de CdTe para fabricación de celdas solares [18]. La técnica de electrodeposición es un método sencillo para el depósito de películas delgadas, consiste en la inmersión de un sustrato en una solución de iones metálicos y la aplicación de un potencial que hace que los iones se reduzcan en la superficie del sustrato [19]. Sin embargo, las investigaciones realizadas sobre el CZTS aún no consiguen dar como resultado niveles de eficiencia equiparables a los alcanzados por otros materiales, la mayor eficiencia alcanzada se encuentra aproximadamente en 12.5%, con lo que no es posible su utilización a escala industrial [20, 21]. Por lo tanto, es necesario llevar a cabo mayores esfuerzos de investigación, principalmente en el análisis de las vías de reacción del compuesto.

cuaternario y el estudio de los compuestos binarios precursores para mejorar la cristalinidad del material, y con ello mejorar sus características fotovoltaicas. El presente trabajo busca investigar la diferencia en estructura, estequiometría y propiedades ópticas de los sulfuros metálicos precursores, mediante la variación del potencial de reducción utilizado durante el electrodeposición. Además del depósito del material absorbente CZTS y su caracterización estructural, morfológica y óptica, utilizando la técnica de electrodeposición.

## **1.1 Objetivos**

### *1.1.1 Objetivo General*

Determinar las propiedades físicas de películas de CZTS soportados sobre sustratos de vidrio conductor.

### *1.1.2 Objetivo Específico*

- Depositar por el método de Electrodeposición las capas precursoras de ZnS y Cu<sub>2</sub>S.
- Tratar térmicamente las capas obtenidas de ZnS y Cu<sub>2</sub>S para mejorar su cristalinidad.
- Caracterizar estructural, morfológica y ópticamente las capas precursoras.
- Depositar por el método de Electrodeposición las películas de CZTS y su tratamiento térmico.
- Caracterizar estructural, morfológica y ópticamente las películas de CZTS.

## **1.2 Hipótesis**

Las características físicas, como el ancho de banda, la cristalinidad, la uniformidad del depósito, de las películas delgadas de los sulfuros metálicos precursores del Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> depositadas en vidrio conductor mediante la técnica de electrodeposición, varían de acuerdo al potencial de reducción utilizado. El co-

electrodeposición de los sulfuros precursores utilizando densidad de corriente y la aplicación del tratamiento térmico en atmósfera de azufre, es viable para la formación del absorbedor CZTS.

### 1.3 Alcances

- La temperatura del baño electroquímico tendrá un valor de 80 °C para el depósito de  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{ZnS}$ .
- Los potenciales de depósito de las películas de  $\text{Cu}_2\text{S}$  a 80 °C será entre 555 y 600 mV y de las películas de  $\text{ZnS}$  a 80 °C serán entre 560 y 650 mV.
- La atmósfera del tratamiento térmico será de gas inerte y de azufre.
- Las temperaturas del tratamiento térmico de las películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{S}$  serán de 250 °C y 350 °C, para las películas de  $\text{ZnS}$  serán de 150 °C y 250 °C.
- Las películas de CZTS se depositarán con una densidad de corriente de  $-5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .
- La temperatura del tratamiento térmico del CZTS serán entre 200 y 500 °C, en atmósfera de azufre.

### 1.4 Estructura de la Tesis

El documento está estructurado de la siguiente manera: en el capítulo 1 se desarrolla la introducción de la investigación, su justificación, los objetivos alcanzados, la hipótesis propuesta, los alcances abarcados por el proyecto; en el capítulo 2 se presenta el marco teórico, que comprende información general sobre la energía solar, las celdas solares, los semiconductores, las celdas solares basadas en kesterita y las propiedades de los sulfuros metálicos precursores, además de las técnicas de depósito de películas semiconductoras y las técnicas



de caracterización de dichas películas; en el capítulo 3 se explican detalladamente las actividades realizadas durante el desarrollo experimental, tales como la técnica de depósito utilizadas y las técnicas de caracterización; en el capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos durante la investigación, así como la discusión realizada comparando los resultados obtenidos con los resultados de otras investigaciones similares; en el capítulo 5 se describen las conclusiones obtenidas como producto de la investigación realizada, y finalmente en el capítulo 6 se presentan diversas recomendaciones y las perspectivas a futuro.

## Referencias

- [1] Twidell J, Weir T. *Renewable Energy Resources*. 3era ed. New York. Epub ahead of print 2015. DOI: 10.4324/9780203478721.
- [2] REN21. *Renewables 2015 Global Status Report - Key Findings* [http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2015/07/GSR2015\\_Key-Findings\\_SPANISH.pdf](http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2015/07/GSR2015_Key-Findings_SPANISH.pdf) (2015).
- [3] Kaartemo V. Creation and Shaping of the Global Solar Photovoltaic (PV) Market. In: *Climate Change and the 2030 Corporate Agenda for Sustainable Development*, pp. 227–247.
- [4] Obando Hernández KS. *Diseño y construcción de un prototipo de un nodo transmisor unisensorial energéticamente autónomo para zonas con climas tropicales*. Instituto Tecnológico de Costa Rica, 2012.
- [5] International Energy Agency. *Solar Energy Perspectives*. París, Francia. Epub ahead of print 2011. DOI: 10.1787/9789264124585-en.
- [6] Parlevliet D, Moheimani N. Efficient conversion of solar energy to biomass and electricity. *Aquat Biosyst* 4; 10: 4.
- [7] Fernando M, Morales H. Estado actual de las celdas solares basadas en capas absorbentes de bajo costo  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , perspectivas y nuevos aportes realizados. *Univ Nac Colomb*; 2.
- [8] Rana TR, Shinde NM, Kim J. Novel chemical route for chemical bath deposition of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) thin films with stacked precursor thin films. *Mater Lett* 2016; 162: 40–43.
- [9] Yazici S, Olgar MA, Akca FG, et al. Growth of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  absorber layer on flexible metallic substrates for thin film solar cell applications. *Thin Solid Films* 2015; 589: 563–573.



- [10] Wong K, Smith E, Ford C. *Crystallization annealing processes for production of CIGS and CZTS thin-films* <http://www.freepatentsonline.com/9064700.html> (2015, accessed 23 May 2016).
- [11] Kosyachenko LA, Mathew X, Maslyanchuk OL, et al. Optical characteristics of CdMgTe/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> two-terminal tandem solar cell. *Sol Energy* 2015; 116: 399–406.
- [12] Gedi S, Sun Q, Jeon C-W. Remarkable enhancement of the efficiency of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells by annealing the (In,Ga)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> precursor layer. *J Alloys Compd* 2016; 659: 255–261.
- [13] Kondrotas R, Juškėnas R, Naujokaitis A, et al. Investigation of selenization process of electrodeposited Cu–Zn–Sn precursor for Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> thin-film solar cells. *Thin Solid Films* 2015; 589: 165–172.
- [14] Kodigala SR. Growth of Quaternary and Pentanary Cu<sub>2</sub>ZnSn(S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>4</sub> Absorbers. In: *Thin Film Solar Cells From Earth Abundant Materials*. Elsevier, pp. 37–65.
- [15] Farinella M, Inguanta R, Spanò T, et al. Electrochemical Deposition of CZTS Thin Films on Flexible Substrate. *Energy Procedia* 2014; 44: 105–110.
- [16] Abdullah Almessiere M, Al-Otaibi AL, Assaker I Ben, et al. Electrodeposited and characterization of Ag–Sn–S semiconductor thin films. *Mater Sci Semicond Process* 2015; 40: 267–275.
- [17] Lara-Lara B, Fernández AM. CIGS thin film growing by electrodeposition technique using mechanical perturbation at the working electrode. *J Mater Sci Mater Electron* 2016; 27: 5099–5106.
- [18] Diso DG, Fauzi F, Echendu OK, et al. Optimisation of CdTe electrodeposition voltage for development of CdS/CdTe solar cells. *J Mater Sci Mater Electron* 2016; 1–9.
- [19] Scragg JJ. Introduction. In: *Copper Zinc Tin Sulfide Thin Films for Photovoltaics*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, pp. 1–8.
- [20] Green MA, Emery K, Hishikawa Y, et al. Solar cell efficiency tables (Version 45). *Prog Photovoltaics Res Appl* 2015; 23: 1–9.
- [21] Wang W, Winkler MT, Gunawan O, et al. Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency. *Adv Energy Mater* 2014; 4: n/a-n/a.

## **CAPÍTULO 2.**

### **MARCO TEÓRICO**

La energía define el progreso de las naciones con base en la cantidad que es consumida por cada persona [1], en el mundo la dependencia a la energía ha ido incrementando, ya sea para el crecimiento económico o para la prosperidad comunitaria. Existen dos categorías de energía, la energía no renovable y la energía renovable. La primera es aquella que se obtiene de depósitos fijos de energía, como los combustibles fósiles, gas natural, petróleo. La segunda se obtiene de fuentes regenerativas o virtualmente inexhaustibles, como la energía eólica, geotérmica, energía ondulatoria, energía solar, etc. [2].

En el 2016 se consumieron  $148.198 \times 10^8$  toneladas equivalentes de petróleo (Mtoe) a nivel mundial, de los cuales  $114.193 \times 10^8$  Mtoe provienen de energías no renovables, es decir el 77.05% [3]. El consumo de energía representa el 60% de las emisiones de gases de efecto invernadero, ocasionando incrementos en la temperatura del planeta y en la acidez de los océanos [4, 5].

Las energías renovables poseen el 27.7% de la capacidad generadora de energía del planeta, suficiente para abastecer el 22.8% de la electricidad mundial, las energías hidráulica, eólica y solar dominan el mercado energético renovable [6].

#### **2.1 Energía solar**

La humanidad tiene un gran interés en el Sol como fuente de energía, debido a la cantidad disponible para la conversión en electricidad. El flujo de energía que llega a la tierra proveniente del Sol alcanza niveles arriba del  $1.2 \times 10^{17}$  W, aproximadamente 20 MW por persona, con lo que se podría suministrar suficiente energía a un pueblo de 50 000 personas; la intensidad media solar fuera de la

atmósfera de la Tierra es de  $1367 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ , conocida como la constante solar [7, 8].

La luz solar es absorbida o reflejada por la atmósfera terrestre, la cantidad de atmósfera que la energía solar debe de atravesar se le conoce como masa de aire (AM) y depende de la zona geográfica, la hora del día y el año. La radiación con una masa de aire de cero (AM0) es la radiación extraterrestre, es decir la constante solar, y la masa de aire de uno (AM1.5) es la radiación media en la superficie [8, 9]. En la Figura 2.1 se muestra el espectro de irradiación solar.

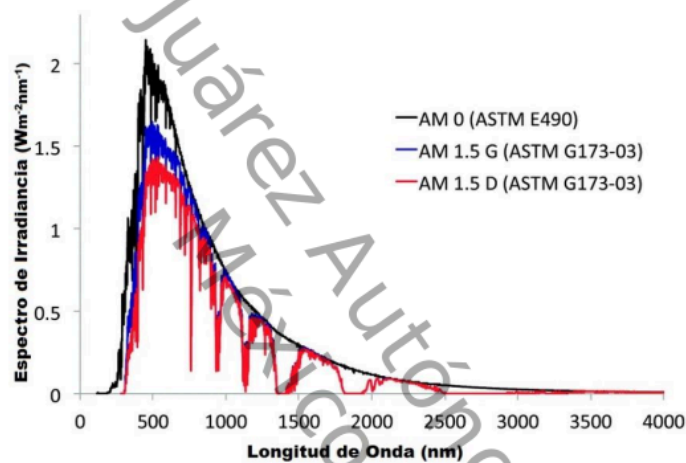


Figura 2.1 Espectro Solar de AM0 y AM1.5 [10].

La energía solar es utilizada con mayor frecuencia, ya sea con fines domésticos, como calentamiento de agua o cocción de alimentos, o bien para generar energía eléctrica, con el impulso de las celdas fotovoltaicas, las cuales son instaladas para retener la mayor cantidad de luz del Sol durante el día [11].

En 2014 se instalaron cerca de 40 GW de sistemas fotovoltaicos a nivel mundial, alcanzando más de 178 GW instalados, con lo que se estaría cubriendo más del 1% de la demanda mundial de electricidad [6, 12].

La producción de la energía solar no es constante debido al movimiento del Sol, durante el día la intensidad de la luz solar varía y durante la noche no existe generación de energía. A pesar de esto, la producción de electricidad de energía solar puede ser económicamente viable dentro de una zona del planeta, conocida como la franja solar, que se extiende desde las latitudes 40° N hasta 35° S, entre los trópicos de Cáncer y Capricornio [13], donde se ubican aproximadamente 148 países, como se muestra en la Figura 2.2.

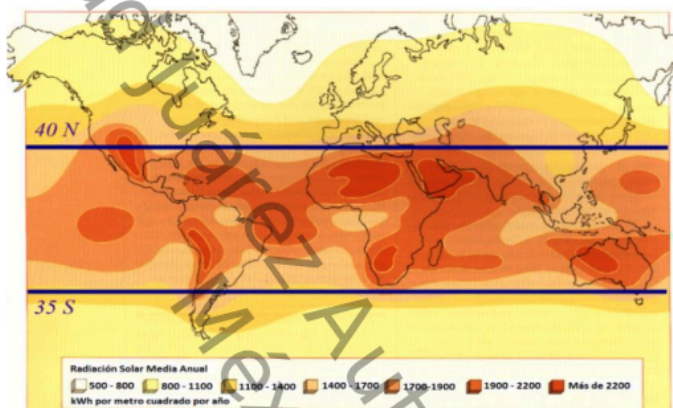


Figura 2.2 Franja Solar

### 2.1.1 Energía Solar en México

La energía solar en México, en 2015, tuvo un incremento en su producción del 16.23%, alcanzando una producción de  $242.428 \times 10^3$  Mtoe, esto último fue resultado de un incremento de 12.68% en el área total instalada de calentadores solares y de 36.70% en la capacidad total instalada en módulos fotovoltaicos [14]. En el primer semestre de 2016 la generación bruta de electricidad producida por el aprovechamiento de la energía solar fue de 94.28 GWh [15].

Dada la ubicación geográfica de México, este se ubica tan solo por debajo de China y Singapur como país atractivo para la inversión de proyectos de energía

solar. La irradiación solar media diaria es de 5.5 kWh/m<sup>2</sup>, y alcanzando valores superiores a los 8.5 kWh/m<sup>2</sup> [16].

## 2.2 Semiconductores

Los semiconductores son materiales que tienen una conductividad moderadamente buena, superior a la de los aislantes, pero más baja que la de los metales. El término "semiconductores" fue introducido en 1911 por Königsberg y Weiss [17]. Es posible definirlo también como un material con una resistividad eléctrica en el intervalo de  $10^{-2}$  hasta  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  [18].

Los semiconductores pueden ser semiconductores elementales, compuestos o aleaciones, los elementales son aquellos que contienen solo un elemento químico como son el diamante, Si, Ge y Sn, los compuestos semiconductores están formados por dos o más elementos químicos, y su composición puede variar de acuerdo a la desviación de radio ideal o desviación estequiométrica y las aleaciones semiconductoras son aleaciones de sustitución en la que los átomos están dispuestos en la estructura de la red cristalina [19].

### 2.2.1 Características

La principal característica de los semiconductores es el incremento de su conductividad cuando se incrementa la temperatura. Algunas de las características de los semiconductores son las siguientes [20];

1. Tienen un coeficiente de temperatura de resistencia negativo.
2. La resistividad de los semiconductores a temperaturas muy bajas, aproximadamente 4 K, es similar a la de los aislantes.
3. No siguen la ley de Ohm, la relación de tensión no es lineal.
4. La resistencia de los semiconductores disminuye de forma no lineal con la adición de impurezas.

Otra característica de los semiconductores es la existencia de bandas como resultado de la hibridación entre los orbitales con valencia [21]. Esta estructura de bandas se caracteriza por niveles de energía separados y cerrados energéticamente, asociadas con el enlace covalente entre los átomos del cristalito, llamada banda de valencia (BV) y una segunda serie de niveles difusos, energéticamente similares y situados a una energía más alta que se asocia con la conducción en el cristalito macromolecular, llamada banda de conducción (BC).

Entre estas dos bandas de energía, existe la banda prohibida, cuya energía  $E_g$  es la diferencia entre la energía en la parte inferior de la banda de conducción y la energía en la parte superior de la banda de valencia [22], tal como se muestra en la Figura 2.3.

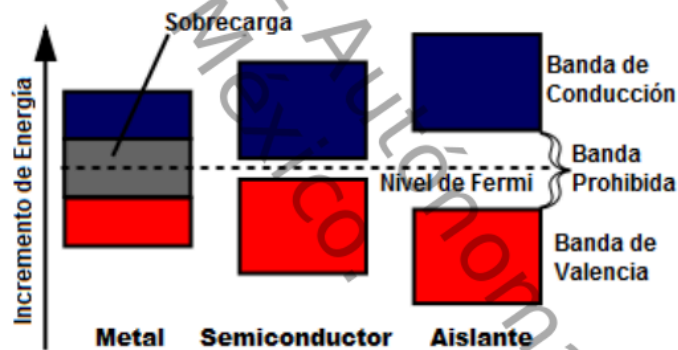


Figura 2.3 Estructura de Bandas de Energía

En temperaturas superiores a 0 K, los electrones que se encuentran en la parte superior de la BV reciben energía mayor a la de la banda prohibida con lo cual algunos de ellos son elevados a la parte inferior de la BC, al recibir más energía, estos electrones se elevan a los niveles más altos de la BC con lo que se genera la conducción. Como resultado de la elevación de los electrones a la BC, se



generan espacios con carga positiva en la BV, los cuales se denominan huecos [23].

Como regla general, el electrón excitado ocupará el nivel de energía más bajo de la BC, mientras que el agujero o hueco, ocupará el nivel más alto de la BV. Para asegurar la conservación del momento, la recombinación electrón-hueco puede ser radiativa, solo si la BC y las BV tienen el mismo número de onda [24]. La longitud de onda de luz máxima ( $\lambda_g$ ) que puede ser absorbida o emitida por un semiconductor dado, está definida por la ecuación (1).

$$\lambda_g = \frac{hc}{E_g} \quad (1)$$

### 2.2.2 Clasificación

Existen dos categorías de semiconductores: semiconductores elementales como el Silicio o el Germanio, y compuestos semiconductores, por ejemplo, óxidos metálicos o calcogenuros metálicos [25].

- **Semiconductores Intrínsecos**

Un cristal semiconductor puro que contiene un elemento o un compuesto es conocido como un semiconductor intrínseco, que se caracteriza que a 0 K se comporta como un aislante. En estos materiales semiconductores, existen la misma cantidad de electrones de conducción que huecos, y el nivel de Fermi se encuentra en medio de las bandas de conducción y de valencia [25].

- **Semiconductores Extrínsecos**

Estos semiconductores se producen debido a la presencia de impurezas, deliberadamente adicionada a los semiconductores intrínsecos. Los agentes impurificantes se llaman agentes de dopaje. Estos agentes son elementos de la tercera y quinta columna de la tabla periódica.

Basados en el tipo de agente dopante, los semiconductores extrínsecos pueden clasificarse como: de tipo n, y de tipo p. El tipo n se llama de tipo negativo o

portador de electrones, y de tipo p como de tipo positivo o portador de huecos [26].

### 2.3 Celdas Solares basadas en $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

El cobre basado en compuestos cuaternarios tipo kesterita  $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$  como  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS),  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe) y calcogenuros mezclados  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  han emergido como potenciales alternativos a los absorbedores existentes de CIGS y CdTe en películas delgadas [27].

Los elementos que forman el CZTS(Se) son abundantes en la tierra, son de bajo costo y ecológicos. Se calcula que las reservas de cobre (Cu), zinc (Zn), estaño (Sn) y azufre (S) en la corteza terrestre es de 68 ppm, 79 ppm, 2.2 ppm y 420 ppm, respectivamente, comparados con el 0.05 ppm de indio (In), 0.15 ppm de cadmio (Cd) y 0.002 ppm de telurio (Te) [28, 29].

#### 2.3.1 Propiedades del $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

El  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  o CZTS es un sistema cuaternario con estructura similar al ternario  $\text{CuInS}_2$  cuya estructura es calcopirita, tal como se muestra en la Figura 2.4. En él la mitad de los átomos de In (Grupo III) son remplazados por Zn (Grupo II) y la otra mitad por Sn (Grupo IV). El CZTS cristaliza en dos estructuras primarias cristalinas conocidas como kesterita y estannita [30]. La estructura cristalina es tetragonal, de la familia de los semiconductores diamantinos tetraédricamente coordinados, caracterizados por un marco bien definido de arreglos tetraédricos [31].

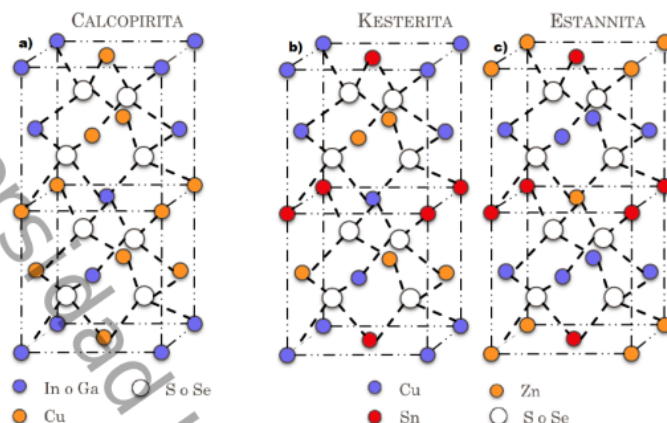


Figura 2.4. Estructura cristalina de Calcopirita, Kesterita y Estannita CZTS.

Enfoques teóricos demuestran que el ancho de banda varía en función del tipo de estructura dado, los cálculos de ancho de banda prohibida han dado resultados de entre 1.49 y 1.56 eV para la estructura kesterita y 1.30 a 1.42 eV para la estructura estannita. Estos valores de ancho de banda prohibida de CZTS dependen de la composición de la muestra y los parámetros de tratamiento térmico, como tiempo de sulfuración, temperatura de sulfuración y presión [32].

En general, la obtención de la fase kesterita del CZTS puede obtenerse mediante dos etapas secuenciales, la formación de la capa precursora formada por Cu-Zn-Sn y el tratamiento térmico en atmósfera de azufre [33]. La capa precursora está compuesta por una serie de películas delgadas de sulfuros metálicos, como sulfuro de cobre, sulfuro de zinc y sulfuro de estaño [34, 35].

El Sulfuro de Cobre incluye muchas fases sólidas conocidas, como covalita ( $\text{CuS}$ ), digenita ( $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ ), djurleita ( $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ ) y calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) [36], estos materiales han sido identificados como semiconductores tipo p, causado principalmente por las vacancias de cobre en su red cristalina [37]. Las diferentes fases del sulfuro de cobre muestran diferentes valores de ancho de banda, por lo que es posible utilizarlas en diferentes tipos de investigación, la calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ )

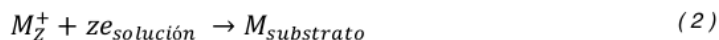
tiene una brecha de banda aproximada de 1.21 eV, lo cual lo hace óptimo para la conversión de energía solar en celdas solares, en catálisis, biosensores y posibles aplicaciones optoelectrónicas [38].

El Sulfuro de Zinc (ZnS) es un semiconductor inorgánico del tipo n, ubicado en el grupo II-VI cuya fase cristalina puede ser la wurtzita o zinc-blenda cuenta con un ancho de banda directo, el cual se encuentra entre 3.30 eV y 3.55 eV dependiendo del tratamiento térmico, debido a ello es considerado como una capa de transporte de electrones prometedora [39]. Las propiedades del ZnS, principalmente el ancho de banda, permite a los fotones incidentes alcanzar la unión de la capa ventana-absorbedor en las celdas solares, además tiene una gran importancia en diodos emisores de luz, en tubos de rayos catódicos, la electroluminiscencia, revestimiento antireflectante, así como la modulación de la luz ultravioleta visible y cercana [40].

El Sulfuro de Estaño tiene tres diferentes compuestos estequiométricos estables, el SnS, SnS<sub>2</sub> y el Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, el SnS, semiconductor tipo p, muestra una transición óptica indirecta, mientras que el SnS<sub>2</sub> que es un semiconductor tipo n, posee naturaleza monocristalina y policristalina. Posee además un coeficiente de absorción de  $>10^4 \text{ cm}^{-1}$  y una variación del ancho de banda de entre 0.8 eV y 2.88 eV, haciendo de que este material sea idóneo para diferentes aplicaciones, como ánodo en baterías de iones de litio, como fototransistor y como fotocatalizador para división solar de agua [41, 42].

## 2.4 Electrodeposición de Películas Metálicas

El electrodeposición de metales y aleaciones sobre un substrato conductor consiste en la reducción de iones metálicos de varios electrolitos posibles, tales como acuosos, no acuosos, orgánicos, líquidos iónicos y sales fundidas [43]. En general la reducción de especies catiónicas presentes en la solución acuosa con carga positiva  $z$ , está representada por la ecuación ( 2 ):



El proceso de electrodeposición se lleva cabo en una celda electroquímica; en ella dos electrodos conductores son inmersos en una solución electrolítica, que contiene una cierta cantidad de un componente reducible u oxidable, adicionalmente se agrega una cantidad de iones inertes para asegurar exista una buena conductividad eléctrica en la solución. Los electrodos están conectados a un voltaje externo, con el que se puede aplicar una diferencia de potencial, cuando dicha diferencia de potencial es suficiente, una corriente puede circular entre los electrodos [44]. Los electrodos se pueden renombrar como electrodo de trabajo, que es donde se efectúa la reacción electroquímica, y el contraelectrodo sirve para llevar a cabo el flujo de corriente.

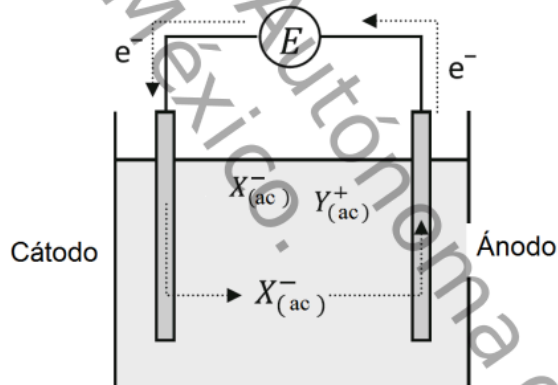


Figura 2.5. Diagrama de una celda electroquímica de dos electrodos.

Debido a la transferencia de electrones entre el electrodo y la fase de la solución, que se produce hasta que existe una igualdad en el potencial químico de ambas fases. Dicha transferencia crea una carga neta en la superficie del electrodo, que se compensa con una acumulación en la interfaz de iones en electrolito, se conoce como capa de Helmholtz. La caída de potencial en dicha capa no es

medible, por lo que dichos potenciales no se pueden medir en valores absolutos, sino indicándolas con respecto a alguna referencia. Con el objetivo de mantener un punto de referencia estable se introduce un tercer electrodo, llamado electrodo de referencia, que es un sistema bien definido que contiene un par redox que adopta una diferencia de potencial constante. El electrodo de referencia está en constante contacto con el sistema electroquímico, mediante un puente salino, una membrana porosa cargada con iones que se mueven dentro y fuera del electrodo de referencia para comunicar cambios de potenciales. Existen diferentes electrodos de referencia, con características adecuadas para diferentes condiciones, sin embargo, todos los potenciales están definidos con respecto a la norma absoluta, el electrodo de hidrogeno normal (NHE) [45].

