



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO
DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS



Efecto de los tratamientos post-depósitos en las películas absorbedoras de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ desarrolladas por la técnica de co-evaporación.

TESIS

Para obtener el grado en:
“Maestría en Ciencias con Orientación en
Nanociencias, Química Orgánica y Materiales”.

Presenta:

IQ. Noé de la Cruz Santiago.

Directores de Tesis:

Dr. Omar Sarracino Martínez.
Universidad Popular de la Chontalpa (UPCH)

Dr. Cristino Ricárdez Jiménez
División Académica de Ciencias Básicas (DACB-UJAT)

Cunduacán, Tabasco, México.

Junio de 2023



25 de mayo de 2023

**ING. NOÉ DE LA CRUZ SANTIAGO
PASANTE DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS
CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES
PRESENTE.**

Por medio del presente y de la manera más cordial, me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado **"Efectos de los tratamientos post-depositos en las películas absorbedoras de Cu_2ZnSnS_4 desarrolladas por la técnica de co-evaporación"**, en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL para obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Materiales.

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

ATENTAMENTE.

**DRA. HERMICENDA PÉREZ VIDAL
DIRECTORA**



C.c.p.- Archivo

DIR'DRA.HPV/JP'DRA.EAM/jkal

CARTA DE AUTORIZACIÓN

2 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 maestría denominada **“Efecto de los tratamientos post-depósitos en las películas absorbedoras de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ desarrolladas por la técnica de co-evaporación”**, 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 mas 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 manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en este documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Cunduacán, Tabasco a los **02 días del mes de Junio del año 2023.**

Autorizó.



IQ. Noé de la Cruz Santiago.
162A16001

AGRADECIMIENTOS.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT, por el apoyo financiero otorgado para cursar el estudio de posgrado.

A la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco por brindarme la oportunidad de alcanzar un nuevo grado académico y sobre todo en el área de investigación.

Al Dr. Omar Sarracino Martínez por su guía, paciencia y tolerancia durante la conclusión de la maestría y el seguimiento del proceso aun después del tiempo establecido.

Al Dr. Cristino Ricárdez Jiménez porque me ha mostrado el camino a seguir en el campo de la investigación, por sus enseñanzas y su valiosa amistad.

Al Dr. Erik Ramírez Morales y Dra. Lizeth Rojas Blanco por sus especiales atenciones en el trayecto del posgrado.

A mis compañeros de trabajo por los ánimos brindados y ayuda durante los estudios

A mi madre quien con tanto esmero no ha dejado de creer en mí; a mi padre, por su ayuda, consejos y paciencia; y a mis hermanos quienes han estado presente en cada una de mis decisiones.

A Dios, por brindarme las herramientas y permitirme conocer a las personas que me ayudaron durante mi trayecto. ¡Gracias!

Contenido	Página
INDICE DE FIGURAS	III
OBJETIVOS	V
INTRODUCCIÓN	VI
CAPÍTULO I. CONCEPTOS GENERALES	1
1.1 CELDAS SOLARES.....	1
1.1.1 De la luz a la electricidad: Efecto fotoeléctrico y fotovoltaico.....	1
1.1.2 Tipos de celdas fotovoltaicas.....	2
1.1.2.1 Celdas fotovoltaicas de primera generación.....	2
1.1.2.2 Celdas fotovoltaicas de segunda generación.....	2
1.1.2.3 Celdas fotovoltaicas de tercera generación.....	2
1.1.3 Estructura de una celda solar fotovoltaica.....	2
1.2 SEMICONDUCTORES.....	4
1.2.1 Semiconductores intrínsecos.....	6
1.2.2 Semiconductores extrínsecos.....	6
1.3 CRISTALOGRAFÍA.....	7
1.3.1 Sistemas cristalinos.....	8
1.3.2 Redes de Bravais.....	10
1.4 CAPA ABSORBEDORA $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS).....	11
1.4.1 Propiedades generales del CZTS en celdas fotovoltaicas.....	11
1.4.2 Propiedades cristalográficas.....	11
1.4.3 Tecnología de películas delgadas.....	12
1.4.3.1 Películas delgadas.....	12
1.4.3.2 Técnicas de preparación de películas delgadas.....	13
1.4.3.3 Tratamientos post-depósitos.....	14
CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL	16
2.1 SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS DE CZTS.....	16
2.1.1 Preparación y lavado de los sustratos.....	15
2.1.2 Co-evaporación térmica.....	17
2.1.2.1 Método depósito simultáneo.....	19
2.1.2.2 Método depósito por apilamiento o en capas.....	21
2.1.3 Tratamientos térmicos.....	22

2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	23
2.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)	23
2.2.2 Espectrofotometría UV-Visible.....	25
2.2.3 Espectroscopia Raman.	26
2.2.4 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).	29
2.2.5 Fotorespuesta.	29
CAPÍTULO III. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	31
3.1 DEPÓSITO DE SULFUROS BINARIOS	31
3.1.1 Espectrofotometría UV-Vis.	31
3.2 ORDEN DE APILAMIENTO.	34
3.2.1 Espectrofotometría UV-Vis.	36
3.2.2 Espectroscopia Raman	37
3.3 CONDICIONES DEL TRATAMIENTOS POST-DEPÓSITO.....	39
3.3.1 Efecto de la temperatura y tiempo de residencia.....	39
3.3.1.1 Temperatura 350°C con 10 y 30 minutos de tiempo de residencia.....	39
3.3.1.2 Temperatura 400°C con 10 y 30 minutos de tiempo de residencia.....	41
3.3.1.3 Temperatura 450°C con 10 y 30 minutos de tiempo de residencia.....	42
3.3.1.4 Temperatura 500°C con 10 y 30 minutos de tiempo de residencia.....	43
3.3.1.5 Temperatura 550°C con 10 y 30 minutos de tiempo de residencia.....	44
3.3.2 Efecto de la atmósfera de azufre.....	46
3.3.2.1 Efecto de la temperatura en atmósfera de azufre: 30 min. de residencia.	46
3.3.2.2 Efecto de la temperatura en atmósfera de azufre: 10 min. de residencia.	48
CONCLUSIONES.	56
REFERENCIAS.....	58

Índice de figuras.

Capítulo 1.

Figura 1.1.- Esquema de la estructura de un módulo solar fotovoltaica donde se puede apreciar la protección del semiconductor especialmente tratado [22].....	3
Figura 1.2.- Representación de la brecha de energía.....	4
Figura 1.3.- Representación gráfica del alineamiento de las brechas de energía.....	5
Figura 1.4.- Representación de una red espacial.....	7
Figura 1.5.- Representación de las 14 celdas unitarias o redes de Bravais.....	10
Figura 1.6.- Estructura del arreglo de los átomos de cobre, zinc, estaño y azufre en el compuesto cuaternario CZTS en fase kesterita [33].....	12
Figura 1.7.- Representación de una película delgada depositada.....	13

Capítulo 2.

Figura 2.1.- Fotografía del baño ultrasónico.....	16
Figura 2.2.- Fotografía de la evaporadora INTERCOVAMEX TE12.....	17
Figura 2.3.- Esquema de la evaporadora INTERCOVAMEX TE12.....	19
Figura 2.4.- Esquema del depósito simultáneo de los sulfuros binarios.....	20
Figura 2.5.- Representación de la secuencia del método de depósito por apilamiento o en capas.....	21
Figura 2.6.- Películas delgadas sintetizadas por el método de co-evaporación térmica... ..	22
Figura 2.7.- Representación de la interacción del haz de rayos X con un material cristalino	24
Figura 2.8.- Espectro electromagnético.....	25
Figura 2.9.- Representación de los diferentes efectos causados por la luz interactuando con un material.....	27
Figura 2.10.- Diagrama de energía en donde las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales y en el que se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones de la luz con la materia [63].....	28

Capítulo 3.

Figura 3.1. Espectros de transmitancia (%T) vs longitud de onda (λ) de películas delgadas de CZTS sintetizadas de manera simultánea.....	29
Figura 3.2. Espectros de transmitancia (%T) vs longitud de onda (λ) de películas delgadas de CZTS sintetizadas por el método de apilamiento.....	33
Figura 3.3.- Diferentes apilamientos de los sulfuros binarios utilizados en este trabajo... ..	34

Figura 3.4.- Espectros de transmitancia (%T) vs longitud de onda (λ) realizadas a las películas sintetizadas de acuerdo a los diferentes apilamientos mencionados en este trabajo.....	36
Figura 3.5.- Resultados de la espectroscopia Raman realizadas a las películas sintetizadas por el método de co-evaporación térmica.....	37
Figura 3.6.- Películas tratadas térmicamente a 350 °C.....	40
Figura 3.7.- Películas tratadas térmicamente a 400 °C.....	41
Figura 3.8.- Películas tratadas térmicamente a 450°C.....	43
Figura 3.9.- Películas tratadas térmicamente a 500°C.....	44
Figura 3.10.- Películas tratadas térmicamente a 550°C.....	45
Figura 3.11.- Películas tratadas térmicamente con atmósfera de azufre a tres temperaturas diferentes: 350, 450 y 550°C con 30 minutos de tiempo de residencia.....	47
Figura 3.12 Espectro UV-Vis de película delgada de CZTS con su respectiva brecha de energía calculada.....	48
Figura 3.13.- Caracterización Raman de la película delgada de CZTS donde se aprecia el pico característico de la fase kesterita en 338cm^{-1}	49
Figura 3.14.- Difractogramas de películas CZTS.....	51
Figura 3.15.- Microscopía electrónica de barrido sobre películas delgadas.....	52
Figura 3.16.- Fotorrespuesta de películas delgadas de CZTS con y sin tratamiento térmico.....	53

OBJETIVOS.

Objetivo General

Obtener películas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ con propiedades fotovoltaicas adecuadas mediante el empleo de tratamientos post-depósito para su aplicación como material absorbedor en el desarrollo de celdas solares.

Objetivos específicos.

- Sintetizar películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) a partir de la co-evaporación de compuestos binarios.
- Estudiar los efectos de los tratamientos post-depósitos en las películas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, tratadas en diferentes atmósfera sulfurantes e inertes en el mejoramiento de sus propiedades fotovoltaicas (ópticas y morfológicas).
- Caracterizar las películas mediante las técnicas: Estructural, Óptica y Composición para tener un mejor entendimiento de las propiedades que presenta el CZTS bajo los diferentes tratamientos post-depósitos.

INTRODUCCIÓN.

Actualmente la electricidad es muy importante en la sociedad moderna, es decir, su utilidad se encuentra en la creación, desarrollo y aplicación de insumos en la industria que mejoran la calidad de vida de las personas.

Prácticamente los dispositivos de uso común en el hogar usan electricidad para funcionar, tal como la lavadora, licuadora, televisión, teléfonos, refrigerador, etc., el sector industrial mueve sus grandes y pesadas maquinarias a través de la electricidad para satisfacer las demandas de sus productos en el mercado, y por ello es de suma importancia para todos el poder satisfacer la demanda energética. La principal fuente para la generación de electricidad es a través de los combustibles fósiles, tan sólo en el año 2015 alcanzó el 79% en el consumo de energía procedentes de combustibles fósiles en el mundo [1], sin embargo esta fuente de energía se agota aceleradamente, y por otra parte la exploración de los yacimientos, extracción, refinación, transporte y combustión generan impactos ambientales y sociales negativos tales como contaminación del suelo, atmosférica, del agua, disminución de recursos pesqueros, graves molestias a poblaciones locales, etc. Por ello se está diversificando la matriz energética para transitar a una economía donde las principales fuentes de energía sean menos contaminantes, baratas y puedan suministrar la energía que requiere la población y la industria.

Dentro de esta diversificación de la matriz energética que no generan contaminación al usarlos se encuentra la energía solar fotovoltaica, en términos prácticos es inagotable, su magnitud es muy considerable ya que la Tierra recibe alrededor de 125 000 Tera-Watts (TW) de radiación solar al año [2], es decir, se recibe más energía solar en una hora que la que consumimos en un año.

Los dispositivos capaces de transformar la luz solar en electricidad son pequeñas celdas que tienen materiales semiconductores en su interior, los cuales son los encargados de la conversión de luz solar en electricidad mediante el efecto fotovoltaico.

Dentro de los tipos de semiconductores utilizados en celdas solares fotovoltaicas se encuentra el cristal tipo kesterita que es el material en que se centra este trabajo de investigación, cuyos elementos que lo componen contienen un mínimo nivel de toxicidad, y son encontrados de forma abundante en la corteza terrestre. Este cristal es un compuesto cuaternario formado por cobre, zinc, estaño y azufre, cuya nomenclatura química es $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, conocido también como CZTS (Copper, Zinc, Tin, Sulfur, por sus siglas en inglés), las investigaciones realizadas lo mantienen como candidato para su uso en celdas solares debido a que sus propiedades fotovoltaicas que se han encontrado son prometedoras.

A finales de 1980 Ito y Nakazawa observaron y demostraron las prometedoras propiedades ópticas del CZTS [3], un coeficiente de absorción de luz alto, en el orden de 10^{-4} cm y una brecha de energía que se encontraba en un rango de 1.45-1.5 eV; por otro lado se tienen reportes teóricos que el CZTS puede lograr altas eficiencias de conversión mejores a las del CIGS. Parag y Tara [4] mencionan en su reporte que Loferski calculó un límite teórico de eficiencia para una homo-unión de celda solar en 23% y que este máximo de eficiencia cae en la vecindad de los absorbedores con un *band gap* de 1.5 eV; éste fue un primer cálculo del límite teórico de la eficiencia de los materiales tipo kesterita que tiempo después Shockley *et al* [5] calcularían un nuevo límite de hasta 32.2%.

En estos dispositivos los materiales que se usan es en forma de películas delgadas y en la actualidad existe una amplia gama de métodos de depósitos con los cuales se han tenido buen coeficiente de absorción por ejemplo los métodos de co-evaporación térmica [6, 7], evaporación multi-etapas [8], spray pyrolysis [9], electrodeposición [10], método sol-gel [11], co-sputtering reactivo [20], Ink printing [12], etc. Y éstos se han usado para la obtención de kesterita con propiedades fotovoltaicas, no obstante el método que brinda mayores eficiencias de conversión es la co-evaporación térmica que reporta Fella *et al* [13] donde dicha eficiencia de conversión de la luz ha sido de 9.15% (kesterita con Selenio, CZTSe) mientras que el compuesto kesterita libre de Selenio (CZTS) fabricado por el mismo método ha alcanzado 8.4% de eficiencia de conversión por Shin *et al* [14].

Las propiedades del CZTS en fase Kesterita son apreciables y aunque se sabe que existe una máxima eficiencia teórica del 32.2% aún no se ha logrado alcanzar, una explicación es que no se ha llegado a formar la fase cristalina total de la kesterita, por ello el coeficiente es relativamente bajo. Algunos investigadores han realizado tratamientos térmicos después de haber depositado la película (tratamiento post-depósito), obteniendo resultados satisfactorios. Los efectos de los tratamientos post-depósitos son diferentes según las condiciones que se varíen como el tiempo de residencia, la presión, el control de la temperatura y el tipo de atmósfera usada, ya sea sulfurantes o inertes: Fernandes *et al* [15] estudiaron el efecto del tiempo en el proceso de sulfurización concluyendo que la variante del tiempo es un factor importante en la mejora de la conductividad eléctrica y las propiedades estructurales y morfológicas. Ghediya *et al*[16] reportaron que se puede mejorar la conductividad eléctrica del material mediante el proceso de post-depósito con tratamientos térmicos a temperaturas entre 350°C y 400°C en atmósfera de Argón. Zaihasraf *et al* [17] estudiaron el efecto de la temperatura en el proceso de sulfurización reportando que este proceso ayuda a la formación de una mejor fase de cristalinidad en el CZTS mientras que Shin *et al*[14] variaron las condiciones post-depósito de presión y temperatura.

Este trabajo de investigación se centra en el efecto de los tratamientos térmicos sobre películas delgadas de CZTS fabricadas a partir del método de co-evaporación térmica. Los tratamientos térmicos son realizados con atmósfera inerte y atmósfera de azufre variando los tiempos de residencia y temperaturas. Dichos efectos son diferenciados mediante las caracterizaciones ópticas y estructurales.

CAPÍTULO I. CONCEPTOS GENERALES.

1.1 CELDAS SOLARES.

La luz del sol pertenece al tipo de fuentes de energías renovables que pueden contribuir al abastecimiento de energía eléctrica a través del uso de tecnologías solares. Las tecnologías o dispositivos que transforman la luz solar en electricidad se llaman celdas solares o celdas fotovoltaicas, siendo esta la unidad mínima donde se lleva a cabo el proceso de transformación.

1.1.1 De la luz a la electricidad: Efecto fotoeléctrico y fotovoltaico.

Una cualidad distinta de esta tecnología para obtener electricidad es que no hay elementos móviles para la transformación de la energía como en los métodos convencionales, tales como los que ocurren en una central eléctrica, entonces, la transformación de la energía ocurre de manera directa.

Si no hay trabajo mecánico, ¿cómo se transforma la energía en una celda solar? Las celdas solares siguen un principio físico, el cual fue descubierto en 1839 por el científico francés Alexandre Edmond Becquerel: el efecto fotovoltaico, que a su vez es explicado mediante el efecto fotoeléctrico, una de las principales causas que “libera” electrones de un metal al hacer incidir un haz de luz sobre su superficie [18].

Lo que “libera” a los electrones del átomo al que pertenecen son los fotones, es decir, cuando éstos inciden sobre un electrón del átomo del metal, si el fotón tiene suficiente energía y la cede al electrón lo libera de su última capa, es decir, lo libera de la atracción del átomo, quedando libre. Si un fotón expulsa un electrón de un átomo, también rompe ese enlace que tenía, dejando un “hueco”. Esto es lo que se conoce como par electrón-hueco.

Después, los electrones y huecos que se generan se mueven por el interior del material de forma aleatoria, cada vez que un electrón encuentra un hueco, lo ocupa y libera la energía adquirida anteriormente por el fotón, es decir, existe una recombinación de un par electrón-hueco.

Por sí mismo esta recombinación de par electrón-hueco solo produce electrones libres en movimiento y lo que hace el efecto fotovoltaico es tomar esos electrones libres y hacerlos fluir hacia afuera, lo que se conoce como electricidad.

1.1.2 Tipos de celdas fotovoltaicas

Después del descubrimiento de Becquerel, comenzaron a construirse dispositivos que aprovecharan aquel fenómeno dando como resultado las celdas fotovoltaicas o celdas solares que hasta la actualidad se continúan innovando para aprovechar al máximo la luz del sol.

1.1.2.1 Celdas fotovoltaicas de primera generación.

Este tipo de celdas también llamadas celdas convencionales o tradicionales son aquellas que actualmente se encuentran en la industria fotovoltaica al ser la tecnología con más tiempo de investigación y desarrollo basados en silicio cristalino. Los materiales que incluyen son silicio mono y policristalinos. [19]

1.1.2.2 Celdas fotovoltaicas de segunda generación.

En este tipo de celdas es utilizada la tecnología de películas delgadas donde el espesor se encuentra en 1 micrómetro. Estas celdas solares se clasifican en [20]:

Silicio amorfo.

CdTe.

CIGS.

1.1.2.3 Celdas fotovoltaicas de tercera generación.

La tercera generación contiene también películas delgadas, muchos de los cuales no han sido comercializados aún, pues se mantienen en fase de investigación o desarrollo. Las celdas solares que se fabrican toman como base materiales orgánicos, híbridos, semiconductores e incluso nanoestructuras [21].

1.1.3 Estructura de una celda solar fotovoltaica.

En las celdas solares fotovoltaicas la parte más importante es el conjunto de semiconductores tratados que se encargan de la transformación de la luz solar. Los

demás elementos que forman la celda solar tienen la función de proteger y dar firmeza y funcionalidad al conjunto.

Las celdas solares están encapsuladas con vidrio reforzado y varias capas de material plástico-adhesivo de etilvinilacetato (EVA). Posteriormente, todo este conjunto se refuerza formando un marco exterior con perfiles metálicos de aluminio.

Los módulos solares fotovoltaicos que se utilizan en la actualidad están formados de la siguiente estructura:

- Vidrio frontal
- Capas encapsuladas
- Marco de aluminio.
- Recubrimiento trasero.
- Caja de conexiones eléctricas
- Semiconductores especialmente tratados.

Tal como se muestran en la figura 1.1

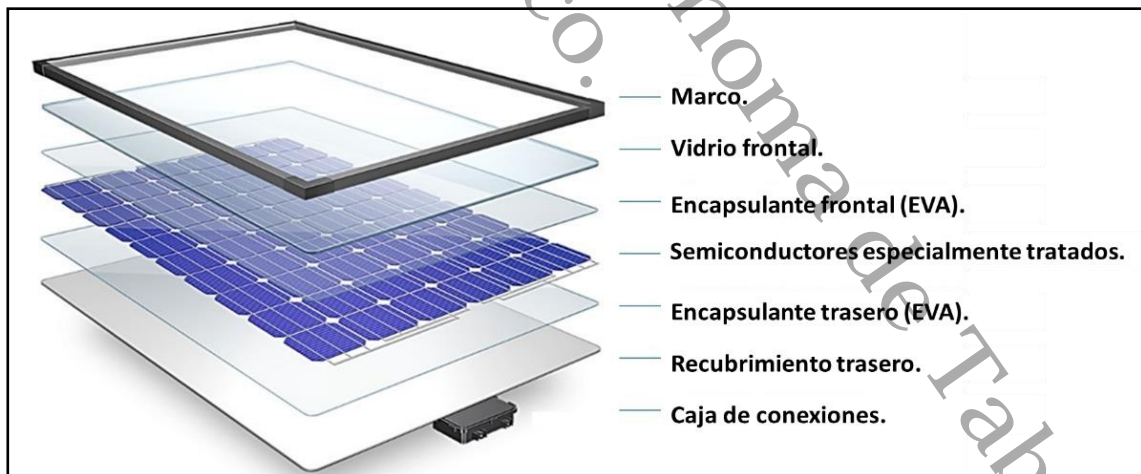


Figura 1.1.- Esquema de la estructura de un módulo solar fotovoltaica donde se puede apreciar la protección del semiconductor especialmente tratado. [22]

1.2 SEMICONDUCTORES.

Los semiconductores son el tipo de material que presentan propiedades conductoras bajo condiciones térmicas. Dicha propiedad ha sido útil en el desarrollo de la tecnología y continúa siendo de interés en el área fotovoltaica.

A pesar de que los semiconductores han sido utilizados desde principios del siglo XIX, no fue sino hasta el siglo XX cuando se pudo dar explicación al comportamiento que presentan estos materiales, introduciendo así nuevos términos.

