

Universidad de Guadalajara

Centro Universitario de los Valles



Doctorado en Ciencias Físico Matemáticas con Orientación en
Nanociencias

División de Estudios Científicos y Tecnológicos

**“Desarrollo de Películas Semiconductoras Nanoestructuradas
de SnSSe y $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ para Aplicación en Celdas Solares”**

Tesis que para obtener el grado de:

Doctor en Ciencias Físico Matemáticas

Presenta:

M.E.R. Carlos Alonso Meza Avendaño

Director de Tesis:

Dra. Nini Rose Mathews

Co-director de Tesis:

Dra. Rocío Castañeda Valderrama

Ameca, Jalisco. Marzo de 2017



UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA

CENTRO UNIVERSITARIO DE LOS VALLES
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
COORDINACION DE DOCTORADO EN CIENCIAS FISICO MATEMATICAS

Oficio DCFM/026/2017

Dr. Víctor Manuel Castillo Girón
Secretario Académico
CUVALLES

At'n Mtro. Abraham Vega Tapia

PRESENTE

Por este medio me permito hacer constar que el **Mtro. Carlos Alonso Meza Avendaño** con código **214298894**, ha concluido su tesis para optar por el grado de Doctor en Ciencias Físico Matemáticas, con la orientación nanociencias con el tema titulado **“Desarrollo de Películas Semiconductoras Nanoestructuradas de SnSSe y Cu₂ZnSnS₄ para Aplicación en Celdas Solares”**.

La tesis ha sido revisada por los integrantes de la Junta Académica y los lectores asignados de este posgrado y habiendo informado que **CUMPLE** con los requerimientos exigidos por el programa para su realización, considera apta para su presentación para examen de grado. La junta académica ha asignado una calificación de 100 al trabajo de tesis. Así mismo, le informo que el estudiante ya ha cubierto la totalidad de los demás créditos correspondientes al plan de estudios del programa.

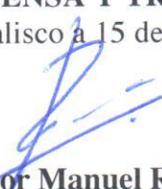
- Dr. Germán Pérez Hernández(Presidente)
- Dra. Rocío Castañeda Valderrama(Secretario)
- Dr. Marciano Sánchez Tizapa (Vocal)
- Dra. Alejandra Carreón Álvarez(Vocal)
- Dra. Nini Rose Mathews (Vocal)

Sin otro particular, aprovecho la oportunidad para reiterarle mi atenta y distinguida consideración.

ATENTAMENTE

“PIENSA Y TRABAJA”

Ameca Jalisco a 15 de Marzo de 2017


Dr. Víctor Manuel Rentería Tapia
Coordinador de Doctorado en
Ciencias Físico Matemáticas



UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA
C. UNIVERSITARIO
DE LOS VALLES
Coordinación de Doctorado
en Ciencias Físico Matemáticas

c.c.p. Dra. Ana Gabriela Ramírez Flores
c.c.p. Archivo

Dedicado a mi familia.

Mis padres:

Luis Fernando Meza Chanona

Alba del Carmen Avendaño Alfonzo

Mi hermano:

Luis Fernando Meza Avendaño

Mi esposa y mi hija:

Liliana Elizabeth Gutiérrez Alvarado

María Fernanda Meza Gutiérrez

Agradecimientos.

Agradezco sinceramente:

Al Centro Universitario de los Valles CUValles-UdeG, por darme la oportunidad de estudiar un posgrado.

Al Instituto de Energías Renovables IER-UNAM, por prestarnos lo equipos necesarios para la realización del trabajo de investigación de esta tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por otorgarme la beca de manutención, No. registro becario: 284418, No. de beca: 376970, ID del programa: 003105.

A la Dra. Nini Rose Mathews, por su amistad, asesoramiento y dirección de la tesis.

A la Dra. Rocío Castañeda Valderrama, por su amistad y asesoramiento.

Al Dr. Xavier Mathew por su amistad, apoyo, asesoramiento y estancia en el Instituto de Energías Renovables.

Al Dr. Víctor Manuel Rentería Tapia, coordinador del posgrado, por brindarnos su apoyo incondicional.

Al Dr. Amaury Suarez Gómez, por su amistad y asesoramiento.

Al Dr. Marciano Sánchez Tizapa, por su amistad y asesoramiento.

A la Dra. María Alejandra Carreón Álvarez, por su apoyo y amistad.

Al Dr. Arturo Martínez Ayala, por su apoyo incondicional en las caracterizaciones AFM de las películas.

A la M.I. María Luisa Ramón García, por su apoyo en caracterización en la estructura de las películas.

Al M. en C. José Campos Álvarez y al Ing. Rogelio Morán Elvira, por su apoyo en las caracterizaciones de morfología y composición en las películas.

Al Mtro. Gildardo Casarrubias Segura, por su apoyo en caracterización de las películas y en general.

Al Dr. Baudel Lara Lara del IER-UNAM, por su amistad y asesoramiento en el depósito de contactos traseros de Molibdeno por la técnica de Sputtering.

Al proyecto de PAPIIT IN107815 por el apoyo recibido para la realización de este trabajo.

Al proyecto de CONACyT 238869 por el apoyo recibido para la realización de este trabajo.

Al proyecto de CEMISOL P28 por el apoyo recibido para la realización de este trabajo.

Al proyecto de PAPIIT IN113214 por el apoyo recibido para la realización de este trabajo.

Al proyecto de CONACyT-DST 2015 #266406 por el apoyo recibido para la realización de este trabajo.

Al proyecto de VIEP 2017 por el apoyo recibido para la realización de este trabajo.

A todos mis profesores y amigos que tuve durante mis estudios de posgrado.

Contenido

Índice de figuras y tablas.....	I
Abreviaturas y simbología	III
Resumen.....	V
Abstract.....	VII
1. Introducción.....	1
1.1 Objetivo general.....	3
1.2 Objetivos específicos.....	4
1.3 Justificación.....	4
2. Conceptos fundamentales.....	5
2.1 Semiconductores.....	5
2.1.1 Semiconductores intrínsecos y extrínsecos.....	6
2.1.2 Dopado de semiconductores.....	6
2.2 Estructura de bandas en semiconductores.....	7
2.3 Películas delgadas.....	8
2.4 Métodos de depósito de películas delgadas.....	9
2.4.1 Pulverización catódica.....	10
2.4.2 Evaporación térmica en vacío.....	11
2.4.3 Depósito por baño químico.....	12
2.4.4 Electrodeposición.....	14
2.5 Técnicas de caracterización de películas delgadas.....	17
2.5.1 Difracción de rayos X.....	17
2.5.2 Espectroscopia Raman.....	19
2.5.3 Microscopia electrónica de barrido.....	22
2.5.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.....	25
2.5.5 Espectroscopia ultravioleta/visible.....	26
2.6 Celda solar de película delgada.....	29
2.6.1 Principio de funcionamiento de la celda solar.....	29
2.6.2 Homounión y heterounión.....	31
3. Desarrollo de películas delgadas de SnSSe.....	34

3.1 Depósito de películas delgadas de SnS.	34
3.2 Tratamiento térmico para fase cristalina de SnSSe.	34
3.3 Caracterización de películas delgadas de SnSSe.	35
4. Desarrollo de películas delgadas de Cu ₂ ZnSnS ₄ a partir de películas de SnS/Cu/ZnS.	46
4.1 Desarrollo de películas delgadas de CZTS.	46
4.1.1 Depósito de SnS por electrodeposición.	46
4.1.2 Depósito de Cu por electrodeposición.	48
4.1.3 Depósito de ZnS por evaporación térmica.	49
4.1.4 Tratamiento térmico de película multicapas SnS/Cu/ZnS.	50
4.2 Caracterización de las películas de Cu ₂ ZnSnS ₄	51
5. Desarrollo de prototipo de celda solar CZTS/CdS.	61
5.1 Depósito de molibdeno como contacto trasero.	61
5.2 Desarrollo de películas de CZTS sobre sustratos de Mo.	62
5.3 Depósito de CdS con estructura cúbica y hexagonal por baño químico.	63
5.3.1 CdS hexagonal.	63
5.3.2 CdS cúbico.	64
5.4 Depósito del contacto transparente de i-ZnO y ZnO:Al.	65
5.5 Resultados del prototipo de celda solar.	67
5.5.1 Películas de CZTS.	67
5.5.2 Películas de CdS hexagonal.	70
5.5.3 Películas de CdS cúbico.	73
5.5.4 Películas de ZnO:Al.	75
5.5.5 Prototipo de celda solar.	78
6. Conclusiones.	82
6.1 Películas delgadas de SnSSe.	82
6.2 Películas de CZTS a partir de película multicapa de SnS/Cu/ZnS.	82
6.3 Prototipo de celda solar con configuración Mo/Cu ₂ ZnSnS ₄ /CdS/ZnO:Al.	83
Glosario.	85
Bibliografía.	89

Índice de figuras y tablas.

Figura 1 Diagrama de bandas	7
Figura 2 Pulverizador Catódico a) pulverizador de corriente directa, b) pulverizador de radiofrecuencia. (Lara Lara, 2016).	10
Figura 3 Sistema de evaporación térmica.	12
Figura 4 Baño químico.	13
Figura 5 Celda de tres electrodos	16
Figura 6 Descripción bidimensional de la reflexión de un haz de rayos-X desde dos planos cristalinos paralelos separados por una distancia d	18
Figura 7 Diagrama de niveles de energía mostrando las tres formas de dispersión de la radiación electromagnética.	20
Figura 8 Espectro esquemático de Raman.	21
Figura 9 Microscopio electrónico de barrido (Departamento de Ciencias Químicas, 1999)	23
Figura 10 Esquema de espectrofotómetro convencional (Owen, 2000).	27
Figura 11 Unión p-n en equilibrio.	30
Figura 12 Diagrama de circuito eléctrico de una celda solar.	31
Figura 13 Diagrama de bandas de una homounión antes y después del equilibrio.	31
Figura 14 Diagrama de bandas de energía de una heterounión antes del equilibrio.	32
Tabla 1 Tratamientos térmicos para la formación de SnSSe	35
Figura 15 Difractograma de películas delgadas de SnS con tratamiento térmico de Se, a) sin tratamiento térmico, b) 300 °C, c) 400 °C y d) 500 °C.	36
Figura 16 Difractograma de una película delgada de SnS con tratamiento térmico a 500 °C, 2 mg Se y 6 mg S.	38
Figura 17 Películas delgadas de SnS con tratamiento térmico de S/Sea 500 °C, SSe19CM (2 mg Se y 8 mg S) y SSe20CM (2 mg Se y 10 mg S).	39
Figura 18 Difractograma de película delgada de SnSSe.	40
Figura 19 AFM de la película de SnSSe a) micrografías 2D, 3D y b) histograma de la distribución del tamaño de grano.	41
Figura 20 Brecha de energía de la película delgada a) SnS y b) SnSSe.	43
Tabla 2 Conductividad y fotosensibilidad de las películas de SnS y SnSSe.	44
Figura 21 Fotorespuesta de la película delgada de SnS y SnSSe.	45
Figura 22 Depósito de SnS en una celda de tres electrodos.	47
Figura 23 Depósito de Cu en celda de tres electrodos.	48
Figura 24 Evaporadora térmica a) panel de control, b) cámara de vacío.	49

Figura 25 Difractograma de rayos X del tratamiento de películas multicapas SnS/Cu/ZnS a a) 350 °C, b) 450 °C y c) 550 °C por 30 minutos en atmosfera de N ₂ /S.	51
Figura 26 Espectro Raman de películas multicapas SnS/Cu/ZnS: a) sin tratamiento térmico y a b) 350 °C, c) 450 °C y d) 550 °C con atmosfera de N ₂ /S.....	53
Tabla 3 Posición de los picos Raman del material CZTS, así como de los materiales ternarios y binarios.	54
Figura 27 Micrografía SEM de una película de CZTS, y magnificación de la misma.	55
Figura 28 Grafica de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ para el cálculo de la brecha de energía.	56
Figura 29 Fotorespuesta de la película de CZTS.	57
Figura 30 Grafica de $\ln I$ vs $1/T$ de la película de CZTS.	58
Figura 31 Respuesta fotoelectroquímica de CZTS bajo iluminación pulsada.	59
Figura 32 a) Pulverizador catódico de corriente directa y b) sustrato de Mo.....	62
Figura 33 Baño químico de CdS con estructura hexagonal.	64
Figura 34 Baño químico CdS cúbico a) inicio del depósito, b) término del depósito.	65
Figura 35 Plasma creado por la pulverización del ZnO:Al.....	66
Figura 36 SEM de depósito de Mo por Sputtering de corriente directa.	67
Figura 37 DRX de las capas a) SnS, b) SnS/Cu y c) SnS/Cu/ZnS para la formación de la película delgada de CZTS.	68
Figura 38 DRX de película delgada de Mo/CZTS a 550 °C.....	69
Figura 39 Espectro Raman de la película Mo/Cu ₂ ZnSnS ₄	70
Figura 40 Difractograma de rayos X de CdS hexagonal.	71
Figura 41 Micrografía SEM de la película de CdS con estructura hexagonal.	71
Figura 42 Brecha de energía prohibida de la película de CdS hexagonal.....	72
Figura 43 Difractograma de rayos X de la película delgada de CdS con estructura cúbica.....	73
Figura 44 Imagen SEM de la película de CdS cúbico.	74
Figura 45 Brecha de energía prohibida de la película de CdS cúbico.....	75
Figura 46 Difractograma de rayos X de ZnO:Al.....	76
Figura 47 Micrografía SEM de la película de ZnO:Al.	77
Figura 48 Brecha de energía de la película de ZnO:Al.....	78
Figura 49 Curva J-V de la celda CZTS/CdS hexagonal.	79
Tabla 4 Cálculos eléctricos de la celda CZTS/CdS hexagonal bajo iluminación ...	79
Figura 50 Curva J-V del prototipo de celda solar de CZTS/CdS cúbico.....	81

Abreviaturas y simbología

AFM: Microscopio de fuerza atómica

CZTS: Kesterita ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$)

CIGS: CuInGaSe_2

CdTe: Teluro de cadmio

CdS: Sulfuro de cadmio

DRX: Difracción de rayos X

FWHM: Ancho del máximo pico a su altura media

TCO: Óxido conductor transparente

SEM: Microscopio electrónico de barrido

SnSSe: Seleniuro sulfuro de estaño

UV-Vis: Espectroscopia ultravioleta-visible

XPS: Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

c: Velocidad de la luz (3×10^8 m/s)

e^- : Electrón (carga negativa)

E_a : Energía de activación

E_c : Banda de conducción

E_g : Brecha de energía

E_v : Banda de valencia

f, ν : Frecuencia

FF: Factor de llenado

h^+ : Hueco (carga positiva)

h: Constante de Planck

I_{sc} : Corriente de corto circuito

I_{mp} : Corriente de máxima potencia

k, k_B : Constante de Boltzmann (8.6173324×10^{-5} eV/K)

P_{in} : Potencia incidente de la luz

$q\phi$: Función de trabajo

$q\chi$: Afinidad electrónica

R : Resistencia

R : Reflectancia

rms: Raíz cuadrada de la rugosidad promedio

R_{sh} : Resistencia de derivación o paralela

R_s : Resistencia en serie

S_{ph} : Foto-sensibilidad

V_{oc} : Voltaje a circuito abierto

V_{mp} : Voltaje de máxima potencia

λ : Longitud de onda

α : Coeficiente óptico de absorción

ϕ : Resistividad

σ : Conductividad

Resumen.