#### 2.4.1 Voltamperometría Cíclica

La voltamperometría cíclica consiste en aplicar un potencial que periódicamente oxidará y reducirá alternadamente el material a ser estudiado mediante la extracción y la inyección de electrones, respectivamente. Usualmente esta técnica se realiza en una celda electroquímica de tres electrodos, la cual se ilustra en la Figura 2.6.

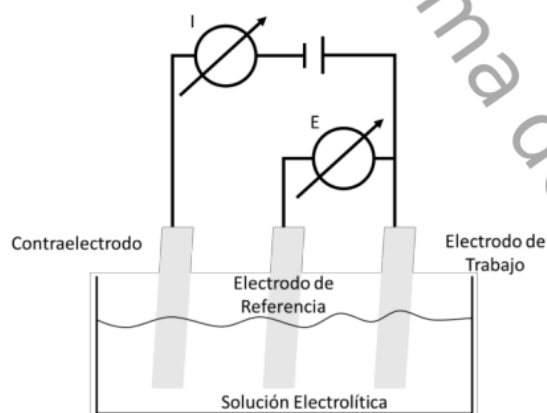


Figura 2.6. Esquema de celda electroquímica de tres electrodos para voltamperometría cíclica.



La muestra es oxidada y reducida periódicamente cuando se le aplica un potencial periódico. Esto da lugar a un par de picos, uno de oxidación y uno de reducción para cada proceso de transferencia de electrones. En la Figura 2.7, se observan los picos redox caracterizados por distintos potenciales, estos picos suelen llamarse picos de potencial anódico y pico de potencial catódico,  $E_{peak}^a$  y  $E_{peak}^c$ , y potenciales iniciales  $E_{onset}^a$  y  $E_{onset}^c$  [46].

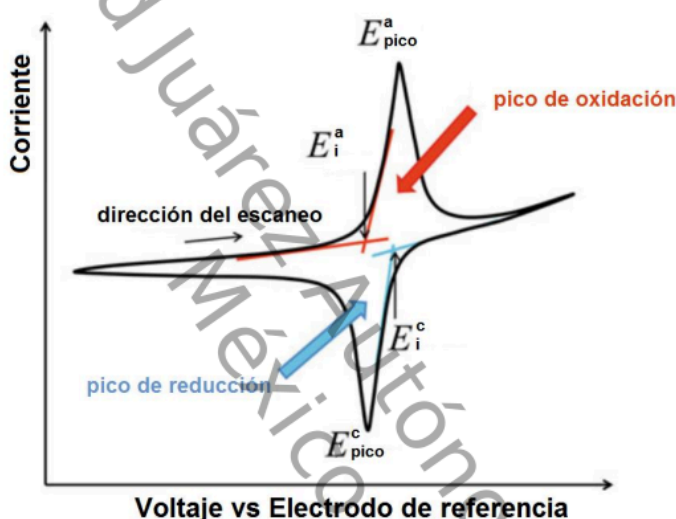


Figura 2.7. Esquema de un resultado típico de las mediciones de Voltamperometría Cíclica [46]

41

## 2.5 Técnicas de Caracterización de Semiconductores

### 2.5.1 Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de rayos X tiene una larga historia, desde 1912 cuando fue propuesto por Max von Laue y realizado por Water Friedrich y Paul Knipping. Sin embargo, su uso se volvió más ampliamente utilizado por la comunidad científica mundial después del trabajo realizado por Sir W. H. Bragg en la utilización de la difracción de rayos X para determinar la estructura cristalina utilizando la interferencia de ondas en sólidos [47].

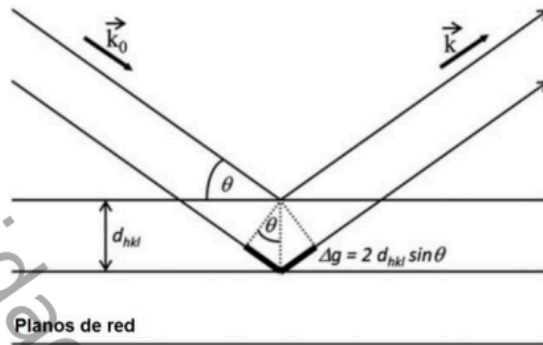


Figura 2.8. Diagrama para la derivación de la Ley de Bragg

Suponiendo que existe un haz de rayos X perfectamente monocromático de longitud de onda incidente  $\lambda$  a un ángulo  $\theta$  sobre un cristal, en la Figura 2.8 se observa una familia de planos de red calculada con respecto a un marco de referencia primitiva con una distancia interplanar  $d_{hkl}$ . Si se considera a los rayos X como ondas y los planos reticulares como espejos que reflejan dichas ondas se puede explicar cómo el haz reflejado tiene una intensidad significativa solo cuando el ángulo  $\theta$  y la longitud de onda  $\lambda$  satisfacen una relación precisa, la condición con la cual es explicada es conocida como la Ley de Bragg, Ecuación (3), en la cual  $n$ , es un número entero que indica los órdenes sucesivos de las familias de planos de la red pasando a diferentes ángulos de Bragg  $\theta$  [48].

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin \theta \quad (3)$$

Para la medición de la reflexión de Bragg se requiere del uso de un Difractómetro de rayos X, este instrumento se compone de una fuente de radiación, una viga monocromadora de ranura ajustable, un detector y un soporte de la muestra, generalmente se utiliza un goniómetro para ajustar la posición de la muestra y el detector. La señal emitida por el detector es recibida en un sistema informático.

con el que se obtienen los datos de difracción digital en forma de intensidad vs  $2\theta$ , conocido como espectro de difracción o difractogramas [49].

Existen diferentes tipos de difractómetros de rayos X para el análisis de la estructura cristalina, sin embargo, el más comúnmente utilizado es conocido como el difractómetro de polvo o difractómetro de Debye-Scherrer. Este tipo de difractómetro permite la determinación de estructuras cristalinas de muestras policristalinas, películas delgadas y nanopartículas. En la Figura 2.9 se muestra el diagrama del difractómetro, utiliza un ánodo de cobre CuK de longitud de onda de 0.154 nm, tanto el soporte de la muestra como el detector se pueden mover alrededor de un eje en el centro de la muestra y el plano de alimentación [50].

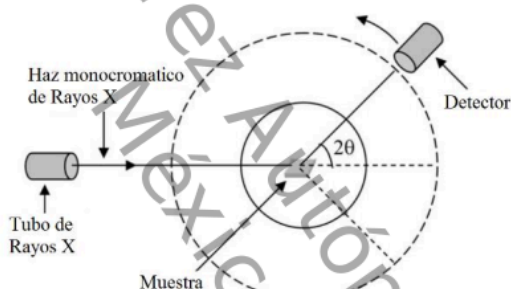


Figura 2.9. Diagrama del Difractómetro de Debye-Scherrer [50]

Los difractogramas se representan como diagramas en los que la intensidad de la radiación de rayos X se representa como una función del ángulo entre el detector y la que incide el haz de rayos X. En las sustancias cristalinas se logra detectar la intensidad difractada, en los materiales amorfos no se alcanzan a identificar los rasgos, en la Figura 2.10 se ejemplifican ambos de espectros de difracción [51].

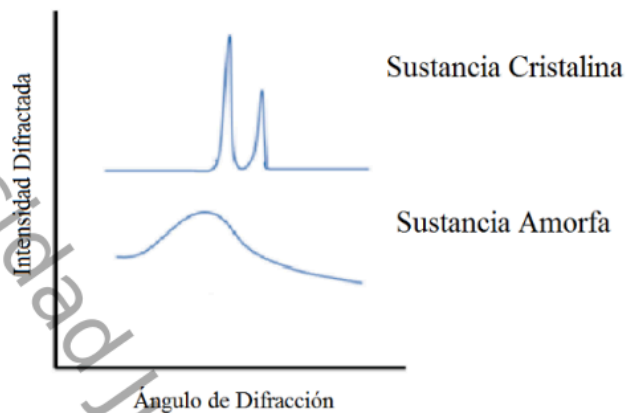


Figura 2.10. Tipos de Patrones de Difracción de sustancias.

### 2.5.2 Microscopía Electrónica de Barrido

En el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, por sus siglas en ingles), el haz de luz se enfoca en un punto específico de la muestra y se escanea de manera secuencial a través de ella. En cada punto, las señales son emitidas desde la muestra y recolectadas por los detectores. Esta señal se sincroniza con la ubicación conocida del haz sobre la muestra, y la intensidad de señal se utiliza para modular la nitidez de la imagen correspondiente. Las señales recogidas se combinan para formar una imagen cuyas dimensiones dependen del patrón de exploración elegido. Las energías típicas de los electrones son de 1 a 30 keV [52].

En la Figura 2.11 se pueden observar la disposición de los elementos de un SEM, incluyendo la fuente de electrones, el ánodo de aceleración, las lentes de enfoque de los electrones, la cámara de vacío que alberga la platina y los detectores para recolectar las señales emitidas a partir de la muestra.

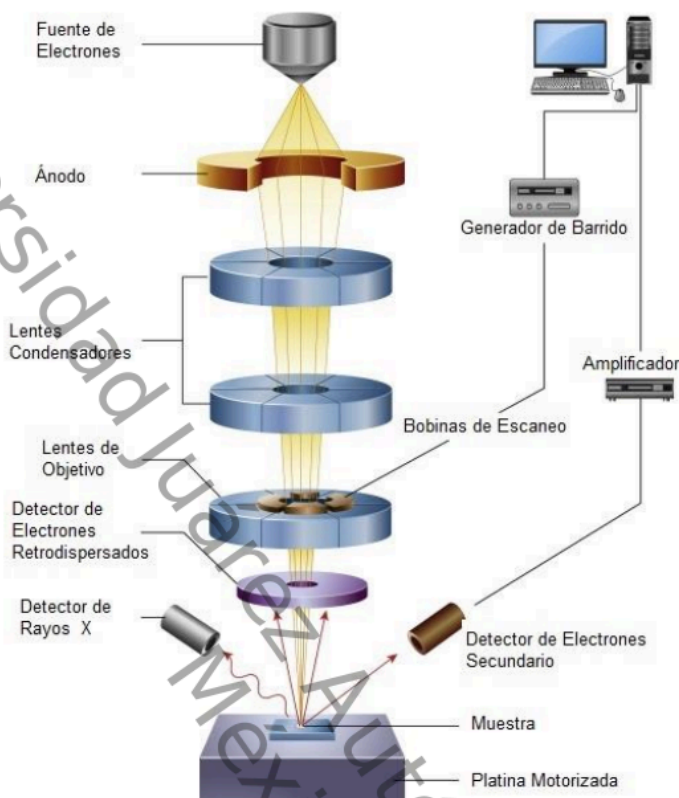


Figura 2.11. Diagrama de los componentes básicos del microscopio electrónico de barrido SEM [52].

### 2.5.3 Energía Dispersiva de Rayos X

La espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) proporciona mapas específicos de elementos con una señal localizada, proporcionando un mapeo elemental directamente interpretable. El material absorberá la radiación emitida y su energía se utiliza para generar cargas eléctricas en el material [53, 54].

Es posible adecuar el EDS como un modelo de orbitales atómicos, y el interés principal yace en tres orbitas designadas con las letras K, L, M, cuando se desplaza un electrón de un orbital interior, el átomo se estabiliza mediante la sustitución de ese electrón con uno de las orbitas K, L o M. El sistema EDS mide la energía de rayos X que se genera y produce un espectro de intensidad contra

energía. Los microanálisis generalmente se miden en electrón volts, eV, que no es lo mismo que el voltaje de aceleración, kV, es decir, si el SEM utiliza un voltaje de 15 kV, un electrón acelerado tiene una energía de 15 keV [55].

#### 2.5.4 Espectrofotometría UV-Vis

La espectrofotometría UV-Vis mide la luz en un rango de longitud de onda de entre 190 nm hasta 800 nm. Las moléculas absorben la luz cuando el fotón incidente posee energía igual a la diferencia energética entre los dos estados permitidos de los electrones de valencia, por lo tanto, la absorción de luz ocurre cuando la energía del fotón estimula un electrón a un estado de energía más alto. La capacidad de una molécula para absorber la luz como una función de longitud de onda está representada por un espectro de absorción UV-Vis [56].

La absorción de la radiación ultravioleta y la luz visible se describe cuantitativamente por las leyes de Lambert y Beer. La ley de Lambert indica que cada capa del medio a través del cual pasa la luz, absorbe una fracción igual de luz que es independiente de la intensidad de luz incidente. La ley de Beer establece que la cantidad de luz absorbida es proporcional al número de cromóforos presentes en el medio en el cual pasa la luz, la combinación de ambas leyes, conocida como Ley Lambert-Beer, nos indican que la probabilidad de absorción de la luz es proporcional a la intensidad entrante, la disminución de la intensidad en el medio absorbente es exponencial [56, 57]. Los componentes básicos de un espectrofotómetro UV-Vis incluyen una fuente de luz, un selector de longitud de onda, un compartimiento para la muestra y un detector. Existen dos configuraciones ópticas, la configuración óptica normal, donde la selección de la longitud de onda se realiza antes de que la luz pase por la muestra, y la configuración óptica inversa donde la dispersión de la luz se produce después de la muestra. Además, existen diversos tipos de espectrofotómetros, el espectrofotómetro de haz simple, espectrofotómetro de doble haz y el espectrofotómetro detector en red [56].



## Referencias

- [1] Ding Y, Li Y, Liu C, et al. Solar Electrical Energy Storage. In: *Solar Energy Storage*. Elsevier, pp. 7–25.
- [2] Jamil M, Ahmad F, Jeon Y. Renewable energy technologies adopted by the UAE: Prospects and challenges—A comprehensive overview. *Renew Sustain Energy Rev* <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115006000> (2016, accessed 24 February 2016).
- [3] EIA U. *World energy demand and economic outlook EIA's handling of non-U.S. policies in the International Energy Outlook* <https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/world.pdf> (2017, accessed 22 March 2017).
- [4] Teske S. *Energy evolution—A sustainable world energy outlook 2015* (2015), *greenpeace International*. 2015.
- [5] Hua Y, Oliphant M, Hu E. Development of renewable energy in Australia and China: A comparison of policies and status. *Renew Energy* <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148115301555> (2016, accessed 24 February 2016).
- [6] REN21. *Renewables 2015 Global Status Report - Key Findings* [http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2015/07/GSR2015\\_Key-Findings\\_SPANISH.pdf](http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2015/07/GSR2015_Key-Findings_SPANISH.pdf) (2015).
- [7] Twidell J, Weir T. *Renewable Energy Resources*. 3era ed. New York. Epub ahead of print 2015. DOI: 10.4324/9780203478721.
- [8] Brooks AE. Solar Energy. In: *Future Energy*. Elsevier, pp. 383–404.
- [9] Gottschalg R, Infield DG, Kearney MJ. Experimental study of variations of the solar spectrum of relevance to thin film solar cells. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells*, pp. 527–537.
- [10] Mazzio KA, Luscombe CK. The future of organic photovoltaics. *Chem Soc Rev* 2015; 44: 78–90.
- [11] Deolalkar SP. Renewable Sources of Energy. In: *Designing Green Cement Plants*. Elsevier, pp. 239–242.
- [12] SolarPower Europe. Global Market Outlook for Solar Power 2015-2019. *Glob Mark Outlook* 2014; 32.
- [13] Armaroli N, Balzani V. Solar Electricity and Solar Fuels: Status and Perspectives in the Context of the Energy Transition. *Chemistry* 2015; 22: 32–57.
- [14] SENER. *Balance nacional de energía 2015*. 2016.
- [15] Beltrán Rodríguez L, Villanueva Arcos E. *Reporte de Avances de Energías Limpias primer semestre 2016*. México, DF [http://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/177519/Reporte\\_Avance\\_Energ\\_as\\_Limpias\\_1er\\_sem\\_2016\\_VFinal\\_28122016.pdf](http://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/177519/Reporte_Avance_Energ_as_Limpias_1er_sem_2016_VFinal_28122016.pdf) (2016).
- [16] Secretaría de Economía. *Energías Renovables*. México, DF, 2015.
- [17] Fu Y. Semiconductor Materials. In: *Physical Models of Semiconductor Quantum Devices*. Dordrecht: Springer Netherlands, pp. 1–66.



- [18] Yu PY, Cardona M. Introduction. In: *Fundamentals of Semiconductors, Graduate Texts in Physics*, pp. 1–15.
- [19] Elyukhin VA. Semiconductor Materials. In: *Statistical Thermodynamics of Semiconductor Alloys*. Elsevier, pp. 1–23.
- [20] Gupta KM, Gupta N. Semiconductor Materials: Their Properties, Applications, and Recent Advances. In: *Advanced Semiconducting Materials and Devices*, pp. 3–40.
- [21] Sugiyama M. Fundamentals of Semiconductors for Energy Harvesting. In: *Solar to Chemical Energy Conversion*, pp. 35–53.
- [22] Grundmann M. Band Structure. In: *The Physics of Semiconductors*. Cham: Springer International Publishing, pp. 153–201.
- [23] Sirdeshmukh DB, Sirdeshmukh L, Subhadra KG, et al. Physics of Semiconductors. In: *Electrical, Electronic and Magnetic Properties of Solids*, pp. 149–193.
- [24] Degiorgio V, Cristiani I. Semiconductor Devices. In: *Photonics*. Cham: Springer International Publishing, pp. 145–169.
- [25] Hernández-Ramírez A, Medina-Ramírez I. Semiconducting Materials. In: *Photocatalytic Semiconductors*. Cham: Springer International Publishing, pp. 1–40.
- [26] Gupta KM, Gupta N. Carrier Transport in Semiconductors. In: *Advanced Semiconducting Materials and Devices*, pp. 87–144.
- [27] Malar P. Ternary and Quaternary Semiconducting Compounds Thin Film Solar Cells. In: *Thin Film Structures in Energy Applications*. Cham: Springer International Publishing, pp. 85–96.
- [28] Zhu L, Tao J, Tao H, et al. In-situ growth of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> nanosheets on TiO<sub>2</sub> nanowires for enhanced photoelectrochemical performance. *J Alloys Compd* 2015; 649: 704–711.
- [29] Redlinger M, Eggert R, Woodhouse M. Evaluating the availability of gallium, indium, and tellurium from recycled photovoltaic modules. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2015; 138: 58–71.
- [30] Chen S. Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>, and Related Materials. In: *Springer Series in Materials Science*, pp. 75–103.
- [31] Schorr S, Stephan C, Kaufmann C a. Chalcopyrite Thin-Film Solar-Cell Devices. In: *Book Chapter*, pp. 83–107.
- [32] Scragg JJ. Opto-Electronic Properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Films: Influences of Growth Conditions and Precursor Composition. In: *Copper Zinc Tin Sulfide Thin Films for Photovoltaics*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, pp. 155–195.
- [33] Lee JH, Choi HJ, Kim WM, et al. Effect of pre-annealing on the phase formation and efficiency of CZTS solar cell prepared by sulfurization of Zn/(Cu,Sn) precursor with H<sub>2</sub>S gas. *Sol Energy* 2016; 136: 499–504.
- [34] Olgar MA, Klaer J, Mainz R, et al. Effect of precursor stacking order and sulfurization temperature on compositional homogeneity of CZTS thin films. *Thin Solid Films* 2016; 615: 402–408.

- [35] Sánchez TG, Mathew X, Mathews NR. Obtaining phase-pure CZTS thin films by annealing vacuum evaporated CuS/SnS/ZnS stack. *J Cryst Growth* 2016; 445: 15–23.
- [36] Ren B, Wang L, Huang J, et al. Metal-semiconductor transition in CuS-Cu<sub>1.8</sub>S mixed phase thin films. *Vacuum* 2015; 112: 70–72.
- [37] Liu J, Zhao Y, Liu J, et al. From Cu<sub>2</sub>S nanocrystals to Cu doped CdS nanocrystals through cation exchange: controlled synthesis, optical properties and their p-type conductivity research. *Sci China Mater* 2015; 58: 693–703.
- [38] Shamraiz U, Badshah A, Hussain RA, et al. Surfactant free fabrication of copper sulphide (CuS–Cu<sub>2</sub>S) nanoparticles from single source precursor for photocatalytic applications. *J Saudi Chem Soc*. Epub ahead of print July 2015. DOI: 10.1016/j.jscs.2015.07.005.
- [39] Ongul F, Ulutas U, Yuksel SA, et al. Influences of annealing temperature and thickness on ZnS buffer layers for inverted hybrid solar cells. *Synth Met* 2016; 220: 1–7.
- [40] Pathak TK, Kumar V, Purohit LP, et al. Substrate dependent structural, optical and electrical properties of ZnS thin films grown by RF sputtering. *Phys E Low-dimensional Syst Nanostructures* 2016; 84: 530–536.
- [41] Khot KV, Ghanwat VB, Bagade CS, et al. Synthesis of SnS<sub>2</sub> thin film via non vacuum arrested precipitation technique for solar cell application. *Mater Lett* 2016; 180: 23–26.
- [42] Sun L, Zhou W, Liu Y, et al. Theoretical perspective on the electronic, magnetic and optical properties of Zn-doped monolayer SnS<sub>2</sub>. *Appl Surf Sci* 2016; 389: 484–490.
- [43] Ray A. Electrodeposition of Thin Films for Low-cost Solar Cells. In: *Electroplating of Nanostructures*. InTech. Epub ahead of print 2 December 2015. DOI: 10.5772/61456.
- [44] Bard AJ, Faulkner LR. *Electrochemical methods : fundamentals and applications*. Wiley, 2001.
- [45] Scragg JJ. Electrodeposition of Metallic Precursors. In: *Copper Zinc Tin Sulfide Thin Films for Photovoltaics*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, pp. 9–57.
- [46] Borchert H. Cyclic Voltammetry. In: *Solar Cells Based on Colloidal Nanocrystals*. Cham: Springer International Publishing, pp. 111–117.
- [47] Wang G-C, Lu T-M. X-Ray Diffraction. In: *RHEED Transmission Mode and Pole Figures*. New York, NY: Springer New York, pp. 55–71.
- [48] Barbero N, Delfino M, Palmisano C, et al. Fundamentals of X-Ray Diffraction and X-Ray Interferometry. In: *Pathways Through Applied and Computational Physics*. Milano: Springer Milan, pp. 7–107.
- [49] Arunkumar P, Kuanr SK, Babu KS. Thin Film: Deposition, Growth Aspects, and Characterization. In: Babu Krishna Moorthy S (ed) *Thin Film Structures in Energy Applications*. Cham: Springer International Publishing, pp. 1–49.

- [50] Kulkarni SK. Analysis Techniques. In: *Nanotechnology: Principles and Practices*. Cham: Springer International Publishing, pp. 135–197.
- [51] Causin V. Processing-Dependent Parameters: Structure and Morphology of Polymeric Materials. In: *Polymers on the Crime Scene*. Cham: Springer International Publishing, pp. 301–344.
- [52] Inkson BJ. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. In: *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*. Elsevier, pp. 17–43.
- [53] Dycus JH, Xu W, Sang X, et al. Influence of experimental conditions on atom column visibility in energy dispersive X-ray spectroscopy. *Ultramicroscopy* 2016; 171: 1–7.
- [54] Haschke M. Main Components of X-ray Spectrometers. In: *Laboratory Micro-X-Ray Fluorescence Spectroscopy*, pp. 19–118.
- [55] Carlton RA. Scanning Electron Microscopy and Energy-Dispersive X-Ray Spectrometry. In: *Pharmaceutical Microscopy*. New York, NY: Springer New York, pp. 85–130.
- [56] Østergaard J. UV/Vis Spectrophotometry and UV Imaging. In: Müllertz A, Perrie Y, Rades T (eds) *Analytical Techniques in the Pharmaceutical Sciences*. New York, NY: Springer New York, pp. 3–27.
- [57] Grundmann M. Optical Properties. In: *The Physics of Semiconductors*, pp. 291–341.

## **CAPÍTULO 3.**

### **DISEÑO EXPERIMENTAL**

En el capítulo se muestran las actividades y condiciones experimentales llevadas a cabo durante el desarrollo de la investigación. La información presentada detalla el procedimiento empleado, así como los materiales y equipos utilizados en cada actividad.

#### **3.1 Celda Electroquímica**

Se empleó una celda electroquímica, substratos de vidrio conductor como electrodo de trabajo (WE); alambres de platino como contraelectrodo (CE), y como electrodo de referencia (RE), se utilizó un electrodo calomel saturado [1].

#### **3.2 Substratos**

Los substratos utilizados fueron vidrios recubiertos con FTO (Fluorine Tin Oxide) TEC-15 con una resistencia de lámina de 12 - 14  $\Omega/\square$ , transmitancia de 84% y espesor de recubrimiento de 2.2 mm. Previo a su utilización el vidrio FTO fue cortado en piezas de 5 x 5 cm, éstos fueron lavados con detergente, desengrasados con acetona en un baño ultrasónico y posteriormente, en secuencia fueron llevados al baño ultrasónico en metanol, isopropanol y agua desionizada durante 5 min en cada etapa [2].

### 3.3 Solución Electroquímicas

Las soluciones utilizadas para los análisis electroquímicos y el electrodeposición fueron preparadas con reactivos grado analítico y agua desionizada. Se agregaron, el electrolito de fondo, sales metálicas, fuente del elemento calcogenuro y el agente acomplejante, finalmente el agente modificador de pH. Las concentraciones de los reactivos químicos se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Composición de las soluciones electroquímicas.

| Solución Electroquímica | Composición                                                                                                                                                                                                                                                             |
|-------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Cu                      | 0.1 M NaCl ( $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich), 0.25 M Citrato de sodio tribásico dihidratado ( $\geq 99.0\%$ , Sigma-Aldrich), 4 mM $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (99%, Sigma-Aldrich), 50 mM Tiosulfato de sodio (99%, Sigma-Aldrich), HCl y NaOH.            |
| Zn                      | 0.1 M NaCl ( $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich), 0.25 M Citrato de sodio tribásico dihidratado ( $\geq 99.0\%$ , Sigma-Aldrich), 80 mM $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ( $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich), 50 mM Tiosulfato de sodio (99%, Sigma-Aldrich), HCl y NaOH. |
| Sn                      | 0.1 M NaCl ( $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich), 0.25 M Citrato de sodio tribásico dihidratado ( $\geq 99.0\%$ , Sigma-Aldrich), 20 mM $\text{SnCl}_2$ (98%, Sigma-Aldrich), 50 mM Tiosulfato de sodio (99%, Sigma-Aldrich), HCl y NaOH.                                      |

### 3.4 Análisis Electroquímicos

Los análisis electroquímicos, así como la técnica de electrodeposición se realizaron utilizando un potenciostato – galvanostato Autolab PGSTAT 128N, mediante el uso del software informático NOVA® 1.9, empleando la celda electroquímica. Para la determinación de los potenciales a utilizarse durante el electrodeposición, se llevó a cabo una voltamperometría cíclica utilizando de cada una de las

especies químicas para el depósito de los sulfuros metálicos y una voltamperometría cíclica de la solución con todas las especies químicas para el co-depósito del CZTS.