La brecha de energía o *band gap* (comúnmente conocido), E_g , representa la diferencia entre el punto más bajo de la banda de conducción y el punto más alto de la banda de valencia. La banda de conducción es aquella que contiene electrones conductivos en un estado de energía más alto, mientras que la banda de valencia por el contrario es aquella en donde los electrones se encuentran en sus respectivos enlaces moleculares. [23]

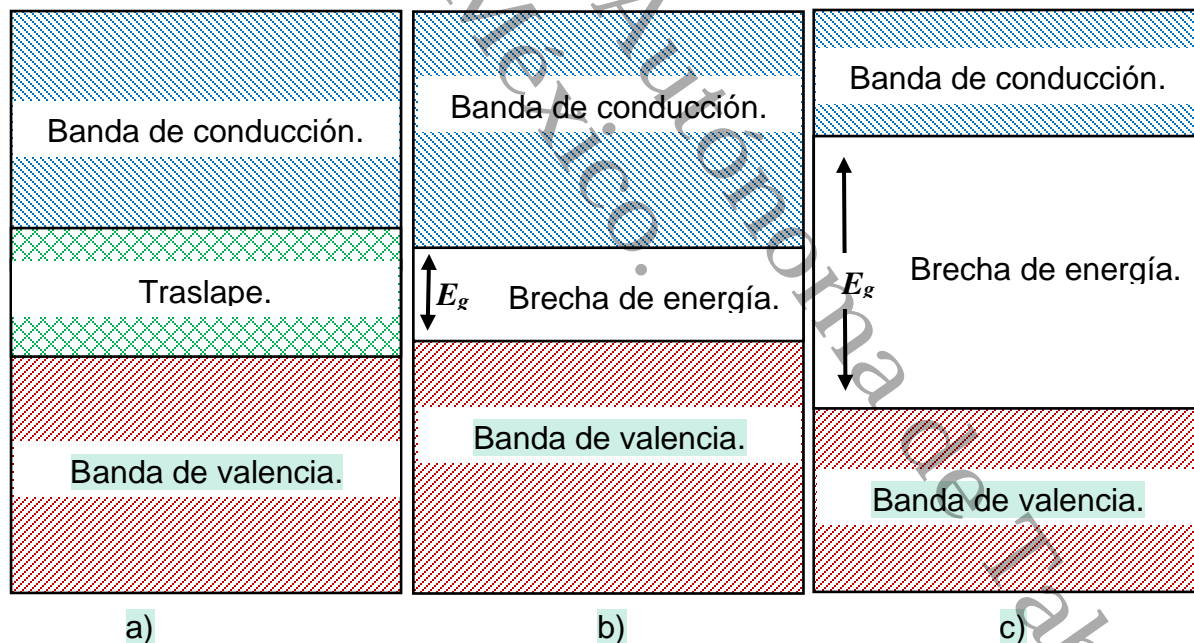


Figura 1.2.- Representación de la brecha de energía para a) metales, b) semiconductores y c) aislantes.

La diferencia entre un metal, un aislante y un semiconductor radica precisamente en la brecha de energía, (figura 1.2), en los metales ambas bandas se solapan lo que los hace excelentes conductores a temperatura ambiente; en los

semiconductores la brecha de energía es tan pequeña que al elevar la temperatura éstos se vuelven conductores; los aislantes, por otra parte presentan una gran brecha de energía que aún al exponerse al calor no cambian sus propiedades no conductoras [24].

Además, a los semiconductores también se les caracteriza por el alineamiento de su brecha de energía, razón por la que son conocidas como semiconductores de brecha directa y semiconductores de brecha indirecta [25]. La diferencia entre ambos es la forma en que los electrones viajan de la banda de valencia a la banda de conducción; en la brecha directa, el electrón solo necesita ganar energía igual a la brecha de energía prohibida para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción; en cambio, en los semiconductores de brecha indirecta, además del proceso anterior es necesario cambiar el vector de onda del electrón [26]. (Figura 1.3).

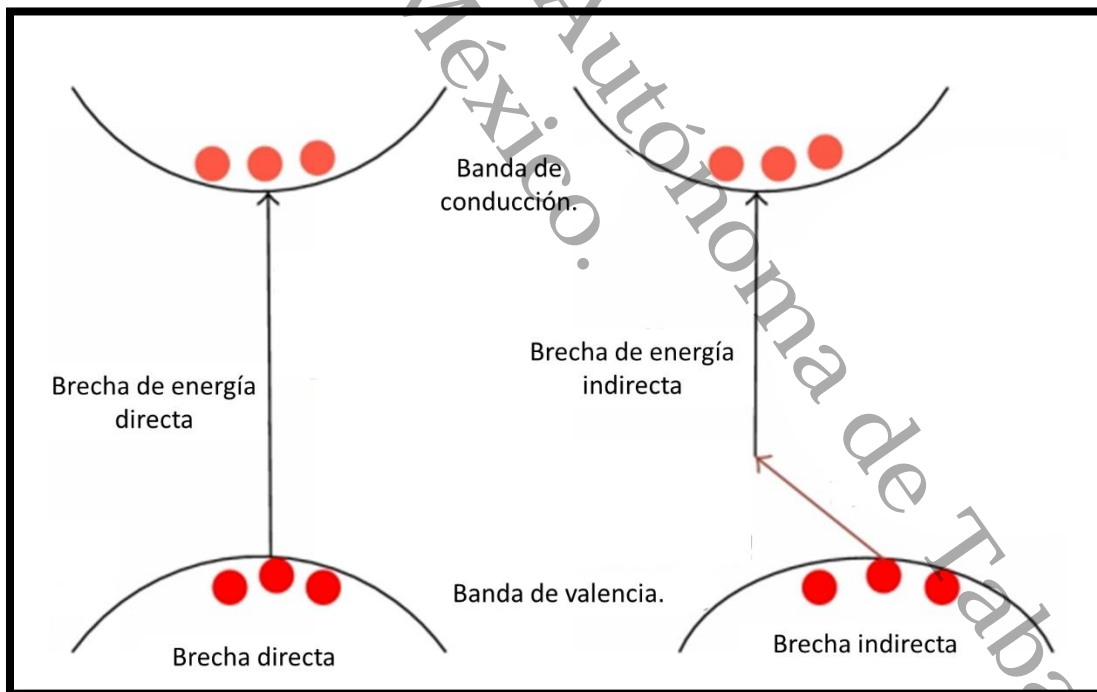


Figura 1.3.- Representación gráfica del alineamiento de las brechas de energía.

1.2.1 Semiconductores intrínsecos.

Son cristales casi perfectos sin dislocaciones, sustituciones o fronteras de grano que tienen una banda de valencia completamente llena y una banda de conducción completamente vacía separada por una brecha de energía de menos de 2 eV [24]. Es decir, la influencia de las impurezas es despreciable. Los portadores libres se originan solamente a causa de la ruptura de los enlaces de valencia y por ello el número de huecos es igual al número de electrones libres [27], además, la concentración de portadores intrínsecos depende de la temperatura, T .

1.2.2 Semiconductores extrínsecos.

En este tipo de semiconductores se añaden impurezas específicas conocidas como dopantes. La palabra "impureza" tiene el sentido en átomos diferentes al que forma la red del semiconductor y su importancia radica a que gracias a este se pueden obtener ventajas, como la conductividad que depende exclusivamente de la clase y número de dopantes, pues ciertas impurezas proporcionan electrones a la banda de conducción o bien aceptan electrones de la capa de valencia permitiendo así el movimiento de los electrones que quedan en la banda de valencia, logrando con ello ser casi independiente de la temperatura dentro de rangos de temperaturas limitadas.

En el primer caso, que los dopantes proporcionan electrones a la banda de conducción, se debe a que existe un electrón que no se encuentra en un enlace covalente sino que está ligado por atracción de Coulomb, esta fuerza es relativamente débil y al aumentar la temperatura se desprende del dopante y queda libre aumentando el número de electrones de conducción, por lo que el dopante queda ionizada con una carga positiva, pero es fija y no se puede mover, un semiconductor que presenta estas propiedades es conocido como semiconductor tipo n y el dopante como donador.

Si por el contrario, para el segundo caso, el dopante utilizado queda con un enlace libre (carece de un electrón para formar el enlace, mientras $T=0$), cuando aumenta la temperatura, éste captura los electrones que se generen térmicamente, lo que puede ser empleado para el movimiento de los electrones correspondientes a los

electrones de la banda de valencia. Estos semiconductores son conocidos como semiconductores tipo p y a los dopantes como aceptores. [28]

1.3 CRISTALOGRAFÍA.

Las propiedades macroscópicas de los materiales dependen de la estructura molecular; es decir, las propiedades físicas dependen de la periodicidad y simetría de la red que determinan su **estructura cristalina**. Las fuerzas de enlace y tamaño atómico determinan el arreglo de los átomos en cristales en equilibrio y en este caso, de las propiedades intrínsecas de los semiconductores. [29]

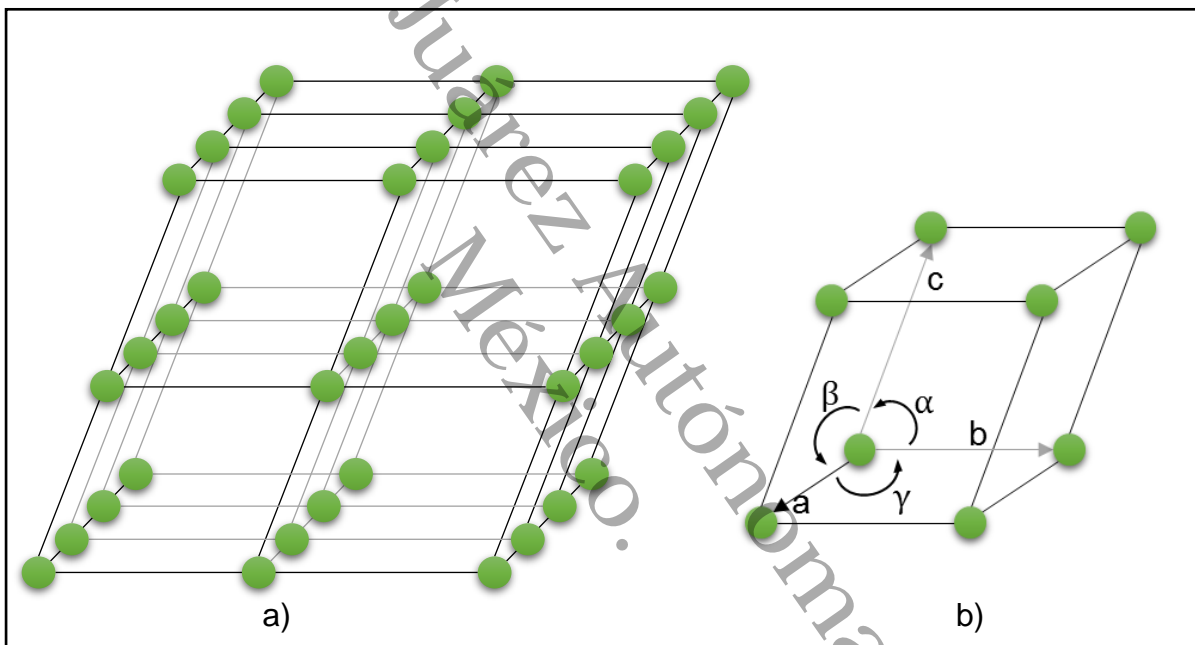


Figura 1.4.- Representación de una red espacial a) donde se puede apreciar las celdas unitarias ordenadas y repetitivas, y en b) una celda unitaria en la que se muestran los parámetros de red a partir de los vectores que la constituyen y los ángulos

El ordenamiento de los átomos en un material se puede describir representando a los átomos en los puntos de intersección de una red tridimensional que se denomina, red espacial, el cual es un ordenamiento tridimensional infinito de puntos. En un cristal, esta agrupación de puntos ordenados es idéntica a la agrupación en torno a otro punto del cristal, en la red espacial. Cada red espacial puede describirse especificando la posición de los átomos en un arreglo atómico repetitivo, figura 1.4 a). El tamaño y forma de la celda repetitiva es conocido como celda unitaria la cual

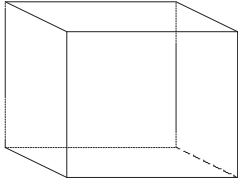
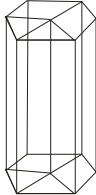
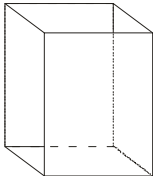
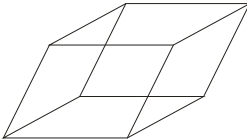
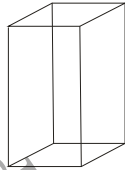
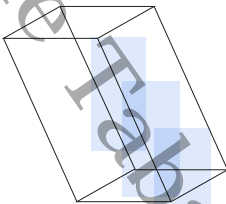
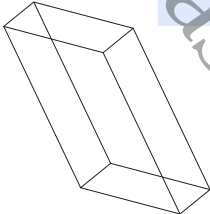
11

se describe por tres vectores de la red a , b y c , con origen en un vértice y ángulos α , β y γ , como se muestra en la figura 1.4 b) [30].

1.3.1 Sistemas cristalinos.

En el estudio de las estructuras cristalinas se han encontrado diferentes arreglos, por ello ha sido conveniente realizar una clasificación en grupos de acuerdo con la celda unitaria, como se mencionó anteriormente, las celdas unitarias están descritos por sus parámetros de red, y a partir de este aspecto existen siete combinaciones de las aristas a , b y c , y los ángulos interaxiales α , β y γ , que representan la configuración de los sistemas cristalinos. En la tabla 1.1 se muestran las relaciones entre los parámetros de red y se esquematizan las celdas unitarias [31].

Tabla 1.1 **Relación de los ejes y ángulos interaxiales con la geometría de las celdas unitarias en los siete sistemas cristalinos.**

Sistema cristalino.	Ejes.	Ángulos interaxiales	Geometría de la celda unitaria.
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Romboédrico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	

1.3.2 Redes de Bravais.

En los sistemas cristalinos presentados anteriormente, aún existen algunas variaciones más, las cuales A. J. Bravais demostró y propuso que con 14 diferentes celdas unitarias estándar se pueden describir todas las redes posibles, figura 1.5.

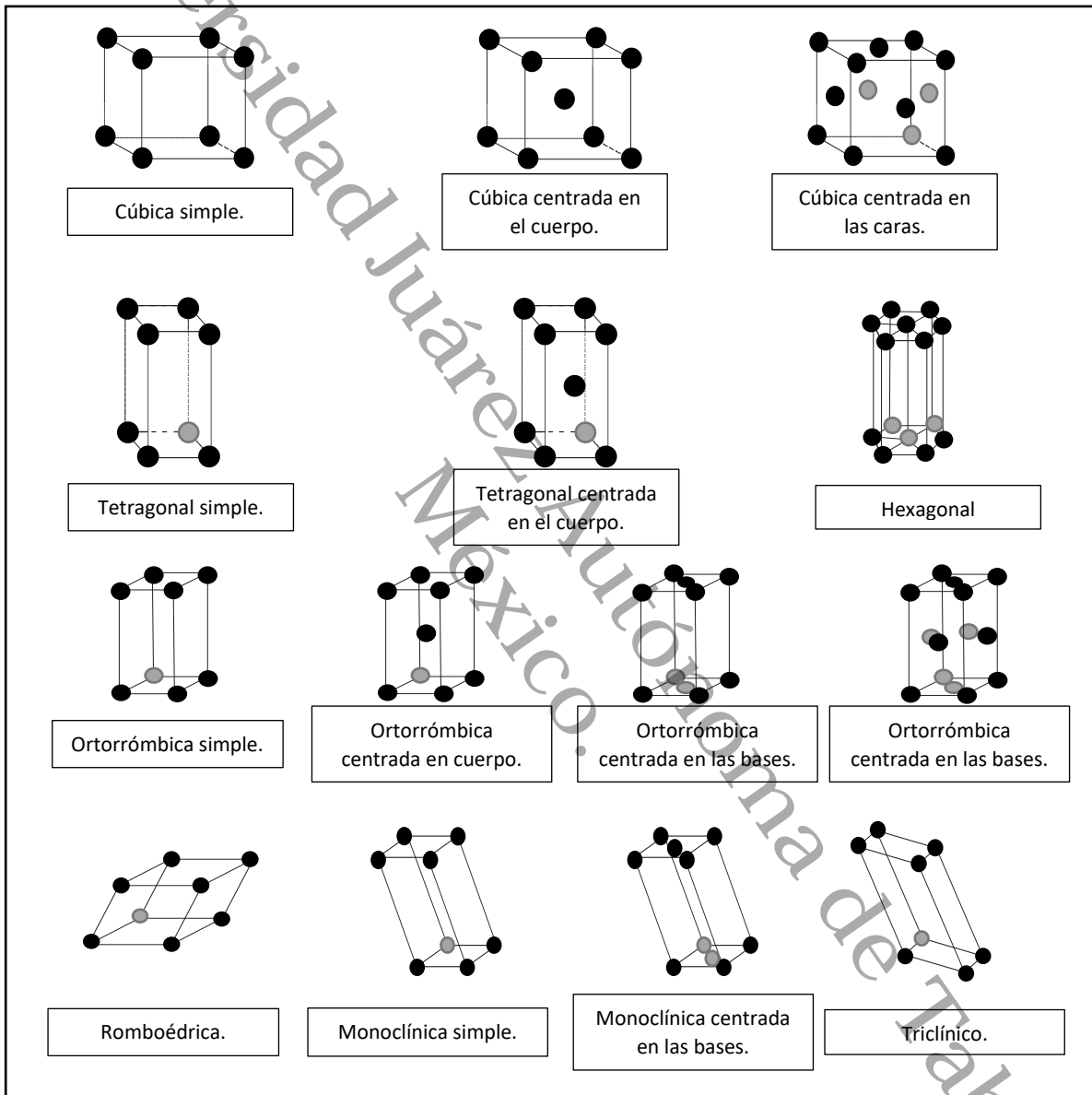


Figura 1.5.- Representación de las 14 celdas unitarias o redes de Bravais que existen en los diferentes arreglos cristalinos.

1.4 CAPA ABSORBEDORA $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

1.4.1 Propiedades generales del CZTS en celdas fotovoltaicas.

El $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS por sus siglas en inglés, Copper, Zinc, Tin and Sulfur), es un material que ha tomado relevancia en el desarrollo de celdas fotovoltaicas desde hace algunos años debido a que los elementos que lo constituyen se encuentran en abundancia sobre la corteza terrestre y no presentan toxicidad [32], comparado con los elementos que constituyen a las celdas fotovoltaicas basadas en $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS).

El CZTS pertenece a la clase de los minerales sulfuros, es un semiconductor tipo-p que tiene brecha de energía directa, cuyo valor se encuentra en un rango de 1.45-1.5eV (muy cercano al óptimo requerido para una celda fotovoltaica) y también posee un alto coeficiente de absorción en el orden de 10^4 cm^{-1} , por otra, su estructura cristalográfica acepta algunos cambios en la composición estequiométrica [33].

Además de esto, existe un límite teórico que hace atractivo a este material, el cual es conocido como el límite Shockley-Queisser [5] que establece una eficiencia de conversión teórica de hasta 32.2% para este material en una celda solar al alcanzar la cristalinidad en su estructura, y por ello el CZTS resulta ser un buen candidato para sustituir al CIGS. Con esta motivación y tras numerosos experimentos en el año 1996 se reportó una eficiencia de conversión de 0.66% [34], en el 2001 de 2.62% [35], en el 2005 de 4.53% [3], en el 2009 de 6.7% [36], en el 2013 de 8.4% [14] y en el 2014 de 12.6% [37], valor que se acerca cada vez a la de los actuales celdas solares que se encuentran en el mercado.

1.4.2 Propiedades cristalográficas.

El compuesto cuaternario CZTS cristaliza en la fase kesterita, cuyo arreglo de átomos se puede observar en la figura 1.6, las propiedades cristalográficas de esta fase esta descrito por un trabajo a detalle de Zymanski *et al* [38], cuyas características se presentan a continuación, el tipo de cristal que forma es tetragonal, con un grupo espacial I-4.

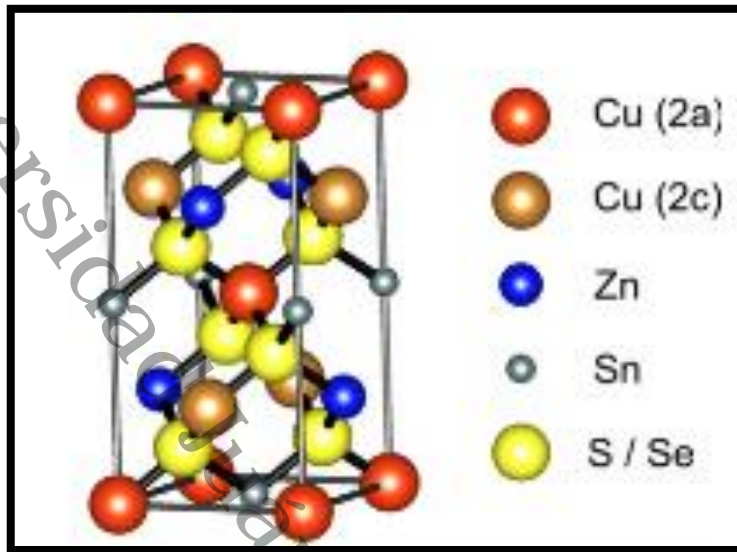


Figura 1.6.- Estructura del arreglo de los átomos de cobre, zinc, estaño y azufre en el compuesto quaternario CZTS en fase kesterita [33].

1.4.3 Tecnología de películas delgadas.

1.4.3.1 Películas delgadas.

Las películas delgadas son utilizadas en diversas áreas, desde la fabricación de dispositivos electrónicos, recubrimientos, ópticos, recubrimientos duros para instrumentos hasta piezas decorativas, sin embargo, se continúa desarrollando e incluyendo en otras áreas tales como en la nanotecnología y en las redes de cristalización de los materiales para uso en celdas fotovoltaicas.

El espesor de estas películas se encuentra en alrededor de 1 micrómetro (μm), tal como se muestran en la figura 1.7, por lo que se definen como un material de baja dimensión creado por la condensación de especies atómicas/moleculares/iónicas, una por una [39].

Dentro de las ventajas, los materiales de las películas delgadas y dispositivos están disponibles para minimizar los materiales tóxicos pues la cantidad de estos materiales es limitado solo para la superficie y/o la capa de película delgada.

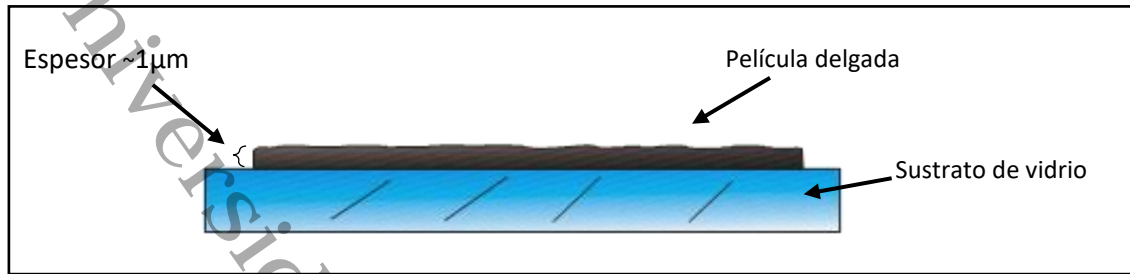


Figura 1.7.- Representación de una película delgada depositada sobre un sustrato de vidrio donde se puede observar el espesor de la película delgada.

1.4.3.2 Técnicas de preparación de películas delgadas.

A través de la historia se ha mejorado sustancialmente el proceso de depósito para el crecimiento de los cristales en las películas delgadas, siendo esto resultado de las distintas técnicas que se han desarrollado para obtener un buen control en la preparación de éstos y así tener un conocimiento específico en las propiedades de esta tecnología.

Los métodos de síntesis varían pero en todos los casos se puede notar la preparación de métodos físicos o químicos.

En el primer caso, los métodos físicos consisten en añadir calor a un material sólido hasta evaporarlo o sublimarlo y con ello crear vapor que controladamente se condensa en la superficie de un sustrato; este proceso ocurre sin que el material cambie su composición química. Además, estos métodos necesitan ser en vacío para que el vapor generado no se contamine con la atmósfera del aire.

De las técnicas más conocidas y usadas para la elaboración de películas delgadas se encuentra la evaporación térmica [7, 40]. Es una técnica sencilla, en la cual los materiales que se depositaran son colocados sobre resistencias y calentados hasta que cambian de fase. Todo esto ocurre en un ambiente controlado dentro de una campana al vacío y de esta forma se obtienen películas delgadas de espesor homogéneo.

Otro método físico es el de pulverización catódica, (o *sputtering*, en inglés). El material que será depositado se coloca en el cátodo (potencial negativo) y el

9

sustrato para la película en el ánodo. Una diferencia de potencial entre las dos placas conduce a la ignición de una descarga de plasma para presiones de 10^{-1} a 10^{-3} mbar, con esto el gas residual es ionizado y chocan contra el cátodo desintegrando el material a depositar, los átomos expulsados forman una nube que se condensa en las paredes del equipo, al igual que en el sustrato. Cabe mencionar que de esta técnica se derivan dos tipos dependiendo de la fuente que usen, *DC sputtering* [41, 42] y *RF magnetron sputtering* [43, 44].