En el presente trabajo se desarrollaron películas delgadas de SnSSe y $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, con propiedades adecuadas para su aplicación en celdas solares, como son la brecha de energía prohibida y el coeficiente de absorción óptico. Así también se desarrolló el prototipo de una celda solar de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{CdS}$ y se estudiaron sus características eléctricas.

El material de SnSSe se desarrolló a partir de la película de SnS por diferentes condiciones de tratamientos térmicos en atmósferas controladas de Se y S/Se, cambiando temperaturas de horneado y tiempo. Los estudios estructurales, morfológicos y optoelectrónicos se realizaron por técnicas como difracción de rayos X (DRX), microscopía de fuerza atómica (AFM) y fotorespuesta.

La formación del material de SnSSe se logró con tratamientos térmicos de S/Se a temperaturas de 500 °C con un tiempo de horneado de 15 minutos, en la difracción de rayos X se observó buen acoplamiento con la tarjeta JCPDS No. 48-1225, con un tamaño promedio de cristal de 18 nm. La micrografía de AFM mostró una película granular con zonas de aglomerados y una forma de grano esférica, con una rugosidad promedio de 27 nm. La brecha de energía de la película se estimó a partir de los espectros ópticos mostrando un valor de 1.26 eV y $\alpha: 10^4 \text{ cm}^{-1}$. La película SnSSe mostro mayor fotosensibilidad a la luz con un valor de 0.25, en comparación a la película de SnS en la medición de la fotorespuesta, lo que la convierte en una excelente candidata para aplicaciones fotovoltaicas.

Las películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ fueron desarrolladas por tratamiento térmico a diferentes temperaturas en atmósfera de N_2/S de la película multicapa de SnS/Cu/ZnS, estas fueron depositadas por electrodeposición secuencial de SnS y Cu, seguidas por una evaporación térmica de ZnS. El análisis estructural, morfológico y optoelectrónico se llevó a cabo utilizando diferentes técnicas como la difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Raman, microscopio electrónico de barrido (SEM) y fotorespuesta.

La técnica de Espectros Raman de las películas confirmó que el tratamiento térmico de 550 °C dio lugar a la formación de la fase CZTS pura, con bandas principales en 287, 337, 368 y 667 cm^{-1} . La brecha de energía se estimó a partir de los espectros ópticos mostrando una transición directa a 1.57 eV, además las películas son fotosensibles a la luz y la medición fotoelectroquímica (PEC) mostró que el material es de tipo-p.

Se realizó un prototipo de celda solar basado en una configuración de Mo/CZTS/CdS/ZnO:Al (la capa ventana se depositó en su forma hexagonal y cúbica). Los estudios estructurales, morfológicos y ópticos de cada capa del prototipo fueron analizados por las técnicas de DRX, SEM y espectroscopia ultravioleta visible y las mediciones eléctricas de la celda solar se realizaron a partir de curvas I-V. El prototipo de la celda solar únicamente presentó curvas I-V con rectificación para la estructura hexagonal de la capa ventana, con valores bajo iluminación de V_{oc} : 0.275 V, J_{sc} : 3.51×10^{-5} A/cm², FF: 0.3 y n : 7.0130×10^{-5} .

Abstract.

In the present work thin films of SnSSe and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ were developed, with adequate properties for their application in solar cells, such as the energy gap and the optical absorption coefficient. Also, the prototype of a $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{CdS}$ solar cell was developed and its electrical characteristics were studied.

The SnSSe material was developed from the SnS film by different heat treatment conditions in controlled Se and S/Se atmospheres, changing baking temperatures and time. Structural, morphological and optoelectronic studies were performed by techniques such as X ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM) and photoresist.

The formation of the SnSSe material was achieved by thermal treatments of S/Se at temperatures of 500 °C with an annealing time of 15 minutes, in X ray diffraction a good coupling was observed with the JCPDS No. 48-1225, with an average crystal size of 18 nm. The AFM micrograph showed a granular film with zones of agglomerates and a spherical grain shape, with an average roughness of 27 nm. The energy gap of the film was estimated from the optical spectra showing a value of 1.26 eV and α : 104 cm^{-1} . The SnSSe film showed greater photosensitivity to light with a value of 0.25, compared to SnS film in the photoresponder measurement, which makes it an excellent candidate for photovoltaic applications.

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films were developed by heat treatment at different temperatures under N_2/S atmosphere of the SnS/Cu/ZnS multilayer film, which were deposited by sequential electrodeposition of SnS and Cu, followed by a thermal evaporation of ZnS. The structural, morphological and optoelectronic analysis was carried out using different techniques such as X ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, scanning electron microscope (SEM) and photoresist.

The Raman spectra technique of the films confirmed that the thermal treatment of 550 °C resulted in the formation of pure CZTS phase, with major bands at 287, 337, 368 and 667 cm^{-1} . The energy gap was estimated from the optical spectra showing a direct transition to 1.57 eV, in addition the films are photosensitive to light and the photoelectrochemical measurement (PEC) showed that the material is p-type.

A prototype of solar cell was made based on a Mo/CZTS/CdS/ZnO:Al configuration (the window layer was deposited in its hexagonal and cubic form). The structural, morphological and optical studies of each layer of the prototype were analyzed by the techniques of XRD, SEM and visible ultraviolet spectroscopy and the electrical

measurements of the solar cell were made from I-V curves. The prototype of the solar cell only presented IV curves with rectification for the hexagonal structure of the window layer, with values under illumination of Voc: 0.275 V, Jsc: 3.51×10^{-5} A / cm², FF: 0.3 yn: 7.0130×10^{-5} .

1. Introducción.

La humanidad es por naturaleza insaciable y se consumen las fuentes de energía como si fueran inagotables. En éste, como en otros tantos campos los países han demostrado una explotación sin límites de los recursos energéticos, como es el caso del petróleo, la mayor fuente de combustible de la cual se obtienen una inmensa gamma de productos derivados.

El consumo incontrolado del petróleo y de otras fuentes de energías fósiles, ha llevado a la contaminación y al agotamiento de las fuentes fósiles. La cual derivó la búsqueda de nuevas fuentes energéticas, las cuales tienen como características principales que contaminan en menor grado al medio ambiente y sobre todo se consideran por su tiempo de vida inagotables.

En la actualidad existe mucha controversia en el sector energético-ambiental, debido al uso irracional de los combustibles fósiles y al daño consecuente ocasionado al medio ambiente, nos enfrentamos a una era de cambios tecnológicos y ambientales, y a la búsqueda de soluciones a nuestros problemas energéticos. Es de ahí de donde nace la necesidad de buscar nuevas energías que se diversifiquen con las ya existentes y además que tengan un impacto mínimo sobre el medio ambiente para evitar entre otras cosas la contaminación, que a su vez causa el calentamiento global, que es uno de los grandes problemas en la actualidad.

De la búsqueda de soluciones, se ha llegado al desarrollo de las energías conocidas como renovables. Las energías renovables son aquellas que se producen de forma continua y son inagotables a escala humana, son fuentes de abastecimiento que respetan al medio ambiente, en el sentido de que no significa que no ocasionen efectos negativos sobre el entorno, sino que éstos son infinitamente menores si los comparamos con los impactos ambientales de las energías. Las energías renovables más conocidas son: la eólica, la hidráulica, la biomasa, la geotérmica y la solar (térmica y fotovoltaica).

La energía fotovoltaica es la energía que se obtiene de los rayos solares, la energía contenida en éstos, al pasar por la celdas solares se convierte a energía eléctrica, las celdas solares son la pieza fundamental de un sistema fotovoltaico debido a que es en ellas en donde ocurre el efecto fotovoltaico. Los avances en el desarrollo de la energía fotovoltaica le han permitido llegar a ser una fuente de energía con potencial para sustituir a las fuentes de energía convencionales.

Actualmente a nivel mundial se tiene una producción de 120,000 TW de celdas solares instaladas (Kodigala, 2014), lo que indica que en muchos países se está impulsando el desarrollo de las celdas solares. México no está exento de problemas ambientales y como país de exportación de productos y en vías de desarrollo, también ha invertido en energías renovables, como la energía hidráulica, la eólica y la energía solar fotovoltaica. Actualmente en México se cuenta con 260 MW instalados en energía solar fotovoltaica (García, 2016), lo que muestra un buen futuro a la energía solar fotovoltaica, lo cual hace que sea un área de múltiples estudios y de investigación.

Las celdas solares con más presencia en el mercado son las fabricadas con Silicio (Si), ya sea monocristalino, policristalino o amorfas. El Si es un material muy estudiado hasta la actualidad y por años ha servido como materia prima para las celdas solares, pero tiene algunas desventajas de entre las cuales destaca que las técnicas usadas para su fabricación requieren de Si de alta pureza (se usan técnicas de lavado y decapado), además de que las obleas que se usan son del orden de mm lo cual hace que en conjunto este tipo de situaciones encarezca el precio de los dispositivos solares. Este ha sido uno de los factores que ha llevado a la investigación de nuevos materiales los cuales cuenten con propiedades optoelectrónicas y eléctricas óptimas para su uso como dispositivos solares.

Las razones mencionadas anteriormente llevaron a la creación de celdas de 2da generación que van desde 3 μm hasta 1 μm dentro de las que se encuentran las celdas CIG'S con 22.6% de eficiencia a nivel laboratorio, CdTe 22.1 % y Silicio amorfo con 14% por mencionar algunos (NREL, 2017). Las celdas de 3ra generación son los sistemas con deposición de materiales establecidos sobre sustratos nuevos y el uso de técnicas alternativas para su fabricación. Aunque también incluye nuevos conceptos como: absorción de múltiples niveles de energía, celdas de nivel intermedio (de la 2da generación) que se propongan para sistemas de los grupos III-V, II-VI y calcopiritas, excitación de portadores múltiples en puntos cuánticos, modulación del espectro por alta/baja conversión. Así también los dispositivos fotovoltaicos que dependan de su concentración óptica. (Abermann, 2013).

En este trabajo se presenta el desarrollo de las películas delgadas de seleniuro sulfuro de estaño (SnSSe) y kesterita $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), así como las caracterizaciones a estos materiales, debido a que son materiales nuevos, poco estudiados (en el caso de SnSSe) y con propiedades adecuadas, como su coeficiente de absorción y la brecha de energía prohibida (E_g), de las cuales se hablará más adelante, para su aplicación en celdas solares.

Las películas delgadas de SnSSe han sido investigadas con el objetivo de desarrollar dispositivos fotovoltaicos de bajo costo. La literatura muestra pocos reportes sobre este material ternario en su forma de película delgada. Una de las ventajas para la formación de este ternario es la manipulación de la E_g al incorporar S en películas de SnSe. Estudios recientes mostraron que la E_g a diferentes valores de “x” en la fórmula molecular $\text{SnS}_x\text{Se}_{1-x}$ varía de 1.08 a 1.25 eV (Dhanasekaran, Sundaram, Jung, & Mahalingam, 2015).

Las celdas solares de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), son dispositivos de nueva generación que introducen elementos los cuales son amigables con el medio ambiente, se buscaron materiales que sean abundantes en la tierra, y también que sean de bajo costo, así también que no sean tóxicos. El CZTS cumple con todos estos criterios y se ha propuesto como el sustituto de las celdas CIG’S las cuales a pesar que han mostrado eficiencias altas de hasta >20% están desarrolladas con materiales costosos y tóxicos, lo que permite que las celdas de CZTS tengan una ventaja sobre ellas.

La Kesterita $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tiene una gran atención como material adecuado para las celdas solares de película delgada. Hay varios factores que hacen que esto sea posible; abundancia de estos materiales en la tierra (Laurence M., 2015), banda prohibida directa adecuada que va desde 1.4 eV a 1.7 eV (Malerba, y otros, 2014), alto coeficiente de absorción óptico de 10^4 cm^{-1} (Shiyu Chen, 2011). El CZTS se ha depositado por técnicas como evaporación térmica (G. Sánchez, Mathew, & Mathews, 2016), sputtering (Xie, y otros, 2013), sputtering de radiofrecuencia (Lin, Chi, Hsieh, Chen, & Huang, 2016), electrodeposición (Farinella, y otros, 2014), sulfurización de materiales, sulfuros binarios o CZTS depositado por capas por diferentes métodos (Kahraman, y otros, 2013) (He, y otros, 2015). Con un máximo de eficiencia record de 12.6% (Wang, y otros, 2014) y 7% para la técnica de electrodeposición (Tao, y otros, 2016).

1.1 Objetivo general.

Desarrollar películas delgadas de SnSSe y $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ que sean económicas y escalables, con estequiometría, propiedades ópticas y eléctricas adecuadas para ser utilizadas como capas absorbedoras en celdas solares.

1.2 Objetivos específicos.

- Desarrollar películas delgadas de SnS y Cu por la técnica de electrodeposición.
- Depositar películas delgadas de ZnS por la técnica de evaporación térmica.
- Optimizar los tratamientos térmicos en atmósferas de S, S-Se para la formación de películas de SnSSe y $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.
- Depositar películas delgadas de CdS por la técnica de baño químico, como capa ventana sobre las películas delgadas de CZTS
- Estudiar las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas de las películas delgadas.
- Desarrollo y caracterización de celdas solares de CZTS/CdS.