### 3.5 Diseño Experimental

Para llevar a cabo el experimento se propuso, a partir de la información obtenida en los análisis electroquímicos, un diseño con tres factores [3]. Factor A: cuatro niveles de potenciales aplicados, cuyos valores dependen de la especie química; Factor B: dos niveles de temperatura del tratamiento térmico  $T_1$  y  $T_2$ ; Factor C: dos niveles de tipos de atmósfera durante el tratamiento, Atmósfera inerte ( $A_1$ ) y Atmósfera de azufre ( $A_2$ ). Se observan los diferentes tratamientos en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Diseño experimental.

| Factor A  | Factor B  | Factor C    |             |
|-----------|-----------|-------------|-------------|
| POTENCIAL | ATMÓSFERA | TEMPERATURA |             |
|           |           | $T_1$       | $T_2$       |
| $V_1$     | Inerte    | $V_1A_1T_1$ | $V_1A_1T_2$ |
|           | Azufre    | $V_1A_2T_1$ | $V_1A_2T_2$ |
| $V_2$     | Inerte    | $V_2A_1T_1$ | $V_2A_1T_2$ |
|           | Azufre    | $V_2A_2T_1$ | $V_2A_2T_2$ |
| $V_3$     | Inerte    | $V_3A_1T_1$ | $V_3A_1T_2$ |
|           | Azufre    | $V_3A_2T_1$ | $V_3A_2T_2$ |
| $V_4$     | Inerte    | $V_4A_1T_1$ | $V_4A_1T_2$ |
|           | Azufre    | $V_4A_2T_1$ | $V_4A_2T_2$ |



### **3.6 Electrodepósito**

#### *3.6.1 Sulfuros Metálicos*

El depósito electroquímico de los sulfuros metálicos se realizó aplicando los rangos de potenciales determinados mediante la voltamperometría cíclica para cada una de las especies químicas. Para el sulfuro de cobre se utilizó un rango de -555 a -600 mV, el sulfuro de zinc de depósito utilizando un rango de potencial de -560 a -650 mV. El tiempo de depósito fue de 2000 s, a una temperatura de 80 °C.

#### *3.6.2 Absorbedor $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$*

El electrodepósito del material absorbedor se llevó a cabo aplicando una densidad de corriente de  $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , determinado mediante voltamperometría cíclica, durante un periodo de 200 s, a temperatura ambiente.

### **3.7 Tratamiento Térmico**

Para el tratamiento térmico se utilizó un horno tubular MTI Corporation GSL-1100X, tanto en atmósfera de nitrógeno como de azufre (0.05 g de azufre) y flujo de nitrógeno. Todos los tratamientos fueron efectuados durante un periodo de 1 hr [4].

### **3.8 Caracterización de las Películas Delgadas Electrodepositadas**

Las películas delgadas obtenidas mediante el electrodepósito fueron sometidas a diversas técnicas de caracterización para evaluar sus propiedades ópticas, estructurales y morfológicas.

#### *3.8.1 Caracterización estructural*

La estructural cristalina de las películas se determinó mediante la técnica de difracción de rayos X, utilizando un difractómetro de rayos X (XDR) de la marca

RIGAKU®, modelo Smartlab, en el modo de haz rasante, utilizando una fuente de radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ ) bajo las condiciones de 40 kV y 44mA, con un ángulo de incidencia de  $0.5^\circ$  en un rango 2-teta ( $2\Theta$ ) de  $20^\circ$  a  $80^\circ$ .

### 3.8.2. Análisis morfológico y composición elemental

En el análisis morfológico, las muestras se observaron en un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL® JSM-6010LA a 10 kV de voltaje de aceleración en condiciones de alto vacío a 20000X. Se utilizó un detector de energía dispersiva (EDX) acoplado al SEM para realizar el análisis cualitativo y de distribución de elementos en la superficie de las muestras.

### 3.8.3. Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas se analizaron en un espectrofotómetro UV-Vis Agilent® G1103A en modo transmitancia en un rango longitud de onda de 190 nm a 1100 nm.

## Referencias

- [1] Dang W, Ren X, Zi W, et al. Composition controlled preparation of Cu–Zn–Sn precursor films for Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cells using pulsed electrodeposition. *J Alloys Compd* 2015; 650: 1–7.
- [2] Li J, Chen G, Xue C, et al. Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>–xSex solar cells fabricated with precursor stacked layer ZnS/Cu/SnS by a CBD method. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2015; 137: 131–137.
- [3] Anuar K, Zainal Z, Hussein M., et al. Cathodic electrodeposition of Cu<sub>2</sub>S thin film for solar energy conversion. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2002; 73: 351–365.
- [4] Olgar MA, Klaer J, Mainz R, et al. Effect of precursor stacking order and sulfurization temperature on compositional homogeneity of CZTS thin films. *Thin Solid Films* 2016; 615: 402–408.

## CAPÍTULO 4.

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se presentan los resultados obtenidos durante el desarrollo del proyecto de tesis. Se muestran los análisis electroquímicos y técnicas de caracterización de las películas de sulfuros metálicos y del material absorbedor CZTS, crecidas por electrodeposición.

#### 4.1 Análisis Electroquímicos

La voltamperometría cíclica se realizó en la solución acuosa que contenía iones de cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) 4 mM y de azufre ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) 50 mM con la presencia del agente complejante citrato de sodio ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ). La Figura 4.1 muestra el voltamperograma cíclico de la solución acuosa, encontrando el pico catódico ( $E_{pico}^c$ ) y el potencial catódico inicial ( $E_i^c$ ) [1]. El escaneo indicó la presencia de ambos potenciales en -600 mV y -520 mV (vs. SCE), respectivamente. Además se encontraron el pico anódico ( $E_{pico}^a$ ) en -350 mV y el potencial anódico inicial ( $E_i^a$ ) en -480 mV, indicando el proceso de oxidación del cobre, comprobando la reacción de depósito. Estos resultados se pueden asociar con el proceso de reducción del  $\text{Cu}^{2+}$ , refiriendo al depósito en el electrodo, con el siguiente proceso de depósito [2]:



Con los resultados obtenidos se determinó el rango de potencial utilizado y se establecieron cuatro potenciales diferentes para el depósito, -600 mV, -585 mV, -570 mV y -555 mV (vs. SCE).

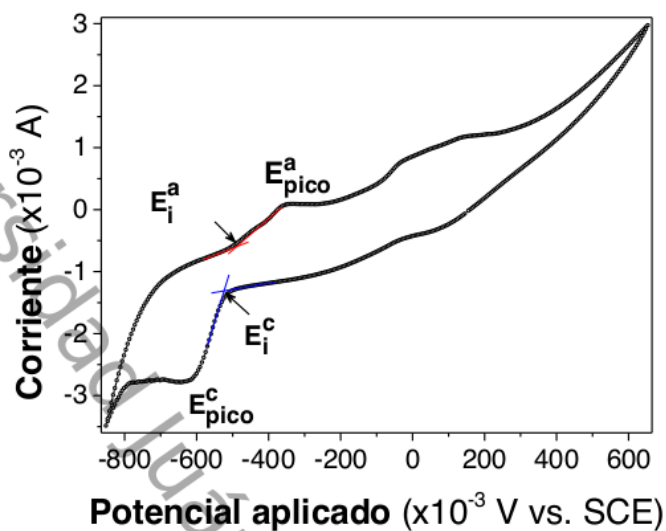


Figura 4.1. Voltamperometría Cíclica de la Solución Electroquímica de  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

El análisis electroquímico realizado para obtener el rango aproximado del potencial para el depósito de  $\text{ZnS}$  se muestra en la Figura 4.2.

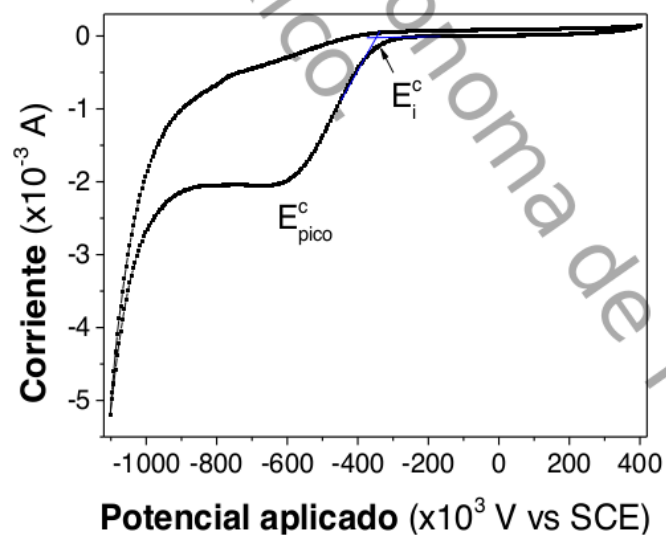


Figura 4.2. Voltamperometría Cíclica de la Solución Electroquímica de  $\text{ZnS}$ .

El voltamperograma cíclico de la solución acuosa de zinc ( $\text{Zn}^{2+}$ ) 80 mM y azufre ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) 50 mM a una temperatura de 80 °C, evaluado en un rango de 400 a -1100 mV (vs SCE) con el que se obtuvieron los potenciales de reducción a utilizar. Se observa la existencia de un pico de reducción cercano a -600 mV, que es atribuible a la reducción del zinc, de acuerdo al mecanismo de electrodeposición siguiente [3]:



Se establecieron que los potenciales a utilizar serían -650 mV, -620 mV, -590 mV y -560 mV (vs SCE).

Para las películas de CZTS se realizó una voltamperometría cíclica con una solución acuosa que contenía iones de cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) 4 mM, de zinc ( $\text{Zn}^{2+}$ ) 80 mM y de estaño ( $\text{Sn}^{2+}$ ) 20 mM con la presencia del agente complejante citrato de sodio ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) 250 mM, en la Figura 4.3 se muestra el voltamperograma cíclico, encontrando tres picos catódicos.

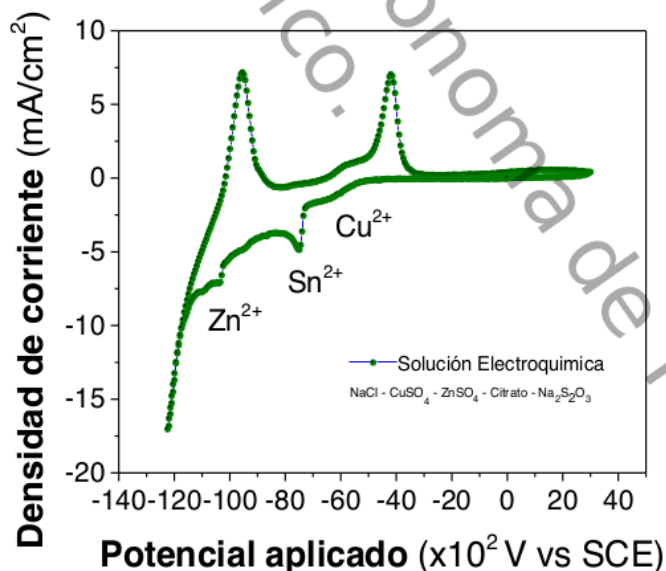


Figura 4.3. Voltamperometría Cíclica de la Solución Electroquímica CZTS.

El primer pico de reducción corresponde a los iones de  $\text{Cu}^{2+}$ , su reducción empieza en un potencial de -600 mV (vs. SCE), el siguiente pico catódico, en -750 mV (vs. SCE) se debe al depósito del  $\text{Sn}^{2+}$ , por último, el pico ubicado en -1000 mV (vs. SCE), corresponde al depósito de los iones de  $\text{Zn}^{2+}$  [4]. Con estos resultados se determinó realizar un electrodeposición galvanostático, ya que los tres picos de reducción no se encontraban cercanos, pero ocurrían aproximadamente en una densidad de corriente de  $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

## 4.2 Películas de Sulfuros Metálicos

### 4.2.1 Sulfuro de Cobre

#### ▪ Análisis Estructural

La Figura 4.4 muestra el espectro de XRD de las películas de  $\text{Cu}_2\text{S}$  sin tratamiento térmico, se pueden observar picos de difracción característicos de los planos (210), (002) y (212) del  $\text{SnO}_2$  propios del FTO. No se observa ningún plano característico al  $\text{Cu}_2\text{S}$ , indicando una fase amorfa del material, requiriendo aplicar tratamiento postdepósito para alcanzar la cristalinidad de las películas depositadas.

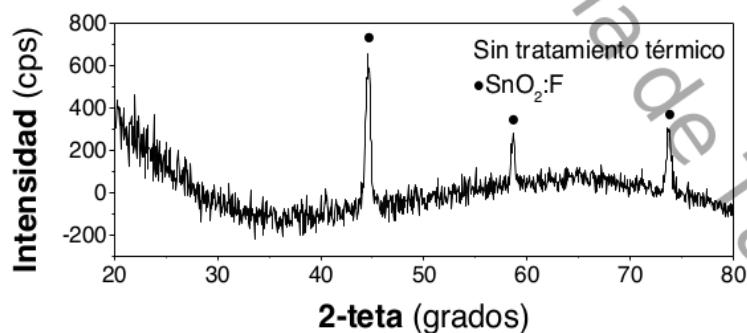


Figura 4.4. Patrón de XRD de las películas de  $\text{Cu}_2\text{S}$  sin tratamiento térmico.

Las películas de  $\text{Cu}_2\text{S}$  con tratamiento térmico a  $250\text{ }^\circ\text{C}$  en atmósfera de inerte Figura 4.5a, presentan patrones superpuestos perfectamente para los depósitos a  $-600\text{ mV}$  hasta los  $-555\text{ mV}$ , para los cuatro patrones de difracción el pico de mayor intensidad se observa a  $37.8^\circ$  característico del plano (102) de la estructura hexagonal en fase calcocita (PDF #01-078-4793). En la películas tratadas en atmósfera de inerte a  $250\text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 4.5a) y  $350\text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 4.5b) se puede observar en el patrón que corresponde al depósito a  $-555\text{ mV}$  la existencia de un pico relativo al sustrato FTO, que se puede atribuir al menor espesor de las películas.

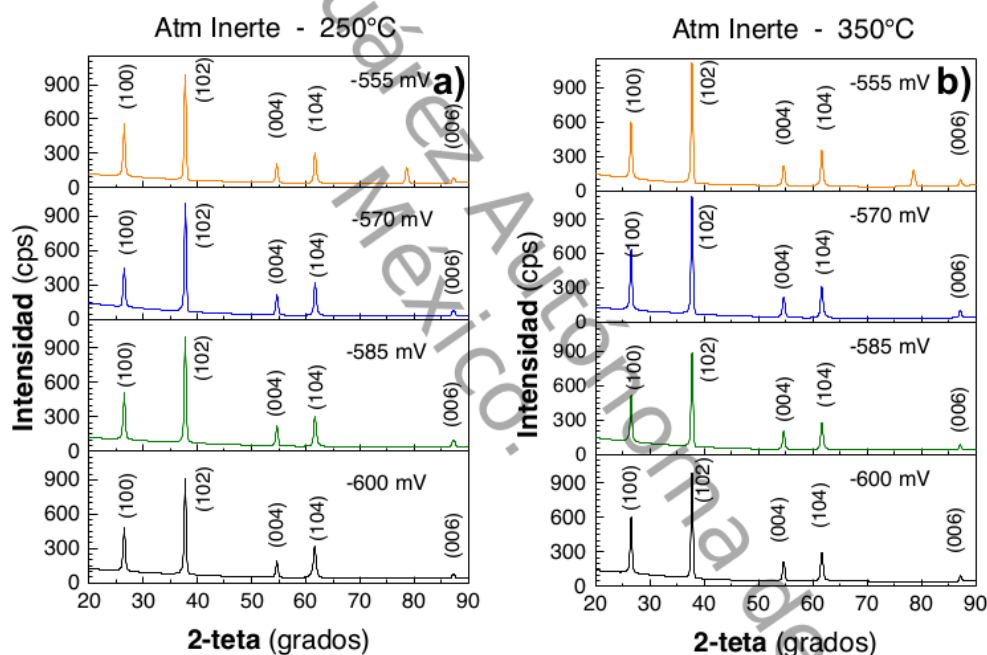


Figura 4.5. Patrón de XRD de las películas de  $\text{Cu}_2\text{S}$  con tratamiento térmico en atmósfera inerte a)  $T=250\text{ }^\circ\text{C}$  b)  $T=350\text{ }^\circ\text{C}$ .

De los patrones de difracción de las películas tratadas en atmósfera de azufre (Figura 4.6a y Figura 4.6b) se observa la existencia de picos centrados en un valor 2-theta de  $29.16^\circ$  (101) y  $48.10^\circ$  (103), que no se aprecian en los tratamientos de atmósfera inerte. Estos planos son causados posiblemente por



la incorporación de azufre en la estructura cristalina de las películas durante el tratamiento postdepósito. Se observa que en las películas depositadas a -555 mV los planos (101) y (103), disminuyen su intensidad o no se presentan, propiciados por los potenciales más catódicos aplicados durante el depósito, ocurriendo posiblemente disolución-reprecipitación o transformación en fase sólida [5]. Las películas de  $\text{Cu}_2\text{S}$  analizadas no muestran un cambio significativo en el tamaño de partícula, determinado mediante el ancho de banda de reflexión de Bragg y la ecuación de Scherrer [6], los valores se encuentran en el rango de 160 a 180 nm.

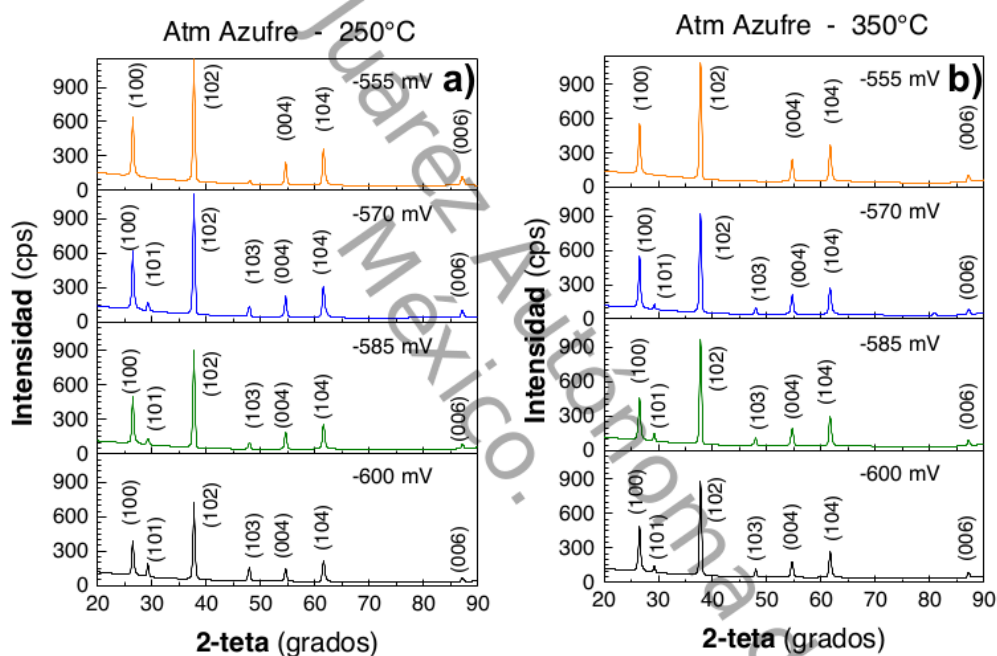


Figura 4.6. Patrón de XRD de las películas de  $\text{Cu}_2\text{S}$  con tratamiento térmico en atmósfera de azufre a)  $T=250^\circ\text{C}$  b)  $T=350^\circ\text{C}$ .

A partir de los patrones de difracción de XRD se determinaron los parámetros de red de la estructura cristalina, encontrando valores para  $a$  entre 3.86 y 3.94 Å y para  $c$  entre 6.58 y 6.75 Å, valores similares fueron encontrados por Kong et al. y Wang [7, 8]. La relación  $c/a$  de las películas de  $\text{Cu}_2\text{S}$  se muestra en la Figura 4.7, la relación determinada se encuentra entre 1.675 y 1.732, las películas

depositadas a -600 y -585 mV con tratamiento en atmósfera de azufre presentan una relación c/a menor a la encontrada en la muestra libre de estrés, de 1.17 [9], favoreciendo la existencia de defectos planares, ya que las energías de apilamiento de fallas aumentan [10]. El decremento del valor de la relación c/a conforme aumenta el potencial de depósito se puede deber al aumento de azufre en la red cristalina del  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

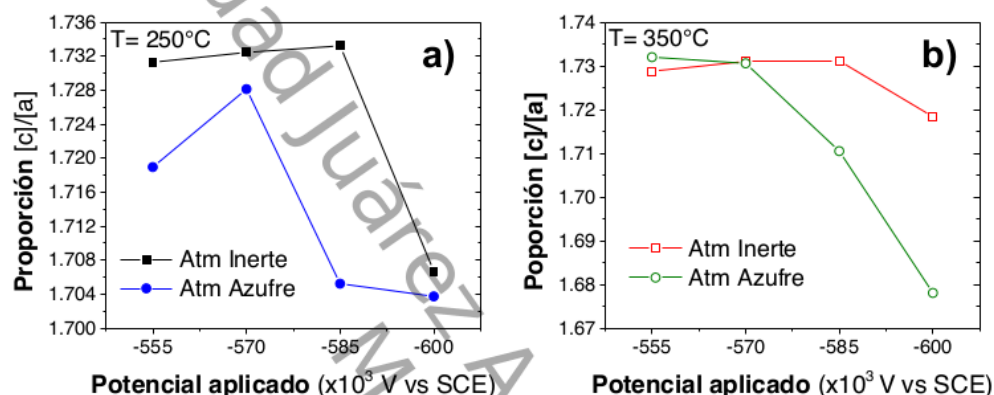


Figura 4.7. Proporción  $c/a$  de las películas de  $\text{Cu}_2\text{S}$  con tratamiento térmico a temperatura de a) 250 °C y b) 350 °C.

#### ▪ **Análisis Morfológico y Composición**

Las imágenes SEM de las películas de  $\text{Cu}_2\text{S}$  tratadas térmicamente en atmósfera inerte a 250 °C se muestran en la Figura 4.8. Las películas están compuestas por columnas de cobre independientes, tal como lo reporta Zhao et al. [11]. Se puede observar, que para la película depositada con un potencial de -600 mV, las partículas son uniformes de aproximadamente 250 nm (Figura 4.8a). En cambio, las partículas de la película depositada a -585 mV presentan una mayor uniformidad en forma y tamaño, reduciendo el tamaño a aproximadamente 200 nm (Figura 4.8b).

Las películas depositadas a -570 mV (Figura 4.8c) presentaron partículas similares a las depositadas a -600 mV, sin embargo, su tamaño es aproximadamente de 250 nm. Finalmente las películas depositadas a -555 mV

muestran semejanza con las depositadas a -585 mV, con tamaños que oscilan entre 150 y 200 nm (Figura 4.8d). Todos los tratamientos presentaron una distribución homogénea, con diversas aglomeraciones.

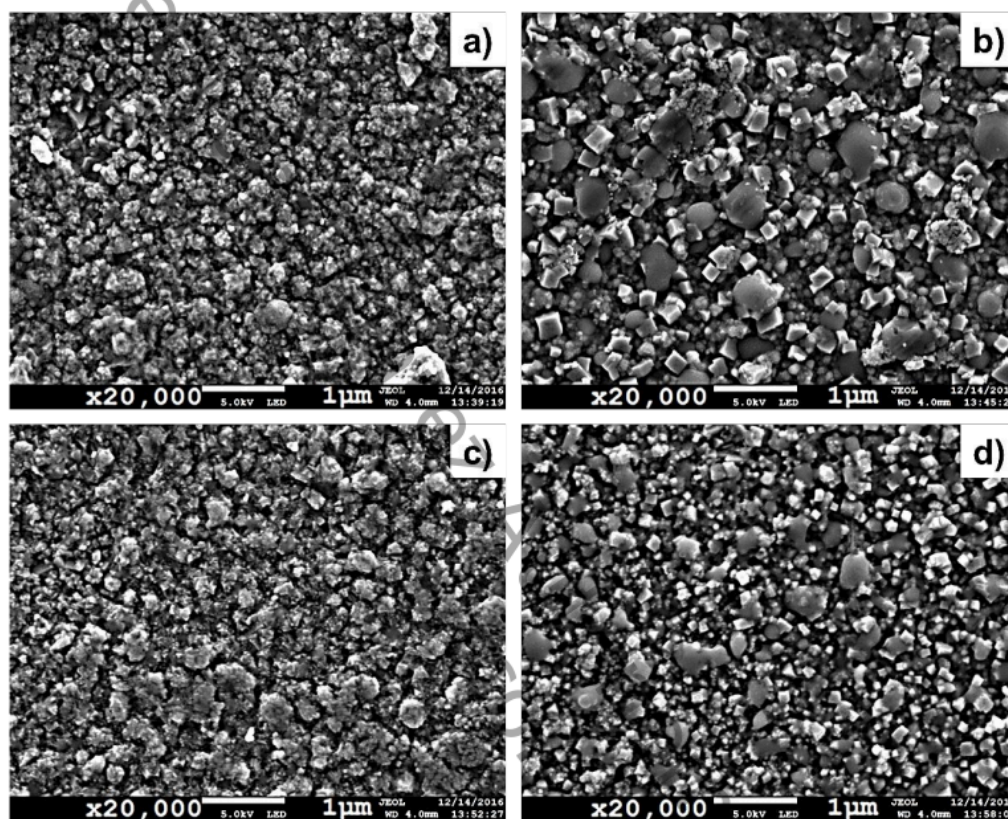


Figura 4.8. Imágenes SEM de películas de  $\text{Cu}_2\text{S}$  depositadas aplicando un potencial de a) -600 mV, b) -585 mV, c) -570 mV y d) -555 mV, tratadas térmicamente a 250 °C y atmósfera Inerte

Las condiciones del tratamiento postdeposición, tanto de atmósfera como de temperatura transforman la morfología de las películas depositadas, como se puede observar en las micrografías de las películas depositadas a -555 mV (Figura 4.9). En atmósfera inerte a 250 °C (Figura 4.9a) los granos presentan una forma definida y con dispersión homogénea sobre toda la película, el tamaño de grano se encuentra entre 150 y 200 nm, por otro lado en la Figura 4.9b, atmósfera



inerte a 350 °C, se aprecia una mayor aglomeración compacta del material y con poca definición de los granos, tal efecto es observado por Sabah et al. [12], debido al incremento de la temperatura del tratamiento postdeposición.