Los métodos químicos son diferentes, pues el material que se ha de depositar es sintetizado mediante una reacción química durante el proceso de depósito, tales como el baño químico [45], sol-gel [46], rocío químico neumático (*spray pyrolysis*) [9, 47], adsorción sucesiva de la capa iónica y reacción (SILAR, por sus siglas en inglés, *Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction*) [48], método *ink print* [49], doctor blade [16], *hot-injection* [50], entre otros.

En este trabajo se utilizó el método físico de evaporación térmica, ya que presenta ventajas al realizarse en vacío lo cual minimiza impurezas durante el proceso de depósito en la película delgada, de igual manera no requiere de una reacción química pues los precursores se depositan capa sobre capa y a su vez esto permite que la película delgada sea de espesor homogéneo.

1.4.3.3 Tratamientos post-depósitos.

Suele pasar que en la mayoría de los casos, después de sintetizar la película delgada, el material depositado no cristaliza en la fase que se estudia o bien, cristaliza con fases secundarias o no deseadas.

Debido a esto, se requiere de un segundo proceso que permita la cristalización y purificación del material en estudio, denominándose, tratamientos post-depósitos.

Dichos tratamientos post-depósitos consisten en tratamientos térmicos donde se varían la temperatura, presión, tiempo de residencia y atmosfera.

Todas estas variables han resultado importantes al momento de mejorar las películas y dependiendo de las condiciones de los tratamientos se obtienen diferentes propiedades, *Ghediya et al* [16] han reportado que al incrementar la

temperatura de los tratamientos térmicos en presencia de argón y mantenerlo por una hora mejoran la conductividad eléctrica y movilidad de huecos en las películas de CZTS, por otra parte, se puede encontrar en la literatura que una atmósfera reactiva, como la que contiene azufre y en la mitad del tiempo que la antes mencionada puede conducir a la fabricación de películas delgadas con un mínimo de fases secundarias [51], es decir, mejora la cristalinidad del material depositado [17], puesto que a temperaturas de sulfurización altas como 560°C o 580°C existe una fuerte influencia en la microestructura y distribución de los elementos en las películas [52], lo que se refleja en las propiedades absorbentes de la película delgada tal como en la transmitancia óptica en la región visible de la luz [53] y la eficiencia de conversión en las celdas solares [14], el tiempo de residencia es otro factor a considerar, puesto que un largo periodo de tiempo puede tener efecto en la homogeneidad de la composición dentro de la película delgada [15].

CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

2.1 SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS DE CZTS.

En esta sección se explica el método de fabricación de las películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, considerando la preparación de los sustratos hasta los tratamientos post-depósito.

2.1.1 Preparación y lavado de los sustratos.

Una parte importante en la fabricación de las películas delgadas es la preparación y lavado de los sustratos donde se realiza el depósito de los sulfuros, puesto que la superficie tiene que estar libre de partículas externas que pudieran interferir en el proceso de la formación del CZTS.

Los sustratos son de vidrio Corning, éstos son medidos y cortados para ajustarlos en el portasustrato de la evaporadora, y a su vez son marcados con un cortador de vidrio de punta de diamante.

Los sustratos previamente preparados son sumergidos en un vaso de precipitados que contiene agua desionizada y son lavados con jabón neutro y gasas de manera muy cuidadosa, después son de nuevo sumergidos en agua desionizada y se les hace pasar por una baño ultrasónico por 10 minutos a 50°C de temperatura. Al finalizar este proceso se retira el agua del vaso de precipitados y se rellena de nuevo con más agua desionizada para repetir el proceso en el baño ultrasónico tres veces.



Figura 2.1.- El uso de baño ultrasónico permite remover las partículas pequeñas en la superficie del material, puesto que se generan diminutas burbujas por toda la superficie que remueven partículas pequeñas incrustadas en los poros.

A continuación los sustratos son secados con una pistola de aire caliente y son guardados en bolsas de plástico sellables.

2.1.2 co-evaporación térmica

El método es una variación de la evaporación térmica donde los materiales son calentados hasta que cambian de fase sólida a gaseosa (sublimación) y cuyo vapor generado se condensa (deposita) sobre un sustrato.

El proceso se lleva a cabo en la evaporadora INTERCOVAMEX TE12 (figura 2.2a) que cuenta con una campana fabricada de cuarzo, espacio y conexiones para tres chalupas de molibdeno o resistencias de calentamiento, un portasustrato por encima de las chalupas a 15 cm de distancia y puede calentar el sustrato hasta 300°C de manera uniforme (figura 2.2b), también tiene integrado una bomba mecánica y otra turbomolecular con las que puede alcanzar una presión de vacío en el orden de 10^{-4} Torr.

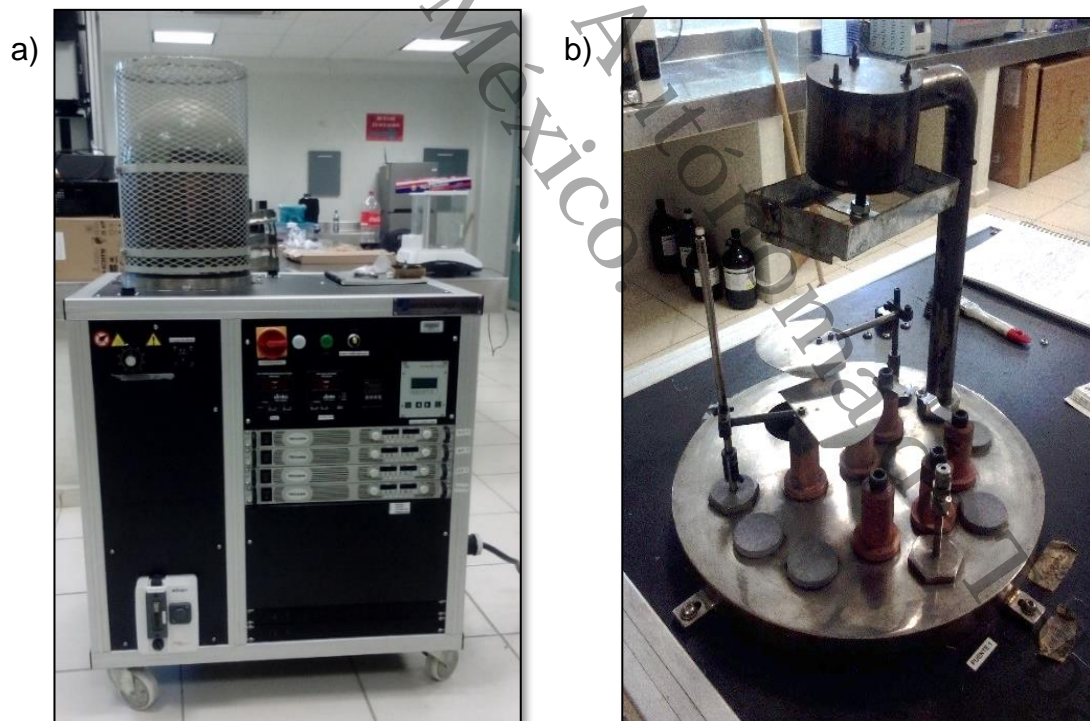


Figura 2.2.- a) Evaporadora INTERCOVAMEX TE12 utilizada para la fabricación de películas delgadas a partir de sulfuros binarios, y b) el interior de la campana donde se puede observar el portasustrato y el espacio para las chalupas de molibdeno.

Los precursores usados en este proyecto de investigación son los siguientes sulfuros binarios: sulfuro de cobre (CuS), sulfuro de zinc (ZnS) y sulfuro de estaño (SnS), obtenidos de Sigma Aldrich en polvo. En la tabla 2.1 se resume estos materiales.

Tabla 2.1 Precursores usados en el proceso de depósito.

Nombre.	Fórmula química.	Pureza.	Marca.
Sulfuro de estaño.	SnS.	99.99%	Sigma Aldrich.
Sulfuro de cobre.	CuS.	99.99%	Sigma Aldrich.
Sulfuro de zinc.	ZnS.	99.99%	Sigma Aldrich.

El proceso inicia pesando las masas de los precursores CuS, SnS y ZnS en una balanza granataria, y son colocados en diferentes chalupas de molibdeno en la evaporadora INTERCOVAMEX TE12, se cierra la campana y se realiza el proceso de vacío hasta llegar al orden 10^{-4} Torr. El vacío que se realiza en la campana cumple el propósito de extraer el aire para que el depósito se realice libre de contaminantes externos, y también para no afectar a las resistencias eléctricas cuando se les haga pasar corriente, además, al disminuir la presión dentro de la campana la temperatura de sublimación de los precursores disminuye, de acuerdo con la ley de Boyle que establece una relación entre la presión, la temperatura y el volumen. En la figura 2.3 se muestra el diagrama general del equipo donde se pueden ver las diferentes chalupas de calentamiento de molibdeno.

Cuando ya se tiene el vacío adecuado, se hace pasar corriente eléctrica a las chalupas que se encuentran dentro de la evaporadora y mediante rampas (incremento y duración de la intensidad de corriente en ampere, A) se controla el calor aumentándolo gradualmente hasta llegar al punto de sublimación de los precursores, mientras esto ocurre, el sustrato se mantiene caliente a 150°C según la metodología utilizada. Para cada precursor, la intensidad de corriente para sublimarlo es diferente, el sulfuro de cobre requiere llegar a 120 A., el sulfuro de zinc a 140 A y el sulfuro de estaño a 28 A.

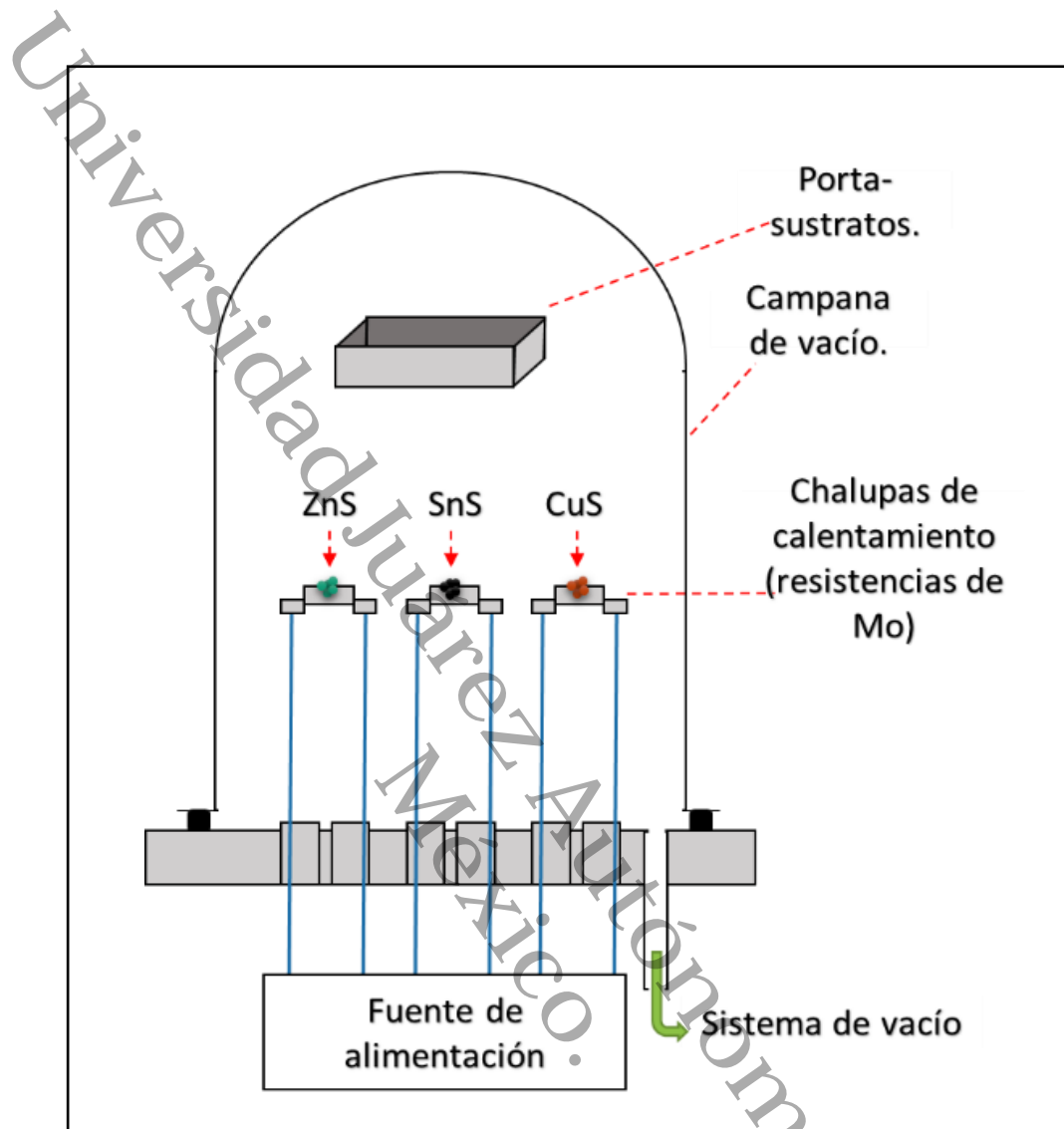


Figura 2.3.- Esquema de la evaporadora INTERCOVAMEX TE12 donde se encuentran representados el lugar de las chalupas, y el orden en el que se colocan los sulfuros binarios.

Dentro del proceso de depósito también influye el orden en el cual son sublimados los precursores, por lo que, existen dos métodos de depósito: depósito simultáneo y depósito por apilamiento o en capas.

2.1.2.1 Método depósito simultáneo.

Después de haber pesado la masa de los precursores y haber sido colocados en las chalupas de molibdeno, tal como se muestra en la figura 2.4.

Se usa una rampa de calentamiento mediante las intensidades de corriente donde los precursores son calentados hasta llegar al punto de sublimación, dichas rampas de calentamiento se realizan de tal forma que en el mismo tiempo los precursores comiencen a sublimarse, por lo que, los vapores generados se mezclan pero no permanecen en ese estado mucho tiempo, pues al tocar la superficie de la campana o el sustrato vuelven a cambiar de fase, formándose películas delgadas, es decir, la mezcla de vapores generadas son depositados sobre el sustrato.

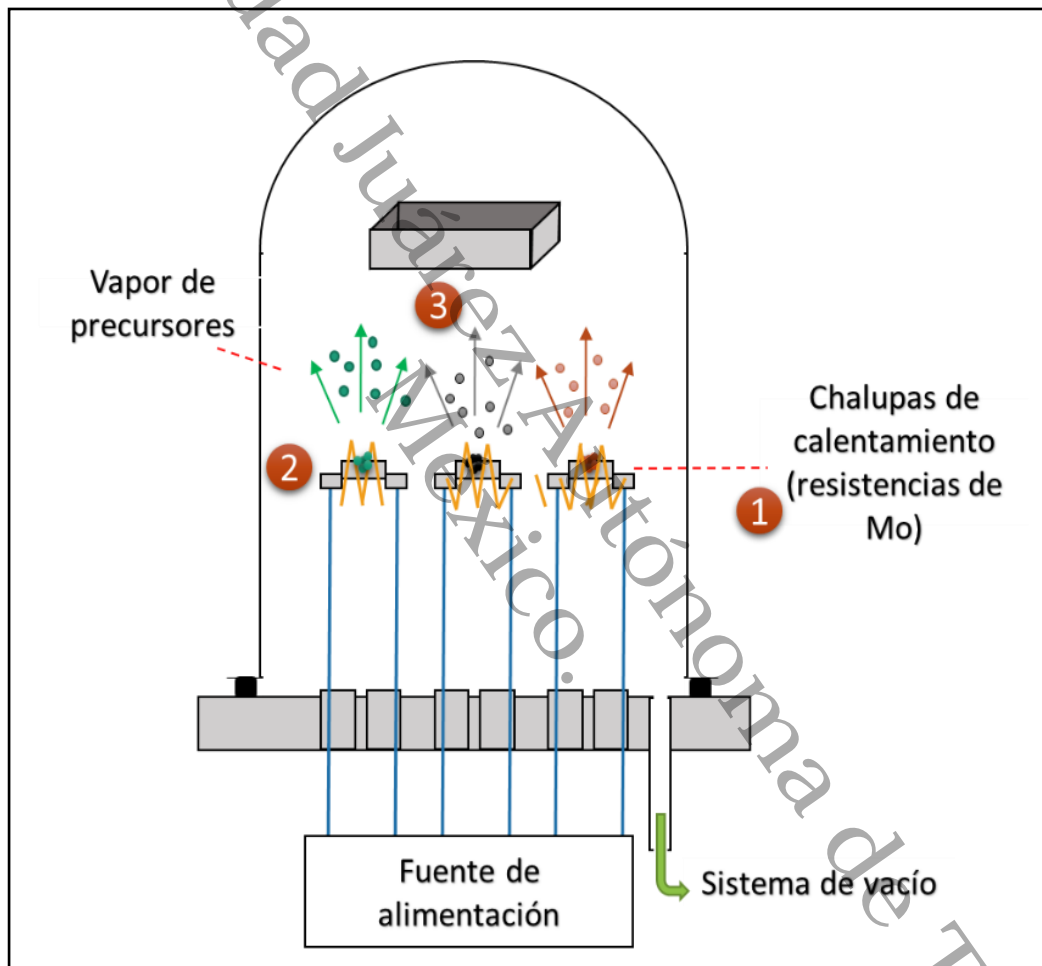


Figura 2.4.- Esquema del depósito simultáneo de los sulfuros binarios, donde en 1) se puede observar a los tres precursores en sus respectivas chalupas, 2) las cuales mediante rampas son calentados hasta sublimar los sulfuros binarios y 3) generando así una mezcla de vapores.

2.1.2.2 Método depósito por apilamiento o en capas.

En este método los materiales precursores tienen un orden específico de sublimación y depósito, en la figura 2.5 se muestra este mecanismo, donde primero se hace pasar corriente eléctrica a una chalupa de calentamiento hasta que el material se sublima totalmente y quede depositado sobre el sustrato, después se le suspende la corriente eléctrica y se continúa con la segunda chalupa repitiendo el proceso, lo mismo se hace con el tercero hasta ser completamente sublimado.

Debido al mecanismo de proceso que este método presenta, recibe el nombre de depósito por apilamiento o capas, pues los precursores se depositan una capa sobre otra. El calor suministrado al sustrato que se mantiene a una temperatura constante de 150°C, además de contribuir con la adhesión de la película delgada, también interviene en el ordenamiento de los átomos en la formación del cristal. En el capítulo III se especifica el por qué se implementa este método de depósito en este trabajo de investigación.

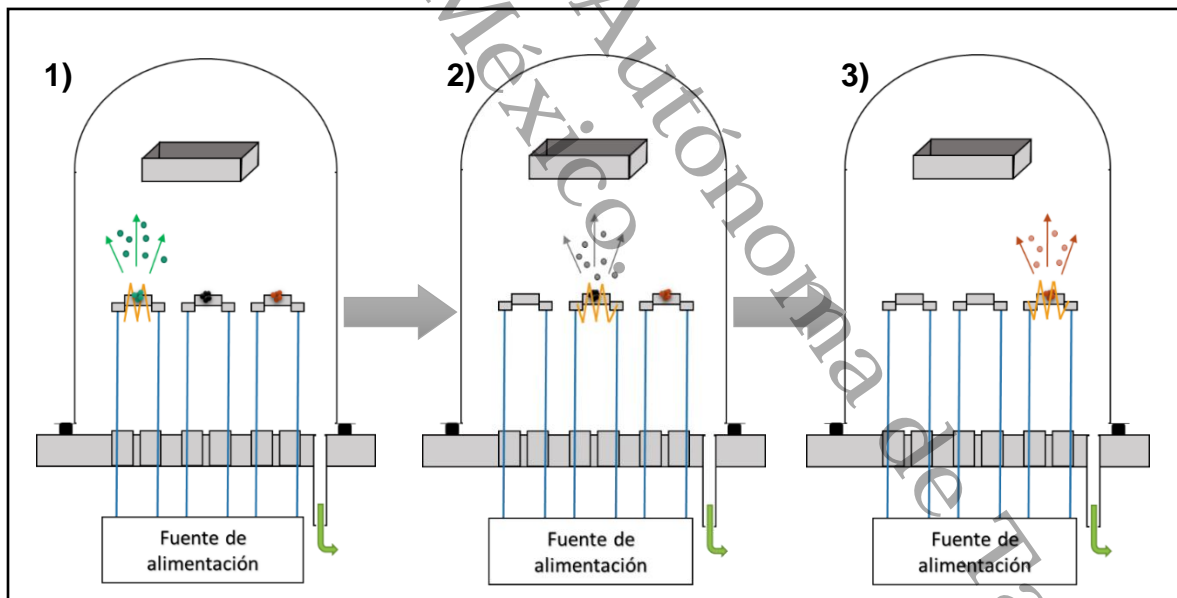


Figura 2.5.- Representación de la secuencia del método de depósito por apilamiento o capas. 1) Se hace pasar corriente a la primera chalupa de molibdeno hasta que se sublima el precursor y cuando esto ocurre se apaga la chalupa, 2) y 3) se repite el procedimiento con las otras dos chalupas y así se obtienen las películas delgadas por este método.

2.1.3 Tratamientos térmicos.

Después de sintetizar las películas delgadas por co-evaporación térmica (figura 2.6), se procedió con los tratamientos térmicos y para ello se utilizó un horno tubular MTI CORPORATION GSL 1100-X.



Figura 2.6.- Películas delgadas sintetizadas por el método de co-evaporación térmica, éstas son guardadas en bolsas resellables para disminuir al mínimo el contacto con las partículas del aire antes de ser sometidos a tratamientos térmicos.

Fueron estudiados los efectos que tienen los tratamientos térmicos sobre las películas delgadas de CZTS, haciendo énfasis en las variables para disminuir las fases secundarias y mejorar la cristalización del material, por ello fue de especial importancia definir las condiciones que se estudiarían en este trabajo, tales como la temperatura, empezando desde temperaturas relativamente bajas hasta temperaturas altas según se encuentran en la literatura (350°C - 550°C), el tiempo de residencia fue de 10 min. y 30 min., para observar los efectos que existen y la atmósfera generada fueron dos tipos, no reactiva (atmósfera de N_2) y atmósfera de azufre donde el objetivo es compensar las pérdidas de azufre durante el tratamiento térmico.

Todos los equipos para las respectivas caracterizaciones fueron proporcionados por el “**Cuerpo Académico Materiales y Dispositivos Semiconductores (UJAT-CA-257)**”, del cual los asesores de este proyecto son integrantes y colaboradores.

2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Son un conjunto de técnicas que permiten obtener información sobre las propiedades de los materiales, sean estas estructurales, morfológicas, electrónicas, etc., y con ello generar conocimiento sobre los materiales que se encuentren en estudio. La mecánica consiste en obtener una respuesta del material en estudio cuando es perturbado por una señal y dicha señal es analizada y cuantificada, es decir, la información que se obtiene del material es a través de la interacción con una señal con características definidas.

2.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Descubierto en 1912 por Von Laue, la difracción de rayos X es una técnica de caracterización adecuada y práctica para identificar de manera cualitativa los compuestos cristalinos así como el ordenamiento y espaciado de los átomos en el material.