1.3 Justificación.

Debido a las necesidades que actualmente tiene la sociedad en cuestión de abasto de energía, con el fin de poder desarrollar nuestras actividades diarias, con las comodidades que nos brinda la energía en sus diferentes formas, es necesario desarrollar y explotar fuentes de energía alterna, como lo es la energía solar.

Pero para poder utilizar este tipo de energía se tienen que desarrollar mecanismos y aparatos que puedan transformar esta energía proveniente del sol en energía apta para poder utilizar. Es por esto que en el ámbito de la investigación, se están desarrollando equipos capaces de realizar esta transformación de la energía para poder aprovecharla.

Actualmente el mercado de las celdas solares es dominado por celdas de Si y una pequeña parte por celdas de película delgada de CdTe/CdS y CIG'S/CdS, pero los altos costos de producción, la manipulación de materiales tóxicos y escasos en la tierra, ha llevado a la investigación sobre materiales abundantes en la tierra y menos tóxicos, los cuales se espera que sustituyan a los ya existentes.

Las películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ y SnSSe, están compuestos de materiales abundantes en la tierra, y en el caso de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ninguno de los elementos de los que está compuesto es tóxico. Estos materiales tienen altos coeficientes de absorción (10^4 cm^{-1}), E_g en el rango de 1.0 a 1.6 eV y una conversión de eficiencia teórica de 33.7 % (Polman, Knight, Garnett, Ehrler, & Sinke, 2016) (Shockley & Queisser, 1961). Estas características hacen que estos materiales reciban gran atención para su uso como películas absorbedoras para celdas solares, y que por lo consiguiente varios equipos de investigación se interesen en ellos.

2. Conceptos fundamentales.

2.1 Semiconductores.

Desde el punto de vista eléctrico, los materiales suelen dividirse en tres categorías atendiendo a su conductividad:

- conductores
- semiconductores y
- aislantes.

En los aislantes las propiedades eléctricas como la conductividad (propiedad que permite el paso de la electricidad o el calor) es menor a $10^{-10} (\Omega\text{cm})^{-1}$, lo que hace que estos materiales no tengan un flujo de electrones lo cual los hace malos conductores tales como el vidrio, el polietileno, etc. En los materiales conductores, la conductividad es de 10^4 a $10^9 (\Omega\text{cm})^{-1}$ lo que permite que los electrones tengan vínculos débiles y puedan moverse libremente como el oro y la plata. Y por último los semiconductores con conductividades de 10^4 hasta $10^{-10} (\Omega\text{cm})^{-1}$. La conductividad en los sólidos se manifiesta con bastante claridad con la dependencia a la temperatura, para los aislantes y los semiconductores viene descrita por una expresión de la forma

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\Delta E / K_B T\right] \quad (2.1)$$

donde σ crece con una forma exponencial al aumentar la temperatura. En cambio en los metales disminuye al aumentar.

$$\sigma = \frac{\sigma_{01}}{1 + \alpha T} \quad (2.2)$$

En las expresiones (2.1) y (2.2) σ_0 , σ_{01} y α son constantes, K_B es la constante de Boltzman, ΔE es la brecha de energía (la diferencia de energía entre los huecos y los electrones) y T la temperatura absoluta. En los metales cuando la temperatura es próxima a 0 K podríamos estar hablando de superconductores, mientras en los aislantes y semiconductores cuando T tiende a 0 su conductividad se anula. (Pavplov, 1985) (J. M. Albella, 1996)

2.1.1 Semiconductores intrínsecos y extrínsecos.

La demanda de materiales semiconductores para sus múltiples aplicaciones ha llevado a que se desarrollen técnicas de fabricación de semiconductores puros o dopados, también llamados semiconductores intrínsecos y extrínsecos respectivamente.

- Intrínsecos: es un semiconductor sin impurezas ni defectos en su red cristalina. A 0 K se comporta como un aislante pero a medida que aumenta la temperatura, la agitación térmica rompe algunos enlaces, cada enlace roto crea un par de electrón-hueco y el semiconductor se transforma en un conductor débil, la energía requerida para romper un enlace o crear un par electrón-hueco se conoce como energía del gap o brecha de energías prohibidas.
- Extrínsecos: es un semiconductor con impurezas en su red cristalina, en estos semiconductores, además de los pares electrón-hueco generados térmicamente, también se generan portadores de carga que son proporcionados por las impurezas introducidas.

2.1.2 Dopado de semiconductores.

El uso de los semiconductores puede mejorarse al incorporar una pequeña cantidad de átomos adecuados (impurezas) dentro de la red del semiconductor, a este proceso se le conoce como dopaje y se clasifican en dos: tipo-p y tipo-n.

- Tipo-n: cada impureza donadora genera un electrón libre y se transforma en un ion positivo fijo en la red lo que genera un semiconductor tipo-n que conduce por electrones e^- , los cuales son portadores mayoritarios y los huecos (cargas positivas) son los portadores de carga minoritarios, de tal forma que se cumple la relación $n \gg p$, donde n es el número de electrones y p es el número de huecos.
- Tipo-p: cada impureza aceptora genera un hueco y se transforma en un ion negativo fijo en la red, lo que genera un semiconductor tipo-p que conduce por huecos h^+ , los cuales son portadores mayoritarios y los electrones son los portadores minoritarios de forma tal que $p \gg n$. (David Halliday, 2008)

2.2 Estructura de bandas en semiconductores.

En cierto sentido, el estado normal de un gran número de átomos idénticos, que se encuentran separados, está muy degenerado. El número de niveles idénticos de energía es muy grande y cualquiera de los átomos puede excitarse por la absorción de un fotón. Cuando estos átomos se juntan formando un sólido, los niveles de energía se ensanchan formando bandas y cada banda contiene tantos niveles de energía como átomos hay en un sólido.

Un diagrama simplificado de bandas de energías para los semiconductores se muestra a continuación en la Figura 1:

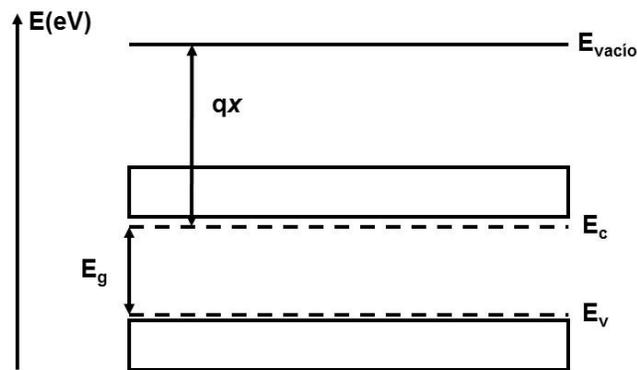


Figura 1 Diagrama de bandas

Como se observa la banda de valencia se representa como E_v y la banda de conducción como E_c , el nivel de vacío como $E_{vacío}$ y la afinidad electrónica como x . la brecha de energía se encuentra entre la banda de valencia y la de conducción y es representada como E_g . El nivel entre la parte superior de la banda de conducción y la energía del electrón libre se llama nivel de vacío y es el producto entre la afinidad electrónica x , por la carga q del electrón.

Según sea el valor de la brecha de energía los semiconductores se clasifican como:

- E_g mayor de 2 eV se dice que es de brecha ancha
- E_g menor de 0.5 eV se dice que es de brecha estrecha
- Los semiconductores de brecha de energía denominados intermedios, son aquellos cuyo valor se encuentra entre los dos casos anteriores.

De acuerdo al esquema de estructuras de bandas semiconductoras, existe una región de energía prohibida en la cual los estados permitidos no pueden existir. Las regiones de energías permitidas se encuentran por encima o por debajo de esta

brecha, ésta es una de las características más importantes en la Física de semiconductores (Enríquez, 2003) (Sze, 2002).

2.3 Películas delgadas.

En los últimos años, la tecnología de elaboración de recubrimientos y películas delgadas ha alcanzado un fuerte desarrollo debido a las múltiples aplicaciones que se les pueden dar a este tipo de tecnología. Todo esto se ha logrado gracias a las nuevas tecnologías de vacío que se llevan a cabo en las técnicas de deposición, análisis de superficies y de caracterización eléctrica, mecánica y óptica. En este trabajo de tesis se usaron semiconductores en forma de película delgada.

La película delgada es una capa muy fina de un material, que está en el orden de los nanómetros hasta algunas micras. Las películas delgadas en el ámbito fotovoltaico se han desarrollado e implementado con la finalidad de reducir los costos. Las películas delgadas se forman o crecen sobre unas superficies llamadas sustratos. Los materiales que se depositan pueden ser monocristalinos, policristalinos e incluso amorfos y con diferentes estequiometrías (Chiquero, 2007).

La importancia de la obtención de películas delgadas puede deducirse de dispositivos tales como computadoras o dispositivos microelectrónicos en estado sólido, basados todos ellos en materiales cuya estructura se conforma por deposición en películas delgadas. Un excelente ejemplo es la fabricación de dispositivos semiconductores, una industria totalmente dependiente de la formación de películas delgadas en estado sólido de una gran variedad de materiales obtenidos mediante un proceso de deposición tanto en fase gaseosa como en fase sólida, líquida o vapor.

Es necesario tener en cuenta el rango de espesores que se obtienen con cada tipo de técnica. Según su valor estaremos ante una técnica de película delgada o gruesa. Por ello, y como criterio más generalizado, se considera a valores de espesor $<1\mu\text{m}$ incluidos en la denominación "lamina delgada" (Palomera, 2008).

Básicamente las tecnologías de depósito de películas son, o puramente físicas o puramente químicas. Sin embargo hay un gran abanico de procesos basados en descargas luminiscentes y "sputtering" reactivo que no se puede considerar puramente físico o químico sino que, al intervenir en ellos tanto procesos físicos como químicos, estos se combinan entre sí dando lugar a los métodos de depósito físico-químicos.

2.4 Métodos de depósito de películas delgadas.

En la actualidad los métodos de depósito de películas delgadas han evolucionado desarrollando mejores equipos con más precisión en los parámetros de depósito, debido a la demanda de nuevos productos y dispositivos para industrias ópticas y electrónicas, así como para los centros y laboratorios de investigación.

Existen diferentes tipos de técnicas de depósito pero en general se pueden dividir en dos grandes grupos:

1. Métodos físicos
2. Métodos químicos

Dentro de las técnicas físicas se encuentran evaporación térmica en vacío, crecimiento epitaxial por haces moleculares (MBE “molecular beam epitaxy”), pulverización catódica por corriente directa y pulverización catódica por corriente de radiofrecuencia, evaporación por haces de electrones, evaporación por haces de iones y ablación laser por mencionar algunos. Estas técnicas se llevan a cabo en tres pasos: (Galván, 2008)

1. Generación de las especies a depositar.
2. Transporte de las especies al sustrato
3. Crecimiento de la película en el sustrato.

En los métodos químicos se usan materiales precursores a partir de los cuales se forman los materiales que se desean. Algunas técnicas de tipo químico son: depósito por baño químico, electrodeposición, sol-gel, rocío pirolítico, depósito por vapores químicos (CVD “Chemical Vapor Deposition”). En estas técnicas se hace reaccionar a los precursores con el sustrato de manera que pueden ocurrir tres fases principales en el proceso:

1. Formación del material antes del contacto con el sustrato, de tal forma que cuando éste llega al sustrato, únicamente se deposita y crece la película.
2. El material no está formado completamente y al llegar al sustrato, dependiendo de las condiciones de este, termina por formarse y acumularse de tal modo que crece la película.
3. El reactivo o precursor, depende de las condiciones de la superficie del sustrato, como de las características de él mismo para depositarse. (Martín, 2003)

2.4.1 Pulverización catódica.

La pulverización catódica es un proceso de depósito que se utiliza para obtener películas delgadas de diversos materiales. El proceso de pulverización catódica es principalmente un proceso de bombardeo iónico, que consigue la deposición en fase de vapor, sobre un sustrato, del material bombardeado. En esta técnica, los iones formados en un plasma son acelerados hacia el material que se desea depositar, mediante un campo eléctrico. El plasma está formado por gases de proceso, ionizados por el fuerte campo eléctrico. El alto voltaje entre el cátodo y el ánodo provoca que los iones del gas de proceso golpeen el blanco con la energía suficiente para arrancar átomos de la superficie del cátodo mediante un proceso de transferencia de momento. Cuando el ion golpea la superficie del material, transfiere parte de su energía a los átomos que lo forman, y se produce entonces una colisión en cascada. Las múltiples colisiones hacen posible que algunos átomos del material adquieran la suficiente energía para abandonar la superficie, alcanzar el sustrato y adherirse a él. La mayor parte de la energía proporcionada por los iones incidentes se transforma en calor, siendo este disipado mediante un circuito de refrigeración que evita el sobrecalentamiento del cátodo (Barricarte, 2006).

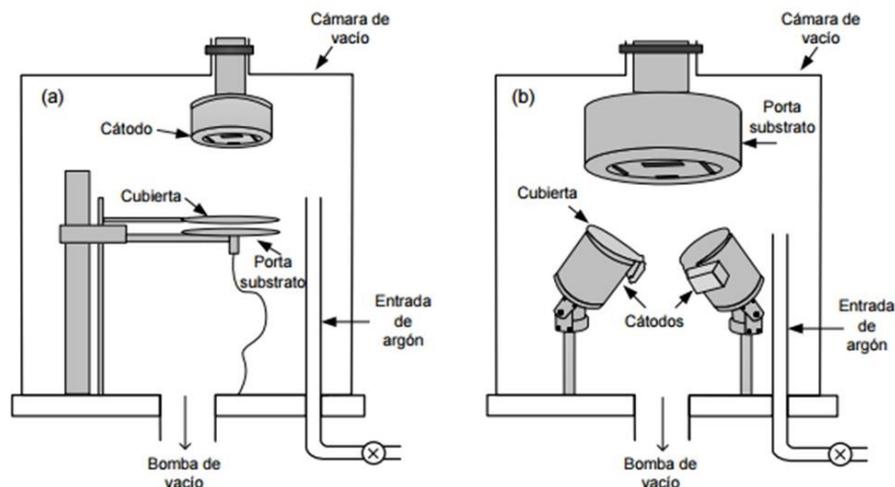


Figura 2 Pulverizador Catódico a) pulverizador de corriente directa, b) pulverizador de radiofrecuencia. (Lara Lara, 2016).