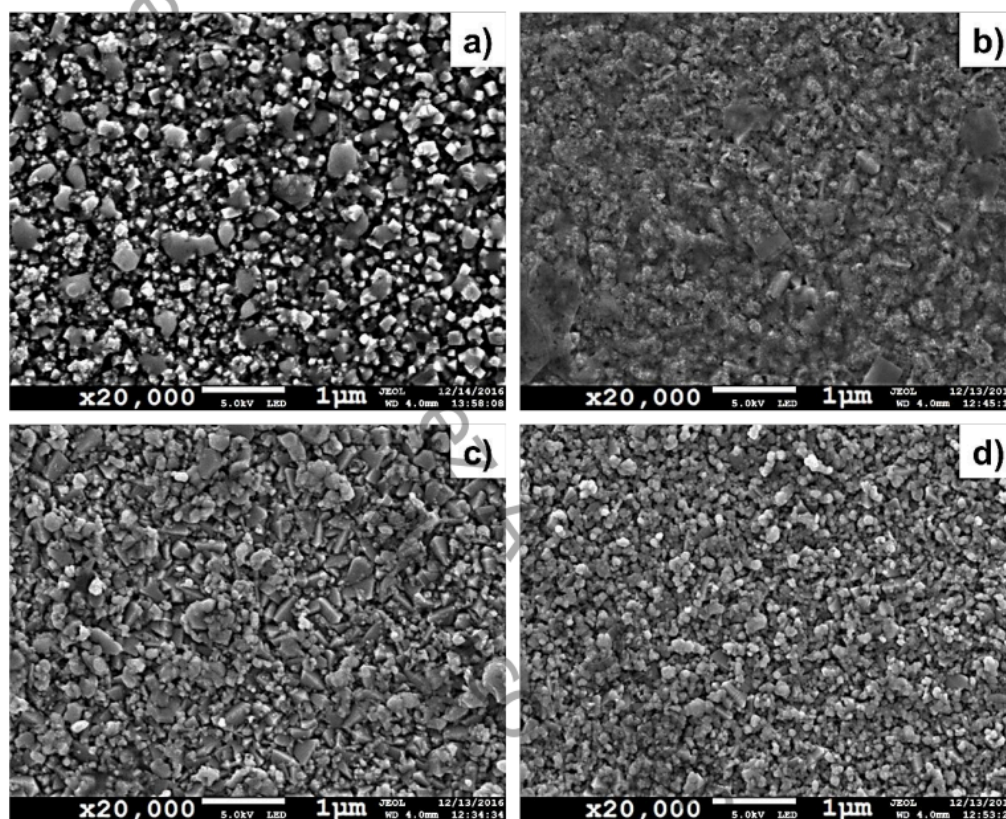


Figura 4.9. Imágenes SEM de películas de  $\text{Cu}_2\text{S}$  depositadas a -555 mV y tratadas térmicamente a) Atm Inerte 250 °C, b) Atm Inerte 350 °C, c) Atm Azufre 250 °C y d) Atm Azufre 350 °C.

En la Figura 4.9c y Figura 4.9d podemos observar las imágenes de las películas tratadas en atmósfera de azufre, se aprecia como la distribución y forma de los cristales es similar tanto a 250 °C como a 350 °C, sin embargo, se puede observar de igual manera que el tamaño de grano se ve afectado, esto debido a la disminución de la relación Zn/S causada por la pérdida de azufre por el aumento de temperatura.

La proporción de Cu/S es estimada a partir de los resultados de EDX obtenida de 20 mediciones puntuales en las películas depositadas, los resultados se presentan en la Figura 4.10. Los resultados muestran que existe una deficiencia de azufre en las películas depositadas a potenciales de -600 y -585 mV con respecto a las depositadas a -570 y -555 mV. Esta diferencia es causada por la proximidad del potencial utilizado al potencial de reducción del cobre puro, aproximado a -650 mV, valor cercano a lo encontrado por Dhasade et al. [13]. Las películas depositadas a -600 mV, con tratamiento a 350 °C presentan la relación estequiométrica Cu:S adecuada de 2:1.

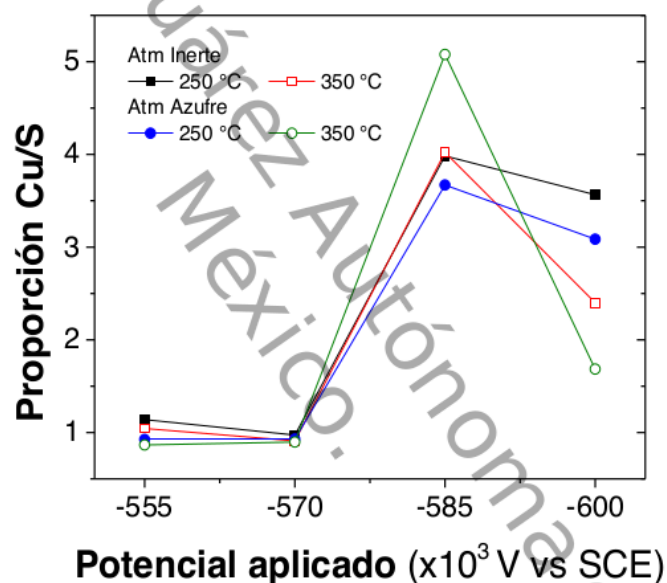


Figura 4.10. Variación de la proporción Cu/S vs. Potencial aplicado para el depósito de películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{S}$

### Propiedades ópticas

El gráfico Tauc ( $\alpha h\nu$  vs.  $h\nu$ ) [14] utilizado para la determinación de la banda prohibida de energía se presenta en la Figura 4.11. En las películas depositadas

con un potencial de -600 mV (Figura 4.11a) se aprecia como las películas tratadas a 250 °C presentan valores mayores de banda prohibida de energía, esto debido que a menor temperatura la presencia de azufre aumenta, tal como se muestran en el análisis de EDX (Figura 4.11) y se ha reportado que el aumento de la banda prohibida de energía está relacionado con la deficiencia del cobre [15].

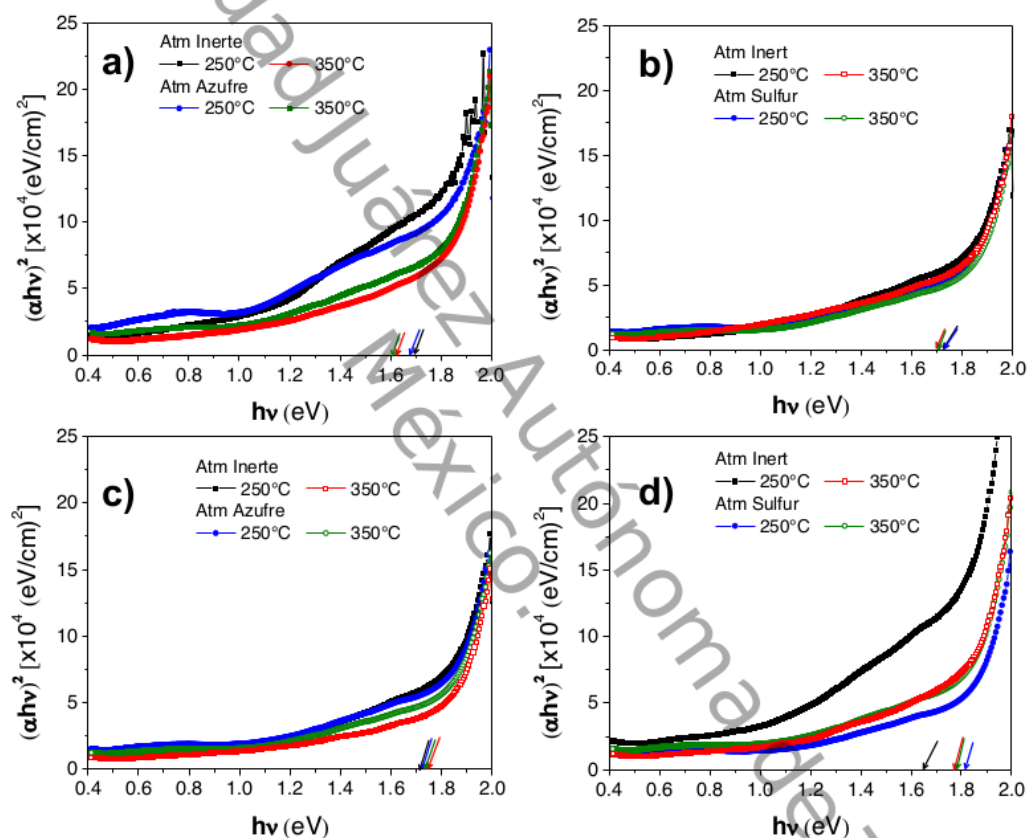


Figura 4.11. Graficos Tauc de las películas de  $\text{Cu}_2\text{S}$  depositadas con un potencial de a) -600 mV, b) -585 mV, c) -570 mV, d) -555 mV.

En cambio en las películas depositadas a -585 mV (Figura 4.11b) y -570 mV (Figura 4.11c) no se determinó una diferencia en la banda prohibida de energía, ya que todas presentan una banda aproximada de 1.7 eV y uno 1.75,

respectivamente. En el caso de las películas depositadas a -555 mV los mayores valores de banda prohibida de energía se registran en las películas tratadas en atmósfera inerte. Estos valores corresponden a la transición indirecta, encontrados por Schneider, Lincont y Donsanti [17] en el rango de 1.6 – 1.8 eV.

#### 4.2.2 Sulfuro de Zinc

##### ▪ **Análisis Estructural**

En la Figura 4.12 y Figura 4.13, se muestran los patrones de XRD de las películas de ZnS depositadas mediante electrodeposición. En la Figura 4.12a se aprecian los patrones de las películas con tratamiento postdepósito en atmósfera inerte a 150 °C, en esta se observa la existencia de picos característicos de la estructura hexagonal en fase wurzita (PDF #01-073-6532), en el patrón de las películas depositadas a -650 mV se aprecia la existencia de los planos (102) y (201), que no se muestran en los demás potenciales.

Además el plano (101) presenta un incremento en su intensidad a medida que el potencial catódico decrece, se atribuye al crecimiento de los cristales de ZnS [18]. De igual manera, en la Figura 4.12b se observa el espectro obtenido de la película a 150 °C en atmósfera de azufre muestran el cambio de la orientación de los planos, ya que el plano (101) muestra un incremento en su intensidad conforme el potencial aumenta.

Así mismo la aparición de los planos (112) y (201), se ven afectados por el potencial de depósito. Por otro lado, de acuerdo a Martínez-Martínez et al.[19] la atmósfera sin azufre genera vacancias de azufre, lo que generaría una cristalinidad menor que en la atmósfera de azufre, además la difusión de azufre en la superficie de la película refrenda la cantidad estequiométrica de las películas.



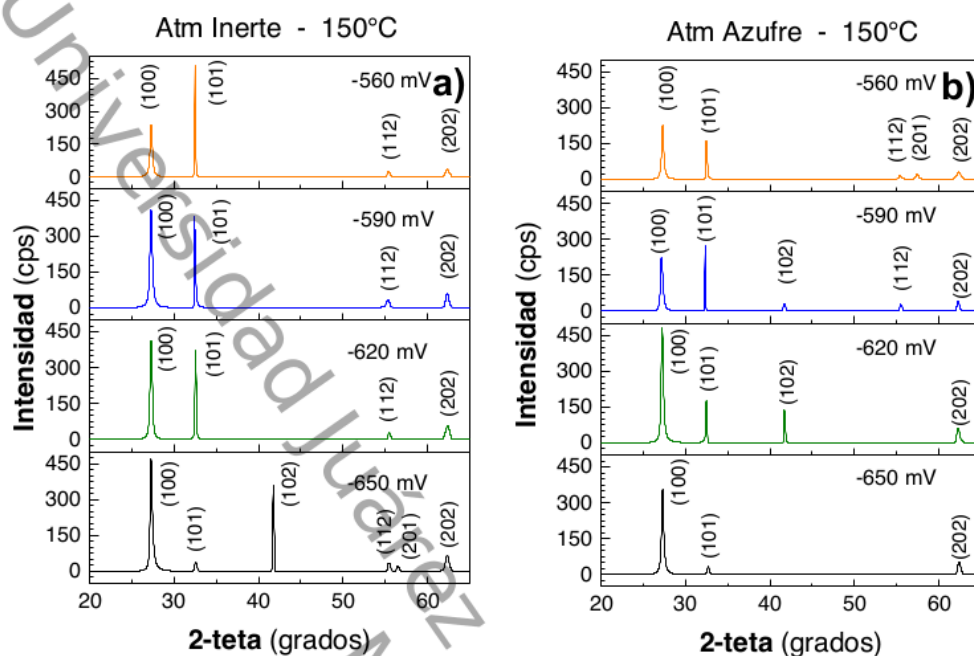


Figura 4.12. Patrón de XRD de las películas de ZnS tratadas a 150 °C bajo condiciones de a) Atm Inerte, b) Atm Azufre.

En la Figura 4.13a se muestran los espectros de las películas depositadas a 250 °C, es posible apreciar los planos de difracción característicos del ZnS y la presencia predominante del plano (102) que no se encontraba en las películas tratadas a 150 °C [20]. Además, se observa como el plano (101) presenta un cambio considerable en la intensidad conforme el potencial se hace positivo, se pueden atribuir estos cambios a la disminución de la concentración de azufre en las películas. En el caso de las películas a 250 °C si es posible observar una diferencia entre las películas debido a la atmósfera, ya que en las películas a 250 °C en atmósfera de azufre (Figura 4.13b) no se aprecian la misma intensidad para los planos característicos del ZnS [21].

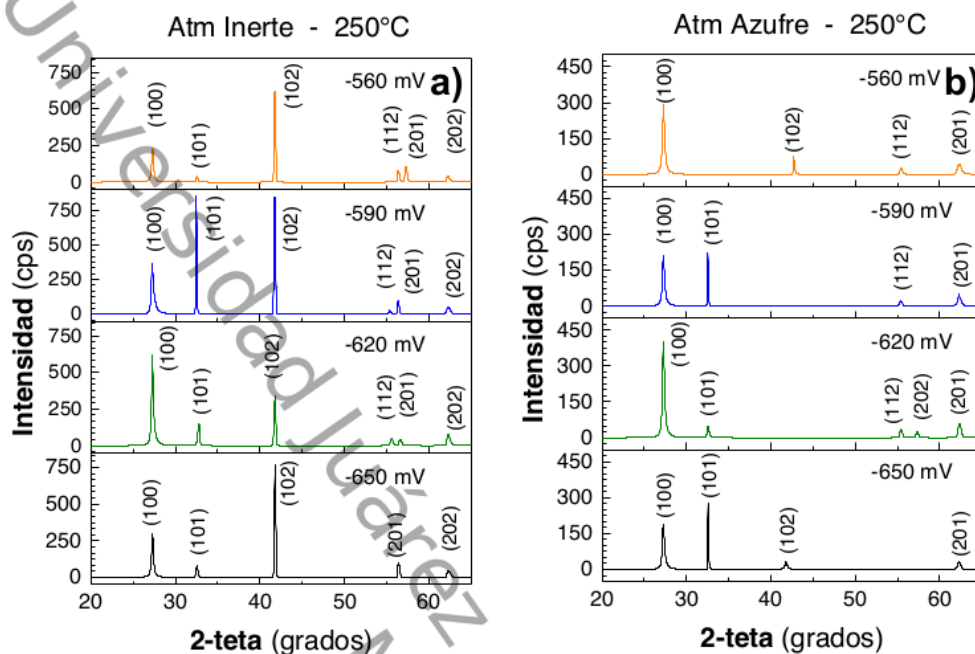


Figura 4.13. Patrón de XRD de las películas de ZnS tratadas a 250 °C bajo condiciones de a) Atm Inerte, b) Atm Azufre.

A partir de los patrones de difracción de las películas de ZnS, se obtuvieron los valores de parámetros de red de la estructura hexagonal, se encontraron valores entre 3.78 y 3.83 para  $a$  y entre 6.54 y 6.63 para  $c$ , los valores para  $a$  son comparables con los obtenidos por Muthukumaran y Kumar [22], no así para los valores de  $c$ , debido a la diferencia en la composición química elemental de las películas.

La relación  $c/a$  determinada para las películas de ZnS con un tratamiento térmico a 150 °C (Figura 4.14a) presentan valores entre 1.725 y 1.750, por otro lado, en las películas tratadas a 250 °C (Figura 4.14b), la relación  $c/a$  se encuentra entre 1.69 y 1.74. Las películas depositadas a -620 mV tratadas a 250 °C y atmósfera inerte presentan valores en la relación  $c/a$  menores al valor determinado en muestra libre de estrés, de 1.7068 [23]. Esta variación en la relación  $c/a$  indica la presencia de deformaciones en las películas de ZnS debido a cambios en la red,

imperfecciones y la presión de iones de diferentes tamaños durante el proceso de electrodeposición [24].

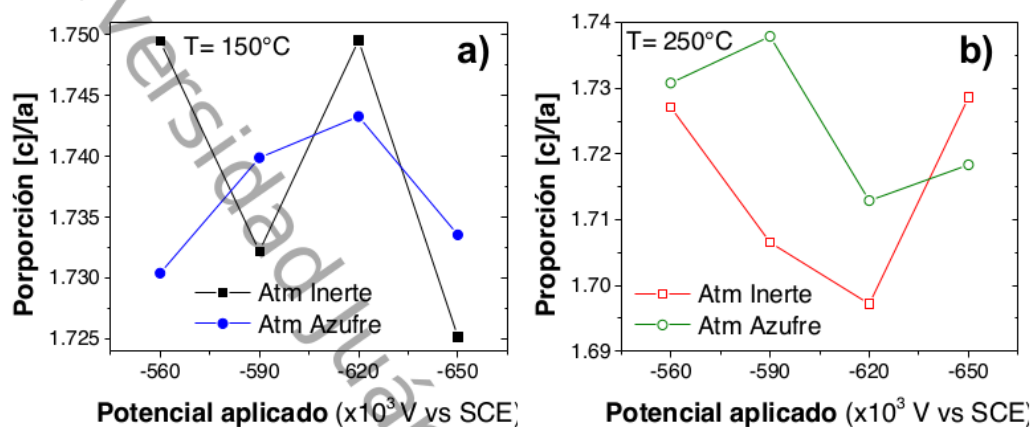


Figura 4.14. Proporción [c]/[a] de las películas de ZnS con tratamiento térmico a temperatura de a) 150 °C y b) 250 °C.

#### ▪ **Análisis Morfológico y Composición**

La Figura 4.15 presenta las imágenes SEM de las películas depositadas de ZnS, es posible observar los cristales hexagonales característicos del ZnS [25], partículas densas y empaquetadas con un tamaño aproximado de 160 nm, no se observan diferencia entre las películas con diferentes tratamientos térmicos o diferentes potenciales de reducción, contrario a lo encontrado por Lv et al. [26] que encontraron que el potencial de depósito afecta los sitios de nucleación y la velocidad de crecimiento de los planos del cristal.

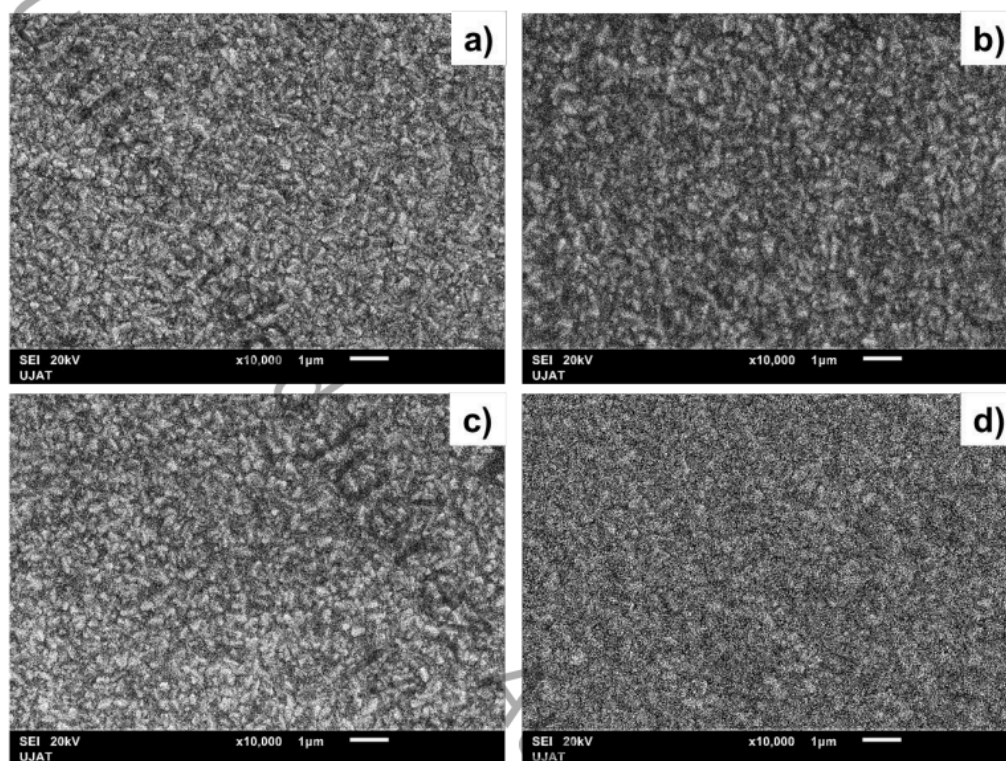


Figura 4.15. Imágenes SEM de las películas de ZnS depositadas a -590 mV con tratamiento térmico a) Atm Inerte 150 °C, b) Atm Inerte 250 °C, c) Atm Azufre 150 °C y d) Atm Azufre 250 °C.

Los análisis de EDX de 20 sitios puntuales de las películas depositadas permiten calcular la relación de Zn/S mostrada en la Figura 4.16. La relación muestra que las películas de ZnS presentan la relación estequiométrica 1:1 [27]. Se observa que existe una disminución de zinc conforme el potencial de depósito aumenta, encontrando los valores mayores a -650 mV y los menores a -560 mV. Además, se observa como las películas tratadas a 250 °C y en atmósfera inerte alcanza una relación Zn/S aproximada de 1.3, lo que implica que las películas son ricas en azufre, similar a las películas obtenidas por Hennayaka y Lee [20]. En cambio, las películas en atmósfera de azufre y las películas tratadas a 150 °C en atmósfera inerte exhiben valores de la relación cercanos a uno.

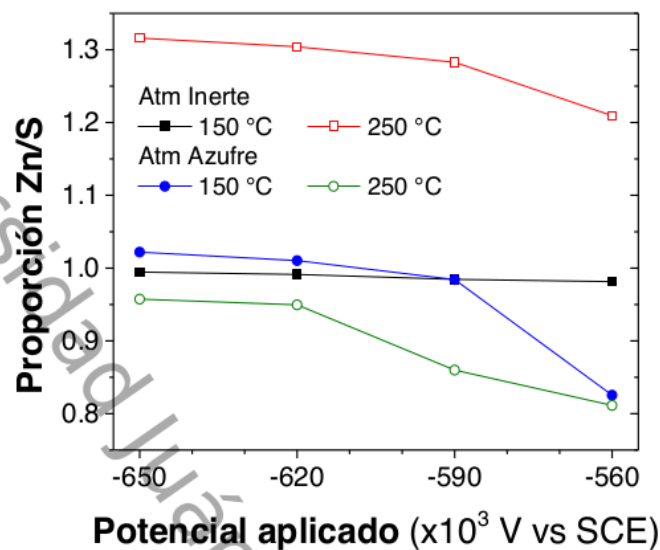


Figura 4.16. Variación de la proporción Zn/S vs. Potencial aplicado para el depósito de películas delgadas de ZnS

#### ▪ **Propiedades Ópticas**

Los valores de la banda prohibida de energía obtenidos de las películas de ZnS se muestran en la Figura 4.17. Se encontraron valores en un rango entre 3.71 y 3.82 para una transición directa de energía, estos valores están correlacionados a la fase hexagonal de ZnS [28, 29]. Se puede observar en la Figura 4.17b un incremento de la banda prohibida de energía conforme el valor del potencial de depósito aumenta, es decir, los valores menores se encontraron en el potencial de -650 mV y los mayores a -560 mV, debido principalmente a que la cristalinidad afecta la banda prohibida de energía, entre más negativo es el potencial, la cristalinidad aumenta y ocasiona el aumento de banda prohibida de energía. La disminución de la banda prohibida de energía se debe al aumento del desorden de la película [30]. Por otro lado en la Figura 4.17b se puede apreciar que existe una relación entre el tipo de atmósfera y la temperatura, en el incremento de la banda prohibida de energía. Los tratamientos a 250 °C presentan valores mayores con respecto a los obtenidos en los tratamientos a 150 °C, además se

observa un incremento en la banda prohibida de energía al cambiar la atmósfera, principalmente en las películas depositadas a -650 y -620 mV. Estos resultados son consistentes a los obtenidos por Haddad et al. [31] debido a que la cristalinidad del ZnS aumenta con la temperatura, y el incremento de la banda prohibida de energía se debe al aumento de la cristalinidad.

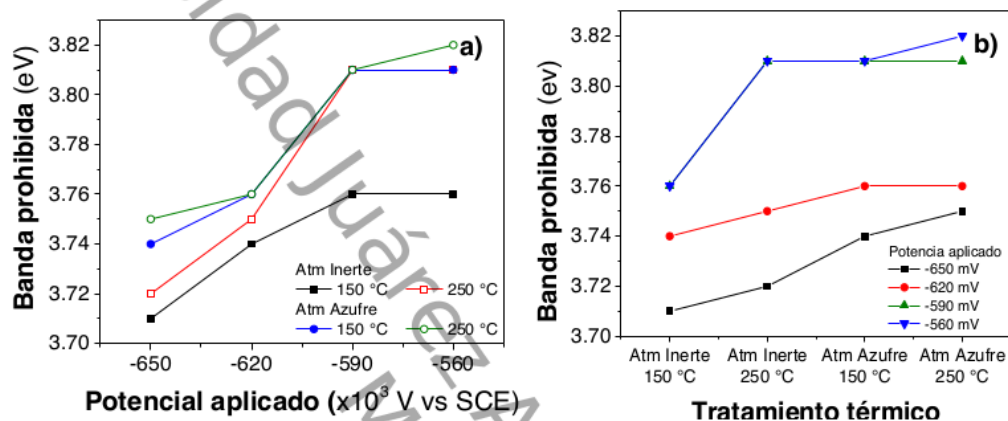


Figura 4.17. Variación de la banda prohibida de energía de las películas de ZnS de acuerdo al a) potencial aplicado y b) condiciones de tratamiento térmico.

### 4.3 Películas de CZTS

#### ▪ Análisis Estructural

Los espectros de difracción de rayos X de las películas de CZTS se muestran en la Figura 4.18, es posible apreciar la existencia de planos característicos a los sulfuros metálicos precursores  $\text{Cu}_2\text{S}$  en fase calcocita y ZnS en fase wurtzita, así como los planos característicos al material absorbedor  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  en la fase kesterita. Las películas sin tratamiento térmico y las películas sometidas a tratamiento a 200 °C, Figura 4.18a y Figura 4.18b, presentan planos de difracción similares. Se aprecian los planos (100) y (211) de la fase wurtzita (PDF #01-080-0007), los planos (110) y (205) de la fase calcocita (PDF #01-072-1071) y los planos (200), (220), (310), (312) y (323) propios de la fase kesterita (PDF #01-075-4122). Esto sugiere la existencia de policristales de CZTS mezclados con picos de impurezas [32]. La intensidad del pico en el plano de difracción (310)



presenta un aumento al incrementar la temperatura de tratamiento postdepósito, indicando que la naturaleza cristalina de las películas delgadas de CZTS mejora con el aumento de temperatura [33].