El principio físico se basa en hacer incidir un haz de rayos X sobre un material e ir registrando la difracción que se produce, esto sucede a grandes rasgos. Ahora bien, el proceso de la difracción de rayos X inicia en un aparato donde un alto voltaje de varias decenas de kV es aplicado entre dos electrodos, los electrones adquieren suficiente energía cinética, alejándose del cátodo y colisionando con el ánodo. Los electrones rápidamente desaceleran y pierden energía cinética. Desde la desaceleración se generan longitudes de onda continuas de rayos X. Estos contienen energía en un rango entre 100 eV a 10 MeV, son clasificados como ondas magnéticas y su longitud de onda se encuentra entre 10 a 10^{-3} nm. [54]

Como se sabe, la radiación electromagnética viaja en ondas y cada tipo de onda tiene una longitud característica (λ), cuando una onda interactúa con un átomo, la mayor parte de la radiación es dispersada por otros átomos, sin embargo, los rayos X que interactúan con ciertos planos cristalográficos en ángulos específicos se ven reforzados en vez de eliminados, originando lo que se conoce como difracción. Cuando esto sucede se satisfacen las condiciones para la ecuación de Bragg:

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \quad (\text{Ec. 2.1})$$

Donde el ángulo θ es la mitad del ángulo entre el haz difractado y la dirección original del haz, λ es la longitud de onda de los rayos X y d_{hkl} es la distancia interplanar entre los planos que causan la difracción tal como se puede observar en la figura 2.7 [55]

Todo lo anterior supone que los materiales están compuestos de una sola red cristalina perfectamente alineada, sin embargo, los materiales reales consisten de regiones cristalinas, o cristalitos separadas entre sí mediante fronteras de grano. El mismo difractograma de rayos X proporciona información sobre el tamaño promedio del cristalito. Si el material fuera un cristal puro, cada pico sería extremadamente delgado y virtualmente no tendría esparcimiento, pero cada pico se esparce a través de un rango de 2θ valores. Para los granos relativamente pequeños, la cantidad de esparcimiento está relacionada con el espesor de los cristalitos en un plano y se puede calcular mediante la ecuación de Scherrer [24]:

$$t \equiv \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (\text{Ec. 2.2})$$

en donde t representa el espesor del cristalito, λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X, B es el esparcimiento en el pico y θ_B es el valor en la cima del pico [56].

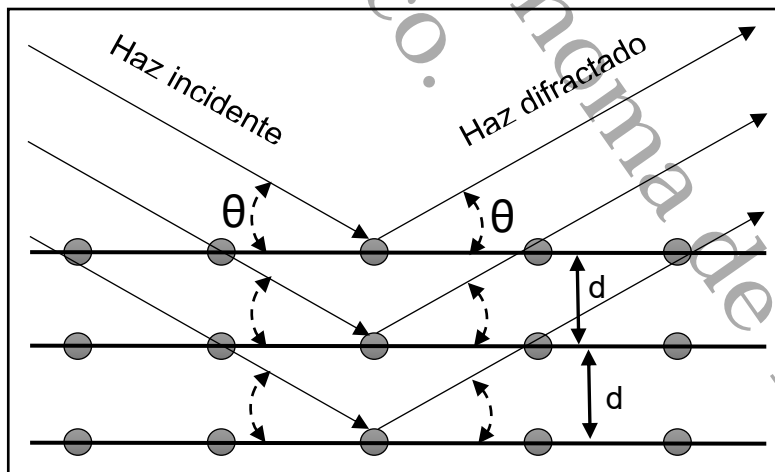


Figura 2.7.- Representación de la interacción del haz de rayos X con un material cristalino donde se pueden observar las variables que satisfacen la ley de Bragg.

2.2.2 Espectrofotetría UV-Visible.

Es una técnica de caracterización muy usada para evaluar la absorción de la luz en los materiales. Esta técnica utiliza la radiación ultravioleta (UV) y la visible del espectro electromagnético (figura 2.8).

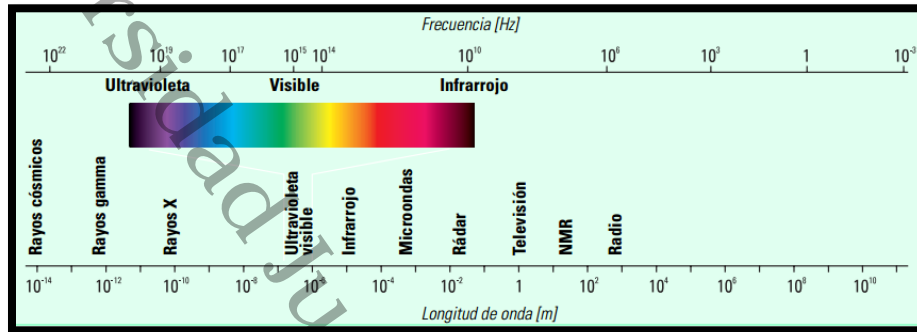


Figura 2.8.- Espectro electromagnético donde se puede observar el orden de la longitud de onda de los diferentes tipos de radiaciones incluyendo el del ultravioleta y visible. [57]

Cuando la radiación interactúa con la materia, ocurren diversos procesos como reflexión, dispersión, absorción, fluorescencia/fosforescencia (absorción y reemisión) y en algunos casos reacción fotoquímica (absorción y rotura de enlaces). En el caso de caracterización de películas delgadas, cuando se miden espectros UV-Visible, interesa la absorción y transmitancia [57].

El instrumento que se usa para realizar esta tarea es llamado espectrofotómetro UV-Vis, y mide la intensidad de la luz que se hace incidir sobre una muestra (I), la compara con la intensidad de la luz antes de tocar la muestra (I_0) y calcula la relación que existe entre I/I_0 , es decir, la transmitancia, lo cual es expresado comúnmente en porcentaje (%T). Y con esto se puede obtener información de la absorción a través de la siguiente ecuación que involucra la transmitancia [58].

$$A = -\log T. \quad (\text{Ec. 2.3})$$

Para el estudio de películas delgadas, en semiconductores, se utiliza la transmitancia y los espectros de absorción obtenidos, pues, con estos datos se puede observar en que rangos absorbe la luz y además, son un indicador de las propiedades ópticas para los semiconductores.

A partir del espectro de absorción se puede calcular el coeficiente de absorción, α , el cual se define en la siguiente ecuación [59]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1 - R)^2}{T} \quad (\text{Ec. 2.4})$$

donde: T = Transmitancia,

R = Reflectancia,

d = Espesor de la película,

Con esto se puede calcular la brecha de energía usando el método de Tauc, el cual consiste en graficar la siguiente ecuación [60]:

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu) \quad (\text{Ec. 2.5})$$

cuyas variables son:

h = constante de Planck,

ν = velocidad de la luz,

B = constante.

Cuando se está graficado, la brecha de energía es obtenida por extrapolación de la porción lineal de la curva del eje x.

2.2.3 Espectroscopia Raman.

El término “espectroscopia Raman” no es más que la abreviación de “espectroscopia de dispersión Raman”, puesto que estudia la luz dispersada en lugar de la luz absorbida o emitida como en las demás técnicas.

El efecto Raman fue descubierto por el físico indio C. V. Raman, y dicho efecto se explica de la siguiente manera: una molécula puede absorber un fotón si la energía coincide con una diferencia en los niveles cuánticos, pero la colisión entre fotón y molécula también puede dispersar al fotón, independientemente de la energía que tenga. En general, los fotones dispersados no sufren cambio en su frecuencia y

energía, pero una pequeña fracción intercambia energía con la molécula en la colisión. [61]

Las líneas Raman son débiles, de hecho, solo un 0.001% de la radiación incidente se dispersa, y de ello el 1% presenta el efecto Raman. [62]

Cabe mencionar que la dispersión Raman no es una interacción de resonancia.

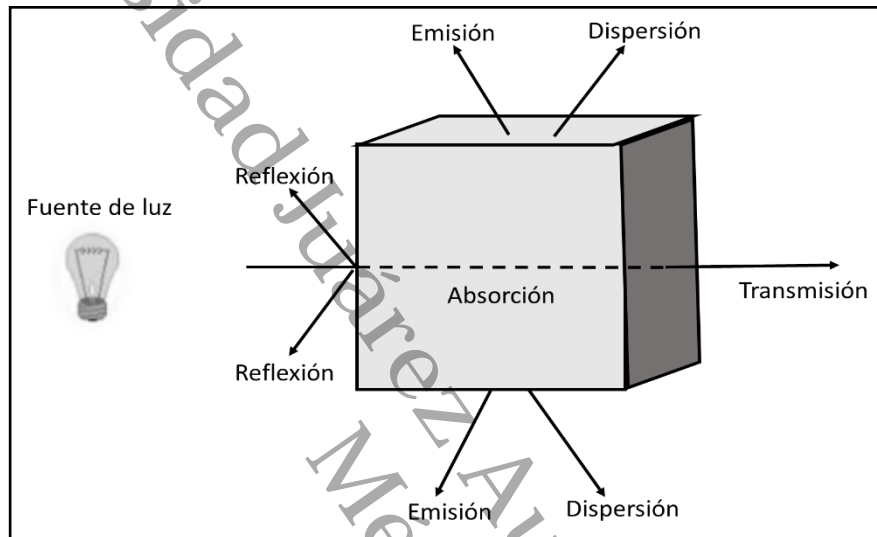


Figura 2.9.- Representación de los diferentes efectos causados por la luz interaccionando con un material.

En los experimentos de dispersión, la unidad de la longitud de onda cambia, expresándose como el recíproco de la longitud de onda (cm^{-1}). La dispersión de la luz está clasificada en tres categorías que se encuentra sujeto a los cambios de los modos vibracionales:

La dispersión Rayleigh, es cuando el resultado de la interacción del fotón con la molécula, el fotón sufre cambios de dispersión en el orden de 10^{-5} cm^{-1} , el cual es un valor tan pequeño que puede considerarse despreciable, por lo que se dice que el choque es elástico ya que ni el fotón ni la molécula sufren variaciones en su estado energético; la molécula vuelve al mismo nivel de energía que tenía antes del choque y el fotón dispersado tiene la misma frecuencia ν_0 que el incidente.

En el segundo caso, si los cambios son en alrededor de 0.1 cm^{-1} se denomina dispersión de Brillouin.

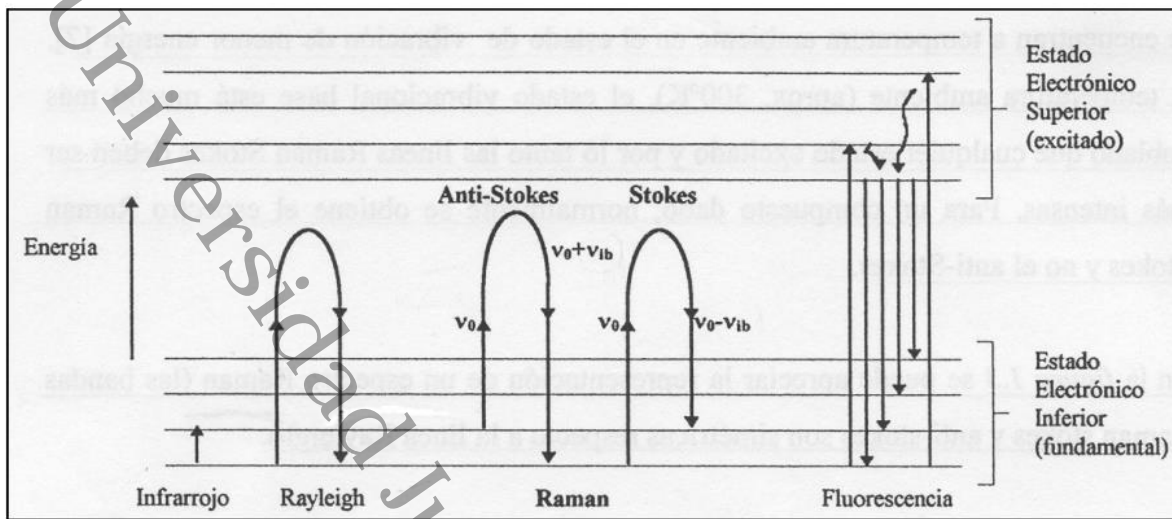


Figura 2.10.- Diagrama de energía en donde las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales y en el que se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones de la luz con la materia [63].

Y en el tercer caso, para aquellos cambios más grandes que 1 cm^{-1} son llamados dispersión Raman, de los cuales, pueden observarse dos fenómenos.

- Si el fotón dispersado, emitido por la molécula después de la interacción es de menor frecuencia correspondiente a la incidente se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula que, después de saltar al estado de energía no permitido, vuelve a uno permitido mayor al que tenía inicialmente, entonces, el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 - \nu_r$ y se produce la dispersión Raman Stokes.
- Si las moléculas con la que el fotón choca ya se encuentra en estado rotacional o vibracional excitado, las moléculas pueden aportar energía extra al fotón dispersado y tendrá energía superior a la radiación que la incide; el fotón entonces es dispersado con frecuencia $\nu_0 + \nu_r$ y se produce la dispersión Raman anti-Stokes. [63].

La microscopia Raman como técnica de caracterización permite obtener información química y estructural de materiales sólidos a excepción de los metales, además de que resulta ser un método no destructivo para las muestras.

20

2.2.4 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

La microscopia electrónica de barrido o MEB, es una técnica de caracterización morfológica, es decir, se observan los detalles de la superficie del material en estudio a escalas nanométricas [64].

Este método de caracterización utiliza un haz de electrones que barre sobre una superficie y de acuerdo con el tipo de detector utilizado genera una imagen específica en el monitor. La caracterización MEB puede ampliar los objetos 200 000 veces o más, es útil como método de investigación ya que produce imágenes tridimensionales de alta resolución de los objetos mediante un campo magnético que permite enfocar los rayos catódicos (electrones) y la preparación de las muestras es fácil, pues solo se requiere que las muestras u objetos tengan propiedades conductoras [65].

Dentro de los tipos de detectores se encuentran:

Detectores de electrones secundarios (SE).- Proporcionan información de la morfología de la muestra en alta resolución y en blanco y negro, que es generado a partir de la emisión de electrones de la capa de valencia de los átomos de la muestra.

Detectores de electrones retrodispersados (BSE).- Proporciona una imagen de la superficie en menor resolución, sin embargo su utilidad consiste en que es sensible a las variaciones en el número atómico de los elementos que se encuentren en la muestra, de hecho, depende del número atómico de los elementos, por ejemplo, siendo el caso de que estos sean de mayor número atómico, la señal que se detecte será muy intensa.

Detector de rayos X (EDS).- Recibe los rayos X procedentes de la muestra durante un determinado tiempo y los clasifica según su energía.

2.2.5 Fotorespuesta.

Es una técnica de caracterización optoelectrónica en la que a través de contactos se registra el comportamiento de un material fotovoltaico cuando se hace incidir luz

en su superficie. El comportamiento del material es monitoreado y comparado cuando está en oscuridad y cuando se le incide luz por tiempos establecidos.

Con algunos datos como la intensidad de corriente (I), voltaje (P), separación de contactos (S) en cm, longitud de contactos (l) en cm, espesor de películas (d) en cm, se puede calcular la conductividad eléctrica del material (σ) con la siguiente ecuación:

$$\sigma = \left(\frac{I}{P}\right) \left(\frac{S}{l d}\right), \quad (\text{Ec. 2.6})$$

La fotosensibilidad es la reacción que tiene un material cuando está en contacto con la luz, en el área de fotovoltaica se define como la fracción entre conductividad durante la iluminación y la suma de este más la conductividad en oscuridad tal como se muestra en la siguiente ecuación.

$$\text{fotosensibilidad} = \frac{\sigma_{\text{iluminación}}}{\sigma_{\text{iluminación}} + \sigma_{\text{oscuridad}}}. \quad (\text{Ec. 2.7})$$

CAPÍTULO III. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En este apartado se muestran los resultados de las películas delgadas de CZTS bajo las técnicas de caracterización óptica, estructural y morfológica. El análisis de los resultados comienza determinando el método de fabricación de las películas de CZTS, depositando los sulfuros binarios de CuS, SnS y ZnS de forma apilada y de manera simultánea. Posteriormente para eliminar posibles fases secundarias y obtener la película de CZTS en su fase kesterita se implementan tratamientos post-depósito y por medio de las técnicas de caracterización, estudiar los efectos de los tratamientos para observar si las películas presentan propiedades adecuadas para su posible aplicación como capa absorbadora en una celda solar.

3.1 DEPÓSITO DE SULFUROS BINARIOS (APILAMIENTO VS MÉTODO SIMULTÁNEO).

La selección de un método adecuado para el depósito de películas delgadas de CZTS es muy importante para obtener una estructura lo más pura posible. Por lo cual en este trabajo se implementan dos métodos de fabricación, en el método número uno los sulfuros binarios de CuS, ZnS y SnS se depositan de manera simultánea, es decir, los compuestos se evaporan al mismo tiempo. El método número dos, los compuestos se evaporan de manera secuencial o conocido también como evaporación por apilamiento o capas. En ambos métodos las películas formadas serán caracterizadas por la técnica de espectrofotometría UV-Vis y espectroscopia Raman con la finalidad de definir cuál método de depósito es el más adecuado para formar las películas de CZTS.

3.1.1 Espectrofotometría UV-Vis.

La selección de los métodos de depósito mencionados anteriormente será de gran relevancia, ya que es necesario incrementar el conocimiento científico y tecnológico sobre la obtención de películas delgadas de CZTS, así como la optimización de varios de los procesamientos involucrados en el depósito de las películas.

Para estudiar el comportamiento de las películas de manera óptica se usó un espectrofotómetro de UV – Vis marca Agilent 8453, utilizando como línea base un sustrato de vidrio Corning limpio. Las mediciones se realizaron en el rango de longitud de onda de 300 nm a 1100 nm.

En la figura 3.1 se presentan tres espectros de transmitancia de películas desarrolladas de manera simultánea bajo las mismas condiciones de depósito: CuS 0.05 g, ZnS 0.1 g y SnS 0.14 g, y con temperatura de sustrato de 150 °C. Se puede observar que en los depósitos: experimento 1, 2, 3, las películas presentan diferente borde de absorción a pesar que fueron sintetizadas bajo mismas condiciones; se esperaba poca diferencia en cada experimento, sin embargo, no es posible obtener propiedades ópticas similares en cada depósito.

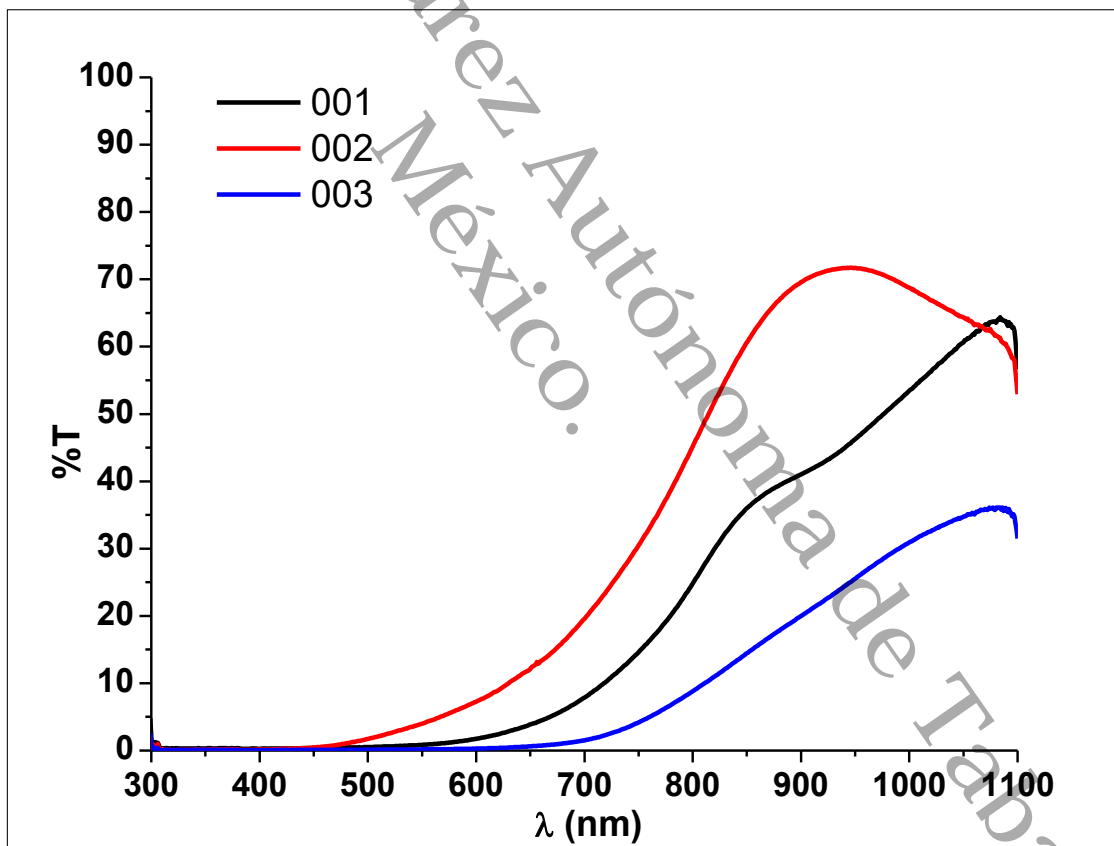


Figura 3.1. Espectros de transmitancia (%T) vs longitud de onda (λ) de películas delgadas de CZTS sintetizadas de manera simultánea con condiciones idénticas de depósito en las cuales los experimento 1,2 y 3 se realizaron con CuS 0.05 g, ZnS 0.1 g, SnS 0.14 g, y temperatura constante de sustrato de 150°C.

En la figura 3.2 se puede observar espectros de transmitancia de películas depositadas por el método de apilamiento, bajo las mismas condiciones usadas por el método simultáneo. Los resultados indican la presencia de propiedades ópticas similares, es decir, se observa que en cada uno de los experimentos 1, 2 y 3, los espectros presentan transmitancias por arriba de 25 % y bordes de absorción muy similares. Es decir, no hay variaciones drásticas en la repetición de cada depósito. En este contexto el método de apilamiento es la mejor propuesta ya que puede satisfacer las exigencias que precisan cada una de las películas, al mantener el valor de brecha de energía para las que fueron diseñadas, permitiendo depositar cada una de ellas de forma reproducible.

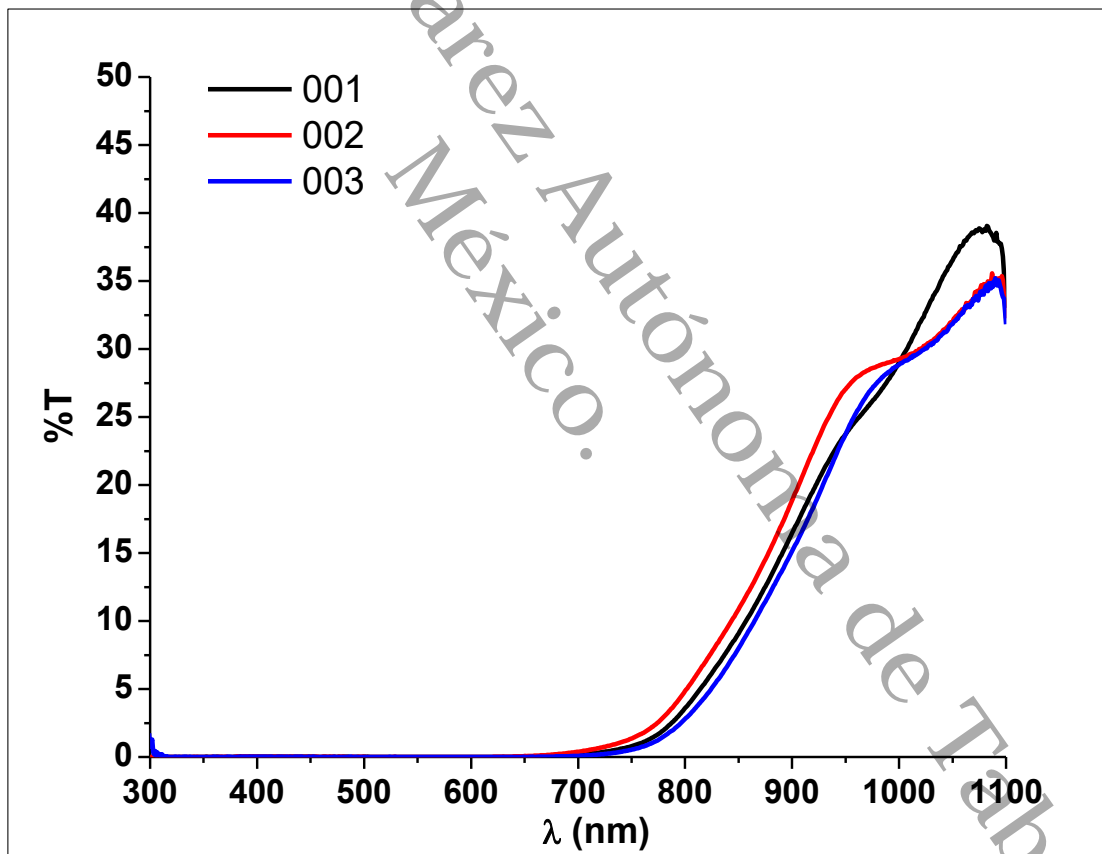


Figura 3.2. Espectros de transmitancia (%T) vs longitud de onda (λ) de películas delgadas de CZTS sintetizadas por el método de apilamiento, bajo condiciones idénticas de depósito en las cuales los experimento 1,2 y 3 se realizaron con CuS 0.05 g, ZnS 0.1 g, SnS 0.14 g, y temperatura constante de sustrato 150°C.