El proceso de pulverización puede ser reactivo y no reactivo, se dice que es reactivo cuando se usa un gas que se ioniza e interacciona con el material a depositar, como es el caso del oxígeno el cual provoca oxidaciones. El proceso no reactivo, utiliza iones de un gas inerte como es el argón (Ar^+), los cuales son acelerados por un campo eléctrico hacia el material que se desea pulverizar. El material a pulverizar

es la terminal negativa del campo eléctrico (cátodo). Cuando la pulverización ocurre se forma un plasma en torno al cátodo, los átomos del material se desprenden y se depositan sobre un sustrato, creciendo sobre éste una película. El campo eléctrico puede ser formado por corriente directa o por radiofrecuencia, se puede observar en la Figura 2, la configuración de cada pulverizador que se usó para este trabajo. (Lara Lara, 2016).

Para fin de la tesis, los contactos traseros para el prototipo de celda solar se realizaran por pulverización de corriente directa, mientras los contactos frontales de conductor transparente se depositaran por la técnica de pulverización catódica de radiofrecuencia. Estos depósitos forman parte esencial del desarrollo del prototipo de la celda solar propuesta.

2.4.2 Evaporación térmica en vacío.

Aunque es una de las técnicas más antiguas utilizadas para depositar películas delgadas, la evaporación térmica o evaporación al vacío, sigue siendo ampliamente utilizada en laboratorios y en la industria para la deposición de metales y sus aleaciones. Los siguientes pasos secuenciales son básicos en esta técnica: (Seshan, 2001)

1. Un vapor es generado por la ebullición o sublimación de una fuente
2. El vapor es transportado desde la fuente al sustrato
3. El vapor se condensa en una película sólida en la superficie del sustrato.

En resumen, el material a ser evaporado se coloca sobre una resistencia o sobre cualquier otro dispositivo capaz de calentar el material cercano a su punto de fusión, las moléculas del material se expanden ocupando todo el volumen de la cámara, y posteriormente se condensan sobre el sustrato que se mantiene a una temperatura menor. En la Figura 3 se puede ver una representación de una evaporadora clásica.

El adecuado funcionamiento de un sistema de vacío en una cámara o campana (evaporador), es la más importante consideración para esta técnica. Esto es debido a que la estructura y las propiedades de una película pueden ser influenciadas por el vacío, por los gases residuales, y por las presiones parciales. El aire residual (oxígeno que haya quedado dentro de la cámara después del vacío) a 10^{-5} Torr forma 4.4 monocapas (~ 10 Å) por segundo sobre el sustrato, si los átomos de gas tienen un coeficiente de adhesividad por unidad. Aunque el coeficiente de adhesividad para las primeras monocapas es muy pequeño, una absorción de gas

considerable puede existir y ser perjudicial a las propiedades de las películas. Es por consiguiente necesario emplear buenas condiciones de vacío, para que de esta forma se eliminen los átomos de aire residual. Pero en la práctica, los costos y tiempos son limitantes por lo que se aplican condiciones de vacío de alrededor de 10^{-5} a 10^{-8} torr. (Cortés, 2003)

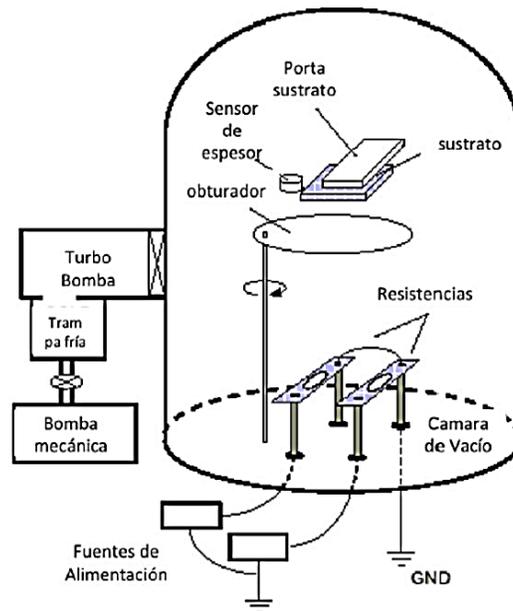


Figura 3 Sistema de evaporación térmica.

2.4.3 Depósito por baño químico.

El depósito por baño químico consiste básicamente de una serie de reacciones químicas que se llevan a cabo sobre un sustrato sólido sumergido en una solución donde se han mezclado varios reactivos precursores, y que es donde se lleva a cabo la reacción para producir una película del material deseado. La solución donde se lleva a cabo la reacción, típicamente contiene soluciones acuosas diluidas de una fuente de iones metálicos, un agente complejante y una fuente de iones de calcogenuros. Los compuestos iónicos cuando se disuelven en agua se disocian en sus iones correspondientes, de manera que en solución los iones metálicos se encuentran libres. El agente complejante, que puede ser un compuesto orgánico, tiene la función de atrapar a los iones metálicos en la mezcla de reacción y liberarlos lentamente, esto ocurre mediante una reacción de equilibrio del tipo de la ecuación 2.3



Donde M es el ion metálico de valencia n y A es el agente complejante, $M(A)^{n+}$ se denomina ion complejo.

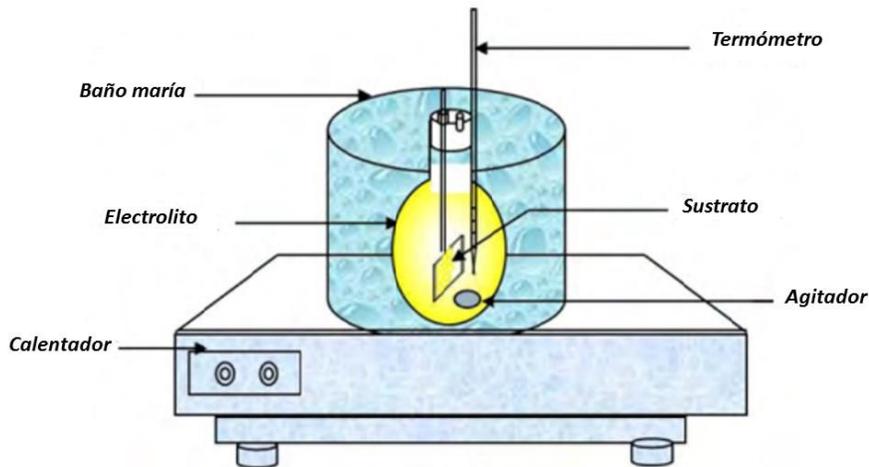


Figura 4 Baño químico.

El proceso de depósito por baño químico tiene las siguientes características: (Cortés, 2003)

1. Bajo condiciones dadas; la película alcanzará un espesor determinado por la disponibilidad del número de iones del calcogenuro y del metal.
2. Tanto la velocidad de depósito como el espesor de la película, dependen de la naturaleza química de las soluciones, de sus concentraciones, del agente complejante, del sustrato que se utilice y de la temperatura. El incremento del pH en el baño químico, hace que los complejos de los cationes sean más estables. De esta manera la concentración de cationes libres se reduce considerablemente, disminuyendo la razón de depósito (evitando la rápida precipitación de los precursores) y aumentando el espesor terminal. En muchos casos, los iones OH^- son los responsables de la creación de centros de nucleación. En el caso de que no participen en la formación de complejos el exceso de OH^- provocará la precipitación del hidróxido del catión metálico, generando menores espesores en la película.
3. La estructura cristalina y la microestructura de las películas, dependen totalmente de los procesos de depósito.
4. Si el producto iónico de cualquier impureza insoluble, no excede el producto de solubilidad bajo las condiciones de depósito, no se espera que tales impurezas sean incorporadas a las películas.

5. Si se agregan otros cationes a la solución de baño químico, es posible obtener compuestos múltiples mezclados, mediante procesos simultáneos de crecimiento, en solución de dos o más calcogenuros.
6. La obtención de películas multicapas del mismo o de diferente material es posible, mediante el uso de depósitos sucesivos, empleando mezclas nuevas en cada proceso de depósito.
7. La temperatura del baño es un parámetro muy importante. Su incremento, aumenta la disociación de los complejos formados por el catión y los compuestos que suministran los iones calcógeno, dando lugar a un incremento en la razón de depósito de la película delgada. Pero si la temperatura y el grado de supersaturación llega a un punto crítico, el espesor disminuye, provocando la precipitación del polvo.
8. El tamaño de grano de las películas delgadas de calcogenuro de metal, incrementa mediante procesos pos-depósito, como el tratamiento térmico de las películas.

Esta técnica para fines de la tesis, será por la cual se depositaran las capas ventanas en el prototipo de celda solar.

2.4.4 Electrodepósito.

La Electroquímica es la rama de la química relacionada con la interrelación de los efectos eléctricos y químicos. Una gran parte de este campo de la ciencia se ocupa del estudio de los cambios químicos causados por el paso de una corriente eléctrica y la producción de energía eléctrica por reacciones químicas. De hecho, el campo de la Electroquímica abarca una gran variedad de fenómenos diferentes (por ejemplo, electroforesis y corrosión), dispositivos (pantallas electrocrómicas, sensores electro analíticos, baterías y celdas de combustible) y tecnologías (galvanoplastia o electrodepósito de metales y producción a gran escala de aluminio y cloro).

Los sistemas electroquímicos, se ocupan de los procesos y factores que afectan al transporte de carga a través de la interfaz entre las fases químicas, por ejemplo, entre un conductor electrónico (un electrodo) y un conductor iónico (un electrolito). (Bard & Faulkner, 2001)

La carga es transportada a través del electrodo por el movimiento de electrones (y huecos). Los materiales típicos del electrodo incluyen metales sólidos (por ejemplo, Pt, Au), metales líquidos (Hg, amalgamas), carbono (grafito) y semiconductores

(óxido de indio-estaño, Si). Lamentablemente, todavía no se ha establecido una terminología única para los diversos tipos de electrodos y reacciones. Los electrodos se pueden clasificar según diferentes características distintivas, una de ellas es que pueden ser consumibles y no consumibles. En los consumibles el material del electrodo está implicado químicamente en la reacción del electrodo; por lo tanto, se vuelve más ó menos en función del tiempo. Dichos electrodos se llaman electrodos de reacción (o consumibles). En los no consumibles los materiales del electrodo no están implicados químicamente en las reacciones, sino que constituyen la fuente de electrones. El término "electrodos inertes" a veces utilizado, no es del todo correcto, en la medida en que el propio electrodo no es de ninguna manera inerte; más bien, tiene un fuerte efecto catalítico sobre la reacción electroquímica que se lleva a cabo. (Bagotsky, 2006)

En la fase electrolítica, la carga es llevada por el movimiento de iones. Los electrolitos más frecuentemente utilizados son soluciones líquidas que contienen especies iónicas, tales como H^+ , Na^+ , Cl^- , en agua o en un disolvente no acuoso. Para ser útil en una celda electroquímica, el sistema disolvente/electrólito debe ser de resistencia suficientemente baja (es decir, suficientemente conductora) para el experimento electroquímico previsto. Los electrolitos menos convencionales incluyen sales fusionadas (por ejemplo, eutéctico fundido de NaCl-KCl) y polímeros iónicamente conductores (por ejemplo, Nafión, óxido de polietileno-LiClO₄). También existen electrolitos sólidos (por ejemplo, β -alúmina de sodio, donde la carga es llevada por iones de sodio móviles que se mueven entre las hojas de óxido de aluminio). (Bard & Faulkner, 2001)

En este trabajo de tesis se usará una celda de tres electrodos (ver Figura 5) que consta de un electrodo de trabajo (TCO), un contra electrodo de platino (Pt) y un electrodo de referencia de calomel saturado (SCE por sus siglas en inglés). En el electrodepósito se hacen recubrimientos de películas finas de metales o de semiconductores, esta técnica se desarrolló a mediados del siglo pasado y hoy en día es una de las tecnologías que tienen mayor volumen de producción.

Durante las últimas décadas, las demandas sobre la calidad y las propiedades de los revestimientos metálicos han aumentado considerablemente. Esto se debe, por una parte, a los avances en la microelectrónica y, por otra a la necesidad del uso de piezas metálicas en ambientes corrosivos.

El electrodepósito implica básicamente el principio de la electrólisis, la cual se basa en la separación de compuestos por el paso de una corriente eléctrica. El electrodepósito implica la reducción de un compuesto metálico en un electrolito y posteriormente el depósito del material resultante sobre un sustrato conductor.

Posiblemente esta técnica de depósito sea una de las más complejas, por todos los fenómenos, las variables y reacciones que se llevan a cabo durante el proceso. El éxito de un buen electrodeposición está en función del control de las variables como: la temperatura, la concentración de los compuestos, el pH del electrolito, los potenciales, la agitación de la solución, etc. (Díaz del Castillo Rodríguez, 2008)

El desarrollo de películas delgadas por la técnica de electrodeposición tiene algunas ventajas sobre otras técnicas de depósito físicas y químicas: esta es una técnica sencilla y económica, y pueden prepararse semiconductores con poco material y casi nulo desperdicio de material.

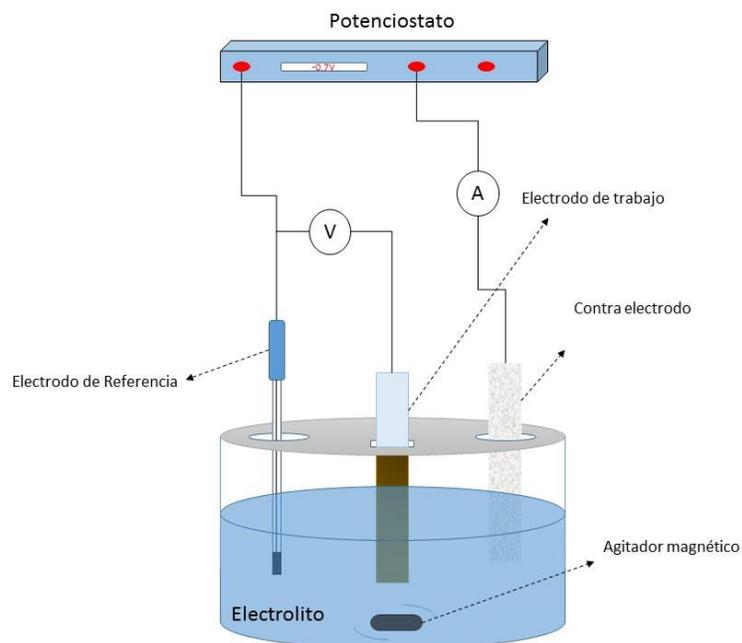


Figura 5 Celda de tres electrodos

Debido a la purificación, que frecuentemente es un resultado del electrodeposición, no se requiere partir de materiales muy puros, como sería el caso de otros métodos. El electrodeposición ofrece las siguientes características para la preparación de las películas delgadas semiconductoras:

- Es un proceso isotérmico, principalmente controlado por parámetros eléctricos tales como el potencial del electrodo y la densidad de corriente.
- Casi siempre tienen bajas temperaturas de operación.