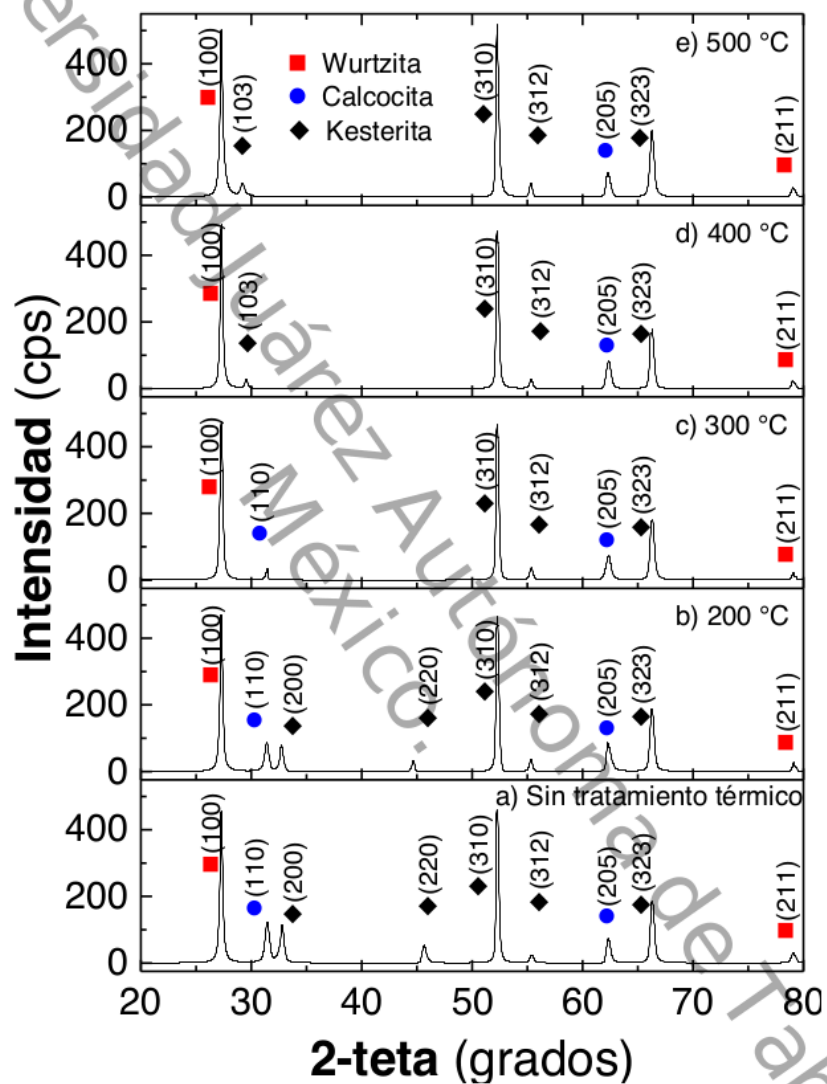


Figura 4.18. Patrón de XRD de las películas de CZTS a) sin tratamiento térmico, b) 200 °C, c) 300 °C, d) 400 °C y e) 500 °C.

Además, se observa una disminución en la intensidad de los planos correspondientes a las fases calcocita y wurtzita. Las películas con tratamiento postdepósito a 400 y 500 °C se muestran en la Figura 4.18d y Figura 4.18e, respectivamente. Se aprecia la aparición de un pico característico de la fase kesterita, centrado en 29.14° del plano (103). Los planos de calcocita y wurtzita siguen presentes en la muestra como fases secundarias [34], pero con una menor intensidad en comparación con las películas tratadas a menores temperaturas. Esto se puede corroborar al analizar el contenido de las fases encontradas en las películas, la cual se muestra en la Figura 4.19. En las películas que no recibieron tratamiento térmico se encontró una mayor cantidad de  $\text{Cu}_2\text{S}$  en su fase calcocita, seguido de  $\text{ZnS}$  en fase wurtzita; sin embargo el contenido de estos disminuye conforme la temperatura del tratamiento postdepósito aumenta, lo que provoca un incremento considerable de la fase kesterita. A partir de 300 °C la presencia de impurezas se ve disminuido considerablemente, de forma similar a lo propuesto por Sripan et al. [35].

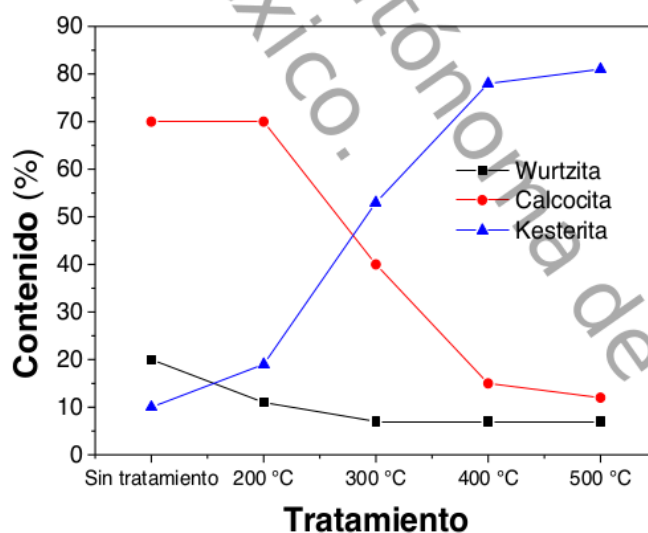


Figura 4.19. Contenido de las películas depositadas mediante electrodeposición.

#### ▪ **Análisis Morfológico y Composición**

La variación de la composición química de las películas tratadas térmicamente se puede observar en la Figura 4.20. La composición química obtenida mediante energía dispersiva de rayos X (EDX) de 20 sitios puntuales en las películas de CZTS muestra que las películas de CZTS no son estequiométricas, estas son ricas en azufre y deficientes en cobre, indicando que las películas de CZTS depositadas por electrodeposición tienen propiedades optoelectrónicas adecuadas para aplicaciones fotovoltaicas [36, 37]. La presencia de zinc y azufre presenta una variación significativa debido a la temperatura del tratamiento postdeposición, por otro lado, el estaño y cobre tienen una ligera variación, debido probablemente a la existencia de las fases secundarias dentro de la película, lo cual es observado en el análisis de XRD [38].

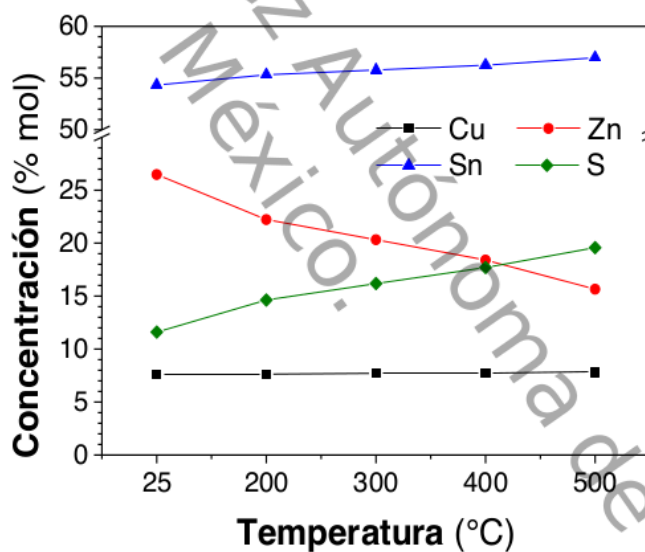


Figura 4.20. Variación de la composición química elemental de las películas de CZTS.

La Figura 4.21 muestra las imágenes SEM correspondientes a las películas de CZTS. La morfología de las películas consiste en estructuras de granos compactas con tamaños nanométricos. El incremento de la temperatura de

postdeposición ocasiona la formación de granos más grandes así como más compactos debido al aumento en la velocidad de crecimiento de los granos depositados [39, 40]. Las películas presentan tamaños de 400 nm, que son comparables a los alcanzados mediante evaporación por Calderón et al. [41].

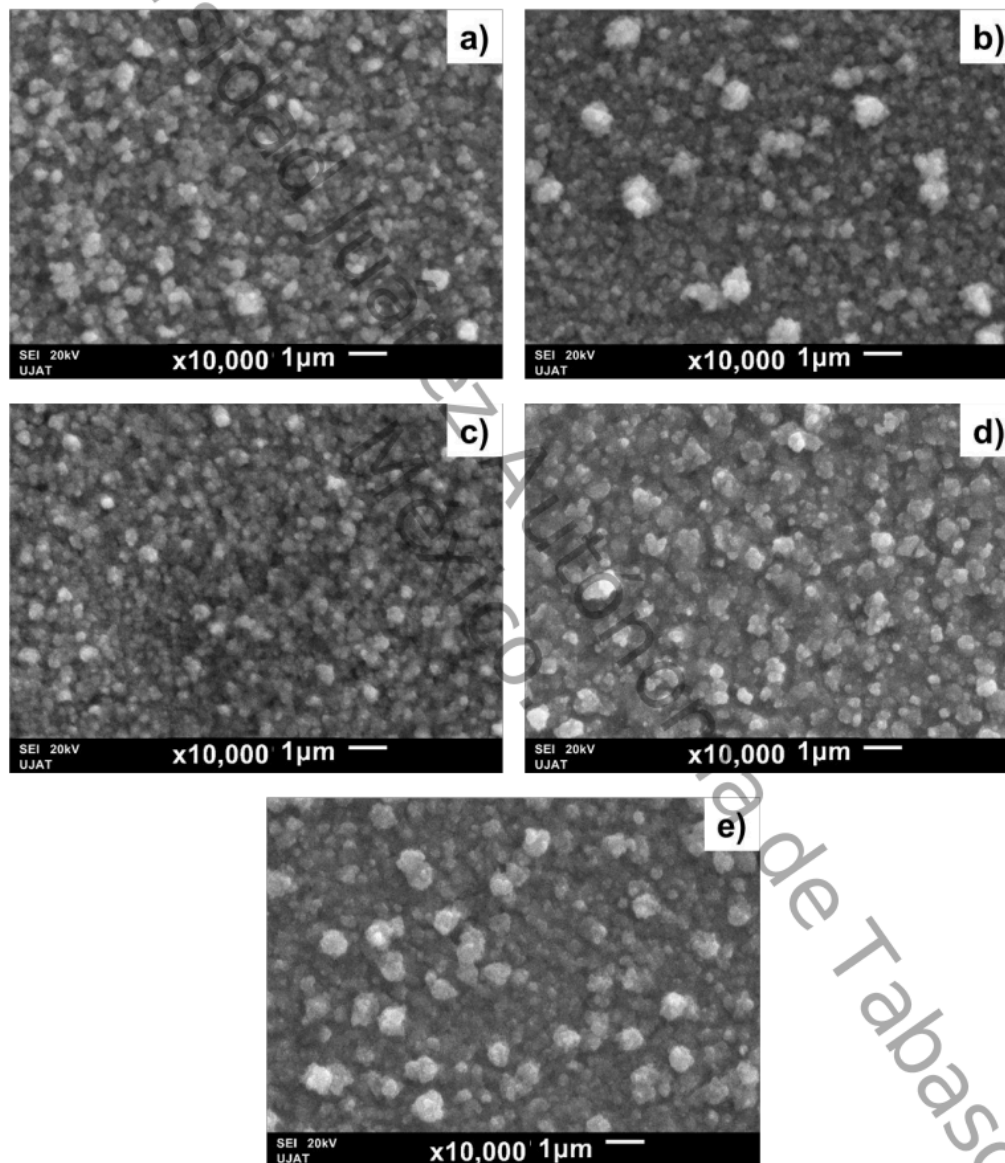


Figura 4.21. Imágenes SEM de las películas de CZTS, a) Sin tratamiento térmico y con tratamiento a b) 200 °C, c) 300 °C, d) 400 °C y e) 500 °C.

El tamaño de grano afecta el transporte eléctrico, ligado con la movilidad de cargas, si las partículas son más grandes se mejora la movilidad de cargas. Así las películas tratadas a 500 °C (Figura 4.21e) presentarían la mejor movilidad de cargas, debido a que presentan el mayor tamaño de grano, aproximadamente 600 nm. Está reportado por Jin et al. [42] que la formación de fases secundarias de Cu<sub>2</sub>S se forman en la superficie de la película de forma de platos hexagonales bien definidos, sin embargo en las películas electrodepositadas en este estudio no se aprecian debido principalmente a la baja concentración de cobre.

#### ▪ **Propiedades Ópticas**

El gráfico ( $\alpha h\nu$  vs.  $h\nu$ ) usado para determinar la banda prohibida de energía se muestra en la Figura 4.22, se puede observar la disminución de la banda prohibida de energía con el incremento la temperatura. La película sin tratamiento térmico mostró una banda prohibida de energía de 2 eV, este valor presenta un decremento a 1.74 eV en las películas a 200, en las películas a 300 °C, la banda prohibida disminuye hasta 1.68 eV. La banda prohibida en las películas tratadas a 400 °C es de 1.63 eV decreciendo hasta 1.59 eV en las películas a 500 °C. De acuerdo a Shinde et al. [43] este fenómeno es consecuencia del cambio de fase, de amorfa a policristalina, este comportamiento también fue observado por Shyju et al. [44]. Estos valores de banda prohibida de energía son relativamente mayores a los valores estándar, debido principalmente, a la composición y a los defectos encontrados, como consecuencia de las condiciones de sulfuración. [45, 46].

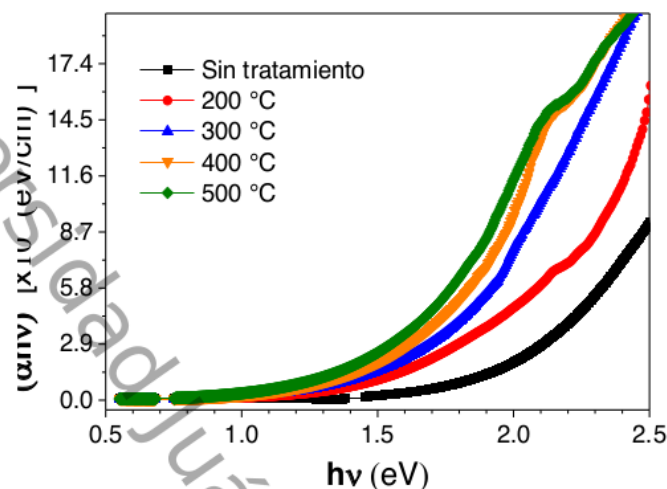


Figura 4.22. Grafico Tauc de las películas de CZTS para determinar el ancho de banda de energía.

## Referencias

- [1] Borchert H. Cyclic Voltammetry. In: *Solar Cells Based on Colloidal Nanocrystals*. Cham: Springer International Publishing, pp. 111–117.
- [2] Anuar K, Zainal Z, Hussein MZ, et al. Electrodeposition and characterization of Cu<sub>2</sub>S thin films from aqueous solution. *J Mater Sci Mater Electron* 2001; 12: 147–152.
- [3] Xu X, Wang F, Li Z, et al. Effect of sulfosalicylic acid (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>S) on the electrodeposition of pure ZnS nanocrystal thin films from acidic solutions. *J Electrochim Acta* 2013; 87: 511–517.
- [4] Mkawi EM, Ibrahim K, Ali MKM, et al. Influence of triangle wave pulse on the properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films prepared by single step electrodeposition. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2014; 130: 91–98.
- [5] Ismail AH, Abdullah AH, Sulaiman Y. Physical and electrochemical properties of ZnO films fabricated from highly cathodic electrodeposition potentials. *Superlattices Microstruct* 2017; 103: 171–179.
- [6] Borchert H. X-ray Diffraction. In: *Solar Cells Based on Colloidal Nanocrystals*. Cham: Springer International Publishing, pp. 79–94.
- [7] Kong D, Xu A, Dong C, et al. Electrochemical investigation and ab initio computation of passive film properties on copper in anaerobic sulphide solutions. *Corros Sci* 2017; 116: 34–43.
- [8] Wang L-W. High Chalcocite Cu<sub>2</sub>S: A Solid-Liquid Hybrid Phase. *Phys Rev Lett* 2012; 108: 85703.



- [9] Belov NV, Butuzov VP. Structure of High Chalcocite,  $\text{Cu}_2\text{S}$ . *Dokl Akad Nauk SSSR* 1946; 54: 717–720.
- [10] Oh DJ, Johnson RA. RELATIONSHIP BETWEEN  $c/a$  RATIO AND POINT DEFECT PROPERTIES IN HCP METALS. *J Nucl Mater* 1989; 169: 5–8.
- [11] Zhao K, Yu H, Zhang H, et al. Electroplating Cuprous Sulfide Counter Electrode for High-Efficiency Long-Term Stability Quantum Dot Sensitized Solar Cells. *J Phys Chem C* 2014; 118: 5683–5690.
- [12] Sabah FA, Ahmed NM, Hassan Z, et al. Effect of Annealing on the Electrical Properties of  $\text{Cu}_x\text{S}$  Thin Films. *Procedia Chem* 2016; 19: 15–20.
- [13] Dhasade SS, Patil JS, Han SH, et al. Copper sulfide nanorods grown at room temperature for photovoltaic application. *Mater Lett* 2013; 90: 138–141.
- [14] Tauc J, Grigorovici R, Vancu A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Phys status solidi* 1966; 15: 627–637.
- [15] Roy P, Srivastava SK. Nanostructured copper sulfides: synthesis, properties and applications. *CrystEngComm* 2015; 17: 7801–7815.
- [16] Saadeldin M, Soliman HS, Ali HAM, et al. Optical and electrical characterizations of nanoparticle  $\text{Cu}_2\text{S}$  thin films. *Chinese Phys B* 2014; 23: 46803.
- [17] Schneider N, Lincot D, Donsanti F. Atomic layer deposition of copper sulfide thin films. *Thin Solid Films* 2016; 600: 103–108.
- [18] Kassim A, Nagalingam S, Min HS, et al. XRD and AFM studies of ZnS thin films produced by electrodeposition method. *Arab J Chem* 2010; 3: 243–249.
- [19] Martínez-Martínez S, Mayén-Hernández SA, de Moure-Flores F, et al. Sulfiding effects on ZnS thin films obtained by evaporation technique. *Vacuum* 2016; 130: 154–158.
- [20] Hennayaka HMMN, Lee HS. Structural and optical properties of ZnS thin film grown by pulsed electrodeposition. *Thin Solid Films* 2013; 548: 86–90.
- [21] Arbi N, Ben Assaker I, Gannouni M, et al. Experimental investigation of the effect of Zn/S molar ratios on the physical and electrochemical properties of ZnS thin films. *Mater Sci Semicond Process* 2015; 40: 873–878.
- [22] Muthukumaran S, Ashok kumar M. Structural, FTIR and photoluminescence properties of ZnS:Cu thin films by chemical bath deposition method. *Mater Lett* 2013; 93: 223–225.
- [23] Fuller ML. LXX. The crystal structure of wurtzite. *London, Edinburgh, Dublin Philos Mag J Sci* 1929; 8: 658–664.
- [24] Begum A, Hussain A, Rahman A. Effect of deposition temperature on the structural and optical properties of chemically prepared nanocrystalline lead selenide thin films. *Beilstein J Nanotechnol* 2012; 3: 438–443.
- [25] Ozdemir R, Karahan IH. Electrodeposition and properties of Zn, Cu, and  $\text{Cu}_{1-x}$  thin films. *Appl Surf Sci* 2014; 318: 314–318.
- [26] Lv J, Sun Y, Zhao M, et al. Rectifying properties of ZnO thin films deposited on FTO by electrodeposition technique. *Appl Surf Sci* 2016; 366: 348–352.
- [27] Akhtar MS, Malik MA, Riaz S, et al. Optimising conditions for the growth of

- nanocrystalline ZnS thin films from acidic chemical baths. *Mater Sci Semicond Process* 2015; 30: 292–297.
- [28] Chen LY, Fang C. OH- Effect on the Growth and Structural Properties of Chemical Bath Deposited ZnS Quantum Thin Films. *Appl Mech Mater* 2013; 281: 523–526.
- [29] Agawane GL, Shin SW, Moholkar AV, et al. Non-toxic complexing agent Tri-sodium citrate's effect on chemical bath deposited ZnS thin films and its growth mechanism. *J Alloys Compd* 2012; 535: 53–61.
- [30] Ghezali K, Mentar L, Boudine B, et al. Electrochemical deposition of ZnS thin films and their structural, morphological and optical properties. *J Electroanal Chem* 2017; 794: 212–220.
- [31] Haddad H, Chelouche A, Talantikite D, et al. Effects of deposition time in chemically deposited ZnS films in acidic solution. *Thin Solid Films* 2015; 589: 451–456.
- [32] Yao W, Wang Y, Wang L, et al. Characterization and preparation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by ball-milling, coating and sintering. *Mater Lett* 2014; 134: 168–171.
- [33] Pawar SM, Inamdar AI, Gurav K V., et al. Growth of void free Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) thin films by sulfurization of stacked metallic precursor films. *Vacuum* 2014; 104: 57–60.
- [34] Wibowo RA, Hamid R, Maier T, et al. Galvanostatically-electrodeposited Cu-Zn-Sn multilayers as precursors for crystallising kesterite Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films. *Thin Solid Films* 2015; 582: 239–244.
- [35] Sripan C, Madhavan VE, Viswanath AK, et al. Sulfurization and annealing effects on thermally evaporated CZTS films. *Mater Lett* 2017; 189: 110–113.
- [36] Singh OP, Muhunthan N, Singh VN, et al. Effect of temperature on thermal expansion and anharmonicity in Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films grown by co-sputtering and sulfurization. *Mater Chem Phys* 2014; 146: 452–455.
- [37] Muhunthan N, Singh OP, Toutam V, et al. Electrical characterization of grain boundaries of CZTS thin films using conductive atomic force microscopy techniques. *Mater Res Bull* 2015; 70: 373–378.
- [38] Sagna A, Djessas K, Sene C, et al. Growth, structure and optoelectronic characterizations of high quality Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films obtained by close spaced vapor transport. *Superlattices Microstruct* 2015; 85: 918–924.
- [39] Shinde NM, Deshmukh PR, Patil S V., et al. Aqueous chemical growth of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) thin films: Air annealing and photoelectrochemical properties. *Mater Res Bull* 2013; 48: 1760–1766.
- [40] Jung HR, Shin SW, Gurav KV, et al. Phase evolution of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) kesterite thin films during the sulfurization process. *Ceram Int* 2015; 41: 13006–13011.
- [41] Calderón C, Gordillo G, Becerra R, et al. XPS analysis and characterization of thin films Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> grown using a novel solution based route. *Mater Sci Semicond Process* 2015; 39: 492–498.
- [42] Jin X, Li J, Chen G, et al. Preparation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>-based thin film solar cells by

- a combustion method. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2016; 146: 16–24.
- [43] Shinde NM, Lokhande CD, Kim JH, et al. Low cost and large area novel chemical synthesis of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) thin films. *J Photochem Photobiol A Chem* 2012; 235: 14–20.
- [44] Shyju TS, Anandhi S, Suriakarthick R, et al. Mechano-synthesis, deposition and characterization of CZTS and CZTSe materials for solar cell applications. *J Solid State Chem* 2015; 227: 165–177.
- [45] Scragg JJ. Opto-Electronic Properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Films: Influences of Growth Conditions and Precursor Composition. In: *Copper Zinc Tin Sulfide Thin Films for Photovoltaics*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, pp. 155–195.
- [46] Klochko NP, Lukianova OV, Kopach VR, et al. Structure, optical, electrical and electronic parameters of a new thin film composition for kesterite solar cell. *Sol Energy* 2017; 144: 818–826.

## CAPÍTULO 5.

### CONCLUSIONES

#### 5.1 Sulfuros Metálicos

##### ▪ *Sulfuro de Cobre*

Películas de  $\text{Cu}_2\text{S}$  fueron depositadas sobre sustrato de FTO utilizando electrodeposición con un bajo costo y poco material de desecho, se depositaron con un potencial de reducción en un rango de entre -600 y -555 mV, entre el potencial de reducción del cobre y del azufre, determinado mediante voltamperometría cíclica. Se encontró una diferencia en las propiedades de las películas debido al cambio de potencial, así como al tratamiento térmico; tanto en composición, morfología y banda prohibida de energía. La estructura cristalina de las películas determinada es tipo hexagonal en fase calcocita, el cambio potencial de depósito favoreció la presencia de azufre y por consiguiente la intensidad de los planos de difracción. Los potenciales más negativos registraron la mayor cantidad de azufre en las películas, de acuerdo a los resultados de composición elemental. Los resultados de la caracterización demuestran una diferencia en las películas depositadas, provocado por el tratamiento térmico, a menor temperatura la presencia de azufre es mayor, y en atmósfera sulfúrica se alcanza la mayor presencia de azufre. Las películas depositadas a -600 mV con tratamiento térmico a 350 °C y en atmósfera inerte presentaron los mejores resultados tanto en morfología, composición y banda prohibida de energía, para su utilización en celdas solares.

##### ▪ *Sulfuro de Zinc*

Las películas de  $\text{ZnS}$  fueron depositadas sobre vidrio conductor mediante electrodeposición, con un potencial de reducción en el rango de -650 y -560 mV, determinado mediante pruebas electroquímicas. En las propiedades estructurales se encontró una estructura tipo hexagonal en fase wurtzita, con los

potenciales más negativos se observó una diferencia en la intensidad de los planos debido al aumento en la cristalinidad, así mismo existe una diferencia estructural debido al incremento de la temperatura, no así debido a la modificación de la atmósfera en el tratamiento postdepósito. La composición elemental de las películas de ZnS se ve afectada por el decremento del potencial de reducción, a menor potencial mayor cantidad de azufre. La banda prohibida de energía se encontró en un rango entre 3.71 y 3.82 eV, relacionados con la fase hexagonal del ZnS, viéndose afectado por la cristalinidad ocasionada por el cambio de potencial de depósito y el incremento de temperatura en el tratamiento postdepósito.

## 5.2 Absorbedor $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

El material absorbedor se depositó mediante electrodeposición galvanostático, aplicando una densidad de corriente de  $5 \text{ mA/cm}^2$ , de acuerdo a los resultados obtenidos mediante voltamperometría cíclica. Debido a la diferencia entre los potenciales de reducción de cada especie química. Se aplicó un tratamiento postdepósito en atmósfera de azufre y bajo cuatro diferentes temperaturas, 200, 300, 400 y 500 °C. De acuerdo a los resultados de las técnicas de caracterización se observa la presencia de la fase kesterita propia del CZTS con diferentes impurezas. Los resultados de rayos X demuestran que existe un cambio en las películas debido al tratamiento térmico, los planos de difracción de la kesterita aumentan al incrementar la temperatura, mostrando el aumento de cristalinidad de las películas. Además, los planos característicos de wurtzita y calcocita encontrados en las películas como fases secundarias disminuyen su intensidad con el aumento de temperatura, disminuyendo así su contenido en las películas. El análisis morfológico demuestra que el tamaño de grano aumenta con la temperatura, que indica una mejora en la movilidad de cargas, se encontraron tamaños de grano de 400 nm en las películas sin tratamiento térmico y de 600 nm en las tratadas a 500 °C. De acuerdo a los resultados mostrados por EDX,

son películas ricas en azufre y deficientes de cobre, y se observa que la cantidad de azufre aumenta con el aumento de temperatura. Finalmente, los valores de banda prohibida de energía se ven afectados por el aumento de la temperatura postdeposición, debido también a la mejora en la cristalinidad de las películas. Se alcanzaron valores cercanos a 1.59 eV en el CZTS tratado a 500 °C.