3.2 ORDEN DE APILAMIENTO.

El orden de apilamiento de los sulfuros binarios influye en la formación de una estructura CZTS en su fase pura o la orientación hacia fases secundarias no deseadas [66], Por ejemplo Wu Xinkun *et al* [67], muestra un orden de apilamiento con los que obtuvieron buenos resultados en las propiedades estructurales del CZTS utilizando el siguiente orden: Sustrato/Sn/Cu/ZnS. Por consecuencia, en esta investigación la elección de un orden de apilamiento adaptando los precursores de CuS, SnS y ZnS, es importante.

Diferentes pruebas experimentales se realizan en esta investigación proponiendo el siguiente orden de depósito adaptado del trabajo de Wu Xinkun, el Apilamiento 1: sustrato/SnS/CuS/ZnS (figura 3.3a). El siguiente orden fue tomado a partir de lo reportado por Sánchez *et al* [68], Apilamiento 2: sustrato/CuS/SnS/ZnS (figura 3.3b), el tercer y cuarto apilamiento fueron propuestos a través del análisis de resultados obtenidos por los primeros dos, obteniendo así el Apilamiento 3 (figura 3.3c): sustrato/ZnS/SnS/CuS y Apilamiento 4: sustrato/CuS/ZnS/SnS (figura 3.3d).

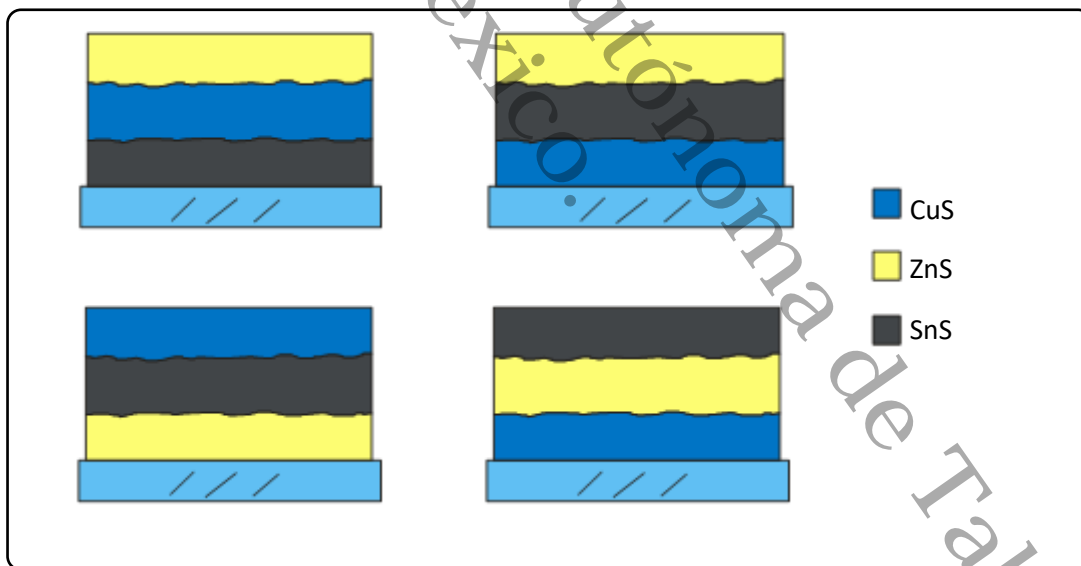


Figura 3.3.- Diferentes apilamientos de los sulfuros binarios utilizados en este trabajo, a) Sustrato/SnS/CuS/ZnS, b) Sustrato/CuS/SnS/ZnS, c) sustrato/ZnS/SnS/CuS y d) sustrato/CuS/ZnS/SnS.

Las películas desarrolladas conforme al orden de apilamiento mencionados anteriormente, se caracterizan mediante espectrofotometría UV-Vis y espectroscopia Raman, para obtener evidencia de los apilamientos propuesto cual podía orientarse mejor hacia la estructura CZTS en fase Kesterita.

3.2.1 Espectrofotometría UV-Vis.

Los apilamientos propuestos fueron depositados bajo condiciones similares fabricándose con 0.05g de CuS, 0.1g de ZnS y 0.14g de SnS y 150°C de temperatura en el sustrato. Posteriormente fueron estudiadas por medio de espectrofotometría UV-Vis. En la figura 3.4 se puede observar los espectros UV-Vis de las películas sintetizadas por los diferentes apilamientos usados en este estudio. En el espectro se observa que los apilamientos 2 y 4 presentan características propias de la fase kesterita al tener un borde de absorción cercanos en ~800nm, mientras que los apilamientos 1 y 3 presentan el borde de absorción cercanos en ~700 nm. A pesar de que los resultados aquí descritos son propios de la fase deseada, no se puede confirmar que así sea, y se requiere de un estudio estructural para confirmar si las películas formadas presentan los picos característicos de una estructura kesterita.

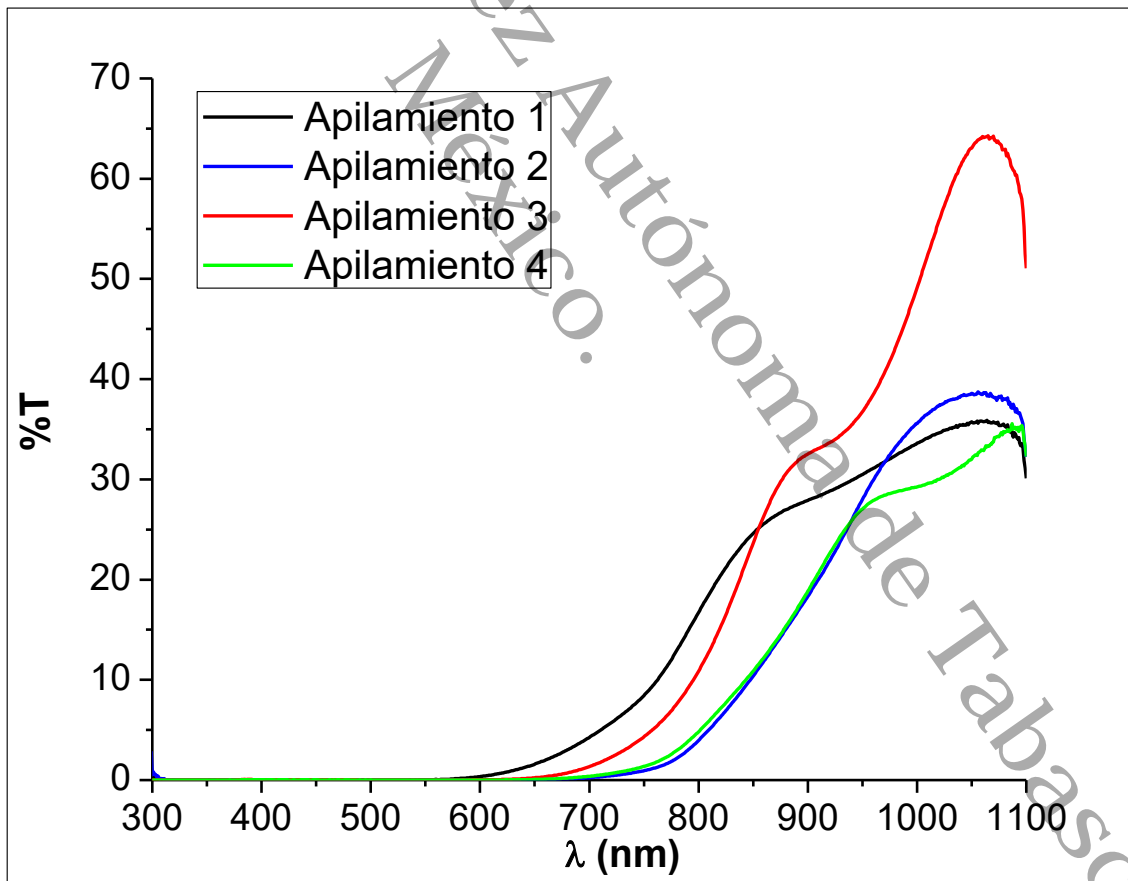


Figura 3.4.- Espectros de transmittancia (%T) vs longitud de onda (λ) realizadas a las películas sintetizadas de acuerdo a los diferentes apilamientos mencionados en este trabajo, por el método de co-evaporación térmica.

3.2.2 Espectroscopia Raman

Los apilamientos sintetizados previamente fueron estudiados mediante el análisis estructural Raman. En la figura 3.5 se encuentran los resultados de esta caracterización y como se puede observar en cada uno de ellos se encuentran picos característicos de la estructura Kesterita, así como la formación de otras fases secundarias.

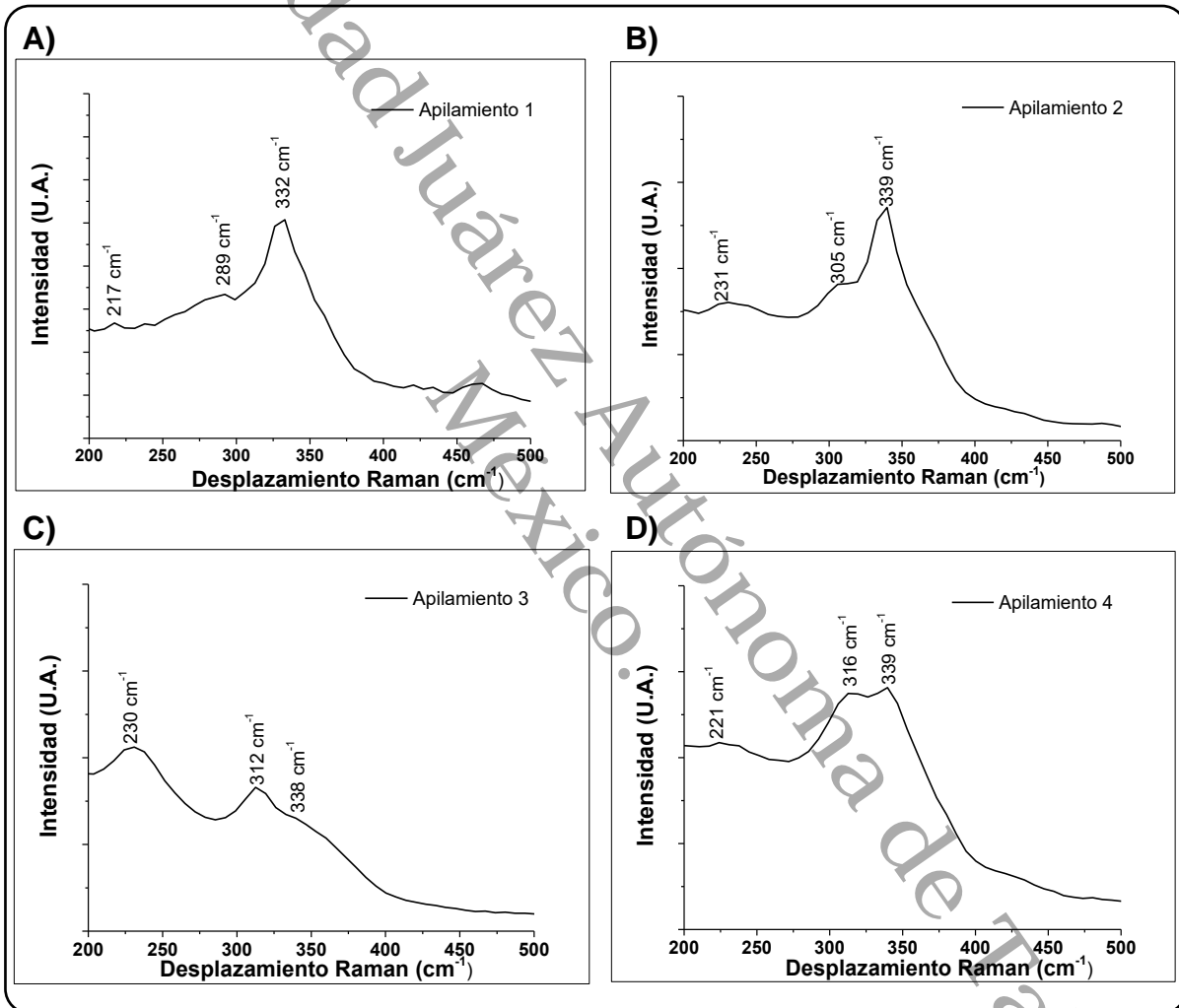


Figura 3.5.- Resultados de la espectroscopia Raman realizadas a las películas sintetizadas por el método de co-evaporación térmica.

Es posible notar una leve tendencia hacia el pico característico de la fase Kesterita que se ubica en el desplazamiento 338 cm⁻¹ [69-71], así como la formación de otros

picos correspondientes a dicha fase, de los cuales han sido previamente reportados: 252 cm^{-1} y 347 cm^{-1} [72], 288 cm^{-1} [41, 44], 351 cm^{-1} [73], 372 cm^{-1} [60] y 478 cm^{-1} [68].

La imagen 3.5A, correspondiente al orden de apilamiento 1, presenta la formación de fases secundarias en los picos 217 cm^{-1} y 463 cm^{-1} , que son característicos de Cu_2S [44, 71], sin favorecer el crecimiento del pico principal de la fase Kesterita. De igual manera el apilamiento 3, imagen 3.5C, existe una leve formación de un pico en 338 cm^{-1} la cual apenas es perceptible, sin embargo, también presenta la formación de picos en 220 cm^{-1} y 312 cm^{-1} correspondiente a SnS y SnS_2 , respectivamente [45, 74].

En la imagen 3.5B y 3.5D (apilamiento 2 y 4) se aprecia el pico característico de la fase Kesterita siendo más pronunciado en el apilamiento 2, donde también se presentan dos picos más, el de sulfuro de estaño en el desplazamiento 305 cm^{-1} [69] y otro en el desplazamiento 230 cm^{-1} que no aparece reportado en la literatura; mientras, el apilamiento 4 comparte un pico en el desplazamiento 316 cm^{-1} atribuido al CTS [75], que tiene semejante intensidad al pico característico de Kesterita, y uno de menor intensidad en 221 cm^{-1} correspondiente a SnS [74].

Lo anterior indica que los apilamientos 1 y 3 no favorecen la formación de la fase Kesterita, mientras que en el apilamiento 4 se puede observar indicios de la formación de la fase deseada, así como la existencia de fases secundarias. Por el contrario, en el apilamiento 2 se puede apreciar que el pico característico de la fase Kesterita presenta mayor intensidad, al igual que las propiedades ópticas mostradas anteriormente y aquí se puede discernir el acompañamiento de fases secundarias como SnS ; entonces, se puede decir que este ordenamiento de capas de sulfuros favorece la formación de la fase deseada.

3.3 CONDICIONES DEL TRATAMIENTOS POST-DEPÓSITO.

El proceso de la re-cristalización se logra mediante tratamientos post-depósito y de acuerdo con las condiciones que se apliquen se favorecerá la formación de una fase con respecto a otra. Para lograr que las películas desarrolladas cristalicen en fase kesterita, se han realizado tratamientos post-depósitos variando el tiempo de residencia, atmósfera de azufre y temperatura, con la finalidad de disminuir las fases secundarias encontradas en el análisis Raman.

Para disminuir las fases se realizan tratamientos térmicos variando el tiempo de residencia y temperatura sin añadir azufre para observar el efecto que se genera y después se realizará otro tratamiento donde se formara una atmósfera de azufre para observar los cambios existentes en cada tratamiento.

3.3.1 Efecto de la temperatura y tiempo de residencia.

Aquí se presentan los resultados de los tratamientos térmicos en atmósfera inerte, es decir, sin añadir un ambiente de azufre. Para lograr la atmosfera inerte, el aire es desplazado por una corriente constante de nitrógeno manteniéndose así hasta que la temperatura del tratamiento disminuye a la temperatura ambiente. Para favorecer el crecimiento de la fase Kesterita, se estudian diferentes temperaturas y tiempos de tratamientos, iniciando desde temperaturas relativamente bajas, de 350°C hasta 550°C, con tiempo de residencia de 10 y 30 minutos.

3.3.1.1 Temperatura 350°C con 10 y 30 minutos de tiempo de residencia.

Se realizaron tratamientos post-depósitos a las películas desarrolladas por el método de apilamiento 2, bajo temperaturas de 350°C por 10 y 30 minutos, cuyos resultados se muestran a continuación en la figura 3.6. Como se observa en la figura 3.6 A) y B) el pico característico Raman de la fase Kesterita disminuyó en intensidad y modificando los desplazamiento en ambos tratamientos con respecto a lo mostrado en la sección 3.2.2 en la figura 3.5 B). Además se observa que en periodos cortos de 10 minutos de tratamiento térmico se encuentra la presencia de sulfuros de estaño, SnS [74] en el desplazamiento 220 cm^{-1} y Sn₂S₃ en 304 cm^{-1} [75], y de una leve formación de un pico correspondiente al ZnS en el

desplazamiento 356 cm^{-1} [69], mientras que en el tratamiento bajo un tiempo de residencia de 30 min, quedó el pico de SnS en 220 cm^{-1} y otro pico en 332 cm^{-1} , dónde este último correspondería a la formación de CZTS en fase estañita [76].

En la figura 3.6 C) y D) se encuentran los espectros de transmitancia de las películas delgadas tratadas térmicamente, donde se puede observar que el material absorbe longitudes de onda menores a 750 nm en ambas películas delgadas.

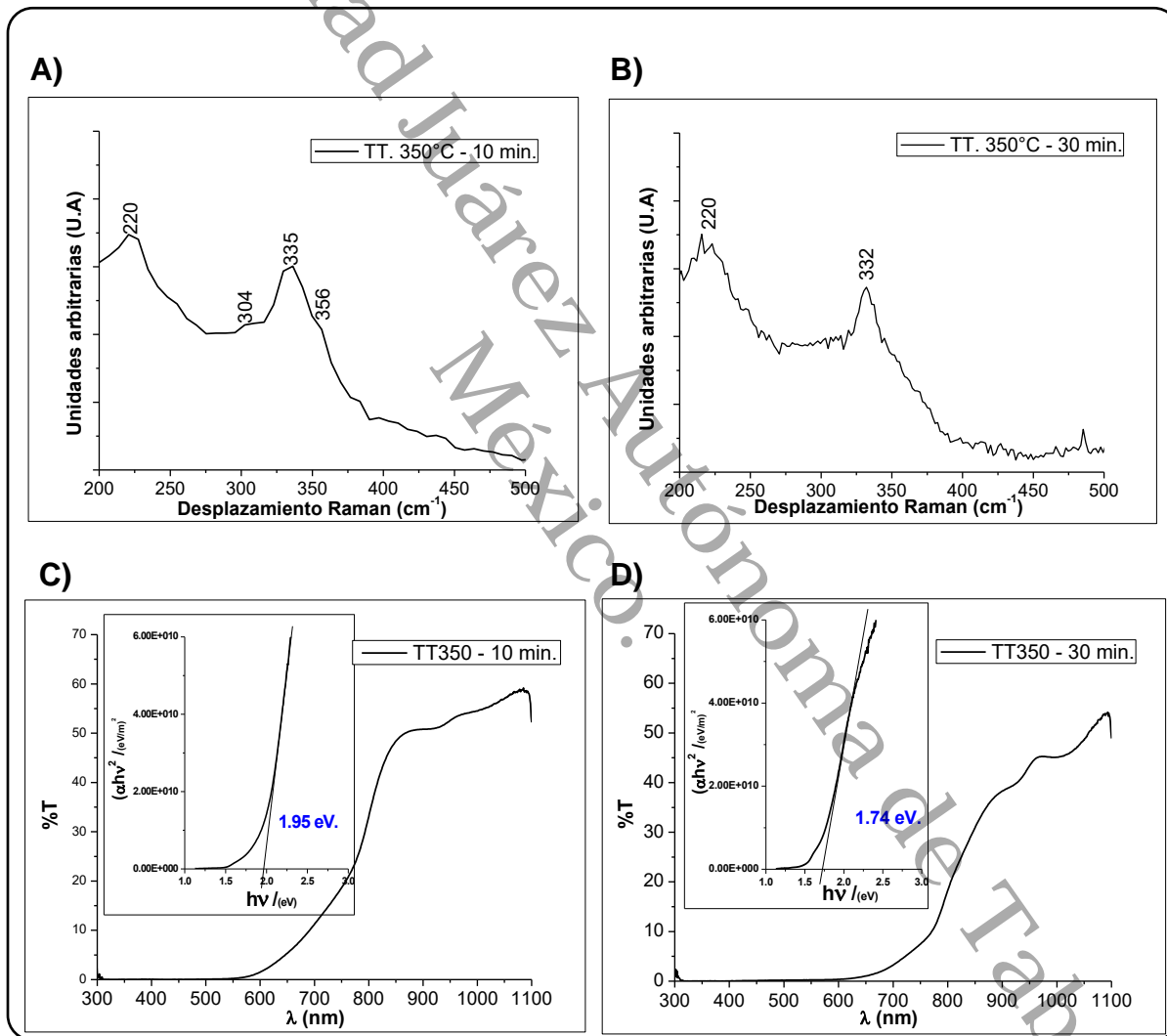


Figura 3.6.- Películas tratadas térmicamente a 350 °C, donde A) y B) son los resultados correspondientes al análisis Raman y C) y D) las transmitancias con los respectivos cálculos de brecha de energía en eV.

Correspondientes a valores altos de brecha de energía (calculados por el método de Tauc) siendo de 1.95 eV para la película bajo un tiempo de residencia de 10 min

y 1.74 eV para 30 min. Estos valores en la brecha de energía, no corresponden al valor de la brecha de energía de la fase Kesterita debido a que los resultados Raman muestran que las películas tratadas a diferentes tiempos presentan fases secundarias.