- Es apropiada para la fabricación de celdas solares de heterounión, ya que pueden desarrollarse depósitos de películas delgadas unas sobre otras. Como tipo-p y tipo n sobre cualquier sustrato siempre que sea conductor. Esto simplemente cambiando el electrolito. (Rodríguez, 2011) (Chiquero, 2007)

2.5 Técnicas de caracterización de películas delgadas.

El desarrollo de nuevos materiales, implica de la misma manera la utilización de técnicas de caracterización de las cuales se obtiene información, a partir de la respuesta de un material al ser perturbado por una señal. La respuesta a la señal nos permite conocer o predecir las propiedades de un material y así valorar su utilidad en diversas aplicaciones conociendo su composición, estructura, topología, topografía, morfología y propiedades ópticas, optoelectrónicas y eléctricas.

2.5.1 Difracción de rayos X.

Los rayos X se descubrieron en 1895 por el físico alemán Wilhelm Röntgen y recibieron ese nombre porque se desconocía su naturaleza en ese momento. En 1912 todavía no se conocía si los rayos X se componían de partículas o si eran ondas electromagnéticas. Se sabía que si la hipótesis de las ondas era correcta, las longitudes de onda debían ser del orden de 1 \AA (10^{-8} cm). Se creía imposible que una red sirviera para medir longitudes de ondas tan cortas, puesto que todos los experimentos con redes realizados habían utilizado longitudes de onda del mismo orden de magnitud que el espaciado de la red (Ewald, 1962).

En principio, la longitud de onda (λ) de cualquier onda electromagnética se puede determinar si la separación apropiada de una red de difracción (del orden de λ) está disponible. Los rayos X, son ondas electromagnéticas de muy corta longitud de onda (del orden de 0.1 nm). Sin embargo, la separación atómica en un sólido se sabe que es aproximadamente de 0.1 nm . En 1913, Max Van Laue (1879-1960) sugirió que la disposición regular de los átomos en un cristal puede actuar como una rejilla de difracción tridimensional de rayos X.

Esta suposición se basa en tres hipótesis:

1. Los cristales son periódicos
2. Los rayos X son ondas

3. La longitud de onda de los rayos X es del mismo orden de magnitud que la distancia que se repite en los cristales. (Sands, 1993)

Friedrich y Knipping llevaron a cabo una prueba experimental de la sugerencia de Van Laue, irradiando un cristal de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con rayos X. La detección de la difracción confirmó las ideas de Van Laue y dio la pauta para el comienzo para la ciencia de la cristalografía de rayos X.

Poco después del descubrimiento de la difracción de los rayos X, W. H. Bragg y su hijo W. L. Bragg descubrieron que la geometría del proceso es análoga a la reflexión de la luz por un espejo plano. Una consecuencia de la periodicidad tridimensional de una estructura cristalina es que perpendicularmente a ciertas direcciones, es posible construir conjuntos de muchos planos que son paralelos entre sí, igualmente espaciados, y conteniendo idénticas disposiciones atómicas (ver Figura 6).

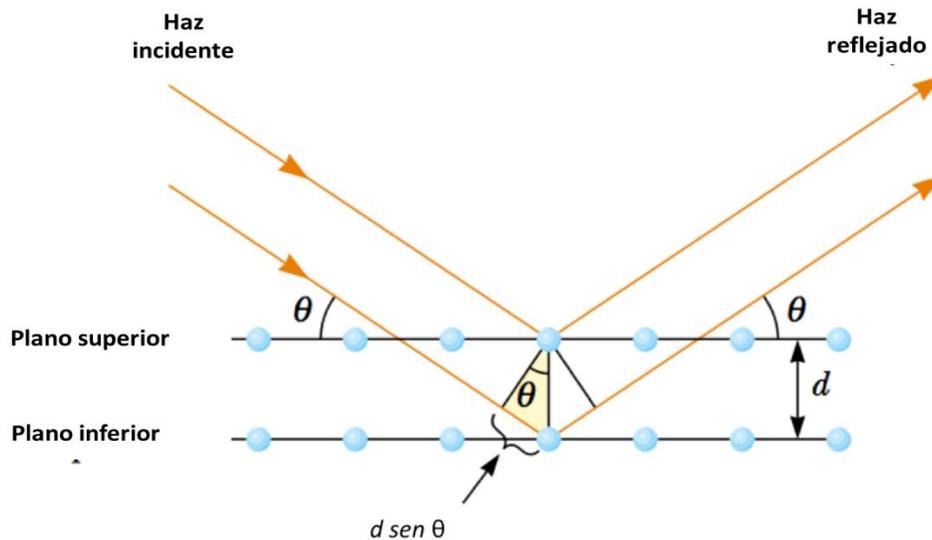


Figura 6 Descripción bidimensional de la reflexión de un haz de rayos-X desde dos planos cristalinos paralelos separados por una distancia d .

Ahora supongamos que un haz incidente de rayos X hace un ángulo con modelos planos. El haz de luz puede ser reflejado por el plano superior y el plano inferior. Sin embargo, el haz reflejado desde el plano inferior viaja más lejos que el haz reflejado por el plano superior, la diferencia de camino efectivo es de $2d \text{ sen } \theta$. Los dos haces se refuerzan mutuamente (interferencia constructiva) cuando esta diferencia de caminos es igual a un múltiplo entero de λ . El mismo caso para la reflexión de toda la familia de planos paralelos. Por lo tanto, la condición para la interferencia constructiva (máximos en el haz reflejado) es:

$$2d \text{ sen } \theta = m \lambda \quad m = 1, 2, 3 \quad (2.4)$$

Esta condición se conoce como Ley Bragg, en ésta ley si se conoce la longitud de onda y el ángulo de difracción, se puede calcular el espaciado entre los planos atómicos. (David Halliday, 2008) (Serway & John W. Jewett, 2014)

La difracción de rayos X (DRX) ayudará a analizar la parte estructural de las películas delgadas depositadas a lo largo de la investigación, dando un primer análisis de la presencia de los materiales, los tamaños de cristal y parámetros de red.

2.5.2 Espectroscopia Raman.

En 1928, Sir Chandrasekhra Venkata Raman descubrió el fenómeno que lleva su nombre, únicamente con instrumentación rudimentaria disponible, Sir Raman utilizó la luz solar como fuente y un telescopio como colector; y el detector fueron sus ojos. (Ferraro, Nakamoto, & Brown, 2003)

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información química y estructural de cualquier material permitiendo su identificación. El análisis mediante esta técnica se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña parte de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia de la luz incidente, por lo tanto, esta técnica no requiere preparación especial de la muestra antes del análisis y no altera las propiedades de los materiales por lo que se considera no destructiva.

El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromático de frecuencia ν_0 sobre una muestra cuyas características moleculares se determinarán. La mayoría de la luz que es dispersada por la muestra presenta la misma frecuencia de la luz que se hizo incidir, pero una parte muy pequeña presenta un cambio en la frecuencia, resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia ν_0 que la luz incidente se conoce como Dispersión Rayleigh y no aporta información alguna sobre la composición de la muestra, en cambio, la luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la luz incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que conocemos como dispersión Raman. Las nuevas frecuencias, $+\nu_r$ y $-\nu_r$, son las frecuencias Raman, características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente.

Para explicar este efecto, consideramos a la radiación electromagnética como partícula (fotón) que interactúa con una molécula, el fotón puede ser dispersado de tres maneras:

- **Dispersión elástica:** el fotón emitido tiene la misma longitud de onda (misma frecuencia y energía) que el fotón incidente
- **Dispersión inelástica:** hay un cambio en la frecuencia (energía y longitud de onda) entre el fotón incidente y el emitido. Este cambio o desplazamiento puede ocurrir de dos maneras: cuando el fotón le cede energía a la molécula, la energía de la radiación dispersada es menor que la de la radiación incidente (dispersión Stokes); en cambio, si el fotón obtiene energía de la molécula se observa lo contrario (dispersión anti-Stokes). El desplazamiento en la frecuencia corresponde a energías vibracionales, rotacionales o de transiciones electrónicas de la molécula.

En términos clásicos, la interacción puede verse como una perturbación del campo eléctrico de la molécula. En Mecánica Cuántica la dispersión se describe como la excitación a un estado virtual de energía más baja que una transición electrónica real y se explica gráficamente con un diagrama de energía como lo muestra la Figura 7.

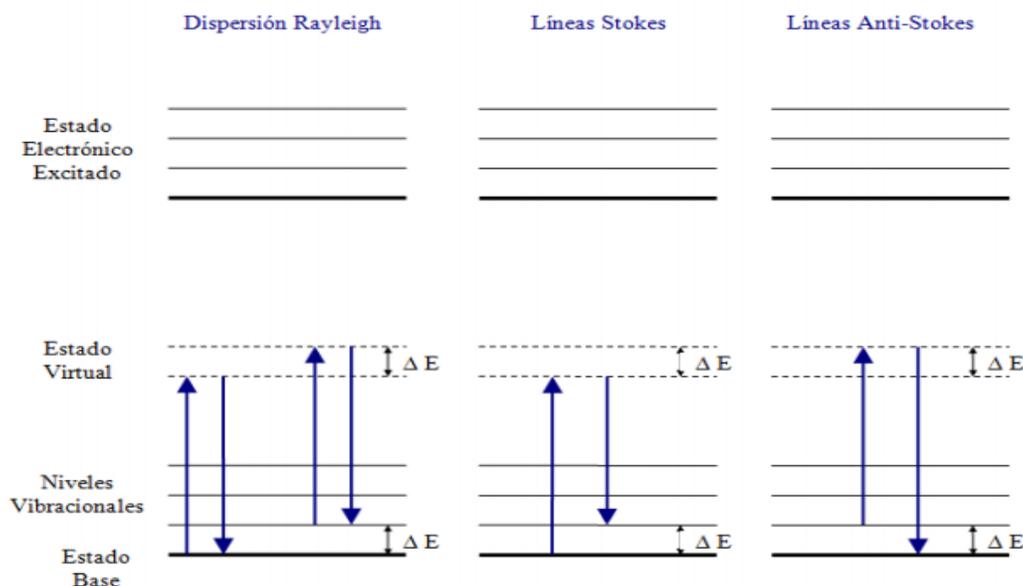


Figura 7 Diagrama de niveles de energía mostrando las tres formas de dispersión de la radiación electromagnética.

Este fenómeno tiene su origen en la interacción de la radiación electromagnética con una nube electrónica deformable (polarizable). Para que una vibración sea activa en Raman, la polarizabilidad de la molécula debe cambiar con el movimiento vibracional. Tanto la espectroscopia de infrarrojo (IR) como la de Raman miden energías vibracionales, pero estas se basan en diferentes reglas de selección, siendo así complementarias.

La región espectroscópica en la que se observa el efecto Raman depende de dos factores: la energía de la radiación incidente y la energía de los niveles moleculares involucrados en el desplazamiento. La dispersión Raman comprende a una fracción muy pequeña de los fotones incididos (aproximadamente 1 en 10^7).

Al graficar la intensidad de la radiación dispersada como función de la diferencia de su frecuencia con la de la radiación incidente obtenemos un espectro de Raman como lo indica el esquema de la Figura 8 donde la línea anti-Stokes es mucho menos intensa que la línea Stokes porque a temperaturas normales la población en el estado basal es mayor que en uno de mayor energía (distribución de Boltzmann), entonces las transiciones anti-Stokes tienen menor probabilidad de ocurrir. En la espectroscopia Raman normalmente se mide solo la línea Stokes.

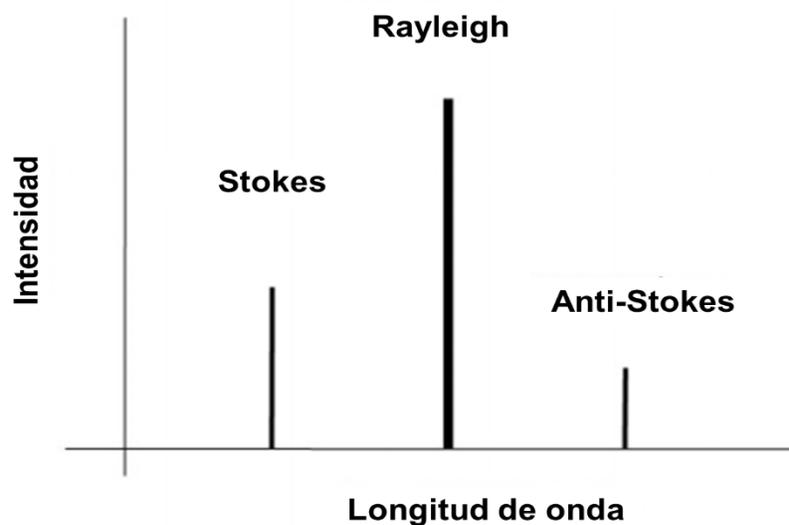


Figura 8 Espectro esquemático de Raman.

La información que podemos obtener de este espectro está relacionado con la estructura de la molécula (modos vibracionales), en decir, la diferencia de frecuencia (energía) es característica para cada modo vibracional y esto da información acerca de los enlaces de la molécula. Una limitante en esta técnica es la fluorescencia, la

intensidad de la fluorescencia es varios ordenes de magnitud más grande que la de la dispersión Raman (Hernández, 2011).