## **CAPÍTULO 6.**

### **RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS**

Se recomiendan las siguientes acciones en futuras investigaciones:

1. Estudiar los cambios en las películas de sulfuros metálicos de los parámetros del depósito electroquímico, como el pH y la concentración de reactivos.
2. Considerar rangos de temperatura más estrechos, así como concentración de la atmósfera de azufre.
3. Investigar los efectos de la modificación de la densidad de corriente en las películas de CZTS.
4. Analizar las propiedades eléctricas de dispositivos fotovoltaicos a partir de las películas de CZTS electrodepositadas.
5. Estudiar la heterounión entre la película de CZTS y el vidrio conductor.
6. Comparar las propiedades físicas y químicas de las películas de CZTS con películas depositadas por métodos físicos.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

# Anexos

[Home](#) [Reports](#)

MSSP\_2017\_1112 | Research Paper

## Effect of deposition potential on the structure, composition and optical properties of copper (II) sulfide films electrodeposited



GERMAN PEREZ-HERNANDEZ | Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Avenida Universidad S/N, Zona de la Cultura, Col. Magisterial,, Villahermosa, Centro, Mexico.

Status: **Under Review (34 days)** | Submitted: **30/May/2017**[Overview](#)[Files](#)[Messages](#)**Other Authors** [Show Details](#)

Rafael Torres-Ricardez (Universidad Juárez Autónoma de Tabasco),  
Erik Ramírez-Morales (Universidad Juárez Autónoma de Tabasco),  
Lizeth Rojas-Blanco (Universidad Juárez Autónoma de Tabasco),  
Francisco-Iván Lizama-Tzec (Cinvestav-IPN), María Fernanda  
García-Mendoza (Universidad Juárez Autónoma de Tabasco), Laura  
Lorena Díaz-Flores (Universidad Juárez Autónoma de Tabasco),  
Juan Gabriel Álvarez-Ramírez (Universidad Juárez Autónoma de Tabasco)

[Contact Editor](#)**Abstract**

In the present work the deposition and characterization of cuprous sulfide (Cu<sub>2</sub>S) deposited by the electrodeposition technique followed by a heat treatment is reported. Cu<sub>2</sub>S films were deposited using reduction potentials in a range of -600 to -555 mV (versus SCE) with a deposition time of 1000 s. The heat treatment was performed by varying the atmosphere, inert and sulfur, and the temperature, 250 and 350 °C. The properties of the deposited Cu<sub>2</sub>S films were analyzed using UV-Vis spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy. The films deposited had a hexagonal structure in the calcocite phase and showed a band gap in the range of 1.17 and 1.71 eV. Characterization techniques demonstrated the modification in the properties of the material due to the presence or deficiency of sulfur in the films.

**Taxonomy**

Optical Property, Chemical Reactions in Materials Science, Microstructure, Chemical Synthesis, Materials Characterization Techniques

**Keywords**

Cu<sub>2</sub>S; Semiconductors; electrodeposited; Optical properties

**Additional Information**[+ View](#)**References**[+ View](#)



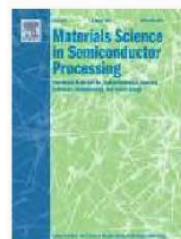
# MATERIALS SCIENCE IN SEMICONDUCTOR PROCESSING

Functional Materials for (Opto)electronics, Sensors, Detectors, Biotechnology, and Green Energy.

## AUTHOR INFORMATION PACK

### TABLE OF CONTENTS

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| • Description              | p.1 |
| • Audience                 | p.1 |
| • Impact Factor            | p.1 |
| • Abstracting and Indexing | p.1 |
| • Editorial Board          | p.2 |
| • Guide for Authors        | p.4 |



ISSN: 1369-8001

### DESCRIPTION

*Materials Science in Semiconductor Processing* provides a unique forum for the discussion of novel processing, applications and theoretical studies of functional materials and devices for (opto)electronics, sensors, detectors, biotechnology and green energy.

Each issue will aim to provide a snapshot of current insights, new achievements, breakthroughs and future trends in such diverse fields as **microelectronics**, **energy** conversion and storage, **communications**, **biotechnology**, (photo)**catalysis**, nano- and thin-film **technology**, hybrid and **composite materials**, **chemical processing**, **vapor-phase deposition**, device **fabrication**, and **modelling**, which are the backbone of advanced **semiconductor processing** and applications.

4 Coverage will include: advanced lithography for submicron devices; etching and related topics; ion implantation; damage evolution and related issues; plasma and thermal CVD; rapid thermal processing; advanced metallization and interconnect schemes; thin dielectric layers, oxidation; sol-gel processing; chemical bath and (electro)chemical deposition; compound semiconductor processing; new non-oxide materials and their applications; (macro)molecular and hybrid materials; molecular dynamics, ab-initio methods, Monte Carlo, etc.; new materials and processes for discrete and integrated circuits; magnetic materials and spintronics; heterostructures and quantum devices; engineering of the electrical and optical properties of semiconductors; crystal growth mechanisms; reliability, defect density, intrinsic impurities and defects.

### AUDIENCE

For materials scientists, applied solid state physicists, surface scientists, electrochemists, electronic engineers.

### IMPACT FACTOR

2015: 2.264 © Thomson Reuters Journal Citation Reports 2016

### ABSTRACTING AND INDEXING

Scopus

## EDITORIAL BOARD

### *Editor in Chief*

**Steven M. Durbin**, Western Michigan University, Kalamazoo, Michigan, USA

### *Editors*

**K.Y. Cheong**, Universiti Sains Malaysia, Penang, Malaysia

**K. Durose**, University of Liverpool, Liverpool, UK

**M. Ichimura**, Nagoya Institute of Technology, Nagoya, Japan

**G. Impellizzeri**, CNR-IMM, Catania, Italy

**H. Park**, Kyungpook National University, Daegu, The Republic of Korea

### *Chair of the International Editorial Board*

**A.F. Hepp, Editor-in-Chief Emeritus**, NASA Glenn Research Center, Cleveland, Ohio, USA

### *International Editorial Board*

**M.S. Aida**, University of Constantine, Constantine, Algeria

**G. Almuneau**, LAAS-CNRS, Toulouse, France

**D.A. Amos**, University of Louisville, Louisville, Kentucky, USA

**A. Anttil**, Michigan State University, East Lansing, Michigan, USA

**C.G. Bailey**, Old Dominion University, Norfolk, Virginia, USA

**A.R. Barron**, Rice University, Houston, Texas, USA

**K. Biswas**, Jawaharlal Nehru Centre for Advanced Scientific Research, Bangalore, India

**H. Bracht**, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Münster, Germany

**X.-A. Cao**, West Virginia University, Morgantown, West Virginia, USA

**L.S. Cavalcante**, Universidade Estadual do Piauí (UESPI), Teresina-PI, Brazil

**M.V.S. Chandrashekar**, University of South Carolina, Columbia, South Carolina, USA

**A. Chawanda**, Midlands State University, Gweru, Zimbabwe

**L.-C. Chen**, National Taipei University of Technology, Taipei, Taiwan, ROC

**R.R. Chianelli**, University of Texas at El Paso, El Paso, Texas, USA

**O. Cojocaru-Mirédin**, Max Planck Institut (MPI) für Eisenforschung, Düsseldorf, Germany

**A. Cros Stötter**, Universitat de València, Paterna, Valencia, Spain

**C. Cui**, The University of Sydney, Sydney, New South Wales, Australia

**M.M. Diale**, University of Pretoria, Hatfield, South Africa

**R. Duffy**, University College Cork, Cork, Ireland

**M. Eizenberg**, Technion - Israel Institute of Technology, Haifa, Israel

**A. Erol**, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, Turkey

**M. Fink**, Tulane University, New Orleans, Louisiana, USA

**J. Flood**, Natcore Technology, Inc., Oberlin, Ohio, USA

**M.A. Fraga**, Inst. Tecnológico de Aeronaut, São José dos Campos-SP, Brazil

**A.F. Freundlich**, University of Houston

**K. Fröhlich**, Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovakia

**L.J. Guido**, Virginia Tech, Blacksburg, Virginia, USA

**P. Hari**, University of Tulsa, Tulsa, Oklahoma, USA

**Zs. J. Horvath**, Hungarian Academy of Sciences, Budapest, Hungary

**W.C. Hughes**, James Madison University, Harrisonburg, Virginia, USA

**M. Ichimura**, Nagoya Institute of Technology, Nagoya, Japan

**M.H.-C. Jin**, Johns Hopkins University, Laurel, Maryland, USA

**R.P.O. Jones**, Anglia Ruskin University, Cambridge, England, UK

**S. Kaneco**, Mie University, Mie, Japan

**Z.H. Kang**, Soochow University, Suzhou, China

**M.K. Keswani**, University of Arizona, Tucson, Arizona, USA

**M. Krunk**, Tallinn University of Technology, Tallinn, Estonia

**C.P. Kubiak**, University of California at San Diego (UCSD), La Jolla, California, USA

**P.N. Kumta**, University of Pittsburgh, Pittsburgh, Pennsylvania, USA

**M. Lehotky**, Tomas Bata University in Zlín, Zlín, Czech Republic

**M. Leskalä**, University of Helsinki, Helsinki, Finland

**X. Li**, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, Illinois, USA

**O. Lupan**, Technical University of Moldova (T.U.M.), Chisinau, Moldova

**T. Y. Ma**, Gyeongsang National University, Jinju, The Republic of Korea

**J. Maranchi**, Johns Hopkins University, Laurel, Maryland, USA

**R.E. Marotti Priero**, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay

**M.A. Meléndez-Lira**, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN (CINVESTAV-IPN), San Pedro Zacatenco, Mexico

**E.N. Napolitani**, University of Padova, PADOVA, Italy

**M. Nolan**, University College Cork, Cork, Ireland

**J. Novák**, Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovakia

## **Effect of deposition potential on the structure, composition and optical properties of copper (II) sulfide films electrodeposited**

**R. Torres-Ricárdez<sup>a</sup>, E. Ramírez-Morales<sup>a</sup>, L. Rojas-Blanco<sup>a</sup>, F. I. Lizama-Tzec<sup>b</sup>, M. F. García-Mendoza<sup>a</sup>, L.L. Díaz-Flores<sup>a</sup>, J.G. Álvarez-Ramírez<sup>a</sup>, G. Pérez-Hernández<sup>a,\*</sup>**

<sup>a</sup>Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Avenida Universidad S/N, Zona de la Cultura, Col. Magisterial, Centro, Villahermosa, Tabasco 86040, México. <sup>b</sup>Departamento de Física Aplicada, CINVESTAV-IPN, Mérida, Yucatán 97310, México. \*Corresponding autor (G. Pérez-Hernandez), e-mail: german.perez@ujat.mx



## 1 ABSTRACT

2 In the present work the deposition and characterization of cuprous sulfide ( $\text{Cu}_2\text{S}$ )  
3 deposited by the electrodeposition technique followed by a heat treatment is  
4 reported.  $\text{Cu}_2\text{S}$  films were deposited using reduction potentials in a range of -600 to  
5 -555 mV (versus SCE) with a deposition time of 1000 s. The heat treatment was  
6 performed by varying the atmosphere, inert and sulfur, and the temperature, 250  
7 and 350 °C. The properties of the deposited  $\text{Cu}_2\text{S}$  films were analyzed using UV-Vis  
8 spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy-dispersive  
9 X-ray spectroscopy. The films deposited had a hexagonal structure in the calcocyte  
10 phase and showed a band gap in the range of 1.17 and 1.71 eV. Characterization  
11 techniques demonstrated the modification in the properties of the material due to the  
12 presence or deficiency of sulfur in the films.

## 14 1. INTRODUCTION

15 <sup>3</sup> Copper sulfide is a semiconductor that is widely used in the conversion of solar  
16 energy in solar cells, catalysis, biosensors, optoelectronic applications and field  
17 emission devices [1-4]. Due to its low toxicity, low absorption coefficient ( $<10^4 \text{ cm}^{-1}$ )  
18 and abundance of its constituent elements [5-6], it has been used in cells sensitized  
19 with dyes and as a precursor of the  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  <sup>1</sup> absorber material (CZTS) [7-8].

20 The electrodeposition technique is a simple method for the deposition of thin films  
21 since it is carried out under ambient conditions or at low temperatures, and it is  
22 efficient in the use <sup>1</sup> of reactive materials. The electrodeposition process consists of

the immersion of a substrate in a solution of metal ions and the application of a potential or current that causes the ions to be reduced at the surface of the substrate [9]. Copper sulfide has different phases, from copper enriched to sulfur enriched, including many known solid phases, such as covalite ( $\text{CuS}$ ), digenite ( $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ ), djurite ( $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ ) and chalcocite ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) [10-13], which can be obtained by modifying the applied potential or current. These phases have different physical characteristics; in particular, different values of the band gap, from 1.2 to 2.0 eV [14]. Various synthesis methods of copper sulfide films, both chemical and physical, including spray pyrolysis, chemical vapor deposition, chemical bath deposition, solvothermal and electrochemical methods have been studied [15-20]. However, the effect of the lack of Cu or S in the different phases of  $\text{Cu}_2\text{S}$  is not completely understood, and is necessary to find the best conditions for its various applications. In the present work, the effects of the change of reduction potentials during deposition on the structural, morphological and optical properties of copper sulfide thin films have been studied. To improve the physical properties of the obtained films, they were thermally treated at different temperatures and in different atmospheres.

## 2. EXPERIMENTAL DETAILS

### 2.1. Materials

Fluorine-doped tin oxide (FTO) was used as conductive glass (TEC 15, Hartford Glass), with dimensions of 10 x 25 mm. A 50 ml solution was prepared by adding

45 0.1 M NaCl ( $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich), 4 mM  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (99%, Sigma-Aldrich), 50  
46 mM sodium thiosulfate (99%, Sigma-Aldrich) and 0.25 M Tribasic sodium citrate  
47 dihydrate ( $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich), and the pH modifying agent HCl and / or NaOH.

48

## 49 2.2. Electrochemical Techniques

50 <sup>1</sup> To determine the range of potentials to be used during deposition, cyclic voltammetry  
51 was performed using a potentiostat AUTOLAB PGSTAT 128N, a platinum wire as a  
52 counter electrode (CE) and a saturated calomel electrode (SCE) [21] as the  
53 reference electrode (RE) between two potential limits (650 to -850 mV). All potentials  
54 are shown with reference to SCE. The experiments were carried out at a temperature  
55 of 80 ° C while maintaining a pH of 4.75.

56 The deposition process was performed using the chronoamperometry technique,  
57 using deposition potentials within the determined range over a period of 1000 s. The  
58 <sup>1</sup> heat treatment was carried out in a MTI Corporation GSL-1100X tubular furnace, in  
59 both nitrogen and sulfur atmospheres and under nitrogen flow (0.05 g of sulfur). All  
60 treatments were performed over a period of 1 hr.

61

## 62 2.3. Characterization

63 The thin films obtained were subjected to various characterization techniques to  
64 evaluate their structural, morphological and optical properties. The crystal structure  
65 of the films was determined by X-ray diffraction (XRD) using a RIGAKU X-ray

66 diffractometer, Smartlab model, in the blending mode with Cu-K $\alpha$  radiation source  
67 ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ), with an angle of incidence of  $0.5^\circ$  in a  $2\theta$  range of  $20^\circ$  to  
68  $80^\circ$ . In the morphological analysis, a scanning electron microscope (SEM) JEOL  
69 JSM-6010LA was used at 10 kV acceleration voltage under high vacuum conditions  
70 at 20000X. A dispersive energy detector (EDX) coupled to the SEM was used to  
71 perform the qualitative analysis and distribution of elements on the surface of the  
72 samples. Optical properties were analyzed in an Agilent G1103A UV-Vis  
73 spectrophotometer in transmittance mode in a wavelength range of 190 nm to 1100  
74 nm.

75

### 76 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 77 3.1. Electrochemical Analysis.

78 Cyclic voltammetry was performed in an aqueous solution containing copper ( $\text{Cu}^{2+}$ )  
79 and sulfur ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) ions in the presence of the complexing agent sodium citrate  
80 ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ). Figure 1 shows the cyclic voltammogram of the aqueous solution,  
81 observing the potential of the cathodic peak ( $E_{peak}^c$ ) at  $-600 \text{ mV}$  and the  
82 corresponding onset potential ( $E_{onset}^c$ ) at  $-520 \text{ mV}$  [22]. In addition, the potential of  
83 the anodic peak ( $E_{peak}^a$ ) was found at  $-350 \text{ mV}$  and the onset potential ( $E_{onset}^a$ ) at  
84  $-480 \text{ mV}$ , indicating a copper oxidation process. These results can be associated  
85 with the  $\text{Cu}^{2+}$  reduction process, corresponding to the deposition process at the  
86 electrode, according to the following mechanism [23]:





Based on these results, the potential range for film deposition was determined, and four different potentials were established: -600 mV, -585 mV, -570 mV and -555 mV (all vs. SCE).

### 3.2. Structural Analysis

The XRD patterns of the deposited  $\text{Cu}_2\text{S}$  films are shown in Figure 2. Figure 2a shows the XRD spectrum of the  $\text{Cu}_2\text{S}$  films without heat treatment, where reflection peaks characteristic of the FTO planes (210), (002) and (212) of  $\text{SnO}_2$  can be observed. No  $\text{Cu}_2\text{S}$  characteristic plane is observed, indicating an amorphous phase of the material, requiring post-deposition treatment to achieve the crystallinity of the deposited films.

The films with heat treatment at 250 °C in an inert atmosphere, as shown in Figure 2b, have perfectly superimposed patterns for the deposits at -600 mV to -555 mV. For the four diffraction patterns the peak of largest intensity is observed at 37.8° characteristic of the plane (102) of the hexagonal structure in the calcocite phase (PDF #01-078-4793). In the films treated in an inert atmosphere at 250 °C (Figure 2b) and at 350 °C (Figure 2c) it is possible to observe the existence of a peak related to the FTO substrate in the pattern for the deposit prepared at -555 mV, which can be attributed to the smaller thickness of the films. From the diffraction patterns of films treated under a sulfur atmosphere (Figure 2d and Figure 2e), there are peaks centered around a 2-theta value of 29.16° (101) and 48.10° (103), which are not

110 appreciated in inert atmosphere treatments. These planes are possibly caused by  
111 the incorporation of sulfur into the crystalline structure of the films during the post-  
112 deposition treatment. It is observed that in the films deposited at -555 mV the planes  
113 (101) and (103) decrease in intensity or do not occur, propitiated by the more  
114 negative potentials applied during deposition, possibly related to dissolution-  
115 reprecipitation processes or transformation in the solid phase [24].

116 The  $\text{Cu}_2\text{S}$  films analyzed do not show a significant change in particle size, with  
117 values in the range of 160 to 180 nm. The particle size was determined using the  
118 Scherrer equation from the Bragg reflection width [25].

119 From the XRD diffraction patterns the network parameters of the crystal structure  
120 were determined, finding values for  $a$  between 3.86 and 3.94 Å and for  $c$  between  
121 6.58 and 6.75 Å; similar values were found by Kong et al. and Wang [26-27]. The  
122  $c/a$  ratio determined is between 1.67 and 1.73, while the films deposited at -600 and  
123 -585 mV with treatment under sulfur atmosphere have a  $c/a$  ratio less than that found  
124 in the stress-free sample of 1.71 [28], favoring the existence of planar defects, since  
125 the stacking energies of faults increase [29]. The decrease in the value of the  $c/a$   
126 ratio as the deposition potential increases may be due to the increase of sulfur in the  
127  $\text{Cu}_2\text{S}$  crystal lattice.

### 129 3.3. Morphological Analysis and Composition

130 SEM images of  $\text{Cu}_2\text{S}$  films heat-treated in an inert atmosphere at 250 °C are shown  
131 in Figure 4. It can be seen that for the deposited film at a potential of -600 mV, the



132 particles are uniform at about 250 nm (Figure 4a). In contrast, the particles of the  
133 deposited films at -585 mV exhibit greater uniformity in shape and size, reducing the  
134 size to approximately 200 nm (Figure 4b). The films deposited at -570 mV (Figure 4c)  
135 had particles similar to those deposited at -600 mV, however, their size is  
136 approximately 250 nm. Both films have highly dendritic nano-flower morphology,  
137 which has been previously reported by Dhandayuthapani et al. [30]. Finally, the films  
138 deposited at -555 mV show a similarity to those deposited at -585 mV, with sizes  
139 ranging from 150 to 200 nm (Figure 4d). All the treatments presented a  
140 homogeneous distribution, with diverse agglomerations.

141 The conditions of the post-deposition treatment, both atmosphere and temperature  
142 transform the morphology of deposited films, as can be seen in the micrographs of  
143 films deposited at -555 mV (Figure 5). In an inert atmosphere at 250 °C (Figure 5a)  
144 the crystals have a defined shape and with homogeneous dispersion over the entire  
145 film; the crystal size is between 150 and 200 nm. On the other hand in Figure 5b,  
146 corresponding to the treatment in inert atmosphere at 350 °C, there is a stronger  
147 compact agglomeration of the material and with little definition of the crystals; such  
148 effect has also been observed by Sabah et al. [31]. In Figure 5c and Figure 5d we  
149 can observe the images of the films treated in a sulfur atmosphere; we can see how  
150 the distribution and shape of the crystals is similar to both 250 °C (Figure 5c) and  
151 350 °C (Figure 5d).

152 <sup>1</sup> The Cu/S ratio is estimated from the EDX analysis of the deposited films, and the  
153 results obtained are presented in Figure 6. The results show that there is a sulfur

154 deficiency in the films deposited at potentials of -600 and - 585 mV with respect to  
155 those deposited at -570 and -555 mV.

156 This difference is caused by the proximity of the potential used to the reduction  
157 potential of pure copper, approximate to -650 mV, close to that found by Dhasade et  
158 al. [32]. Films deposited at -600 mV, treated at 350 °C, have the appropriate  
159 stoichiometric Cu:S ratio of 2:1.

160

### 161 3.4. Optical properties

162 The Tauc graph ( $(\alpha h\nu)^2$  vs.  $h\nu$ ) [33] used for the determination of the band gap is  
163 presented in Figure 7. In films deposited at a potential of -600 mV (Figure 7a),  
164 -585 mV (Figure 7b) and -570 mV (Figure 7c), the results show that the films treated  
165 at 250 °C have higher values of the band gap. This is because at a lower temperature  
166 the presence of sulfur increases, as shown in the EDX analysis (Figure 6), and it has  
167 been reported that the increase of the band gap is related to copper deficiency [34].  
168 In the case of films deposited at -555 mV, the highest values of the band gap are  
169 recorded in films treated in an inert atmosphere. These values correspond to the  
170 indirect transition, found by Saadeldin et al. [35] at around 1.1 eV, and by Schneider,  
171 Lincont and Donsanti [36] in the range of 1.6 - 1.8 eV.

172

### 173 CONCLUSIONS

174  $\text{Cu}_2\text{S}$  films were deposited on FTO substrates using the electrodeposition technique  
175 at low cost and little waste material. The films were deposited potentiostatically in  
176 the range of -600 and -555 mV(SCE), between the copper and sulfur reduction  
177 potentials determined by cyclic voltammetry. The crystal structure of the films is  
178 hexagonal in the calcocite phase, and a difference in the intensity of the diffraction  
179 <sup>1</sup> planes was found to be due to the presence of sulfur caused by the proximity to the  
180 reduction potential of sulfur. The increase of sulfur was confirmed with the  
181 information obtained from the analysis of elemental composition: at the potentials of  
182 -555 and -570 mV it was found that the Cu:S ratio is lower than for deposition at -585  
183 and -600 mV due to the lower presence of sulfur. Heat treatment causes a difference  
184 in deposited films, where at a lower temperature the presence of sulfur is higher, and  
185 in the sulfur atmosphere the higher sulfur presence is reached. The films deposited  
186 at -600 mV with heat treatment at 350 °C and in inert atmosphere showed the best  
187 results, such as the homogeneity in morphology, the 2:1 ratio between the amount  
188 of copper and sulfur, and the approximate band gap of 1.4 eV.

#### 189 **ACKNOWLEDGEMENT**

190 <sup>3</sup> The authors thank M.I. Anabel González Díaz and M.C. Edith Ponce Recinos for  
191 their contribution in SEM, EDX and XRD analysis.

192

#### 193 **REFERENCES**

- 194 [1] U. Shamraiz, A. Badshah, R.A. Hussain, M.A. Nadeem, S. Saba, Surfactant free  
195 fabrication of copper sulphide ( $\text{CuS-Cu}_2\text{S}$ ) nanoparticles from single source  
196 precursor for photocatalytic applications, *J. Saudi Chem. Soc.* 21 (2015) 390-398.  
197 doi:10.1016/j.jscs.2015.07.005.
- 198 [2] Y. Ding, Y. Li, C. Liu, Z. Sun, Solar Electrical Energy Storage, Chap. 2 in: *Solar*  
199 *Energy Storage*, B. Sørensen, Ed. Elsevier, 2015: pp. 7–25. doi:10.1016/B978-0-12-  
200 409540-3.00002-5.
- 201 [3] D. Li, J. Ma, L. Zhou, Y. Li, C. Zou, Synthesis and characterization of  $\text{Cu}_2\text{S}$   
202 nanoparticles by diethylenetriamine-assisted hydrothermal method, *Opt. - Int. J. Light*  
203 *Electron Opt.* 126 (2015) 4971–4973. doi:10.1016/j.ijleo.2015.09.203.
- 204 [4] S. Farhadi, F. Siadatnasab, Copper(I) sulfide ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) nanoparticles from Cu(II)  
205 diethyldithiocarbamate: Synthesis, characterization and its application in ultrasound-  
206 assisted catalytic degradation of organic dye pollutants, *Mater. Res. Bull.* 83 (2016)  
207 345–353. doi:10.1016/j.materresbull.2016.06.030.
- 208 [5] S.C. Riha, R.D. Schaller, D.J. Gosztola, G.P. Wiederrecht, A.B.F. Martinson,  
209 Photoexcited Carrier Dynamics of  $\text{Cu}_2\text{S}$  Thin Films, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014)  
210 4055–4061. doi:10.1021/jz5021873.
- 211 [6] W. van der Stam, S. Gradmann, T. Altantzis, X. Ke, M. Baldus, S. Bals, C. de Mello  
212 Donega, Shape Control of Colloidal  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  Polyhedral Nanocrystals by Tuning the  
213 Nucleation Rates, *Chem. Mater.* 28 (2016) 6705–6715.  
214 doi:10.1021/acs.chemmater.6b03098.
- 215 [7] G. Li, M. Liu, H. Liu, Controlled synthesis of porous flowerlike  $\text{Cu}_2\text{S}$  microspheres with  
216 nanosheet-assembly, *CrystEngComm.* 13 (2011) 5337. doi:10.1039/c0ce00973c.
- 217 [8] M.P. Suryawanshi, S.W. Shin, U.V. Ghorpade, K.V. Gurav, C.W. Hong, P.S. Patil,  
218 A.V. Moholkar, J.H. Kim, Improved solar cell performance of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) thin  
219 films prepared by sulfurizing stacked precursor thin films via SILAR method, *J. Alloys*  
220 *Compd.* 671 (2016) 509–516. doi:10.1016/j.jallcom.2016.02.015.
- 221 [9] J.J. Scragg, *Copper Zinc Tin Sulfide Thin Films for Photovoltaics*, Springer, Berlin,  
222 2011: pp. 1–8. doi:10.1007/978-3-642-22919-0\_1.