3.3.1.2 Temperatura 400°C con 10 y 30 minutos de tiempo de residencia.

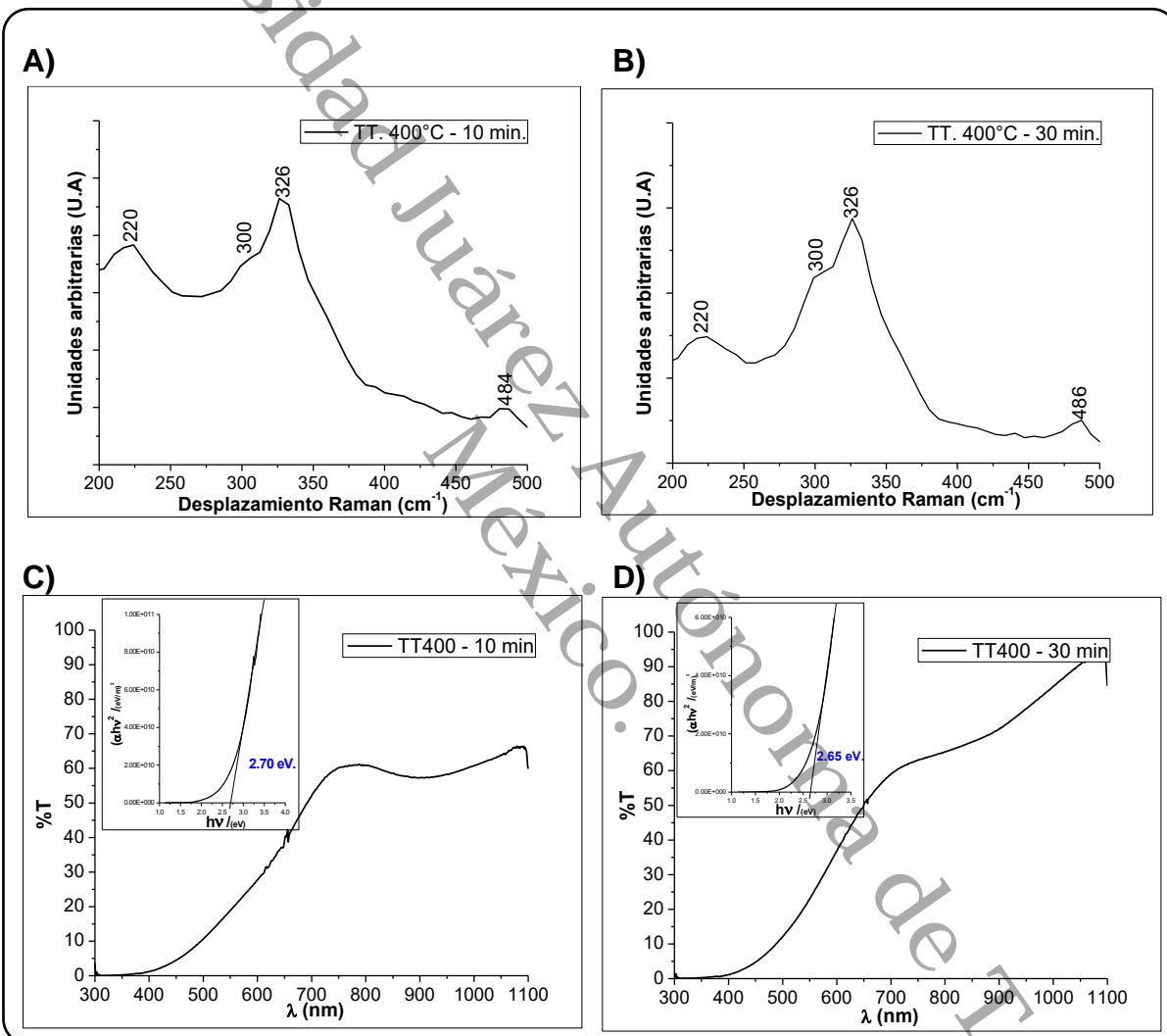


Figura 3.7.- Películas tratadas térmicamente a 400 °C, en la figura A) y B) se muestran los resultados correspondientes al análisis Raman mientras que en las figuras C) y D) se muestran las transmittancias con los respectivos cálculos de brecha de energía en eV.

Como se observa en la figura 3.7A y 3.7B se hacen presentes nuevos picos al incrementar la temperatura a 400 °C, tal como se ve en el pico del desplazamiento 326 cm⁻¹ que en nuestra búsqueda bibliográfica no aparece, sin embargo se puede

atribuir a una mezcla de fases de CTS-estañita ya que los desplazamientos cercanos son 321 cm^{-1} del compuesto ternario Cu_2SnS_3 (CTS, por sus siglas en inglés) [75] y 332 cm^{-1} a CZTS en fase estañita [76]. También, en ambas películas se hace presente un pico en $\sim 484\text{ cm}^{-1}$, el cual se encuentra cerca de un pico secundario de la fase Kesterita en 478 cm^{-1} y el pico en 300 cm^{-1} muestra la presencia de CTS. En la figura 3.7 C) y D) se muestran los espectros de transmitancia con reducida absorción de la luz por debajo de 400 nm , indicando la presencia de impurezas, que se confirman con la presencia de fases en los espectros de Raman.

3.3.1.3 Temperatura 450°C con 10 y 30 minutos de tiempo de residencia.

En la figura 3.8 C) y D), se puede observar que un incremento en la temperatura de tratamiento a 450°C , provoca un desplazamiento del borde de absorción hacia longitudes de onda mayores por encima de 680 nm , presentando valores de brecha de banda de energía de 1.65 eV y 1.80 eV , respectivamente. Estos valores de brecha de banda de energía no están cercanos al valor de E_g de 1.45 eV correspondiente al valor de una muestra de CZTS, lo anterior puede ser debido a que la estructura presenta fases secundarias o a una mezcla de fases CTS-estañita como se encontró en el tratamiento anterior, con la única diferencia que en la figura 3.8 A) se observa la formación de Cu_{2-x}S en el desplazamiento 215 cm^{-1} [71]. Lo anterior dificulta que se forme la estructura en su fase pura, por lo cual la película no absorbe en el valor de la brecha de banda de energía para el CZTS.

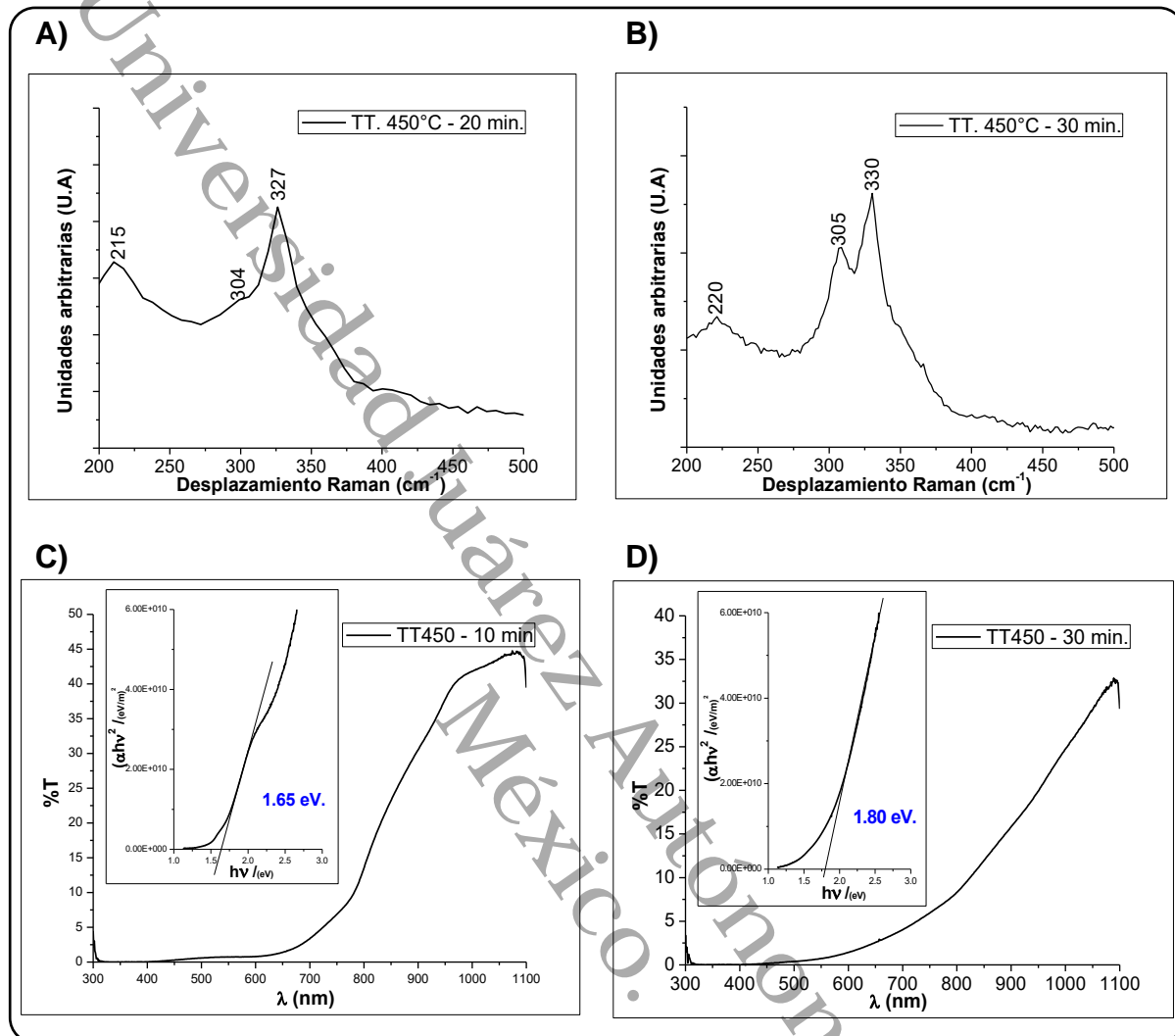


Figura 3.8.- Películas tratadas térmicamente a 450°C, en la figura A) y B) se encuentran los resultados correspondientes al análisis Raman, y en las figuras C) y D) están las transmittancias con los respectivos cálculos de brecha de energía en eV.

3.3.1.4 Temperatura 500°C con 10 y 30 minutos de tiempo de residencia.

De acuerdo con los resultados Raman de la figura 3.9 A) y B), al aumentar la temperatura de los tratamientos a 500°C, desaparecen las fases de SnS y Sn₂S₃, sin embargo se mantiene el CuS en el desplazamiento ~215 cm⁻¹ [71], además en la figura 3.9 A) se observa que el pico correspondiente al CTS se encuentra mejor definido en 320 cm⁻¹ [75], mientras que en la figura 3.9 B) existe una mezcla de fases CTS-estañita.

Observando la figura 3.9 C) y D), cuyos valores de brecha de banda de energía son 1.86 eV y 1.64 eV, respectivamente. Estos resultados se relacionan con la presencia de las impurezas encontradas en el análisis Raman, tales como el CTS y CuS.

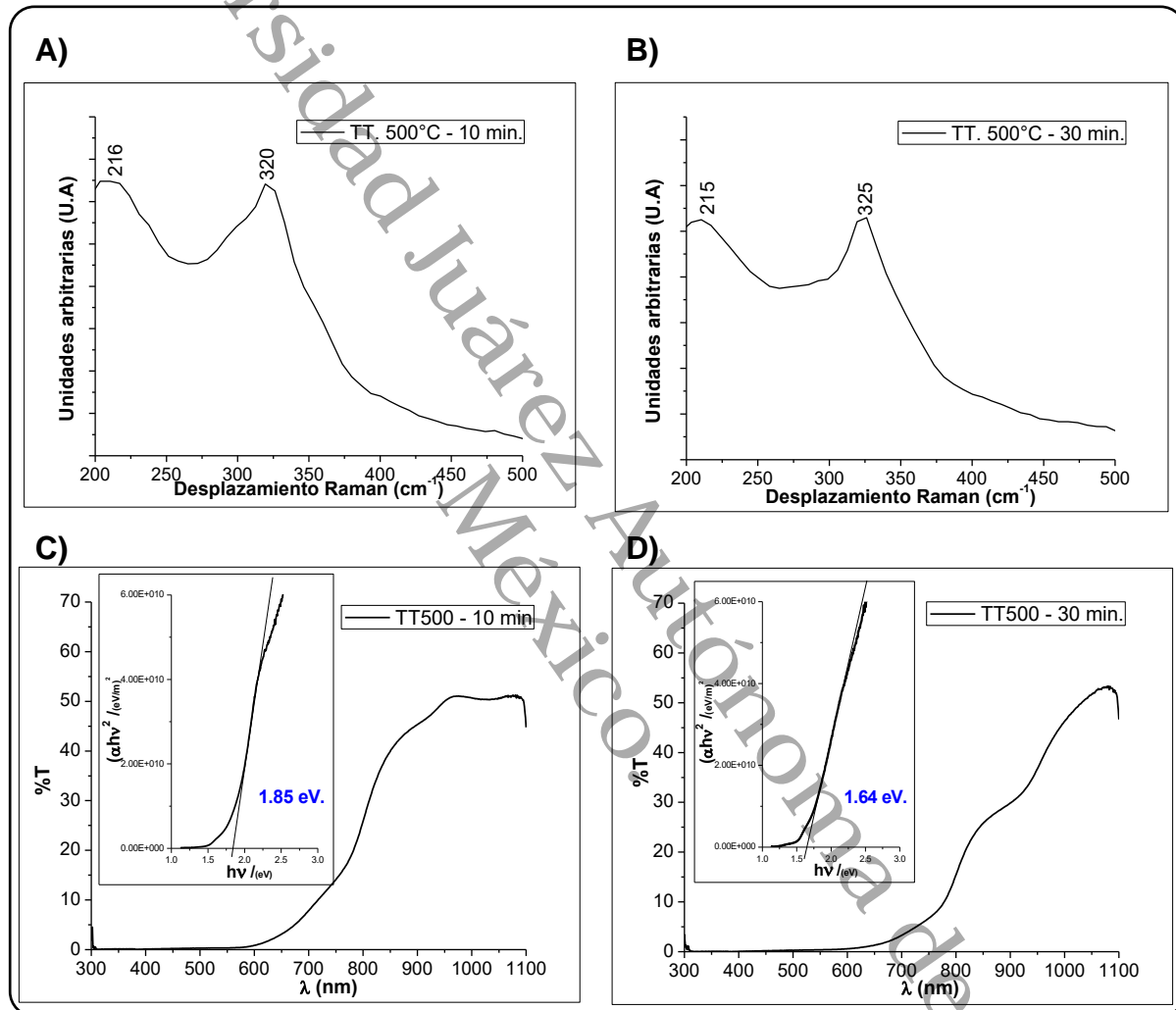


Figura 3.9.- Películas tratadas térmicamente a 500°C, en las figuras A) y B) se encuentran los resultados correspondientes al análisis Raman y en las figuras C) y D) las transmittancias con los respectivos cálculos de brecha de energía en eV.

3.3.1.5 Temperatura 550°C con 10 y 30 minutos de tiempo de residencia.

Las caracterizaciones ópticas en la figura 3.10 parecen ser favorables al obtener la brecha de energía en ~1.5 eV, que es propiedad característica de la fase Kesterita.

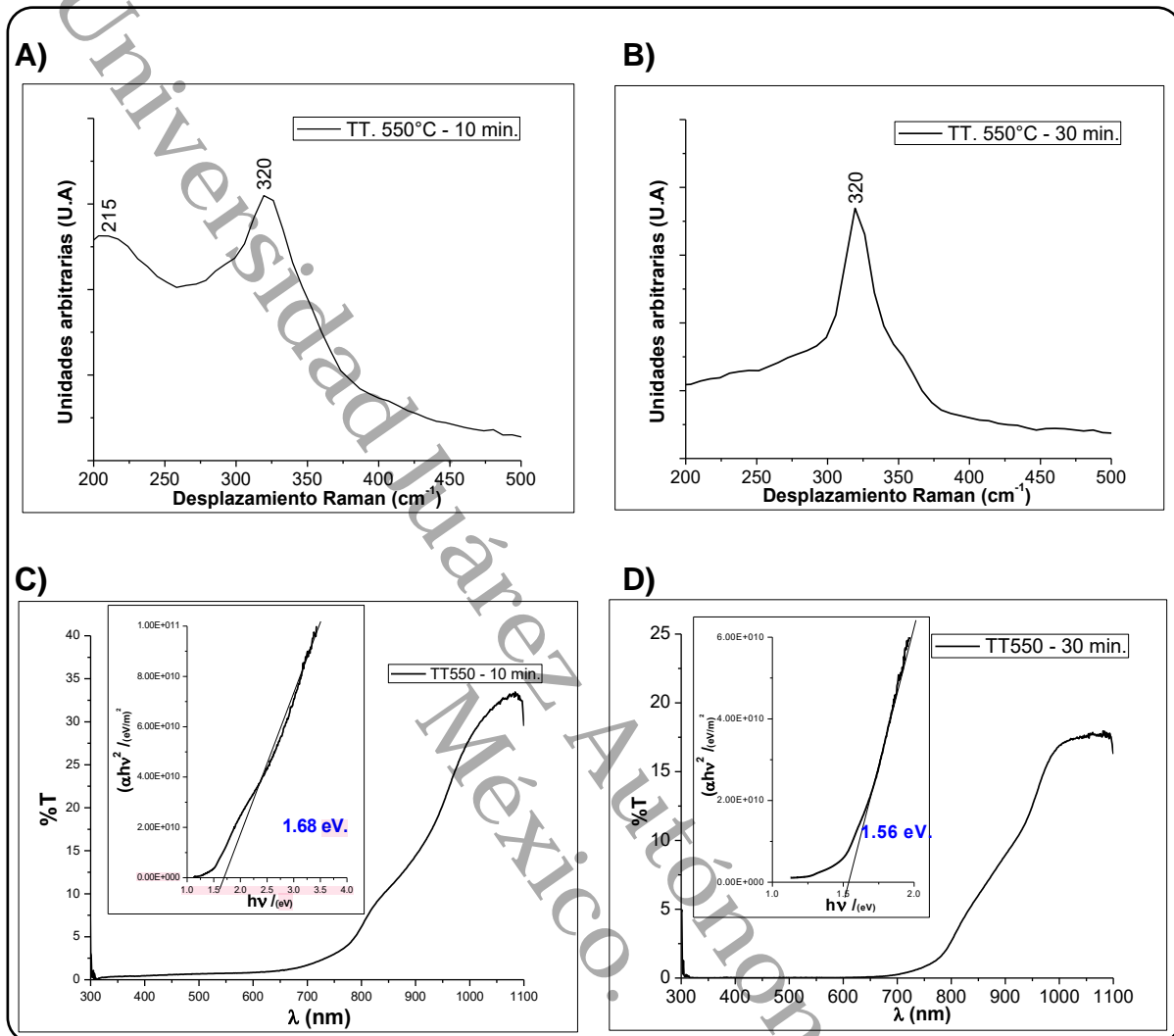


Figura 3.10.- Películas tratadas térmicamente a 550°C, en las figuras A) y B) se encuentran los resultados correspondientes al análisis Raman y en las figuras C) y D) las transmittancias con los respectivos cálculos de brecha de energía en eV.

Los resultados del análisis Raman revelan que la mayoría de las fases desaparecen en un tiempo de tratamiento de 30 minutos. En el caso del tiempo de 10 minutos de tratamiento se observan fases correspondiente al CuS con desplazamiento en ~215 cm⁻¹, pero al aumentar a 30 minutos, figura 3.10 B), dicho pico de CuS desaparece manteniéndose de manera definida el pico de CTS con desplazamiento en 320 cm⁻¹, por lo que se observó que el tratamiento térmico con las condiciones propuestas no son suficientes para cristalizar en la fase Kesterita y que el efecto de

la temperatura bajo una atmósfera inerte con determinado orden de apilamiento orienta hacia el crecimiento de CTS.

3.3.2 Efecto de la atmósfera de azufre.

La atmósfera de azufre también es importante en la re-cristalización del material, algunos autores reportan que un exceso de azufre ayuda en el proceso de cristalización, sin embargo, cuando los precursores contienen azufre (sulfuros binarios), los resultados son diferentes.

3.3.2.1 Efecto de la temperatura en atmósfera de azufre: 30 min. de residencia.

En esta sección, la atmósfera de azufre utilizada es mínima (5 mg) y en la figura 3.11 se presentan los efectos de la atmósfera de azufre en el tratamiento térmico, los cuales fueron realizados a temperaturas de 350, 450 y 550 °C con un tiempo de residencia de 30 minutos. Se eligió primero dicho tiempo al observarse en la sección anterior que cuanto más largo el tiempo menor es la cantidad de fases secundarias formadas.

La imagen 3.11 B) muestra que bajo tratamientos térmicos a 350 °C y 450 °C se encuentra la presencia de un pico de CuS en el desplazamiento 215cm^{-1} y CTS en los picos 300 cm^{-1} y 307 cm^{-1} [74], así como un pico definido en el desplazamiento 331 cm^{-1} que corresponde a la mezcla de fases de CTS-estañita. Al incrementar la temperatura a 550 °C se observa una disminución de las fases presentando un pico en el desplazamiento 331 cm^{-1} que corresponde a la mezcla de fases de CTS-estañita. Sin embargo, se observa que al realizar los tratamientos bajo una atmósfera de azufre por largos periodos de tiempo, no se identificaron los picos principales y valores cercanos de la brecha de energía correspondientes a la estructura Kesterita, posiblemente a un cambio en la estequiometría de las películas al incrementar la cantidad de azufre.

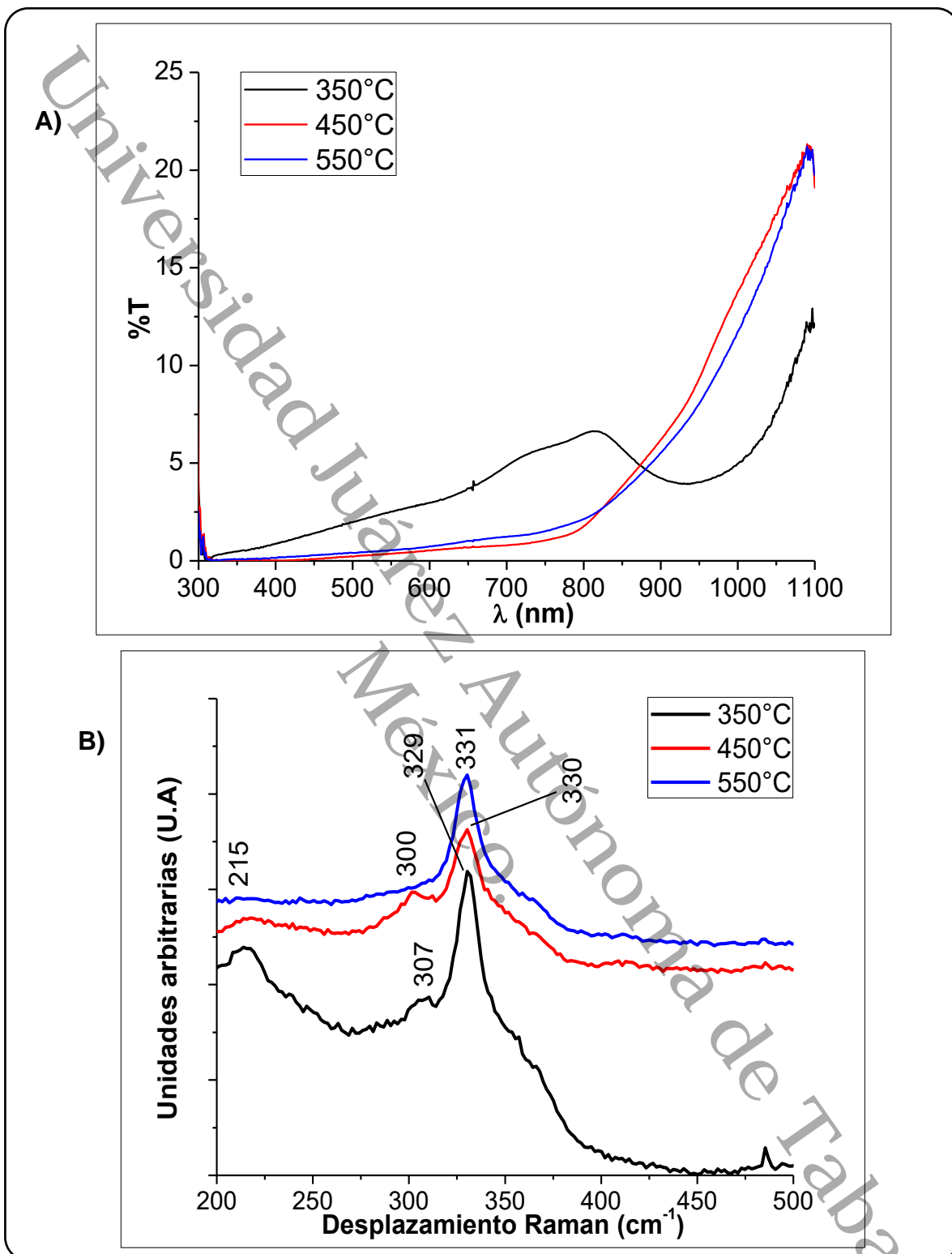


Figura 3.11.- Películas tratadas térmicamente con atmósfera de azufre a tres temperaturas diferentes: 350, 450 y 550°C con 30 minutos de tiempo de residencia, en la figura A) se encuentran los espectros de UV-vis. Y en la figura B) los resultados de la caracterización Raman.