El espectro Raman recoge estos fenómenos representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado u en el que se produce. El número de onda normalizado es una magnitud proporcional a la frecuencia (ν) por la velocidad de la luz (c) e inversamente proporcional a la longitud de onda (λ) y se expresa en cm^{-1} . (Ferraro, Nakamoto, & Brown, 2003)

$$u = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (2.5)$$

La espectroscopia Raman para fines de esta tesis, confirmara la cristalización de los materiales y fases dentro de las películas delgadas.

2.5.3 Microscopia electrónica de barrido.

En la microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscopy), los electrones, en lugar de la luz, se utilizan para crear una imagen de alta resolución. Un haz de electrones denominados primarios se enfoca en la muestra, y con este haz se barre la misma, estos electrones son dispersados dentro del material y finalmente escapan de la superficie o generan nuevos electrones, los cuales son expulsados. Estos electrones secundarios son los que se recogen y el recuento de electrones en diferentes puntos es convertido en intensidad de luz en la imagen resultante. (Rasmussen, 2013)

Un microscopio electrónico (ya sea de barrido o de transmisión) está constituido, básicamente, por:

- Cañón de electrones.
- Lentes electromagnéticas.
- Pantalla.

En la Figura 9 puede observarse las partes principales de un microscopio electrónico de barrido.

En el cañón de electrones se genera un haz de electrones que debe cumplir algunos requerimientos, por ejemplo, que tenga brillo y estabilidad altos. Las fuentes de electrones pueden ser termoiónicas o de emisión de campo.

El tipo de generador electrónico más común es el de emisión termoiónica. Éste está constituido por un filamento, un cilindro con una apertura central, llamado cilindro de Wehnelt que rodea al filamento y tiene un potencial ligeramente más negativo que éste. El ánodo se encuentra por debajo del cilindro de Wehnelt.

En un emisor térmico (ver Figura 9), los electrones se emiten a partir de un material incandescente (emisión termoiónica). La función de la corriente incandescente del filamento es dar a los electrones suficiente energía térmica para sobrepasar la barrera energética que evita que los electrones sean liberados. Todos los metales liberan electrones cuando se calientan a la temperatura adecuada, y cuanto mayor temperatura se aplica, mayor cantidad de electrones se emiten. Sin embargo, la mayoría de los materiales no sobreviven largo tiempo a las temperaturas requeridas para liberar cantidades significativas de electrones. El Tungsteno (W) tiene una temperatura de fusión suficientemente alta (3650 K), lo que permite que el material soporte temperaturas elevadas (~ 2600-3000 K) por mayor tiempo y por tanto, es el material elegido para ser utilizado como emisor termoiónico típico.

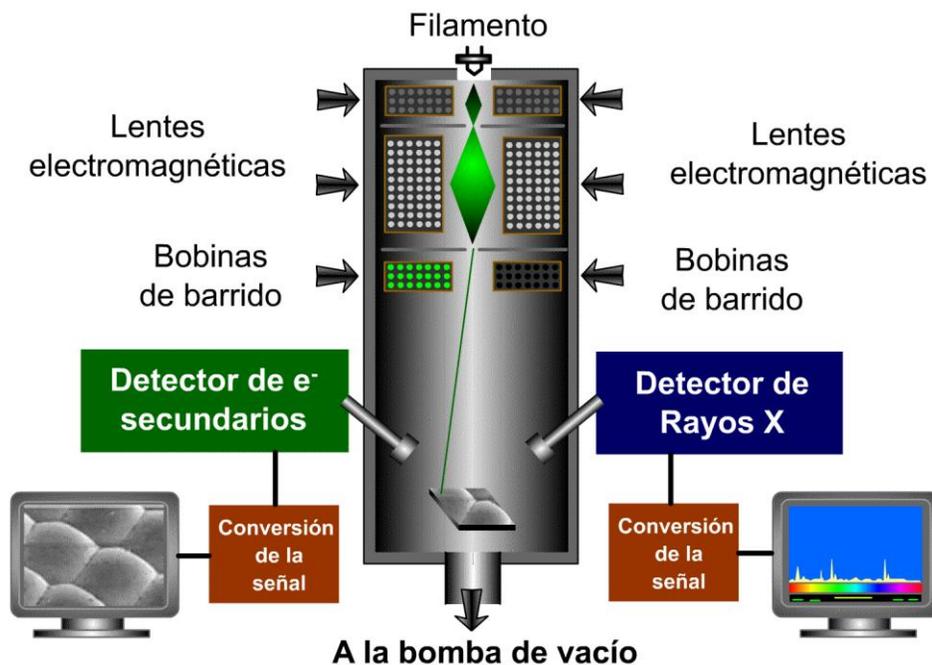


Figura 9 Microscopio electrónico de barrido (Departamento de Ciencias Químicas, 1999)

Las fuentes de emisión de campo operan mediante una reducción de la barrera de energía por un campo aplicado que permite la formación de túneles cuánticos de electrones a través de la barrera reducida hacia el vacío. Este es un proceso distinto a la emisión termoiónica. Existen dos tipos de emisores de campo: los asistidos térmicamente (también denominados Schottky) y los emisores de campo frío, como

lo implican sus nombres, los emisores asistidos térmicamente requieren calor, mientras que los de campo frío no. Ambos necesitan la aplicación de un campo externo para extraer el haz de electrones de una punta o extremo muy pequeño.

Una lente electromagnética está constituida, por un cilindro anular de hierro blando (pieza polar), rodeado por una bobina de cobre. Al circular una corriente por los enrollamientos de la bobina, se genera un campo magnético en el espacio anular de la pieza polar. La longitud focal de la lente está determinada por el voltaje de aceleración aplicado y por la intensidad de campo magnético en la lente, el cual es una función inversa del producto de la corriente (I) en la bobina y el número de vueltas de la misma (N) (Sorrivas de Lozano, Yañez, & Morales, 2014). En conjunto con el voltaje de aceleración seleccionado, las lentes son responsables principalmente de la determinación de la intensidad del haz de electrones cuando golpea la muestra.

Dependiendo del microscopio, pueden encontrarse una o más aperturas en el haz de electrones, la función de estas aperturas es la de reducir y excluir electrones extraños en las lentes. La apertura del objetivo final, situado debajo de las bobinas de exploración, determina en parte la resolución y la profundidad de campo. Disminuir el tamaño de punto permitiría un aumento de la resolución y la profundidad de campo con una pérdida de brillo. (Postek, Howard, & Johnson, 1980)

Las imágenes son formadas por un barrido del haz de electrones a través de la muestra utilizando bobinas de deflexión dentro de la lente objetivo. El astigmador o corrector de astigmatismo se encuentra en la lente objetivo y usa un campo magnético con el fin de reducir aberraciones del haz de electrones. El haz de electrones debe tener una sección transversal circular cuando golpea la muestra, sin embargo, es generalmente elíptica así el astigmador actúa para controlar este problema (Postek, Howard, & Johnson, 1980) (Watt, 1985). En la parte inferior de la columna se localiza la platina y los controles. Los electrones secundarios provenientes de la muestra son atraídos hacia el detector por una carga positiva.

Esta técnica mostrará la morfología de las películas delgadas, así como el tamaño de grano promedio y la uniformidad del material. Con lo cual se podrá analizar si las películas son compactas o con aglomerados.

2.5.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.

Los rayos X son muy útiles para caracterizar los sólidos y sus estructuras. Anteriormente se han estudiado los fenómenos de difracción (interacción elástica) (sección 2.5.1) en la que no hay transferencia de energía entre los átomos y la radiación, sino más bien un simple cambio de dirección de la radiación electromagnética incidente, sin embargo los rayos X también son absorbidos por la materia (interacción inelástica) lo que produce transiciones electrónicas entre los niveles energéticos de los átomos.

El material puede responder de diversas formas a la absorción de rayos X lo que origina un conjunto de técnicas relacionadas que pueden dar información complementaria.

1. Se pueden analizar las energías de los electrones emitidos, lo que constituye la técnica XPS (por sus siglas en inglés “X Ray Photoelectron Spectroscopy”);
2. Se pueden analizar la energía de los electrones secundarios emitidos (electrones Auger) lo que da lugar a la técnica Auger;
3. Se pueden analizar las energías de los rayos X emitidos por la muestra, lo que constituye la técnica XRF (X Ray Fluorescence), técnica donde los electrones son los excitados;
4. Se pueden analizar el espectro de energías absorbidas por la muestra, lo que da lugar a las técnicas EXAFS (Extended X ray Absorption Fine Structure) y XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). (Malaga, 2004)

El XPS es un método de análisis de superficie importante y muy utilizado en muchos campos de estudio en física y química. Es una técnica de exploración de la distribución de energía de electrones emitidos a partir de sólidos, a través de la irradiación por rayos X y los efectos fotoeléctricos. Los electrones contienen información sobre el estado de oxidación química, estructura electrónica y la composición atómica del análisis de estudio. Por lo tanto, puede determinarse la composición de la superficie. Los picos espectrales del XPS son nombrados de acuerdo a los números cuánticos de los orbitales ($l = 0, 1, 2, 3...$ denotado como s, p, d, f...) y el spin ($s = \pm \frac{1}{2}$) de los niveles básicos de la que emanan. El momento total de los fotoelectrones es incluido en la nomenclatura de un pico espectral XPS medido (ecuación 2.6). (C. Chusuei & Wayne Goodman, 2002)

$$J = l \pm s \quad (2.6)$$

La técnica de XPS también es útil para el análisis cuantitativo, capaz de explorar capas ultra finas del material (0.1% de una monocapa). Ya que los fotoelectrones analizados emanan solo de las capas atómicas más externas de la superficie sólida en estudio ($\leq 100 \text{ \AA}$), la técnica es una herramienta muy valiosa para el estudio de los fenómenos que se llevan a cabo en las interfaces de sólido-sólido y sólido-gas.

2.5.5 Espectroscopia ultravioleta/visible.

La espectroscopia ultravioleta/visible es una espectroscopia de emisión de fotones, la cual utiliza radiación electromagnética de las regiones (380-780 nm), que comprende las regiones: ultravioleta cercana (UV), visible (Vis) e infrarroja cercana (IR) del espectro electromagnético. Las moléculas absorben la radiación electromagnética, lo cual produce transiciones electrónicas en el material, estas transiciones electrónicas pueden ser medidas por esa técnica. En este trabajo la espectroscopia UV/Vis, permitirá observar las regiones del espectro donde los materiales tienen sus transiciones y absorben.

La energía asociada con la radiación electromagnética se define por la ecuación de Planck:

$$E = h\nu \quad (2.7)$$

Donde E es la energía del fotón, h es la constante de Planck. La radiación electromagnética se puede considerar como una combinación de campos magnéticos y eléctricos que viajan en el espacio como ondas. Como la radiación tiene comportamientos de onda puede clasificarse por su frecuencia o longitud de onda, relacionadas por:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (2.8)$$

Donde ν es la frecuencia y se da en Hertz (Hz), c es la velocidad de la luz (3×10^8 m/s) y λ es la longitud de onda (en metros), de estas ecuaciones se puede deducir que a longitudes de onda más cortas, mayor es la energía (Owen, 2000). Cuando la radiación interacciona con la materia de la muestra se pueden dar varios procesos, por ejemplo: una reacción fotoquímica (absorbancia y rotura de enlaces), fluorescencia y fosforescencia (absorción y reemisión), absorbancia, reflexión, dispersión y transmitancia. Cuando la luz incidente atraviesa la muestra, la cantidad de luz absorbida es la diferencia entre la radiación incidente (I_0) y la transmitida (I), y esa cantidad de luz que se absorbió se ve reflejada en la medición de la

transmitancia o absorbancia, la transmitancia por lo general se da en términos de porcentaje y se define como:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{ó} \quad T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (2.9)$$

La absorbancia está dada por:

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} \quad (2.10)$$

La absorbancia en cualquier región espectral depende de la expresión de Beer-Lambert-Bouguer más conocida como la ley de Beer:

$$A = a \cdot b \cdot c \quad \text{ó} \quad A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (2.11)$$

Donde a es una constante de proporcionalidad llamada absorptividad ($\text{g}\cdot\text{l}$) y ε cuando es $\text{mol}\cdot\text{l}$, b es la longitud de recorrido y c es la concentración de la sustancia absorbente en un disolvente transparente. La absorbancia junto con la absorptividad son dependientes de la longitud de onda (Brown, 2000). Un espectrofotómetro (instrumento de medición más común para este proceso, ver Figura 10) no mide la absorbancia directamente, si no que se calcula tomando el logaritmo negativo de la fracción de la luz que se transmitió a través de la muestra.

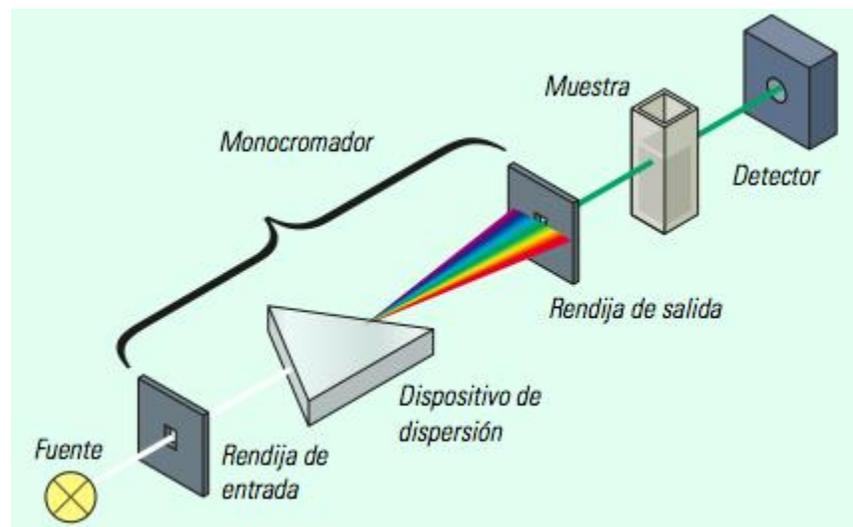


Figura 10 Esquema de espectrofotómetro convencional (Owen, 2000).

Un espectrofotómetro cuenta con cuatro partes principales para su funcionamiento, la fuente, el selector de longitud de onda, los detectores y el procesador de señal. La fuente es la que se encarga de proporcionar la radiación en todo el rango de longitud de onda de interés. Dicha radiación procedente de la fuente pasa a través

de un selector de longitud de onda que proporciona las longitudes deseadas. La radiación que sale del selector de longitudes de onda pasa por un detector que se encarga de convertir dicha radiación en una señal eléctrica. Finalmente la señal es amplificada y procesada como una señal analógica o digital.