- 223 [10] B. Ren, L. Wang, J. Huang, K. Tang, Y. Yang, L. Wang, Metal-semiconductor  
224 transition in CuS-Cu<sub>1.8</sub>S mixed phase thin films, *Vacuum*. 112 (2015) 70–72.  
225 doi:10.1016/j.vacuum.2014.11.018.
- 226 [11] M. Venkata-Haritha, C.V.V.M. Gopi, Y.-S. Lee, H.-J. Kim, Phase transformations of  
227 novel Cu<sub>x</sub>S nanostructures as highly efficient counter electrodes for stable and  
228 reproducible quantum dot-sensitized solar cells, *RSC Adv.* 6 (2016) 101185–101197.  
229 doi:10.1039/C6RA23763K.
- 230 [12] G. Mondal, S. Jana, A. Santra, M. Acharjya, P. Bera, D. Chattopadhyay, A. Mondal,  
231 P. Bera, Single-source mediated facile electrosynthesis of p-Cu<sub>2</sub>S thin films on TCO  
232 (SnO<sub>2</sub>:F) with enhanced photocatalytic activities, *RSC Adv.* 5 (2015) 52235–52242.  
233 doi:10.1039/C5RA06102D.
- 234 [13] R. Mulla, M.K. Rabinal, Ambient growth of highly oriented Cu<sub>2</sub>S dendrites of superior  
235 thermoelectric behaviour, *Appl. Surf. Sci.* 397 (2017) 70–76.  
236 doi:10.1016/j.apsusc.2016.11.106.
- 237 [14] B. Zhang, Y. Zhang, W. Liang, X. Yu, H. Tan, G. Wang, A. Li, J. Jin, L. Huang, Copper  
238 sulfide-functionalized molybdenum disulfide nanohybrids as nanoenzyme mimics for  
239 electrochemical immunoassay of myoglobin in cardiovascular disease, *RSC Adv.* 7  
240 (2017) 2486–2493. doi:10.1039/C6RA26372K.
- 241 [15] N.L. Botha, P.A. Ajibade, Effect of temperature on crystallite sizes of copper sulfide  
242 nanocrystals prepared from copper(II) dithiocarbamate single source precursor,  
243 *Mater. Sci. Semicond. Process.* 43 (2016) 149–154. doi:10.1016/j.mssp.2015.12.006.
- 244 [16] A. Cuevas, R. Romero, D. Leinen, E.A. Dalchiele, J.R. Ramos-Barrado, F. Martin,  
245 Effect of the stoichiometry of Cu<sub>x</sub>S thin films on the optical and electrical properties  
246 and the solar thermal performance, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 134 (2015) 199–  
247 208. doi:10.1016/j.solmat.2014.11.048.
- 248 [17] R. Sahraei, S. Noshadi, A. Goudarzi, Growth of nanocrystalline CuS thin films at room  
249 temperature by a facile chemical deposition method, *RSC Adv.* 5 (2015) 77354–  
250 77361. doi:10.1039/C5RA12400J.
- 251 [18] X.-S. Hu, Y. Shen, L.-H. Xu, L.-M. Wang, L. Lu, Y. Zhang, Preparation of flower-like  
252 CuS by solvothermal method for photocatalytic, UV protection and EMI shielding  
253 applications, *Appl. Surf. Sci.* 385 (2016) 162–170. doi:10.1016/j.apsusc.2016.05.089.

- 254 [19] U. Shamraiz, R.A. Hussain, A. Badshah, Fabrication and applications of copper  
255 sulfide (CuS) nanostructures, *J. Solid State Chem.* 238 (2016) 25–40.  
256 doi:10.1016/j.jssc.2016.02.046.
- 257 [20] A. Vasuhi, R.J. Xavier, R. Chandramohan, S. Muthukumaran, K. Dhanabalan, M.  
258 Ashokkumar, P. Parameswaran, Effect of heat-treatment on the structural and optical  
259 properties of Cu<sub>2</sub>S thin films deposited by CBD method, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*  
260 25 (2014) 824–831. doi:10.1007/s10854-013-1652-x.
- 261 [21] W. Dang, X. Ren, W. Zi, L. Jia, S. (Frank) Liu, Composition controlled preparation of  
262 Cu–Zn–Sn precursor films for Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cells using pulsed electrodeposition,  
263 *J. Alloys Compd.* 650 (2015) 1–7. doi:10.1016/j.jallcom.2015.07.203.
- 264 [22] H. Borchert, *Solar Cells Based on Colloid. Nanocrystals*, Chap 7: Absorption and  
265 Photoluminescence Spectroscopy; Springer International Publishing, 2014: pp. 111–  
266 117. doi:10.1007/978-3-319-04388-3\_7.
- 267 [23] K. Anuar, Z. Zainal, M.Z. Hussein, H. Ismail, Electrodeposition and characterization  
268 of Cu<sub>2</sub>S thin films from aqueous solution, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 12 (2001)  
269 147–152. doi:10.1023/A:1011209614402.
- 270 [24] A.H. Ismail, A.H. Abdullah, Y. Sulaiman, Physical and electrochemical properties of  
271 ZnO films fabricated from highly cathodic electrodeposition potentials, *Superlattices*  
272 *Microstruct.* 103 (2017) 171–179. doi:10.1016/j.spmi.2017.01.028.
- 273 [25] H. Borchert, *Solar Cells Based on Colloid. Nanocrystals*, Chap 5: Photoelectron  
274 Spectroscopy; Springer International Publishing, 2014, pp. 79–94. doi:10.1007/978-  
275 3-319-04388-3\_5.
- 276 [26] D. Kong, A. Xu, C. Dong, F. Mao, K. Xiao, X. Li, D.D. Macdonald, Electrochemical  
277 investigation and ab initio computation of passive film properties on copper in  
278 anaerobic sulphide solutions, *Corros. Sci.* 116 (2017) 34–43.  
279 doi:10.1016/j.corsci.2016.12.010.
- 280 [27] L.-W. Wang, High Chalcocite Cu<sub>2</sub>S: A Solid-Liquid Hybrid Phase, *Phys. Rev. Lett.*  
281 108 (2012) 85703. doi:10.1103/PhysRevLett.108.085703.
- 282 [28] N.V. Belov, V.P. Butuzov, Structure of High Chalcocite, Cu<sub>2</sub>S, *Dokl. Akad. Nauk*  
283 *SSSR.* 54 (1946) 717–720.



- 284 [29] D.J. Oh, R.A. Johnson, Relationship between c/a ratio and point defect properties in  
285 hcp metals, *J. Nucl. Mater.* 169 (1989) 5–8. doi:10.1016/0022-3115(89)90514-X.
- 286 [30] T. Dhandayuthapani, M. Girish, R. Sivakumar, C. Sanjeeviraja, R. Gopalakrishnan,  
287 Tuning the morphology of metastable MnS films by simple chemical bath deposition  
288 technique, *Appl. Surf. Sci.* 353 (2015) 449–458. doi:10.1016/j.apsusc.2015.06.154.
- 289 [31] F.A. Sabah, N.M. Ahmed, Z. Hassan, H.S. Rasheed, Effect of Annealing on the  
290 Electrical Properties of Cu<sub>x</sub>S Thin Films, *Procedia Chem.* 19 (2016) 15–20.  
291 doi:10.1016/j.proche.2016.03.005.
- 292 [32] S.S. Dhasade, J.S. Patil, S.H. Han, M.C. Rath, V.J. Fulari, Copper sulfide nanorods  
293 grown at room temperature for photovoltaic application, *Mater. Lett.* 90 (2013) 138–  
294 141. doi:10.1016/j.matlet.2012.09.013.
- 295 [33] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vançu, Optical Properties and Electronic Structure of  
296 Amorphous Germanium, *Phys. Status Solidi.* 15 (1966) 627–637.  
297 doi:10.1002/pssb.19660150224.
- 298 [34] P. Roy, S.K. Srivastava, Nanostructured copper sulfides: synthesis, properties and  
299 applications, *CrystEngComm.* 17 (2015) 7801–7815. doi:10.1039/C5CE01304F.
- 300 [35] M. Saadeldin, H.S. Soliman, H.A.M. Ali, K. Sawaby, Optical and electrical  
301 characterizations of nanoparticle Cu<sub>2</sub>S thin films, *Chinese Phys. B.* 23 (2014) 46803.  
302 doi:10.1088/1674-1056/23/4/046803.
- 303 [36] N. Schneider, D. Lincot, F. Donsanti, Atomic layer deposition of copper sulfide thin  
304 films, *Thin Solid Films.* 600 (2016) 103–108. doi:10.1016/j.tsf.2016.01.015.

305

306

307 **FIGURE CAPTION**

308 **Figure 1.** Cyclic voltammetry of the solution used for the electrochemical deposition  
309 of  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

310 **Figure 2.** XRD pattern of  $\text{Cu}_2\text{S}$  films treated under conditions of a) without heat  
311 treatment, b) inert atmosphere,  $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$ , c) inert atmosphere,  $T = 350$   
312  $^\circ\text{C}$ , d) sulfur atmosphere,  $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$  and e) sulfur atmosphere,  $T = 350$   
313  $^\circ\text{C}$ .

314 **Figure 3.**  $[\text{c}]/[\text{a}]$  ratio of  $\text{Cu}_2\text{S}$  films deposited with heat treatment at temperature a)  
315  $250\text{ }^\circ\text{C}$  and b)  $350\text{ }^\circ\text{C}$ .

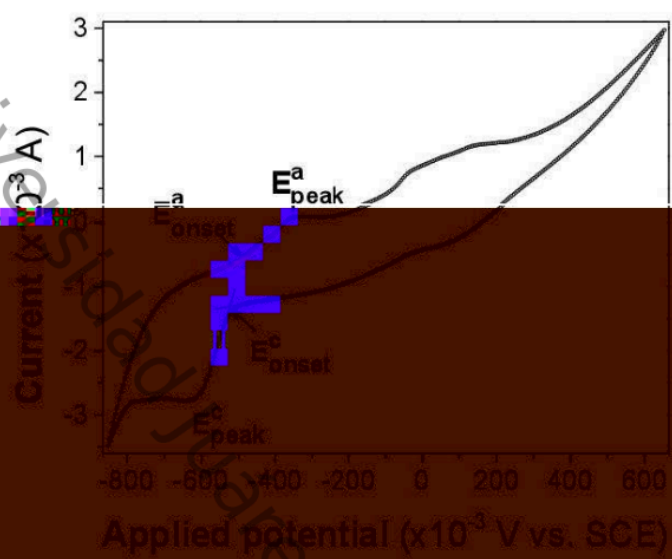
316 **Figure 4.** SEM images of  $\text{Cu}_2\text{S}$  films deposited by applying a potential of a)  $-600$   
317  $\text{mV}$ , b)  $-585\text{ mV}$ , c)  $-570\text{ mV}$  and d)  $-555\text{ mV}$ , with heat treatment at  $250$   
318  $^\circ\text{C}$  in an inert atmosphere.

319 **Figure 5.** SEM images of  $\text{Cu}_2\text{S}$  films deposited at  $-555\text{ mV}$  and thermally treated a)  
320 inert atmosphere,  $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$ , b) inert atmosphere,  $T = 350\text{ }^\circ\text{C}$ , c) sulfur  
321 atmosphere,  $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$ , and d) sulfur atmosphere,  $T = 350\text{ }^\circ\text{C}$ .

322 **Figure 6.** Variation of the  $\text{Cu}/\text{S}$  ratio vs. applied potential for the deposition of  $\text{Cu}_2\text{S}$   
323 thin films.

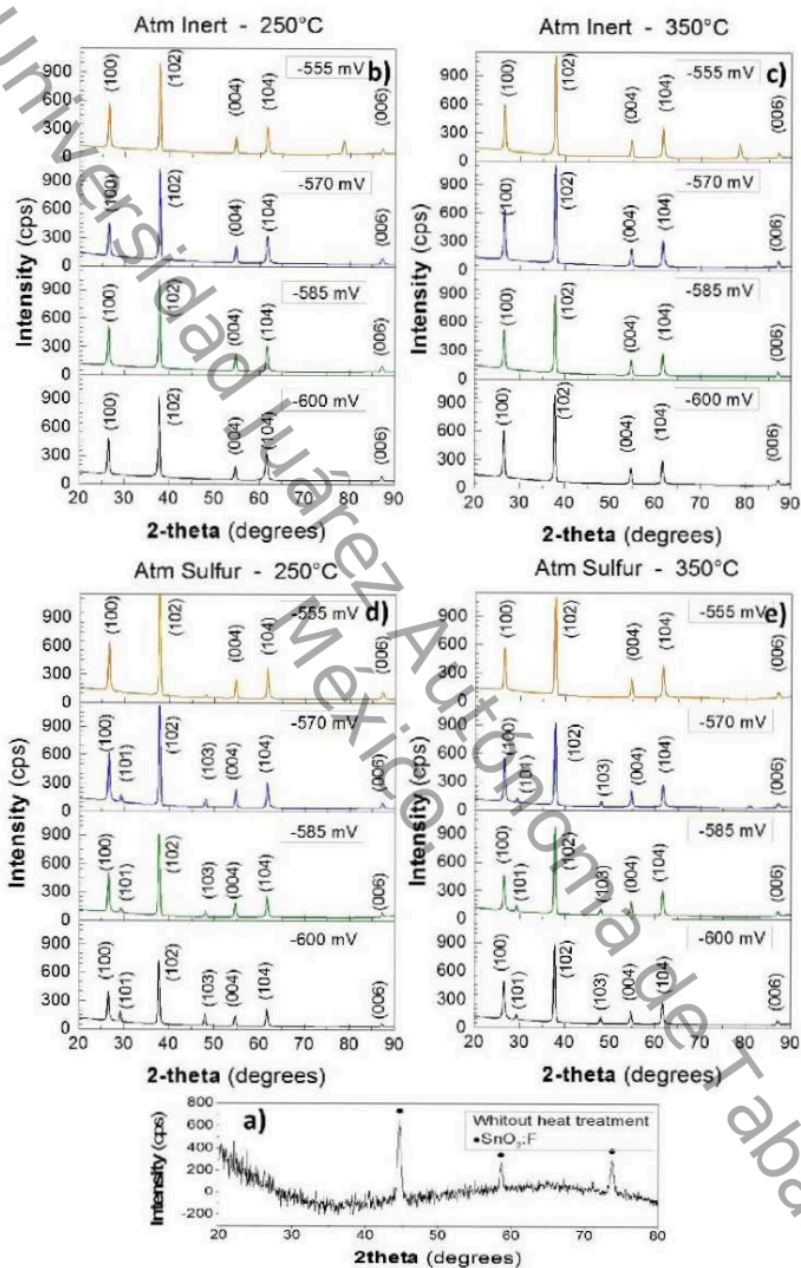
324 **Figure 7.** Tauc plots of  $\text{Cu}_2\text{S}$  films deposited at a)  $-600\text{ mV}$ , b)  $-585\text{ mV}$ , c)  $-570\text{ mV}$ ,  
325 d)  $-555\text{ mV}$ .

326



1

2. Figure 1.

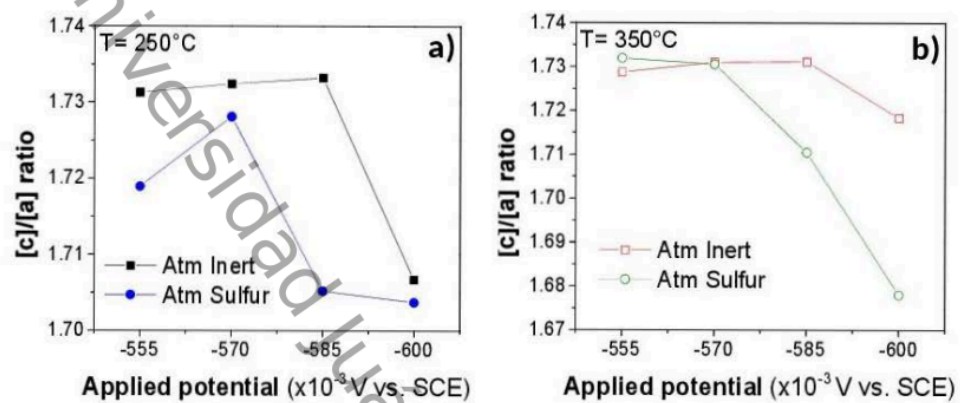


3

4 Figure 2.

5

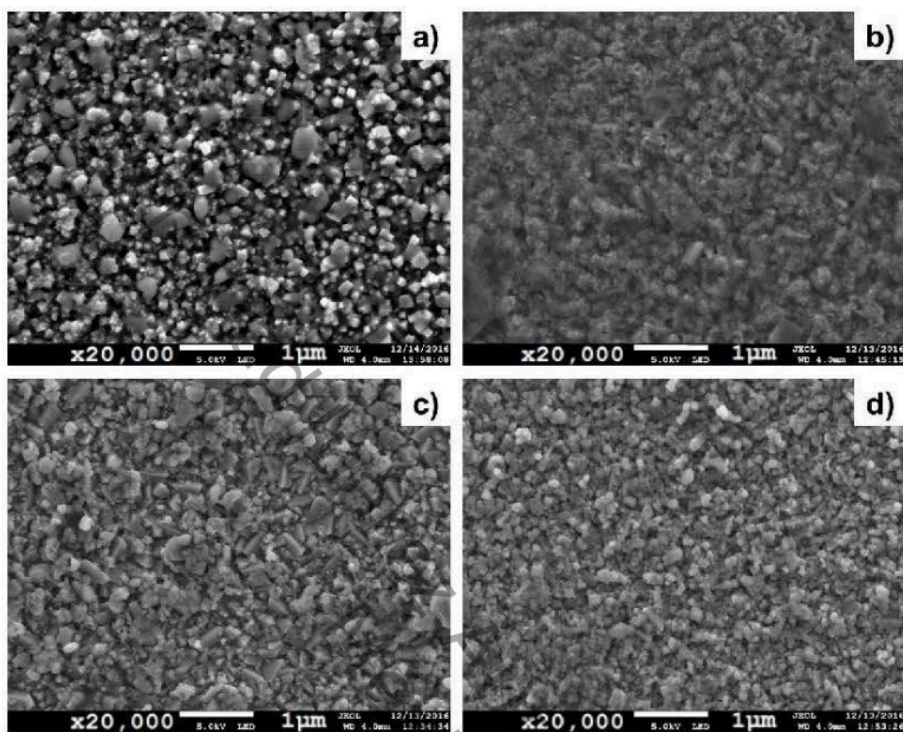
6



7

8 Figure 3.

9



10

11 Figure 4.



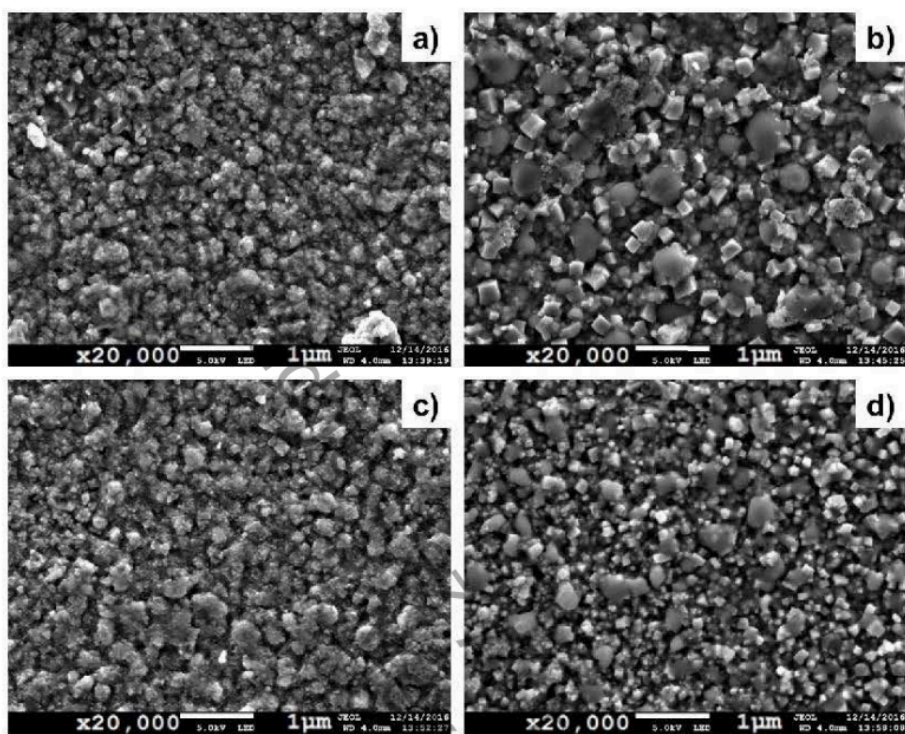


Figure 5.

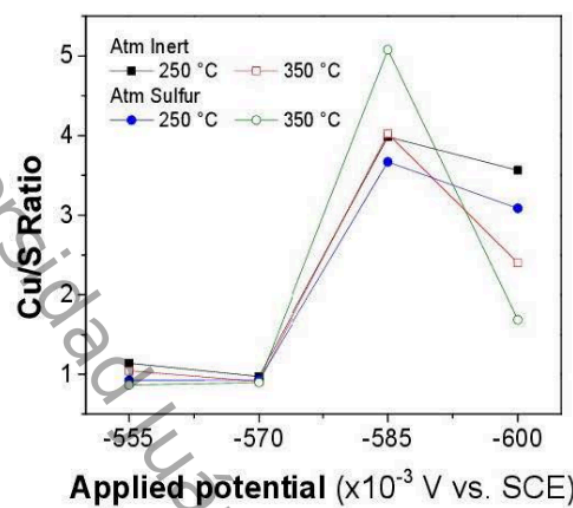


Figure 6.

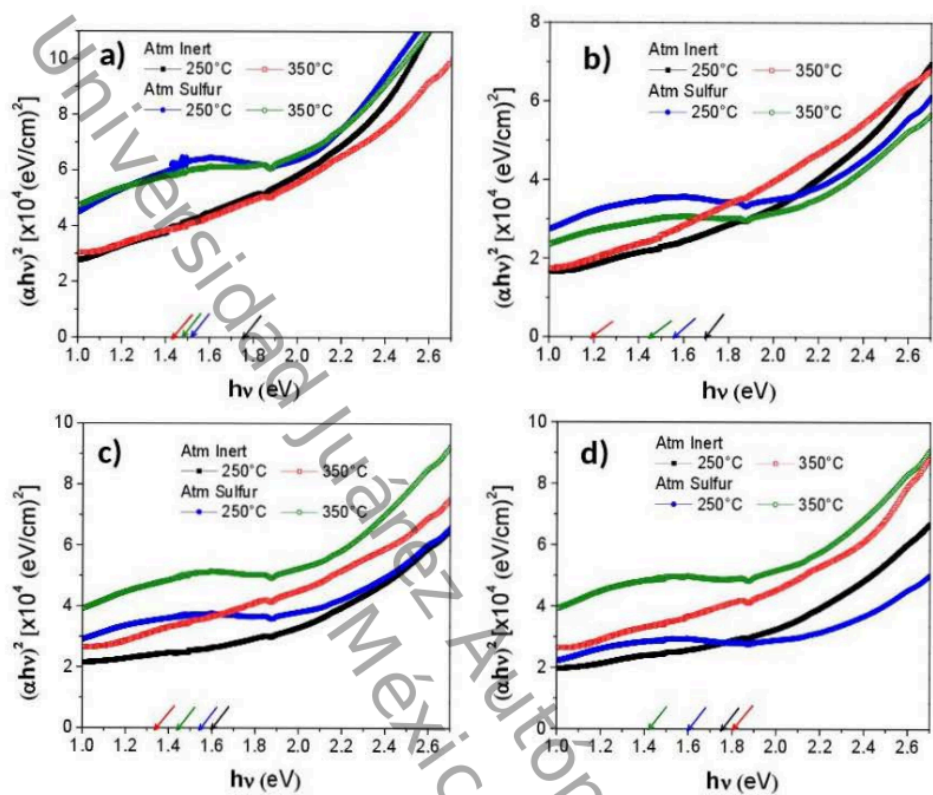


Figure 7.

**CO-ELECTRODEPÓSITO GALVANOSTÁTICO DE PELÍCULAS DE  $\text{Cu}_2\text{S}$  Y  $\text{ZnS}$  PARA APLICACIONES FOTOVOLTAICAS** **$\text{Cu}_2\text{S}$  AND  $\text{ZnS}$  FILM GALVANOSTATIC COELECTRODEPOSIT FOR PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS**

Torres-Ricárdez R.<sup>1</sup>, García-Mendoza M. F.<sup>1</sup>, Ramírez-Morales E.<sup>1</sup>, Rojas-Blanco L.<sup>1</sup>, Álvarez-Ramírez J. G.<sup>1</sup>, Ricárdez-Jiménez C.<sup>1</sup>, González-Solano M.<sup>1</sup>, Pérez-Hernández G.<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Avenida Universidad S/N, Zona de la Cultura, Col. Magisterial, Villahermosa, Centro, Tabasco 86040, México

Autor de correspondencia; \*gph08@hotmail.com

**RESUMEN**

El sulfuro de cobre, y el sulfuro de zinc, se caracterizan por su baja toxicidad y alta abundancia de sus componentes, estos se pueden aplicar como precursores en la formación del material absorbedor CZTS, el cual es un material prometedor en la elaboración de celdas fotovoltaicas. El co-deposito de  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{ZnS}$  fue sobre vidrio conductor TEC<sup>TM</sup>15, mediante la técnica de electrodeposito. Se utilizó  $\text{ZnSO}_4$  y  $\text{CuSO}_4$  y  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  como agentes precursores y citrato de sodio tribásico como acomplejante, aplicando una densidad de corriente de  $5 \text{ mA/cm}^2$ . La película depositada fue analizada mediante difracción de rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Energía dispersiva de Rayos X (EDX) y Espectroscopia UV-Vis para determinar sus propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y de composición. La información obtenida mediante las técnicas de caracterización demuestra la existencia de ambos compuestos en la película depositada, además la película depositada por este método

presento uniformidad en su morfología con lo cual, pueden ser utilizadas para la preparación de materiales absorbedores de kesterita.

**Palabras clave:** Cu<sub>2</sub>S, ZnS, Electrodeposición

## ABSTRACT

Copper sulfur and zinc sulfur feature low toxicity and high abundance of components. These may be applied as precursors in the formation of CZTS absorbing material, which is a promising material in the preparation of photovoltaic cells. The Cu<sub>2</sub>S and ZnS codeposit was on TEC<sup>TM</sup>15 conducting glass with the electrodeposit technique. ZnSO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub> and Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•5H<sub>2</sub>O were used as precursor agents and tribasic sodium citrate was used as complexing agent of 5 mA/cm<sup>2</sup>. The deposited film was analyzed through X-ray diffraction (XRD), electronic sweep microscopy (ESM), energy-dispersive X-ray (EDX) and UV-Vis spectroscopy for determining its structural, morphological, optical and composition properties. The information obtained through characterization techniques shows the existence of both compounds in the deposited film. Also, the film deposited by this method showed uniformity in its morphology. With this, they may be used for the preparation of kesterite-absorbing materials.

**Keywords:** Cu<sub>2</sub>S, ZnS, Electrodeposición

## INTRODUCCIÓN

Los dispositivos fotovoltaicos han avanzado tecnológicamente con el paso de los años, se puede clasificar en tres generaciones, la primera compuesta de obleas de silicio. En la segunda se sustituye el silicio con otros materiales, como: el silicio amorfo (a-Si), el



Teluro de Cadmio (CdTe), Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGSSe) y CuInS<sub>2</sub> (CIS) y la tercera generación emplea celdas tandem, celdas absorbentes (ETA) y sensibilizadas por tintes.