3.3.2.2 Efecto de la temperatura en atmósfera de azufre: 10 min. de residencia.

Los resultados presentados en secciones anteriores indican que las películas tratadas a temperaturas por debajo de 550°C no presentan una buena cristalización y están acompañadas por fases secundarias. Por otro lado, se encontró que los tratamientos bajo un ambiente de azufre por un largo periodo de tiempo, no mejoran las características estructurales de la película hacia la fase pura. Por lo anterior, en esta sección se presenta solo los resultados de una película tratada a temperaturas de 550°C, bajo un ambiente de azufre por un periodo de tiempo de 10 min.

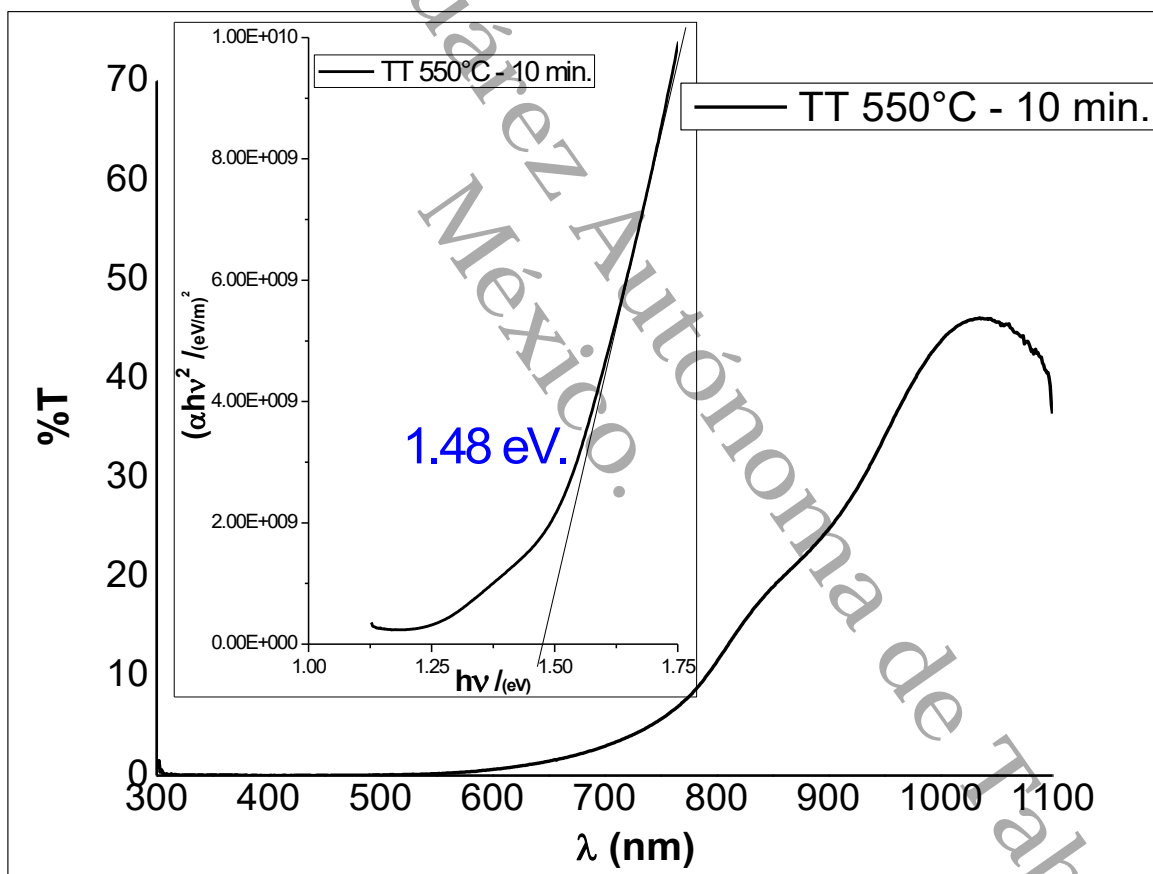


Figura 3.12 Espectro UV-Vis de película delgada de CZTS con su respectiva brecha de energía calculada.

En la figura 3.12 se muestra la caracterización UV-vis de una película sintetizada por el método de apilamiento 2 cuyo valor de brecha de energía fue determinado mediante la gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$. Los valores de transmitancia son del orden de

40% para una longitud de onda > 750 nm y $E_g = 1.48$ eV, valor que es característico de la estructura Kesterita. Para evaluar si la estructura formada es la correspondiente a la fase Kesterita se usó de la caracterización Raman, la cual en la figura 3.13 se observa con claridad los picos de los modos vibracionales característicos de la fase Kesterita en el desplazamiento 338 cm^{-1} que aparece con mayor intensidad, y a la izquierda un pico secundario correspondiente a dicha fase en 288 cm^{-1} . De igual forma se observa una leve formación de un tercer pico en el desplazamiento 378 cm^{-1} que es atribuido a la fase secundaria de un compuesto ternario denominado CTS (Cu_2SnS_3) [74].

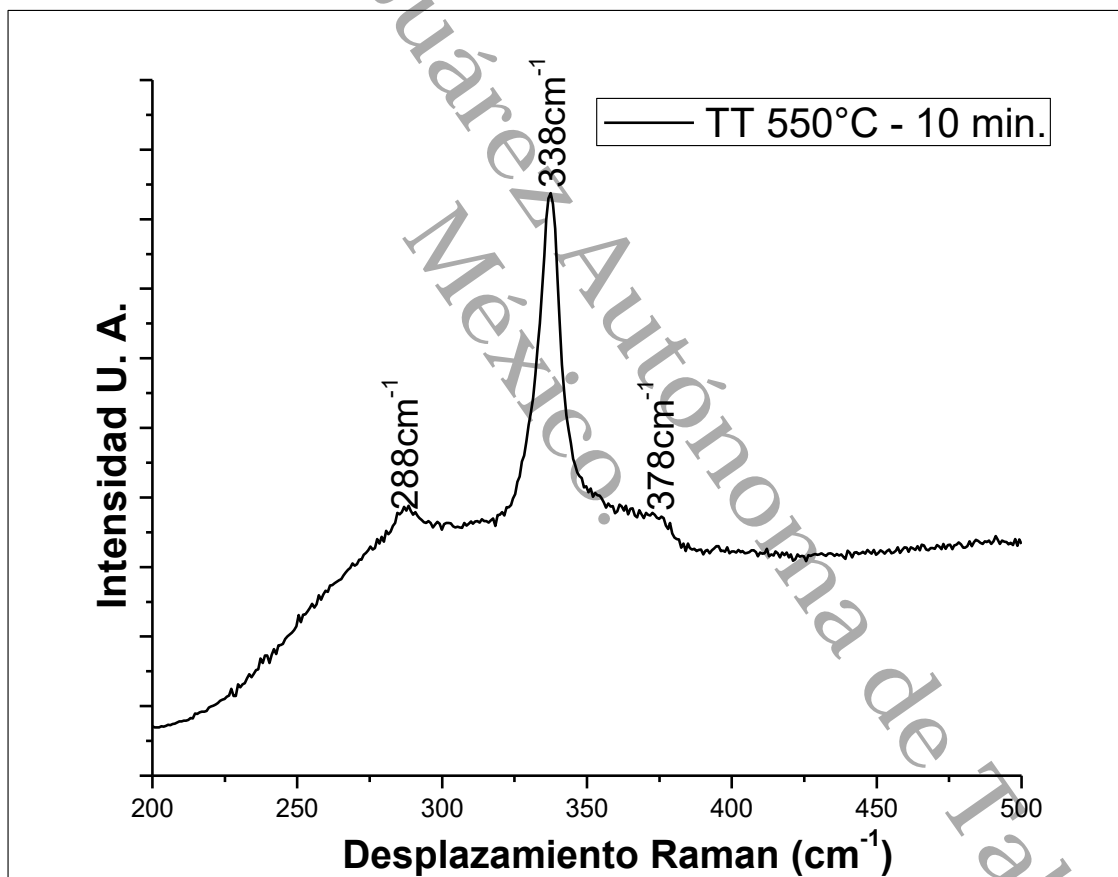


Figura 3.13.- Caracterización Raman de la película delgada de CZTS donde se aprecia el pico característico de la fase kesterita en 338 cm^{-1} .

La película formada con tratamiento post-depósito a 550°C en ambiente de azufre con un tiempo de tratamiento de 10 minutos, muestra indicios de una muestra con

estructura Kesterita. Sin embargo, no es posible llegar a una conclusión solo con el análisis de Raman. Para confirmar la estructura hacemos uso de otra técnica de caracterización como la difracción de rayos X. La muestra fue evaluada utilizando un equipo marca Rigaku, con ánodo de Cu y longitud de onda $K\alpha=1.54443 \text{ \AA}$ (con mediciones en un intervalo $2\theta = 20^\circ$ a 70°).

En la figura 3.14 A) se muestra los resultados de la película antes del tratamiento térmico, en ella se puede observar planos cristalográficos de fases secundarias tales como 100 correspondiente a CuS, 004 y 113 a SnS y 314 característico del CTS y planos propios de la fase kesterita pero en menor intensidad; mientras que en la figura 3.14 B), después que se realiza el tratamiento térmico se observa que algunos picos de las fases secundarias han disminuido en intensidad dando lugar a picos correspondientes al CZTS en fase Kesterita, siendo el pico de mayor intensidad $2\theta = 28.48^\circ$ el cual concuerda con el plano 112 característico de esta estructura como pico principal, además se puede observar la presencia de otros picos que se relacionan con picos de menor intensidad de la fase kesterita, y estos se encuentran en los ángulos $2\theta= 23^\circ, 32.98^\circ, 47.38^\circ, 56.14^\circ$ y 69.29° correspondiendo a los planos cristalográficos 110, 200, 220, 132 y 008 respectivamente, de acuerdo con la carta PDF 01-082-3166. Además, se puede notar la formación de un pico en $2\theta=31.8^\circ$ el cual se asocia a la estructura de CTS, confirmado a partir de la caracterización Raman.

Derivado del análisis de DRX se obtuvo que los parámetros de red están de acuerdo con la estructura tetragonal de la fase Kesterita, cuyos valores se encuentran en $a = 5.4434 \text{ \AA}$ y $c = 10.8418 \text{ \AA}$, valores que corresponden a lo reportado previamente por otros autores [50].

Por otra parte, a esta película delgada se le realizó caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) en un equipo SEM JEOL modelo JSM – 7100F y también se agrega el resultado de una película delgada sin tratamiento térmico para observar los cambios en la morfología que se presenta.

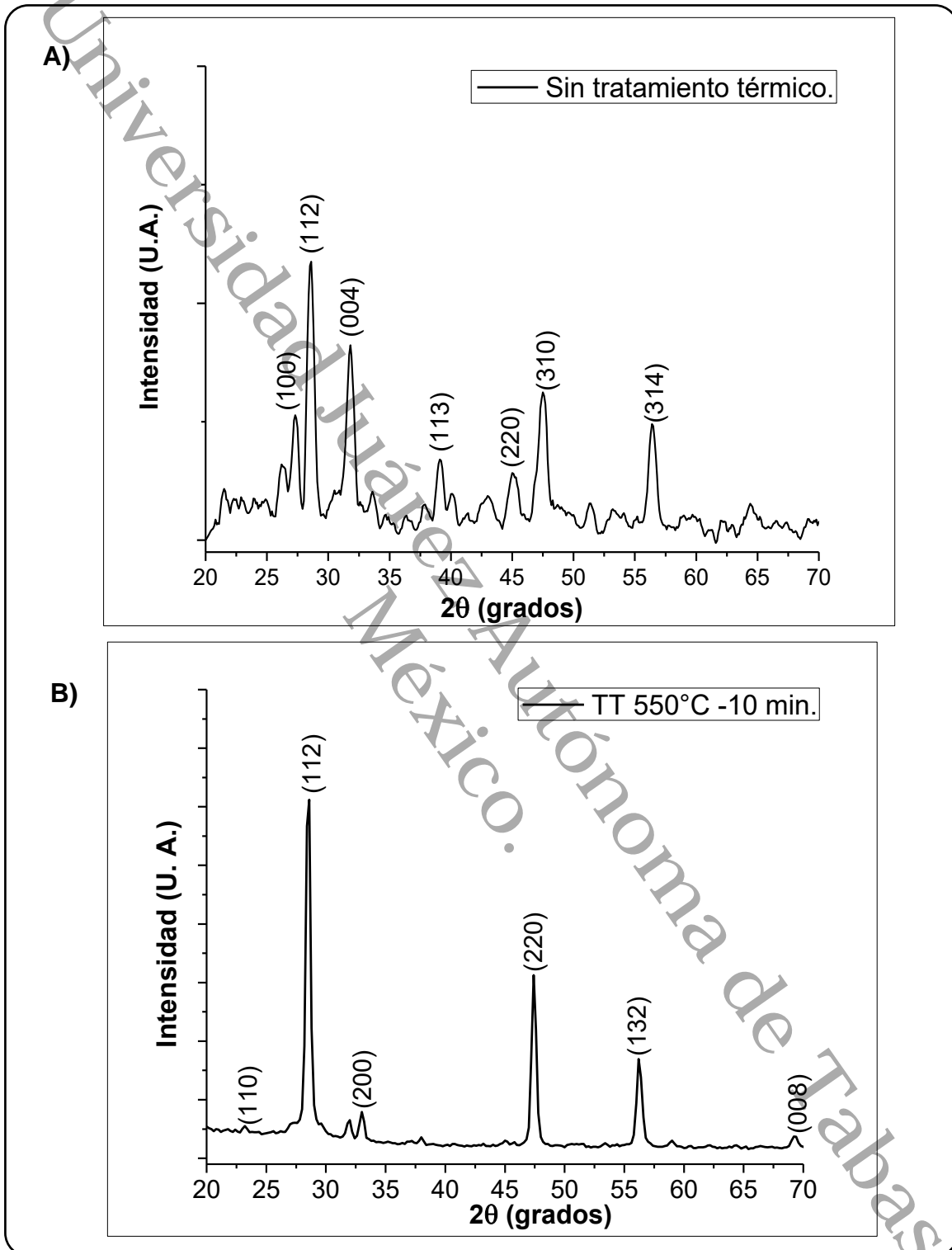


Figura 3.14.- Difractogramas de películas CZTS en la que puede apreciarse los planos cristalográficos de A) una muestra sin tratamiento térmico y B) la película tratada térmicamente donde se encuentra la fase kesterita el plano [112], el pico principal.

En la figura 3.15 se muestran los resultados de la caracterización MEB, donde en A) y B) está la morfología de la superficie de las películas delgadas, en A) se encuentra la película delgada sin tratamiento térmico, los granos son pequeños y amorfos, en B) la película que tiene tratamiento térmico, el material está aglomerado en granos redondos y a su vez forman granos más grandes, la superficie muestra una forma más compacta que A).

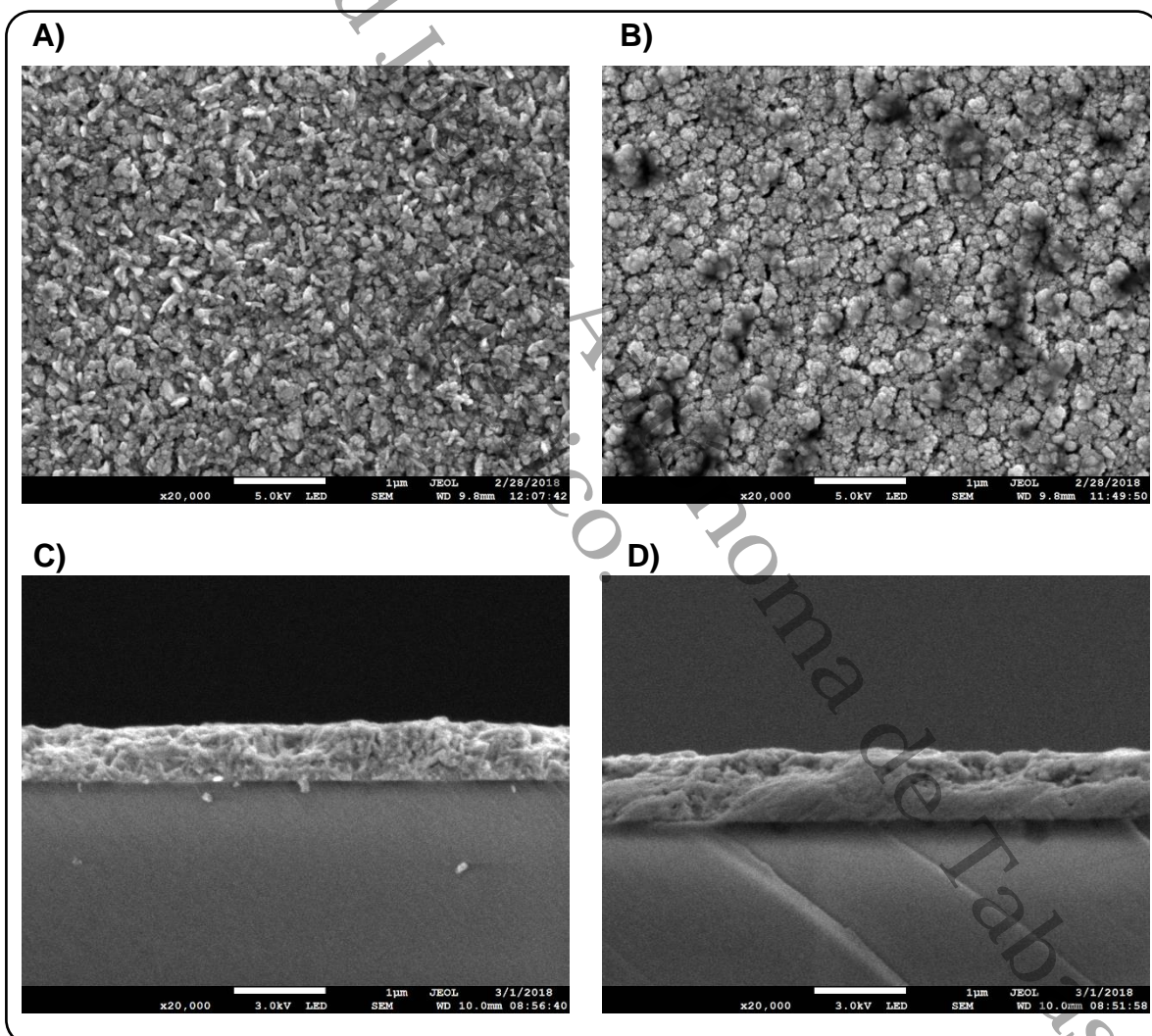


Figura 3.15.- Microscopía electrónica de barrido sobre películas delgadas sin tratamiento térmico A) y C), y con tratamiento térmico a 550 °C y 10 minutos de residencia B) y D).

En C) y D) se muestran los cortes transversales de las películas delgadas y se puede observar que efectivamente la película tratada térmicamente, D) se encuentra compactada mientras que en C), la película delgada tiene bordes irregulares y aspecto quebradizo.

La figura 3.16, muestra las curvas de fotorespuesta de una película de CZTS desarrollada bajo 0.05 g de CuS, 0.14 g de SnS y 0.1 g de ZnS. Dos muestras utilizadas en este estudio fueron cortadas de la misma película formada, una muestra sin someterla a tratamiento térmico y otra muestra sometida a un tratamiento térmico a 550°C bajo una atmosfera de azufre. Se midió la fotocorriente a ambas muestras con un sistema de adquisición de datos que controlaba los periodos de encendido y apagado de la luz, 10 segundos en oscuridad, 10 segundos en iluminación y 10 segundo en oscuridad. En la figura se observa que la muestra sin tratamiento, presenta una fotorespuesta casi nula, mientras que la película sometida a un tratamiento térmico a 550°C bajo una atmosfera de azufre es más fotosensible. Este repentino salto de fotocorriente en el periodo de iluminación es debido al incremento de portadores de carga y la disminución de la fotocorriente se debe a la disminución de los portadores de carga fotogenerados [77]. Sin embargo, se observa un aumento lento de la fotocorriente en el periodo de iluminación y una ligera disminución de la fotocorriente después de terminar el periodo de iluminación, indicando la presencia de centros de recombinación en la brecha de energía del semiconductor [78] que podrían ser debido a la aparición de fases secundarias de acuerdo a los análisis de Raman.

Con los datos obtenidos de fotorespuesta de la figura 3.16 se calculó la conductividad del material en iluminación y oscuridad y con ello la fotosensibilidad en cada película. Observándose una mejora visible en la fotorespuesta de las películas delgadas tratadas a 550°C tal como se muestra en la figura 3.16 con lo que podemos dar una conclusión parcial de que dicho tratamiento produce el efecto buscado por este trabajo en la película delgada.

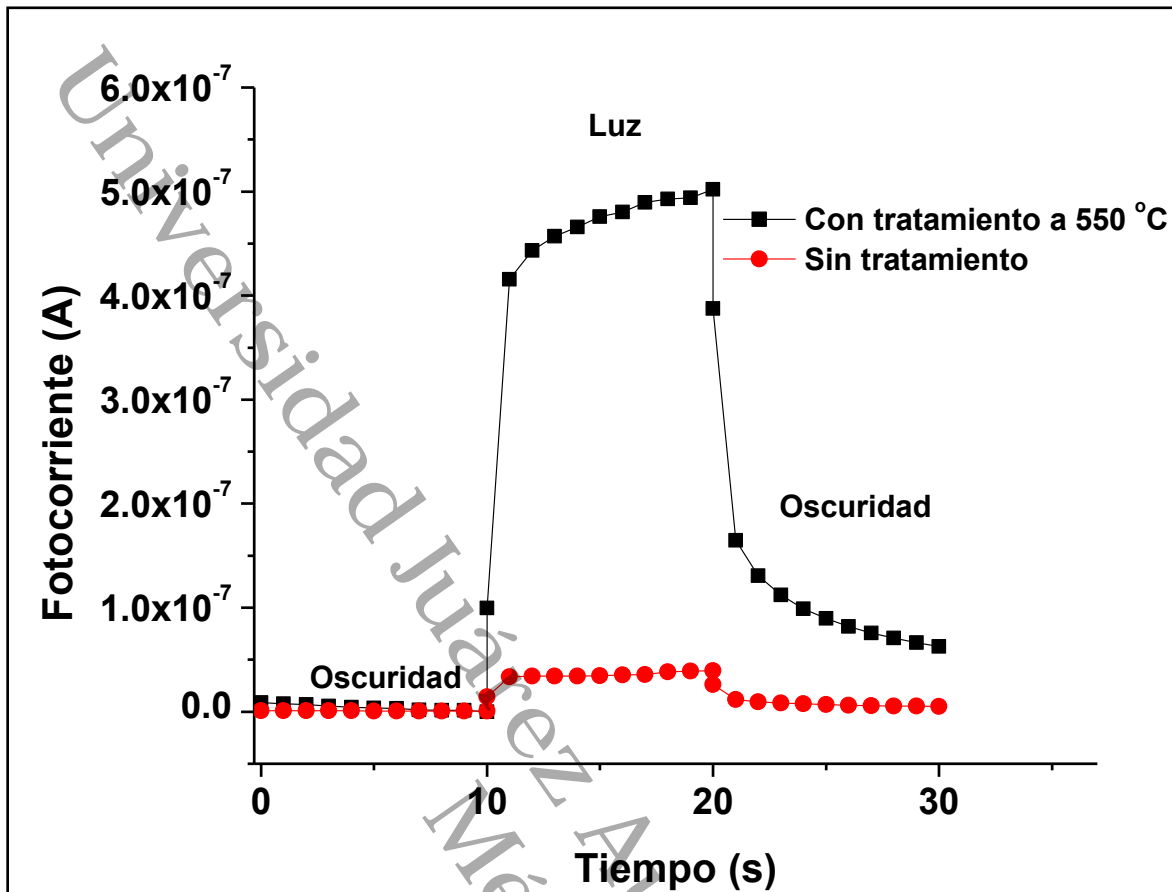


Figura 3.16.- Fotorrespuesta de películas delgadas de CZTS con y sin tratamiento térmico.