- **Fuente:** La fuente será la que generará una intensidad constante a todas las longitudes de onda, con gran estabilidad y poco ruido, pero en la actualidad estas fuentes no existen, por lo que se usan dos tipos de fuentes. generalmente lámparas de tungsteno o tungsteno-halógeno para proveer de una radiación continua adecuada del espectro visible al infrarrojo cercano. Para la capacidad de radiar con los rayos UV se necesita una lámpara de hidrógeno (H_2) o deuterio (D_2). Una lámpara de D_2 es generalmente preferida que una lámpara de H_2 por que emite una radiación tres veces mayor. Por simplicidad, las lámparas de D_2 y H_2 puede servir como fuente para emitir en la región UV/Visible aunque la radiación en el espectro visible es más pequeña que la emitida por una lámpara de tungsteno y al mismo tiempo, es poco estable.
- **Selector de longitud de onda:** Una porción de la radiación emitida por la fuente es colectada y dirigida al selector de longitud o a la muestra con algunos lentes o espejos. En instrumentos con un solo detector, el selector de longitud es normalmente puesto antes del compartimento en donde se encuentra la muestra para minimizar el calentamiento o fotodescomposición de la muestra por radiación a longitudes no monitoreadas. Si este efecto no es significativo, el selector de longitud puede ser pasado después de la celda del compartimento de la muestra. Con espectrofotómetros multicanales (los cuales pueden medir varias muestras a la vez), el detector multicanal debe ser colocado en el plano focal del espectrógrafo; la celda con la muestra tiene que ser puesta antes que el selector de longitud e iluminado con radiación blanca. Los fotómetros emplean la interferencia con filtros para seleccionar la longitud deseada.
- **Detectores:** Son los encargados de convertir la radiación en una señal eléctrica. Los detectores deben ofrecer una respuesta lineal en un gran rango, con bajo ruido y alta sensibilidad. Fototubos de vacío, fotodiodos, detectores fotónicos, fotomultiplicadores, arreglos lineares de fotodiodos y sistemas de transferencia de carga son utilizados como detectores en muchos fotómetros y espectrofotómetros de amplio espectro.

- **Procesamiento de señal y lectura:** El detector da una señal que contiene información sobre el poder de radiación transmitido por una solución de muestras o referencia. La señal puede ser procesada por un hardware o software para extraer la información deseada, para convertirla a una forma conveniente, y desplegarla en un dispositivo de lectura.

Con un espectrofotómetro de un solo detector o con un fotómetro, y un amplificador operacional (op-amp), una configuración de voltaje ($I-V$) es transformada por el fotodiodo en un voltaje de amplitud conveniente. Con instrumentos no computarizados el procesamiento de la señal se logra con un circuito análogo aunque las pantallas digitales son muy comunes. Con equipos computarizados de un solo detector, la señal de amplitud de voltaje es digitalizada por un convertidor análogo-digital. Los datos digitales son almacenados en la memoria para después ser procesado por el software. Los espectrofotómetros multicanales son siempre computarizados debido a la gran cantidad de datos generados en poco tiempo. Así la información espectral de 300 a 1000 fotodiodos comúnmente puede ser leída, amplificada, digitalizada y almacenada en algunos milisegundos. (Owen, 2000) (Arenas Sosa & López Sánchez, 2004)

2.6 Celda solar de película delgada.

La conversión de la energía transportada por la radiación electromagnética óptica en energía eléctrica es un fenómeno físico conocido como efecto fotovoltaico, fenómeno por el que se rige una celda solar (Dharmadasa, 2012). La celda solar de película delgada, es una celda que se desarrolla con el depósito de una o varias películas delgadas sobre un sustrato conductor por diferentes técnicas. Las más comunes son las de Si amorfo, Telurio de Cadmio (CdTe), CIG'S, sensibilizadas por colorante (DSC) y las celdas orgánicas como la perovskita.

2.6.1 Principio de funcionamiento de la celda solar.

La celda solar, como se explicó anteriormente está conformada por semiconductores de distinta conductividad (tipo-p y tipo-n). Estos dos semiconductores forman una unión n-p, donde las cargas mayoritarias en una zona se desplazan hacia la de baja densidad en la zona opuesta. El desplazamiento de las cargas positivas y negativas, deja una zona conocida como zona de

agotamiento. La cual tiene dos regiones con cargas opuestas, cargas positivas en el semiconductor tipo-n y cargas negativas en el semiconductor tipo-p, la acumulación de estas cargas en la unión n-p crea una diferencia de potencial (o campo eléctrico) que impide que el movimiento de portadores mayoritarios (difusión) continúe (Gasquet, 2004) como se puede ver en la Figura 11.

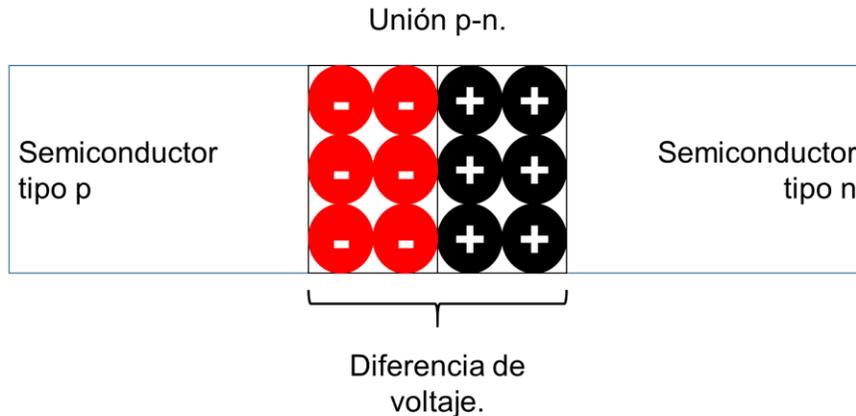


Figura 11 Unión p-n en equilibrio.

Cuando la energía de la luz es absorbida por el semiconductor este genera un electrón, creando un electrón y un hueco, este proceso es mejor conocido como la generación de un par electrón-hueco. El campo eléctrico hace que el electrón fluya al material tipo-n y el hueco hacía el material tipo-p, esto es conocido como fotogeneración de portadores de carga y se produce a través de los semiconductores tipo p y n.

El resultado de la separación de cargas positivas y negativas a través de la unión se llama diferencia de potencial o voltaje. La conexión de la celda solar a un circuito externo permite que los electrones y los huecos recorran y se recombinen, regresando al sistema a sus condiciones iniciales. En la Figura 12 se puede observar el diagrama del circuito eléctrico de una celda solar. Donde se presenta como un generador la corriente fotogenerada por la luz incidente I_{fot} , como un diodo la unión $p-n$, para las recombinaciones, una resistencia en paralelo R_{sh} y una resistencia en serie R_s bloquea el paso de la corriente I a la carga externa a través de los contactos externos (Smestad, 2002).

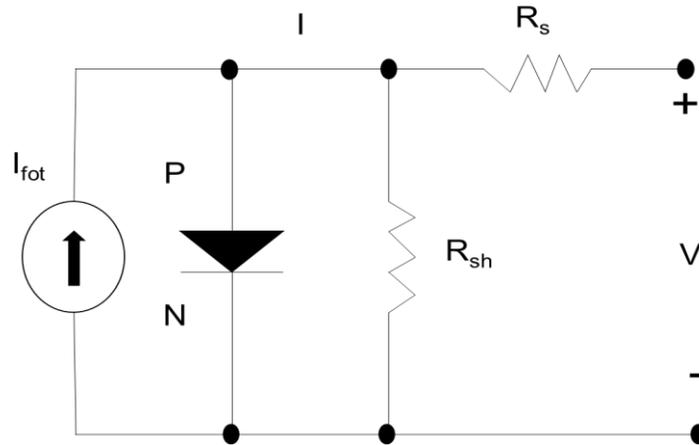


Figura 12 Diagrama de circuito eléctrico de una celda solar.

2.6.2 Homounión y heterounión.

La función de trabajo es definida como la energía requerida para mover un electrón desde el nivel de Fermi E_F a una posición afuera del material (nivel de vacío). La afinidad electrónica, es la energía que se requiere para mover un electrón de la parte inferior de la banda de conducción E_c al nivel de vacío E_0 .

Una homounión $p-n$ está dada por dos semiconductores extrínsecos del mismo material, con diferentes tipo de dopantes, para obtener semiconductores tipo-n se necesita introducir dopantes donadores, mientras que para obtener semiconductores tipo-p se necesita introducir dopantes aceptores. Donde la banda prohibida (E_g) de los semiconductores es la misma, pero su función de trabajo ($q\phi_n$, $q\phi_p$) es diferente debido a la naturaleza del dopante en cada uno de ellos.

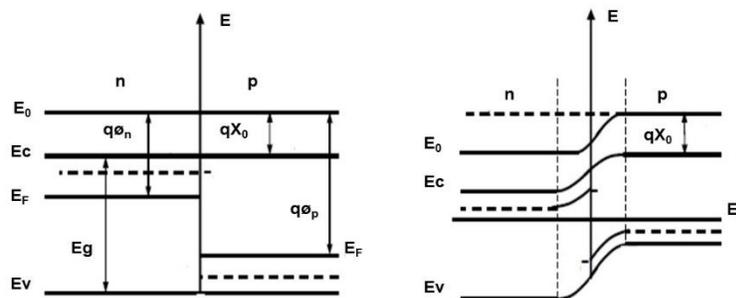


Figura 13 Diagrama de bandas de una homounión antes y después del equilibrio.

En el diagrama de bandas de energía (ver Figura 13) los electrones fluirán del semiconductor tipo-n al semiconductor tipo-p, debido a que la función de trabajo del

semiconductor tipo-p es mayor que la del semiconductor tipo-n ($q\phi_p > q\phi_n$) antes del equilibrio. En los semiconductores tipo-n y tipo-p se crearán capas de agotamiento, por lo que los electrones que fluyen del semiconductor tipo-n al tipo-p lo harán no a la banda de conducción si no a la de valencia del semiconductor tipo-p y algunos huecos desaparecerán (Cortés Campos, 2008).

Una heterounión se define como la unión entre dos materiales semiconductores distintos. En la Figura 14 se puede observar el diagrama de bandas de energía de dos semiconductores aislados antes de la formación de la heterounión. Se asume que los dos semiconductores tienen diferente brecha de energía E_g , diferente permitividad eléctrica ϵ_s , diferente función de trabajo $q\phi$ y diferente afinidad electrónica qX .

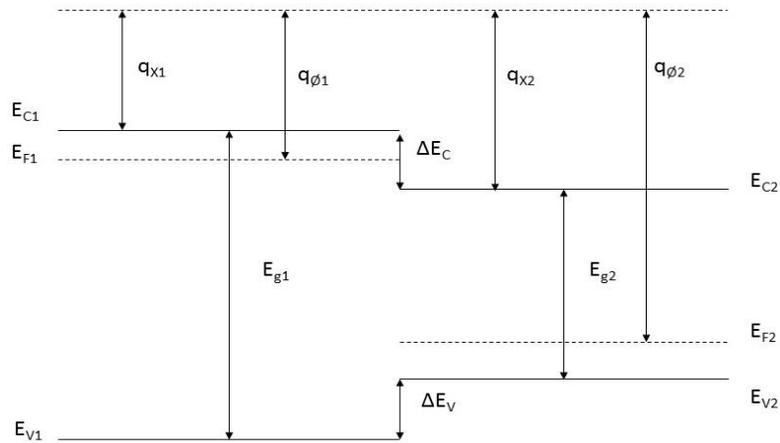


Figura 14 Diagrama de bandas de energía de una heterounión antes del equilibrio.

La diferencia en energía del borde de la banda de conducción en los dos semiconductores está representada por ΔE_C y la diferencia en energía en el borde de la banda de valencia es representada por ΔE_V (Sze, 2002).

A partir de la Figura 14, ΔE_C y ΔE_V pueden expresarse como:

$$\Delta E_C = q(X_2 - X_1) \quad (2.12)$$

$$\Delta E_V = E_{g1} + qX_1 - (E_{g2} + qX_2) = \Delta E_g - \Delta E_C \quad (2.13)$$

Donde ΔE_g es la diferencia de las brechas de energía $\Delta E_g = E_{g1} - E_{g2}$.

Para casos prácticos de esta tesis, era importante definir el principio de funcionamiento de la celda solar, así como la diferencia entre una homounión y heterounión. La celda solar propuesta de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{CdS}$ consta de una heterounión, donde ahora se conoce en forma general los fenómenos que ocurren

dentro de ella y como se forma el campo eléctrico en la unión de los semiconductores tipo p y n. Cuando exponemos una celda solar a la luz visible se tendrá conocimiento, que cuando un fotón incida sobre la zona de agotamiento de la unión p-n de los semiconductores, se producirá por efecto eléctrico un par electrón-hueco que serán separados por el campo eléctrico existente a ambos lados de la unión. Si unos conductores eléctricos se conectan en ambos lados de la unión a través de una resistencia se producirá una corriente eléctrica debido a la tendencia de recombinación del par electrón-hueco

3. Desarrollo de películas delgadas de SnSSe.

Las síntesis y caracterizaciones de calcogenuros de metales a través de diferentes técnicas han atraído considerable atención debido a sus perspectivas de aplicación. Los semiconductores del grupo IV-VI, han sido investigados para aplicarse en dispositivos optoelectrónicos, funcionando en la región IR lejana del espectro, como transductores termoeléctricos y celdas solares debido a su brecha de energía de 1.08 – 1.25 eV (Dhanasekaran, Sundaram, Jung, & Mahalingam, 2015) (Mahalingam, y otros, 2011) (Subramanian, Sanjeeviraja, & Jayachandran, 2003).

En el presente trabajo, a partir de películas delgadas de SnS se pretende lograr estructuras de SnSSe por medio de diferentes tratamientos térmicos en atmósferas controladas de Se y S/Se, cambiando temperaturas de horneado y tiempo. Los estudios estructurales, morfológicos y optoelectrónicos se realizaron por técnicas como difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Raman, AFM y foto-respuesta.