Las celdas solares absorbentes extremadamente delgadas (ETA) tienen un alto potencial por su bajo costo y alta eficiencia, se compone de una capa delgada de material absorbente intrínseco intercalado entre dos capas transparentes, un material del tipo n y un material de tipo p [1]. Un material absorbedor prometedor es el Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS), es un compuesto cuaternario que tiene una banda prohibida de 1.4 a 1.5 eV y un coeficiente de absorción en el rango del espectro visible [2,3].

El proceso de síntesis tradicional de las capas de CZTS incluye dos etapas: a) la formación de las capas metálicas precursoras y b) el tratamiento térmico en atmósfera de azufre. Estas capas principalmente se basan en sulfuros metálicos, como sulfuro de cobre, sulfuro de zinc y sulfuro de estaño [4–7]. Entre los métodos de fabricación de las capas precursoras están: la evaporación térmica, pulverización catódica, deposición por haz de láser, electro deposición y baño químico [8–10]. Uno de los retos técnicos en el depósito de ZnS y Cu<sub>2</sub>S es la estequiometría que se obtiene utilizando las diferentes técnicas de depósito. El electrodeposición es un método sencillo que permite controlar la estequiometría de los materiales depositados al variar el potencial de depósito o la densidad de corriente.

Se han realizado diversas investigaciones sobre el depósito mediante esta técnica, depositando cada una de las capas metálicas de forma separada y su posterior sulfuración [11–14], debido principalmente a la complejidad del co-electrodeposición.



Algunos autores como Khalil et al. [15] han depositado estos materiales utilizando únicamente una solución precursora, aplicando densidades de corriente para cada uno de los compuestos.

En el presente trabajo se estudiaron las propiedades estructurales, morfológicas y de composición del co-depósito de Cu<sub>2</sub>S y ZnS mediante la técnica de electrodeposición sin tratamiento térmico.

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

### Depósito de las películas binarias

Las películas de los compuestos binarios fueron depositadas mediante el método de electrodeposición, utilizando un potencióstato/galvanostato Autolab PGSTAT. El proceso de depósito se llevó a cabo usando una celda electroquímica de tres electrodos, el electrodo de trabajo fue vidrio conductor TEC 15, el electrodo de referencia fue un electrodo de Ag/AgCl y una placa de platino se utilizó como contraelectrodo.

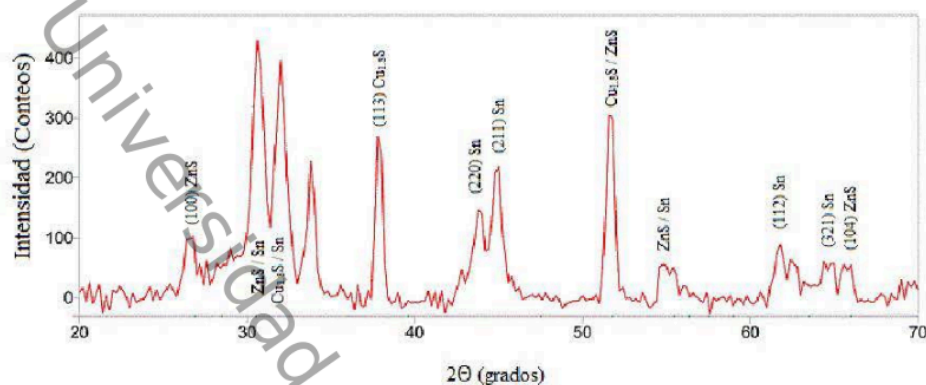
Como primer paso, los substratos de vidrio fueron limpiados con baño ultrasónico durante 10 min con acetona e isopropanol y luego con agua desionizada.

La solución precursora contenía Cloruro de Sodio 0.1 M como electrolito, Citrato de Sodio Tribásico 0.25 M como agente complejante; Sulfato de Cobre (II) 0.004 M y Sulfato de Zinc 0.08 M como sales metálicas; y Tiosulfato de Sodio 0.05 M como fuente del material calcogenuro, se llevó la solución a un pH de 4.75 utilizando soluciones de ácido clorhídrico e hidróxido de sodio. El electrodeposición se llevó a cabo galvanostáticamente, aplicando una densidad de corriente de 5 mA/cm<sup>2</sup> durante un periodo de 2400 s.

Las películas obtenidas se caracterizaron estructuralmente utilizando un difractómetro de Rayos X RIGAKU, Modelo Smartlab, con las siguientes especificaciones: Fuente CU-K $\alpha$  ( $\lambda=1.54056$  Å) a 40 kV y 44 mA, en modo de haz rasante en un rango de 20° a 90°, con un ángulo de incidencia de 1°, un paso de 0.05° y una velocidad de 6°/min. La morfología superficial se analizó usando el microscopio electrónico de barrido JEOL, Modelo JSM-6010LA, a 10 kV de voltaje de aceleración en condiciones de alto vacío con una magnificación de 20000X y 50000X. La composición elemental se determinó usando el análisis de energía dispersiva de Rayos X, con un detector acoplado al MEB. Finalmente, el estudio de la absorción óptica se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis AGILENT, Modelo G1103A, en modo transmitancia en un rango longitud de onda de 190 nm a 1100 nm.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El patrón de difracción de Rayos X de las películas co-electrodepositadas de ZnS y Cu<sub>2</sub>S sin tratamiento térmico se muestra en la Figura 1, se observan los planos (100), (002), (101), (103) y (104), característicos del ZnS en la fase Wurtzita. También se observan los planos (012), (104) y (113) del Cu<sub>1.8</sub>S en la fase Digenita y planos (200), (101), (220), (211), (301), (112) y (321) correspondiente al Sn. Los planos (200) del estaño y el (101) del ZnS, así como el plano (101) del estaño y el (110) de la Digenita, se superponen en el patrón de difracción.



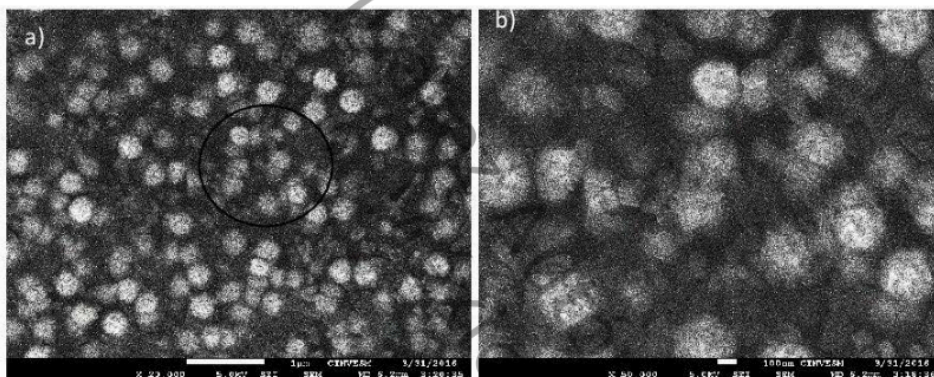
**Figura 1.** Patrón de Difracción de Rayos X del material depositado en vidrio conductor por electrodeposición.

La estructura cristalina del ZnS determinados son semejantes a los mostrados por Muthukumaran y Kumar (2015) [16]. Los parámetros de red determinados utilizando el plano 002 fueron  $a=3.846$  y  $c=6.268$  Å, estos valores son semejantes a los parámetros de la muestra de polvo [17] lo que indica que la película depositada está libre de tensión paralelo al sustrato.

Para el  $\text{Cu}_2\text{S}$ , autores como Santamaria-Perez et al. (2014) y Vasuhi et al. (2014) [18,19] muestran en sus investigaciones diferentes picos de difracción, esto es atribuible al hecho de que en las películas se logró depositar la fase Digenita, mientras que en dichas investigaciones se encontró la fase Calcocita, esto debido a que existen diversas fases sólidas conocidas, las cuales se obtienen con facilidad en condiciones ambientales [20–23]. El pico situado en el ángulo  $31.94^\circ$  es similar al encontrado por

Madarász, Okuya y Kaneko (2001) [24] en películas depositadas mediante depósito por pirolisis en spray, con un tratamiento térmico de 250°C.

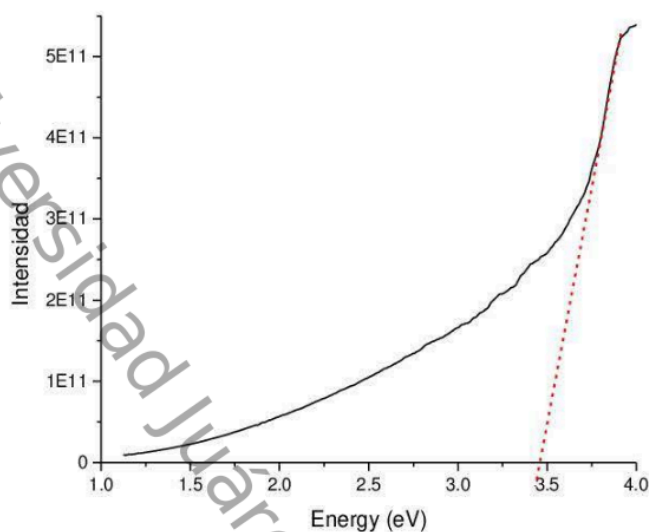
La Figura 2 muestra las imágenes SEM de las películas de ZnS y Cu<sub>2</sub>S co-electrodepositadas, estas muestran las películas sin tratamiento térmico, se observa una superficie densa con aglomeraciones de partículas definidas, logrando apreciarse dos tipos de morfología con diferentes tamaños de cristal.



**Figura 2.** Micrográficas SEM de la película depositada electroquímicamente sin tratamiento térmico a) 20,000X y b) 50,000X

La Figura 3 muestra el gráfico Tauc [25]  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$ , donde se puede ver la banda prohibida del co-deposito de ZnS y Cu<sub>2</sub>S, el cual es de 3.4 eV, valor muy semejante al obtenido en películas de ZnS, el cual oscila entre 3.1 y 3.8 eV [26].





**Figura 3.** Grafico Tauc del co-deposito de ZnS y Cu<sub>2</sub>S sin tratamiento térmico

### CONCLUSIONES

Mediante la técnica de co-electrodeposición en condiciones ambientales y sin tratamiento térmico es posible obtener películas que contengan ambos compuestos binarios, tanto Cu<sub>2</sub>S y ZnS. Para el caso del ZnS se obtiene una estructura similar a la mostrada en el depósito aislado de la Wurtzita, para el Cu<sub>2</sub>S se logró depositar sulfuro de cobre, en fase Digenita, que es una de las fases que se encuentran naturalmente, además que se encontraron estructuras tetragonales de ambos compuestos. Se observa como la morfología superficial de las películas cambia, aumentando el tamaño de grano y la densidad superficial, con el aumento de la temperatura.

## AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen a M.I. Anabel González Díaz y a la M.C. Edith Ponce Recinos por su contribución en los análisis realizados de Microscopia Electrónica de Barrido y Difracción de rayos X, respectivamente.

## REFERENCIAS

- [1] J. Akhtar, M. Sher, M. Dilshad, W. Khalid, N. Revaprasadu, M. Azad, Investigation of PbS nanocrystals sensitized extremely thin absorber (ETA) solar cell, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 36 (2015) 20–26.
- [2] T.R. Rana, N.M. Shinde, J. Kim, Novel chemical route for chemical bath deposition of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) thin films with stacked precursor thin films, *Mater. Lett.* 162 (2016) 40–43. doi:10.1016/j.matlet.2015.09.100.
- [3] W. Dang, X. Ren, W. Zi, L. Jia, S. (Frank) Liu, Composition controlled preparation of Cu–Zn–Sn precursor films for Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cells using pulsed electrodeposition, *J. Alloys Compd.* 650 (2015) 1–7. doi:10.1016/j.jallcom.2015.07.203.
- [4] X. He, H. Shen, W. Wang, J. Pi, Y. Hao, X. Shi, Synthesis of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> films from co-electrodeposited Cu–Zn–Sn precursors and their microstructural and optical properties, *Appl. Surf. Sci.* 282 (2013) 765–769. doi:10.1016/j.apsusc.2013.06.050.
- [5] E.M. Mkawi, K. Ibrahim, M.K.M. Ali, M.A. Farrukh, A.S. Mohamed, Influence of triangle wave pulse on the properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films prepared by single step electrodeposition, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 130 (2014) 91–98. doi:10.1016/j.solmat.2014.06.039.
- [6] E.M. Mkawi, K. Ibrahim, M.K.M. Ali, M.A. Farrukh, N.K. Allam, Influence of precursor thin films stacking order on the properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films fabricated by electrochemical deposition method, *Superlattices Microstruct.* 76 (2014) 339–348. doi:10.1016/j.spmi.2014.10.022.
- [7] M. Valdes, M. Modibedi, M. Mathe, T. Hillie, M. Vazquez, Electrodeposited Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films, *Electrochim. Acta.* 128 (2014) 393–399. doi:10.1016/j.electacta.2013.10.206.
- [8] R. Kondrotas, R. Juškėnas, A. Naujokaitis, G. Niaura, Z. Mockus, S. Kanapeckaitė, B. Čechavičius, K. Juškevičius, E. Saucedo, Y. Sánchez, Investigation of selenization process of electrodeposited Cu–Zn–Sn precursor for Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> thin-film solar cells, *Thin Solid Films.* 589 (2015) 165–172. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2015.05.012.



- [9] M. Poornajar, P. Marashi, D. Haghshenas Fatmehsari, M. Kolahehdouz Esfahani, Synthesis of ZnO nanorods via chemical bath deposition method: The effects of physicochemical factors, *Ceram. Int.* (2015) 1–12. doi:10.1016/j.ceramint.2015.08.073.
- [10] F.G. Hone, F.K. Ampomg, T. Abza, I. Nkrumah, R.K. Nkum, F. Boakye, Investigating the effect of deposition time on the morphology, structure and optical band gap of PbS thin films synthesized by CBD technique, *Elixir Thin Film Tech.* 76 (2014) 28432–28437. doi:10.1016/j.matlet.2015.04.074.
- [11] K.V. Gurav, S.W. Shin, U.M. Patil, M.P. Suryawanshi, S.M. Pawar, M.G. Gang, S.A. Vanalakar, J.H. Yun, J.H. Kim, Improvement in the properties of CZTS thin films by selenizing single-step electrodeposited CZTS thin films, *J. Alloys Compd.* 631 (2015) 178–182. doi:10.1016/j.jallcom.2014.12.253.
- [12] Z. Zakaria, P. Chelvanathan, M.J. Rashid, M. Akhtaruzzaman, M.M. Alam, Z.A. Al-Othman, A. Abdulrahman, K. Sopian, N. Amin, EFFECTS OF SULFURIZATION ON Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> ( CZTS ) THIN FILMS DEPOSITED BY SINGLE SOURCE THERMAL EVAPORATION METHOD, *Jpn. J. Appl. Phys.* 54 (2015). doi:http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.54.08KC18.
- [13] M.I. Khalil, R. Bernasconi, L. Magagnin, CZTS layers for solar cells by an electrodeposition-annealing route, *Electrochim. Acta.* 145 (2014) 154–158. doi:10.1016/j.electacta.2014.09.001.
- [14] J.H. Lee, H.J. Choi, W.M. Kim, J.H. Jeong, J.K. Park, Effect of pre-annealing on the phase formation and efficiency of CZTS solar cell prepared by sulfurization of Zn/(Cu,Sn) precursor with H<sub>2</sub>S gas, *Sol. Energy* 136 (2016) 499–504. doi:10.1016/j.solener.2016.07.031.
- [15] M.I. Khalil, O. Atici, A. Lucotti, S. Binetti, A. Le Donne, L. Magagnin, CZTS absorber layer for thin film solar cells from electrodeposited metallic stacked precursors (Zn/Cu-Sn), *Appl. Surf. Sci.* 379 (2016) 91–97. doi:10.1016/j.apsusc.2016.04.062.
- [16] S. Muthukumar, M. Ashok kumar, Structural, FTIR and photoluminescence properties of ZnS:Cu thin films by chemical bath deposition method, *Mater. Lett.* 93 (2013) 223–225. doi:10.1016/j.matlet.2012.11.091.
- [17] T. Doe, Y. Ishikawa, M. Horita, T. Nishida, Y. Uraoka, Size Control of ZnS Nanoparticles by Electro-Spray Deposition Method, *Jpn. J. Appl. Phys.* 51 (2012) 03CC02. doi:10.1143/JJAP.51.03CC02.
- [18] D. Santamaria-Perez, G. Garbarino, R. Chulia-Jordan, M.A. Dobrowolski, C. Mühle, M. Jansen, Pressure-induced phase transformations in mineral chalcocite, Cu<sub>2</sub>S, under hydrostatic conditions, *J. Alloys Compd.* 610 (2014) 645–650.

doi:10.1016/j.jallcom.2014.04.176.

- [19] A. Vasuhi, R.J. Xavier, R. Chandramohan, S. Muthukumaran, K. Dhanabalan, M. Ashokkumar, P. Parameswaran, Effect of heat-treatment on the structural and optical properties of Cu<sub>2</sub>S thin films deposited by CBD method, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 25 (2014) 824–831. doi:10.1007/s10854-013-1652-x.
- [20] B. Ren, L. Wang, J. Huang, K. Tang, Y. Yang, L. Wang, Metal-semiconductor transition in CuS-Cu<sub>1.8</sub>S mixed phase thin films, *Vacuum*. 112 (2015) 70–72. doi:10.1016/j.vacuum.2014.11.018.
- [21] M. Venkata-Haritha, C.V.V.M. Gopi, Y.-S. Lee, H.-J. Kim, Phase transformations of novel Cu x S nanostructures as highly efficient counter electrodes for stable and reproducible quantum dot-sensitized solar cells, *RSC Adv.* 6 (2016) 101185–101197. doi:10.1039/C6RA23763K.
- [22] G. Mondal, S. Jana, A. Santra, M. Acharjya, P. Bera, D. Chattopadhyay, A. Mondal, P. Bera, Single-source mediated facile electrosynthesis of p-Cu<sub>2</sub>S thin films on TCO (SnO<sub>2</sub>:F) with enhanced photocatalytic activities, *RSC Adv.* 5 (2015) 52235–52242. doi:10.1039/C5RA06102D.
- [23] P. Roy, S.K. Srivastava, Nanostructured copper sulfides: synthesis, properties and applications, *CrystEngComm*. 17 (2015) 7801–7815. doi:10.1039/C5CE01304F.
- [24] J. Madarász, M. Okuya, S. Kaneko, Preparation of covellite and digenite thin films by an intermittent spray pyrolysis deposition method, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 2113–2116. doi:10.1016/S0955-2219(01)00183-2.
- [25] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium, *Phys. Status Solidi*. 15 (1966) 627–637. doi:10.1002/pssb.19660150224.
- [26] G.L. Agawane, S.W. Shin, A.V. Moholkar, K.V. Gurav, J.H. Yun, J.Y. Lee, J.H. Kim, Non-toxic complexing agent Tri-sodium citrate's effect on chemical bath deposited ZnS thin films and its growth mechanism, *J. Alloys Compd.* 535 (2012) 53–61. doi:10.1016/j.jallcom.2012.04.073.

# Preparación de materiales absorbedores basados en Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> para aplicaciones fotovoltaicas

ORIGINALITY REPORT

# 13%

SIMILARITY INDEX

## PRIMARY SOURCES

|   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                 |
|---|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| 1 | <a href="https://link.springer.com">link.springer.com</a><br>Internet                                                                                                                                                                                                                                                              | 666 words — 4%  |
| 2 | <a href="https://www.materialstoday.com">www.materialstoday.com</a><br>Internet                                                                                                                                                                                                                                                    | 316 words — 2%  |
| 3 | R. Torres-Ricárdez, E. Ramírez-Morales, L. Rojas-Blanco, F. I. Lizama-Tzec et al. "Effect of reduction potential and post-deposition annealing on the structural, compositional and optical properties of electrodeposited copper(I) sulfide thin films", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018<br>Crossref | 122 words — 1%  |
| 4 | <a href="https://www.elsevier.com">www.elsevier.com</a><br>Internet                                                                                                                                                                                                                                                                | 116 words — 1%  |
| 5 | <a href="https://core.ac.uk">core.ac.uk</a><br>Internet                                                                                                                                                                                                                                                                            | 56 words — < 1% |
| 6 | <a href="https://iris.univr.it">iris.univr.it</a><br>Internet                                                                                                                                                                                                                                                                      | 55 words — < 1% |
| 7 | <a href="https://www.tandfonline.com">www.tandfonline.com</a><br>Internet                                                                                                                                                                                                                                                          | 54 words — < 1% |
| 8 | <a href="https://cimav.repositorioinstitucional.mx">cimav.repositorioinstitucional.mx</a><br>Internet                                                                                                                                                                                                                              | 48 words — < 1% |
| 9 | <a href="https://www.mdpi.com">www.mdpi.com</a><br>Internet                                                                                                                                                                                                                                                                        | 43 words — < 1% |

|    |                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                  |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| 10 | <a href="http://www.researchgate.net">www.researchgate.net</a><br>Internet                                                                                                                                                                                                                    | 41 words — < 1 % |
| 11 | <a href="http://bkd.ar-raniry.ac.id">bkd.ar-raniry.ac.id</a><br>Internet                                                                                                                                                                                                                      | 39 words — < 1 % |
| 12 | <a href="http://doczz.es">doczz.es</a><br>Internet                                                                                                                                                                                                                                            | 37 words — < 1 % |
| 13 | <a href="http://ri.ujat.mx">ri.ujat.mx</a><br>Internet                                                                                                                                                                                                                                        | 33 words — < 1 % |
| 14 | <a href="http://i-scholar.in">i-scholar.in</a><br>Internet                                                                                                                                                                                                                                    | 32 words — < 1 % |
| 15 | Nagabhushan Jnaneshwar Choudhari, Y. Raviprakash, Sajan D. George, M. S. Murari.<br>"Effect of stacking sequence on the structural ordering and phase formation in the sequentially deposited copper zinc tin sulfide thin films", International Journal of Energy Research, 2022<br>Crossref | 31 words — < 1 % |
| 16 | R. Boudaira, O. Meglali, A. Bouraiou, N. Attaf, C. Sedrati, M.S. Aida. "Optimization of sulphurization temperature for the production of single-phase CZTS kesterite layers synthesized by electrodeposition", Surface Engineering, 2020<br>Crossref                                          | 30 words — < 1 % |
| 17 | Xiaojia Yang, Jiamin Shao, Zhiyong Liu, Dawei Zhang, Liying Cui, Cuiwei Du, Xiaogang Li. "Stress-assisted microbiologically influenced corrosion mechanism of 2205 duplex stainless steel caused by sulfate-reducing bacteria", Corrosion Science, 2020<br>Crossref                           | 30 words — < 1 % |
| 18 | <a href="http://es.slideshare.net">es.slideshare.net</a><br>Internet                                                                                                                                                                                                                          | 30 words — < 1 % |
| 19 | <a href="http://livrepository.liverpool.ac.uk">livrepository.liverpool.ac.uk</a><br>Internet                                                                                                                                                                                                  |                  |

29 words — < 1%

---

20 Caifeng Wang. "Effect of annealing temperature on the structure and optical properties of Mn doped ZnS thin films", Journal of Modern Optics, 2021  
Crossref 27 words — < 1%

---

21 Linbao Guo, Jiangjian Shi, Qing Yu, Biwen Duan et al. "Coordination engineering of Cu-Zn-Sn-S aqueous precursor for efficient kesterite solar cells", Science Bulletin, 2020  
Crossref 27 words — < 1%

---

22 [pubmed.ncbi.nlm.nih.gov](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov)  
Internet 27 words — < 1%

---

23 [www.isjaee.com](http://www.isjaee.com)  
Internet 27 words — < 1%

---

24 Saqib Nawaz Khan, Sijie Ge, Yuxiang Huang, Han Xu, Wentao Yang, Ruijiang Hong, Yaohua Mai, Ening Gu, Xianzhong Lin, Guowei Yang. "基于成分梯度策略制备高效率铜锌锡硫硒双面电池", Science China Materials, 2021  
Crossref 26 words — < 1%

---

25 [jns.kashanu.ac.ir](http://jns.kashanu.ac.ir)  
Internet 26 words — < 1%

---

26 [ouci.dntb.gov.ua](http://ouci.dntb.gov.ua)  
Internet 26 words — < 1%

---

27 A.K. Romero-Jaime, D. Vargas-Hernández, M.C. Acosta-Enríquez, J.C. Tánori-Córdova, J. Valenzuela-Badilla, S.J. Castillo. "Novel route for simplified and efficient synthesis of spiky-like copper sulfide nanoballs by soft chemistry method and their basic physicochemical characterizations", Materials Science in Semiconductor Processing, 2020  
Crossref 24 words — < 1%

- 
- 28 Luxmi Rani, Jeong In Han. "Fabrication of CuS/Cu<sub>2</sub>S nanoparticles integrated with multi-walled carbon nanotubes for advanced energy storage applications", Journal of Energy Storage, 2024  
Crossref 24 words — < 1%
- 
- 29 cas-ir.dicp.ac.cn  
Internet 24 words — < 1%
- 
- 30 www.scielo.br  
Internet 24 words — < 1%
- 
- 31 "Fundamentals of Solar Cell Design", Wiley, 2021  
Crossref 23 words — < 1%
- 
- 32 Yaping Li, Hui-Qiong Wang, Hua Zhou, Damin Du, Wei Geng, Dingqu Lin, Xiaohang Chen, Huahan Zhan, Yinghui Zhou, Junyong Kang. "Tuning the Surface Morphologies and Properties of ZnO Films by the Design of Interfacial Layer", Nanoscale Research Letters, 2017  
Crossref 23 words — < 1%
- 
- 33 repositoriosidca.csuca.org  
Internet 23 words — < 1%
- 
- 34 unsworks.unsw.edu.au  
Internet 23 words — < 1%
- 
- 35 docplayer.es  
Internet 22 words — < 1%
- 
- 36 repositorioinstitucional.uson.mx  
Internet 22 words — < 1%
- 
- 37 Sebnem Yazici, Mehmet Ali Olgar, Fatime Gulsah Akca, Ayten Cantas et al. "Growth of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> absorber layer on flexible metallic substrates for thin film solar cell applications", Thin Solid Films, 2015  
Crossref 21 words — < 1%
- 
- 38 m.moam.info  
Internet



21 words — < 1%

39 [www.jos.ac.cn](http://www.jos.ac.cn)  
Internet

21 words — < 1%

40 A. Ait-karra, O. Zakir, A. Ait baha, M. Lasri, R. Idouhli, M. Elyaagoubi, A. Abouelfida, M. Khadiri, J. Benzakour. "Electrodeposition and characterization of copper sulfide (CuS) thin film: towards an understanding of the growth mechanism", Journal of Solid State Electrochemistry, 2023  
Crossref

20 words — < 1%

41 [sired.udenar.edu.co](http://sired.udenar.edu.co)  
Internet

20 words — < 1%

EXCLUDE QUOTES ON

EXCLUDE SOURCES OFF

EXCLUDE BIBLIOGRAPHY ON

EXCLUDE MATCHES < 20 WORDS