En la tabla 3.1 se encuentran las condiciones a las que fueron realizadas las mediciones de fotorrespuesta y el espesor de las películas caracterizadas para calcular la conductividad en iluminación.

Tabla 3.1.- Datos de las películas delgadas usadas para calcular la conductividad del material.

Películas delgadas.	Sin TT.	550 °C - 10min - 5mg S
Longitud de contactos (cm).	0.9	0.9
Separación de contactos (cm).	0.4	0.5
Espesor de películas (cm).	6.3x10 ⁻⁵	1.55x10 ⁻⁴
Voltaje (V)	1	1
Prom. Corriente (Amp)	2.5x10 ⁻⁸	6.16x10 ⁻⁶

La conductividad calculada para la película delgada sin tratamiento a partir de la tabla 3.1 fue de $5.79 \times 10^{-4} \text{ (Ohm cm)}^{-1}$ mientras que de la película que ha sido tratada tiene un valor de $5.14 \times 10^{-3} \text{ (Ohm cm)}^{-1}$.

La fotosensibilidad fue calculada mediante la ecuación (2.7) siendo para la película delgada sin tratamiento térmico un valor de 0.30 y para la película con el tratamiento post-depósito se encuentra en 0.50. Resultados que demuestran que el tratamiento térmico incrementa la actividad fotovoltaica del CZTS y que es un factor en la fabricación de las películas delgadas.

CONCLUSIONES.

Las películas delgadas de CZTS se lograron formar por la técnica de co-evaporación térmica de sulfuros binarios tales como CuS, SnS y ZnS usados en este trabajo, y de los métodos de depósito, uno simultáneo y el otro de apilamiento o en capas. Se encontró que el método de depósito simultáneo presenta dificultades para la reproducibilidad de las películas, lo cual se comprobó con los resultados de las caracterizaciones UV-vis, donde en cada depósito se calculaban diferentes valores en la brecha de energía. En el depósito de apilamiento se obtuvieron valores similares en la brecha de energía en cada película sintetizada, siendo que este método proporciona un mejor control en la composición final de la película mediante el ajuste de las capas de los precursores.

A través de los resultados de la caracterización UV-vis y de espectroscopia Raman se encontró que el orden de apilamiento que favorecía la orientación preferencial hacia la fase kesterita es: Sustrato/CuS/SnS/ZnS.

Los tratamientos térmicos en atmósfera inerte a temperaturas de 350, 400, 450, 500 y 550 °C, no permitieron la formación de la estructura kesterita. Tratamientos térmicos bajo atmósfera de azufre y temperaturas superiores a 500 °C presentan una orientación preferencial hacia la estructura kesterita con una disminución en fases secundarias. Sin embargo, bajo las condiciones de los tratamientos post-depósito de 550 °C, 10 min y 5 mg de azufre se confirma a través de DRX la formación del CZTS en fase kesterita al observarse un pico intenso en el plano (112), y parámetros de red en $a = 5.4434 \text{ \AA}$ y $c = 10.8418 \text{ \AA}$. Además, mediante Raman se identificó un pico característico de CZTS en 388 cm^{-1} , acompañado con un pico de Cu_2SnS_3 en el desplazamiento Raman 378 cm^{-1} . Los valores de las películas desarrolladas mediante este tratamiento presentan un valor en su brecha de energía en 1.48 eV.

Los análisis de SEM muestran que las películas sin tratamientos térmicos presentan aglomeración de granos pequeños con vacíos integrados y en las películas con tratamientos en ambiente de azufre a temperaturas superiores a 500 °C muestran una mejor cristalización con granos más uniformes y compactos

Por lo anterior, se requieren de más estudios, haciendo énfasis a la optimización de la estequiometría en los compuestos binarios, espesor de las películas y cantidad de azufre en los tratamientos post-depósito para estudiar su influencia y con ello obtener una película absorbadora de CZTS en su fase pura con para la fabricación de una celda solar

Referencias.

- [1] G. B. Mundial. (2019). *Consumo de energía procedente de combustibles fósiles (% del total)*. Available: <http://datos.bancomundial.org/indicador/EG.USE.COMM.FO.ZS?end=2013&start=1997>
- [2] K. Zweibel, "The Terawatt Challenge for Thin Film Photovoltaics," in *Thin Film Solar Cells*, J. P. a. V. Arkhipov, Ed., ed: John Wiley & Sons, 2006.
- [3] H. Katagiri, "Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 480–481, pp. 426-432, 6/1/ 2005.
- [4] P. S. Vasekar and T. P. Dhakal, *Thin Film Solar Cells Using Earth-Abundant Materials*, 2013.
- [5] W. Shockley and H. J. Queisser, "Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 32, pp. 510-519, 1961.
- [6] B. A. Schubert, B. Marsen, S. Cinque, T. Unold, R. Klenk, S. Schorr, *et al.*, "Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells by fast coevaporation," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 19, pp. 93-96, 2011.
- [7] T. Tanaka, A. Yoshida, D. Saiki, K. Saito, Q. Guo, M. Nishio, *et al.*, "Influence of composition ratio on properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films fabricated by co-evaporation," *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. S29-S33, 8/31/ 2010.
- [8] A. Weber, H. Krauth, S. Perlt, B. Schubert, I. Kötschau, S. Schorr, *et al.*, "Multi-stage evaporation of Cu₂ZnSnS₄ thin films," *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 2524-2526, 2/2/ 2009.
- [9] V. G. Rajeshmon, C. S. Kartha, K. P. Vijayakumar, C. Sanjeeviraja, T. Abe, and Y. Kashiwaba, "Role of precursor solution in controlling the opto-electronic properties of spray pyrolysed Cu₂ZnSnS₄ thin films," *Solar Energy*, vol. 85, pp. 249-255, 2// 2011.
- [10] S. M. Pawar, B. S. Pawar, A. V. Moholkar, D. S. Choj, J. H. Yun, J. H. Moon, *et al.*, "Single step electrosynthesis of Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin films for solar cell application," *Electrochimica Acta*, vol. 55, pp. 4057-4061, 4/30/ 2010.
- [11] M. Kazuya, T. Kunihiko, N. Yuya, and U. Hisao, "Annealing Temperature Dependence of Properties of Cu₂ZnSnS₄ Thin Films Prepared by Sol–Gel Sulfurization Method," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 50, p. 05FB08, 2011.
- [12] F. Liu, Y. Li, K. Zhang, B. Wang, C. Yan, Y. Lai, *et al.*, "In situ growth of Cu₂ZnSnS₄ thin films by reactive magnetron co-sputtering," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, pp. 2431-2434, 12// 2010.
- [13] C. M. Fella, Y. E. Romanyuk, and A. N. Tiwari, "Technological status of Cu₂ZnSn(S,Se)₄ thin film solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 119, pp. 276-277, 2013 2013.
- [14] B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhu, N. A. Bojarczuk, S. J. Chey, and S. Guha, "Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant Cu₂ZnSnS₄ absorber," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 21, pp. 72-76, 2013.
- [15] P. A. Fernandes, P. M. P. Salomé, A. F. Sartori, J. Malaquias, A. F. da Cunha, B.-A. Schubert, *et al.*, "Effects of sulphurization time on Cu₂ZnSnS₄ absorbers and thin films solar cells obtained from metallic precursors," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 115, pp. 157-165, 2013 2013.
- [16] P. R. Ghediya, T. K. Chaudhuri, and D. Vankhade, "Electrical conduction of CZTS films in dark and under light from molecular solution ink," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 685, pp. 498-506, 2016/11/15/ 2016.
- [17] Z. Zaihasraf, C. Puvaneswaran, R. Mohammad Junaebur, A. Md, A. Mohammad Mezbaul, A. O. Zeid Abdullah, *et al.*, "Effects of sulfurization temperature on Cu₂ZnSnS₄ thin film

- deposited by single source thermal evaporation method," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 54, p. 08KC18, 2015.
- [18] E. B. A. Rafael Martí Valls, Diego Frava Chiva, Ivan Calvet Roures, Teodora Stoyanova Lyubenova., *Síntesis y depósitos de capas fotoabsorbentes tipo CIGS para dispositivos fotovoltaicos.*, 2015.
- [19] M. Askari, V. Mirzaei Mahmoud Abadi, and M. Mirhabibi, *Types of Solar Cells and Application* vol. 3, 2015.
- [20] S. Sharma, K. K. Jain, and A. Sharma, "Solar Cells: In Research and Applications" *Materials Sciences and Applications*, vol. Vol.06No.12, p. 12, 2015.
- [21] J. Yan and B. R. Saunders, "Third-generation solar cells: a review and comparison of polymer:fullerene, hybrid polymer and perovskite solar cells," *RSC Advances*, vol. 4, pp. 43286-43314, 2014.
- [22] I. Mártil. (2017). *¿Cómo lograr energía limpia y abundante?: de la célula solar al sistema fotovoltaico.* Available: <https://blogs.publico.es/ignacio-martil/2017/06/23/como-lograr-energia-limpia-y-abundante-de-la-celula-solar-al-sistema-fotovoltaico/>
- [23] K. W. Böer., *Handbook of the Physics of Thin-Film Solar Cells.* . Naples, USA, 2013.
- [24] J. Newell, *Ciencia de Materiales - Aplicaciones en Ingeniería*, 1 ed. México.: John Wiley & Sons, Inc., 2010.
- [25] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics.*, 8th ed. vol. 1. Estados Unidos: Jonh Wiley and Sons, Inc., 2005.
- [26] A. Singh, J. Tiwari, A. Yadav, and R. Kumar, *MATLAB User Interface for Simulation of Silicon Germanium Solar Cell* vol. 2015, 2015.
- [27] K. V. Shalimova, *Física de los Semiconductores.* vol. 1. Moscú, Rusia.: Editorial MIR, 1975.
- [28] R. Q. Torres., *Electrónica física. Principios físicos, materiales y dispositivos.*, 1 ed. vol. 1. México: Universidad Autónoma Metropolitana., 1996.
- [29] P. V. Pavlop., *Física del estado sólido.* . Moscú., 1987.
- [30] W. F. S. J. Hashemid., *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales.*, 4 ed. vol. 1. México: McGraw-Hill, 2006.
- [31] W. D. Callister, *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales:* Limusa Wiley, 2009.
- [32] H. P. Quiroz, J. A. Calderón, and A. Dussan, "Estructura cristalina del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ depositado por co-evaporación: análisis comparativo estannita-kesterita," *Universitas Scientiarum*, vol. 19, pp. 115-121, 2014.
- [33] S. Delbos, "Kèsterite thin films for photovoltaics : a review," *EPJ Photovolt.*, vol. 3, p. 35004, 2012.
- [34] N. S. H. Katagiri, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, T. Yokota., "Preparation and Evaluation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films by Sulfurization of E-B Evaporated Precursors.," *Technical Digest of the 9th International Conference of Photovoltaic Science and Engineering*, p. 745, 1996.
- [35] H. Katagiri, K. Saitoh, T. Washio, H. Shinohara, T. Kurumadani, and S. Miyajima, "Development of thin film solar cell based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 65, pp. 141-148, 2001.
- [36] H. Katagiri, K. Jimbo, W. S. Maw, K. Oishi, M. Yamazaki, H. Araki, *et al.*, "Development of CZTS-based thin film solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 2455-2460, 2/2/ 2009.
- [37] W. Wang, M. T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, Y. Zhu, *et al.*, "Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency," *Advanced Energy Materials*, vol. 4, 2014.
- [38] J. T. S. S. R. Hall, J. M. Stewart, "Kesterite, $\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{SnS}_4$, and stannite, $\text{Cu}_2(\text{Fe,Zn})\text{Sn}_4$, structurally similar but distinct minerals," *The Canadian Mineralogist*, vol. 16, pp. 131-137, 1978.

- [39] K. Wasa, M. Kitabatake, and H. Adachi, "1 - Thin Film Materials and Devices," in *Thin Film Materials Technology*, K. Wasa, M. Kitabatake, and H. Adachi, Eds., ed Norwich, NY: William Andrew Publishing, 2004, pp. 1-16.
- [40] I. Repins, C. Beall, N. Vora, C. DeHart, D. Kuciauskas, P. Dippo, *et al.*, "Co-evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ films and devices," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 101, pp. 154-159, 6// 2012.
- [41] Y. Zhu, Y. Chen, T. Shen, J. Yi, G. Gan, and Q. Huang, "Direct current magnetron sputtered $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films using a ceramic quaternary target," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 727, pp. 1115-1125, 2017.
- [42] Q. Liu, Z. Cai, D. Han, and S. Chen, "Natural Intermediate Band in I(2)-II-IV-VI(4) Quaternary Chalcogenide Semiconductors," *Scientific Reports*, vol. 8, p. 1604, 2018 2018.
- [43] K. Hartman, B. Newman, J. L. Johnson, H. Du, P. Fernandes, V. Chawla, *et al.*, *Detection of ZnS phases in CZTS thin-films by EXAFS*, 2011.
- [44] F. Yang, R. Ma, W. Zhao, X. Zhang, and X. Li, "Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) absorber films based on different compound targets," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 689, pp. 849-856, 12/25/ 2016.
- [45] M. Cao, L. Li, B. L. Zhang, J. Huang, L. J. Wang, Y. Shen, *et al.*, "One-step deposition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films for solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 117, pp. 81-86, 10// 2013.
- [46] X. Guo, J. Han, H. Zhang, X. Lv, J. Yan, and R. Sun, "Sol-gel synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films under mild conditions," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 697, pp. 361-366, 2017.
- [47] Y. B. K. Kumar and V. S. Raja, "Investigations on the growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films for solar cell absorber layer," *Surfaces and Interfaces*, vol. 9, pp. 233-237, 2017.
- [48] S. Mahajan, E. Stathatos, N. Huse, R. Birajdar, A. Kalarakis, and R. Sharma, "Low cost nanostructure kesterite CZTS thin films for solar cells application," *Materials Letters*, vol. 210, pp. 92-96, 2018.
- [49] W. Wang, H. Shen, F. Jiang, X. He, and Z. Yue, "Low-cost chemical fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ microparticles and film," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 24, pp. 1813-1817, 2013// 2013.
- [50] N. Kattan, B. Hou, D. J. Fermín, and D. Cherns, "Crystal structure and defects visualization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanoparticles employing transmission electron microscopy and electron diffraction," *Applied Materials Today*, vol. 1, pp. 52-59, 2015/11/01/ 2015.
- [51] H. R. Jung, S. W. Shin, K. V. Gurav, M. P. Suryawanshi, C. W. Hong, H. S. Yang, *et al.*, "Phase evolution of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) kesterite thin films during the sulfurization process," *Ceramics International*, vol. 41, pp. 13006-13011, 2015/12/01 2015.
- [52] R. B. V. Chalapathy, G. S. Jung, and B. T. Ahn, "Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films by sulfurization of Cu/ZnSn/Cu precursor layers in sulfur atmosphere for solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, pp. 3216-3221, 2011.
- [53] A. Hannachi, H. Oueslati, N. Khemiri, and M. Kanzari, "Effects of sulfurization on the optical properties of $\text{Cu}_2\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SnS}_4$ thin films," *Optical Materials*, vol. 72, pp. 702-709, 2017.
- [54] E. M. Yoshio Waseda, Kozo Shinoda. (2011). *X-Ray Diffraction Cristalography (1 ed.)*.
- [55] D. R. Askeland, *The Science and Engineering of Materials*, 3 ed. vol. I, 1996.
- [56] M. Birkholz, P. Fewster, and C. Genzel, *Thin Film Analysis by X-ray Scattering* vol. 58, 2005.
- [57] T. Owen., *Fundamentos de la espectroscopia UV-visible moderna*. vol. 1. Alemania.: Agilent Technologies., 2000.
- [58] G. Pérez. (2019). *Espectrometría ultravioleta-visible (1 ed.)*. Available: https://www.espectrometria.com/espectrometra_ultravioleta-visible

- [59] R. Touati, M. B. Rabeh, and M. Kanzari, "Structural and Optical Properties of the New Absorber $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films Grown by Vacuum Evaporation Method," *Energy Procedia*, vol. 44, pp. 44-51, 2014/01/01/ 2014.
- [60] W. Wang, H.-L. Shen, J.-L. Jin, J.-Z. Li, and Y. Ma, "Effect of thermal pretreatment of metal precursor on the properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films," *Chinese Physics B*, vol. 24, p. 056805, 2015.
- [61] K. N. a. C. W. B. Jonh R. Ferraro, "Introductory Raman Spectroscopy," vol. 2nd, ed: Elsevier, 2003.
- [62] B. Schrader, *Infrared and Raman Spectroscopy*. Germany: VHC, 1995.
- [63] S.-L. Zhang., "Basic Knowledge of Raman Spectroscopy," in *Raman Spectroscopy and its Application in Nanostructures*. vol. 1, ed: John Wiley and Sons Ltd., 2012, pp. 3-17.
- [64] M. P. C. Fernández. (2018). *Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)*. Available: <https://www.ubu.es/parque-cientifico-tecnologico/servicios-cientifico-tecnicos/microscopia/microscopia-electronica-de-barrido-meb>
- [65] P. B. B. Miguel Ipohorsk, "Microscopía electrónica de barrido en la ccaracterización de Materiales.," in *Ciencia e Investigación*. vol. 63, ed. Argentina.: Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), 2013, pp. 43-53.
- [66] N. Thota, M. Gurubhaskar, M. A. Sunil, P. Prathap, Y. P. V. Subbaiah, and A. Tiwari, "Effect of metal layer stacking order on the growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films," *Applied Surface Science*, vol. 396, pp. 644-651, 2/28/ 2017.
- [67] X. Wu, W. Liu, S. Cheng, Y. Lai, and H. Jia, "Photoelectric properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited by thermal evaporation," *Journal of Semiconductors*, vol. 33, p. 022002, 2012.
- [68] T. G. Sánchez, X. Mathew, and N. R. Mathews, "Obtaining phase-pure CZTS thin films by annealing vacuum evaporated CuS/SnS/ZnS stack," *Journal of Crystal Growth*, vol. 445, pp. 15-23, 2016/07/01/ 2016.
- [69] B. Shin, T. Gershon, and S. Guha, "CZTS-Based Thin-Film Solar Cells Prepared via Coevaporation," in *Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells*, ed: John Wiley & Sons Ltd, 2014, pp. 335-361.
- [70] T. Mise, S. Tajima, T. Fukano, K. Higuchi, and H. Katagiri, "In situ process monitoring during multistage coevaporation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 33, p. 021206, 2015.
- [71] K. Kaur, M. Sood, N. Kumar, H. H. Nazari, G. S. Gudavalli, T. P. Dhakal, *et al.*, "Critical role of Zn/Sn ratio to enhance Cu-Zn-Sn-S solar cell efficiency by suppressing detrimental Cu_{2-x}S secondary phase," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 179, pp. 22-30, 2018.
- [72] J. P. Teixeira, P. M. P. Salomé, M. G. Sousa, P. A. Fernandes, S. Sadewasser, A. F. da Cunha, *et al.*, "Optical and structural investigation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ based solar cells," *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, vol. 253, pp. 2129-2135, 2016.
- [73] S. A. Bashkirov, U. S. Hekkel, M. S. Tivanov, and A. M. Saad, " $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization in melted sulfur," *Materials Letters*, vol. 220, pp. 126-128, 2018.
- [74] M. Takahiro, T. Shin, F. Tatsuo, H. Kazuo, and K. Hironori, "Influence of chemical composition on the properties of directly coevaporated Cu-Zn-Sn-S-based thin films and solar cells," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 55, p. 012303, 2016.
- [75] Z. Kışnişçi, F. Ozel, Ö. Yüksel, and N. tuğluoğlu, *Optical characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystals thin film* vol. 27, 2016.
- [76] T. Gürel, C. Sevik, and T. Çağın, "Characterization of vibrational and mechanical properties of quaternary compounds $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ in kesterite and stannite structures," *Physical Review B*, vol. 84, p. 205201, 11/01/ 2011.

- [77] F. Al-Hazmi and F. Yakuphanoglu, "Cu₂ZnSnS₄:graphene oxide nanocomposites based photoresponse devices," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 653, pp. 561-569, 2015/12/25/ 2015.
- [78] A. M. Ayala, N. R. Mathews, M. Pal, G. K. Gupta, A. Dixit, and X. Mathew, "Facile synthesis of Cu₂ZnGeS₄ thin films from binary metal sulfides and study of their physical properties," *Thin Solid Films*, vol. 676, pp. 68-74, 2019/04/30/ 2019.

Noé de la Cruz Santiago.pdf

 Universidad Juárez Autónoma de Tabasco

Detalles del documento

Identificador de la entrega

trn:oid:::3117:579937400

Fecha de entrega

17 abr 2026, 3:56 p.m. GMT-6

Fecha de descarga

17 abr 2026, 4:40 p.m. GMT-6

Nombre del archivo

Noé de la Cruz Santiago.pdf

Tamaño del archivo

2.2 MB

74 páginas

14.697 palabras

97.689 caracteres




8% Similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para ca...

Filtrado desde el informe



- ▶ Bibliografía
- ▶ Texto citado
- ▶ Coincidencias menores (menos de 15 palabras)
- ▶ Abstract

Fuentes principales

- 8%  Fuentes de Internet
- 2%  Publicaciones
- 3%  Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

Marcas de integridad

N.º de alertas de integridad para revisión

-  **Caracteres reemplazados**
303 caracteres sospechosos en N.º de páginas
Las letras son intercambiadas por caracteres similares de otro alfabeto.
-  **Texto oculto**
251 caracteres sospechosos en N.º de páginas
El texto es alterado para mezclarse con el fondo blanco del documento.

Los algoritmos de nuestro sistema analizan un documento en profundidad para buscar inconsistencias que permitirían distinguirlo de una entrega normal. Si advertimos algo extraño, lo marcamos como una alerta para que pueda revisarlo.

Una marca de alerta no es necesariamente un indicador de problemas. Sin embargo, recomendamos que preste atención y la revise.

Fuentes principales

- 8% Fuentes de Internet
- 2% Publicaciones
- 3% Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

Fuentes principales

Las fuentes con el mayor número de coincidencias dentro de la entrega. Las fuentes superpuestas no se mostrarán.

1	Trabajos entregados	Universidad Juárez Autónoma de Tabasco on 2025-09-08	2%
2	Trabajos entregados	Universidad Juárez Autónoma de Tabasco on 2025-09-11	<1%
3	Internet	www.tdx.cat	<1%
4	Internet	areatecnologia.com	<1%
5	Internet	www.ciees.edu.mx	<1%
6	Internet	www.facet.unt.edu.ar	<1%
7	Internet	repositorioinstitucional.uson.mx	<1%
8	Internet	ia803101.us.archive.org	<1%
9	Internet	nanocienciainforma.wordpress.com	<1%
10	Internet	hdl.handle.net	<1%
11	Internet	www.coursehero.com	<1%

12	Internet	tesis.ipn.mx	<1%
13	Internet	repositorio.unicach.mx	<1%
14	Internet	zagan.unizar.es	<1%
15	Internet	inis.iaea.org	<1%
16	Internet	pt.slideshare.net	<1%
17	Internet	dspace.univ-djelfa.dz:8080	<1%
18	Publicación	de Castro, Adailton Neres. "Hiperpolarizabilidade Molecular de Segunda Ordem e...	<1%
19	Internet	repositorioinstitucional.buap.mx	<1%
20	Internet	espartaco.azc.uam.mx	<1%
21	Internet	idoc.pub	<1%
22	Internet	ricaxcan.uaz.edu.mx	<1%