3.1 Depósito de películas delgadas de SnS.

Las películas delgadas de SnS se depositaron por la técnica de electrodeposición, en una celda de tres electrodos (electrodo de referencia calomel, contra-electrodo de Platino y electro de trabajo). Como electrodo de trabajo se utilizó el sustrato transparente de SnO₂:F (el proceso de depósito se explica más adelante en la sección 4.1.1). Las películas obtenidas se sometieron a tratamientos térmicos en atmósferas de Se para la incorporación del mismo.

3.2 Tratamiento térmico para fase cristalina de SnSSe.

Para obtener el material de SnSSe es necesario un tratamiento térmico de las películas de SnS, las cuales fueron sometidas a diferentes temperaturas, concentraciones de S/Se y tiempo. El proceso de tratamiento térmico es el siguiente:

- Para incorporar Se y mitigar la pérdida de azufre se agregó S/Se.
- En una caja Petri se colocó la película y los polvos de S/Se y se cubrieron con papel aluminio.
- Se hizo vacío hasta alcanzar 150 mTorr.

- Después se introdujo gas de N₂ a la cámara hasta 1 Torr, el punto anterior y éste se repiten tres veces, con la finalidad de asegurar que no existan dentro de la cámara agentes contaminantes como el oxígeno.
- Una vez alcanzada y estabilizada la presión, se programó en el equipo, la temperatura y tiempo deseados (el horno cuenta con un sistema programable para crear rampas de temperatura).
- Después del tratamiento térmico se esperó a que la cámara alcanzará la temperatura ambiente para retirar las muestras.

A continuación se muestra una tabla con los tratamientos más representativos:

Tabla 1 Tratamientos térmicos para la formación de SnSSe

Película	S (100%) (mg)	Se (99.9%) (mg)	Temperatura (°C)	Tiempo (minutos)
<i>SSe01CM</i>		5	500	30
<i>SSe02CM</i>		5	300	30
<i>SSe03CM</i>		5	400	30
<i>SSe08CM</i>	6	6	300	30
<i>SSe09CM</i>	6	2	300	30
<i>SSe10CM</i>	6	2	500	30
<i>SSe19CM</i>	8	2	500	30
<i>SSe20CM</i>	10	2	500	30
<i>SSe21CM</i>	8	2	500	15

3.3 Caracterización de películas delgadas de SnSSe.

La difracción de rayos X de las películas se midió en un equipo marca RIGAKU modelo D/MAX-2000 a un ángulo rasante de 0.5. Como se puede observar en la Tabla 1, en primera instancia se elaboraron 3 películas (*SSe01CM*, *SSe02CM* y *SSe03CM*), cada una con la misma cantidad de Se y el mismo tiempo de tratamiento, únicamente se varió la temperatura en 300 °C, 400 °C y 500 °C. Esto con la finalidad de encontrar un punto de partida y analizar los cambios de fase que se presentaron.

En la Figura 15a) se pudo observar el DRX del sulfuro de estaño de acuerdo a la tarjeta JCPDS No. 39-0354 (Mariappan, Mahalingam, & Ponnuswamy, 2011) en donde se observó los planos preferenciales en (1 1 0), (1 2 0), (0 2 1), (1 0 1), (1 1 1), (1 3 1), (2 1 0), (1 4 1) y (0 0 2).

Teniendo como pico principal al plano (1 1 1) en 31.56° (ver Figura 15 a)), con un tamaño de cristal de 11 nm calculado con la fórmula de Scherrer usando el ancho máximo a la mitad de la altura (FWHM, por sus siglas en inglés Full Width at Half Maximum) (Birkholz, Fewster, & Genzel, 2006) (Meza Avendaño, Mathews, Pal, Paraguay Delgado, & Mathew, 2015) del pico más intenso, además se pudo ver también tres picos en 33.76° , 37.84° y 51.62° los cuales corresponden al vidrio conductor ($\text{SnO}_2:\text{F}$), de acuerdo a la tarjeta JCPDS No. 41-1445. Por lo cual se concluyó que se obtuvo una fase pura de SnS por la técnica de electrodeposición.

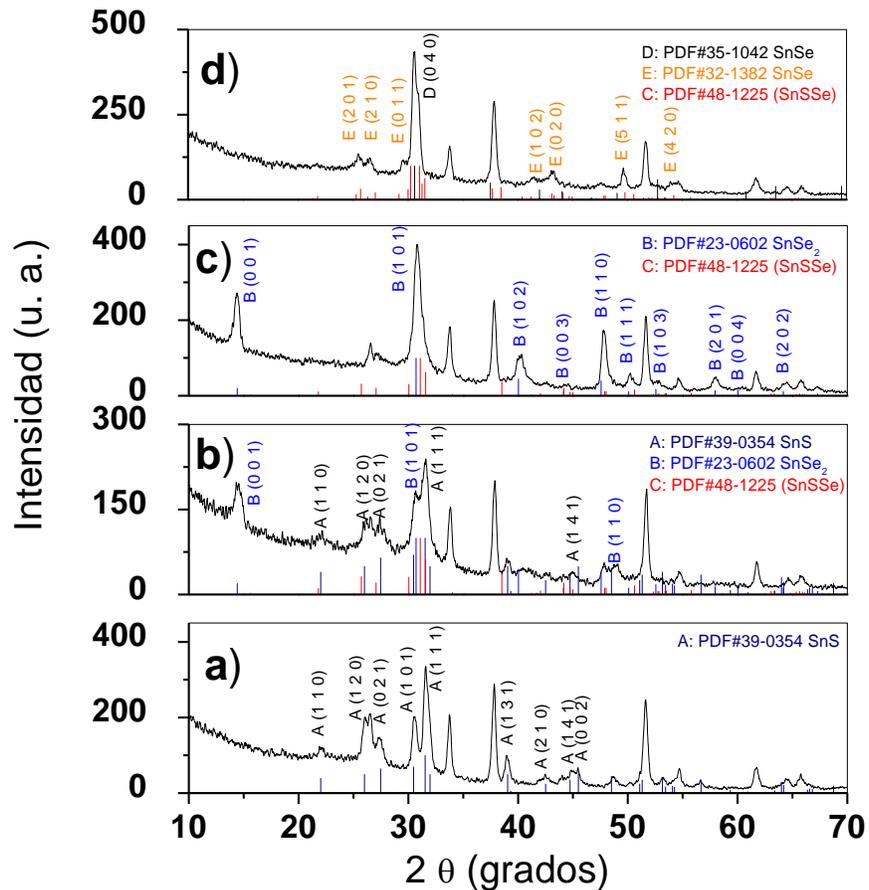


Figura 15 Difractograma de películas delgadas de SnS con tratamiento térmico de Se, a) sin tratamiento térmico, b) 300°C , c) 400°C y d) 500°C .

Cuando la película de SnS se llevó a tratamiento térmico en atmósfera de Se a una temperatura de 300°C (ver Figura 15b)), se obtuvo una mezcla de fases de acuerdo a las tarjetas JCPDS No. 39-0354 y JCPDS No. 23-0602 que corresponden a sulfuro de estaño ortorrómbico y diseleniuro de estaño hexagonal. Pero cuando la película fue horneada a 400°C (ver Figura 15c)) se vio un cambio significativo, debido a que

la fase predominante es la de SnSe₂ con planos preferenciales en (0 0 1), (1 0 1), (1 0 2) y (1 1 0). Teniendo como pico principal al plano (1 0 1) en 30.82°, sin embargo en esta zona del difractograma existen muchas fases correspondientes a otros materiales del sistema de SnSSe, pero en el ángulo de Bragg de 14.40° que corresponde al plano (0 0 1) puede asignarse a SnSe₂ debido a que no existen fases tan cercanas a este material.

En la película horneada a 500 °C (ver Figura 15d)), se observó claramente como el pico en 14.40° desapareció. Lo que dio lugar a un cambio de material, el cual es SnSe de acuerdo con las tarjetas JCPDS No. 32-1382 y JCPDS No. 35-1042 con planos en (2 0 1), (2 1 0), (0 1 1), (1 1 1), (4 1 0), (0 2 0) y (5 1 1), teniendo como pico principal al plano (0 4 0) en 30.6 ° y un tamaño de cristal de 15 nm. La aparición de la fase de seleniuro de estaño dio lugar a establecer la temperatura de trabajo, debido a que en esta fase se tuvo una ausencia de azufre, por lo cual no se logró la cristalización del material de SnSSe.

En el tratamiento térmico de 500 °C se obtuvo una fase predominante de SnSe, por lo cual, se pudo decir que existe una deficiencia de azufre (la película de SnS pierde su azufre, incorporándose el selenio). Se realizó dos pruebas antes, SSe08CM y SSe09CM de las cuales se concluyó que era conveniente disminuir la cantidad de azufre.

Posteriormente se pasó a la película SS10CM (ver Figura 16) donde se utilizó 6 mg de azufre y 2 mg de selenio dentro de la atmósfera del tratamiento térmico a 500 °C. Se pudo observar la presencia de algunas fases del ternario SnSSe en los planos (2 0 1), (0 1 1), (1 1 1) y (3 0 2), teniendo como plano preferencial (1 1 1) en 30.92° (ver recuadro de la Figura 16), también se observó fases de SnSe y Sn₂S₃ de acuerdo a las tarjetas JCPDS No. 48-1224 y JCPDS No. 30-1377. Debido a la presencia de otras fases de SnSe, se concluyó que se tiene un exceso de selenio en la película. Por lo cual se procedió a realizar otra película aumentando la cantidad de azufre, y se decidió mantener fija la cantidad de selenio.

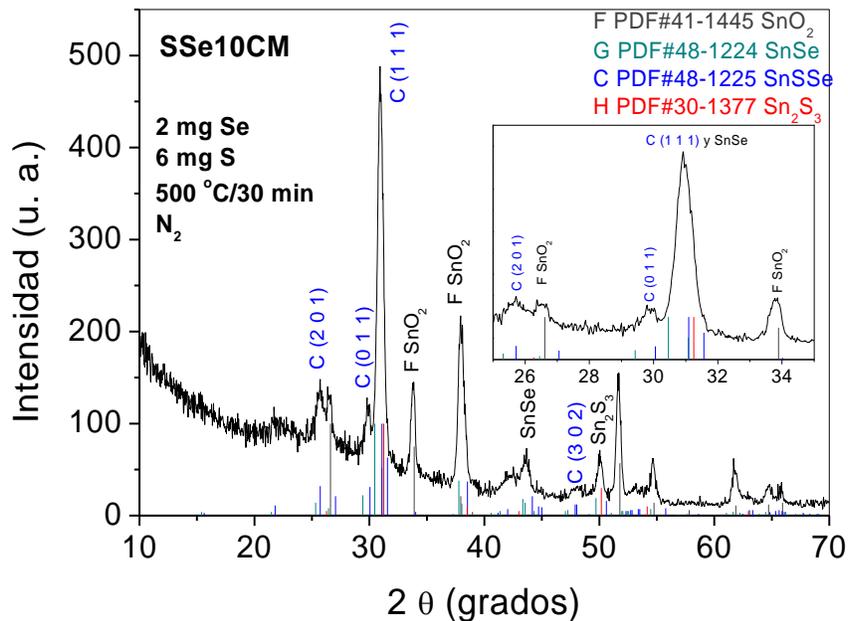


Figura 16 Difractograma de una película delgada de SnS con tratamiento térmico a 500 °C, 2 mg Se y 6 mg S.

Se realizó dos películas, SSe19CM y SSe20CM como se puede ver en la Figura 17, aumentando la cantidad de azufre en 8 y 10 mg. En las dos películas se pudo observar los mismos planos en (1 0 1), (2 0 1), (3 1 1), (4 1 1), (5 1 1) y (0 2 2) pertenecientes al material ternario SnSSe de acuerdo a la tarjeta JCPDS No. 48-1225.

El inconveniente presentado en estas películas es que el pico principal en 31.3° favoreció a la fase de SnSe en acuerdo con la tarjeta JCPDS No. 32-1382 como se puede observar en los recuadros de la Figura 17, ambas películas mostraron estructuras muy similares en el difractograma, por lo cual un aumento en la cantidad de azufre no garantiza obtener el material deseado que es SnSSe. Para el cálculo del tamaño de cristal a partir de la ecuación de Scherrer, se utilizaron los picos principales 31.32° y 31.3° que corresponden al plano (4 0 0), obteniendo tamaños de cristal promedio de 17 y 18 nm. Otro parámetro que puede influir en la cristalización del material SnSSe, es el tiempo de tratamiento térmico debido a la mayor incorporación de Se.

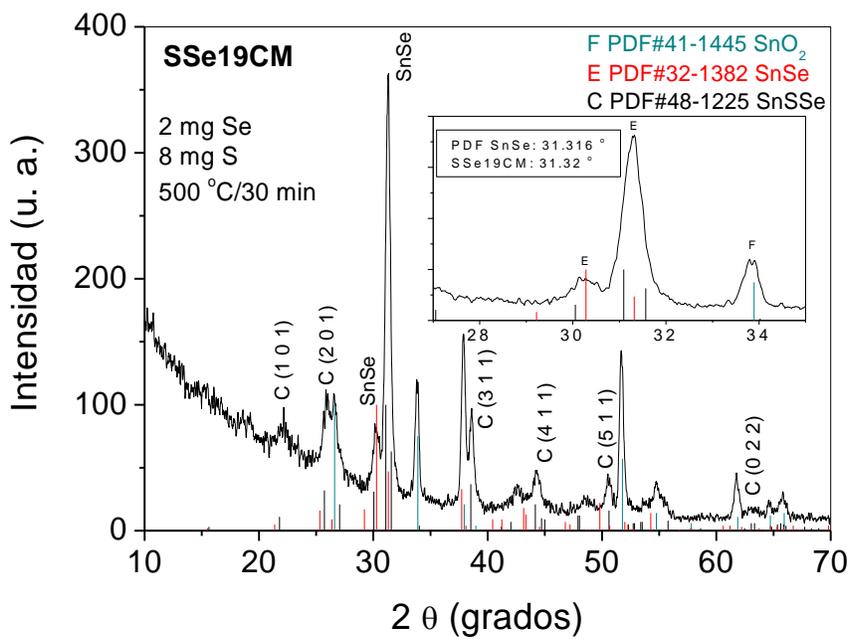
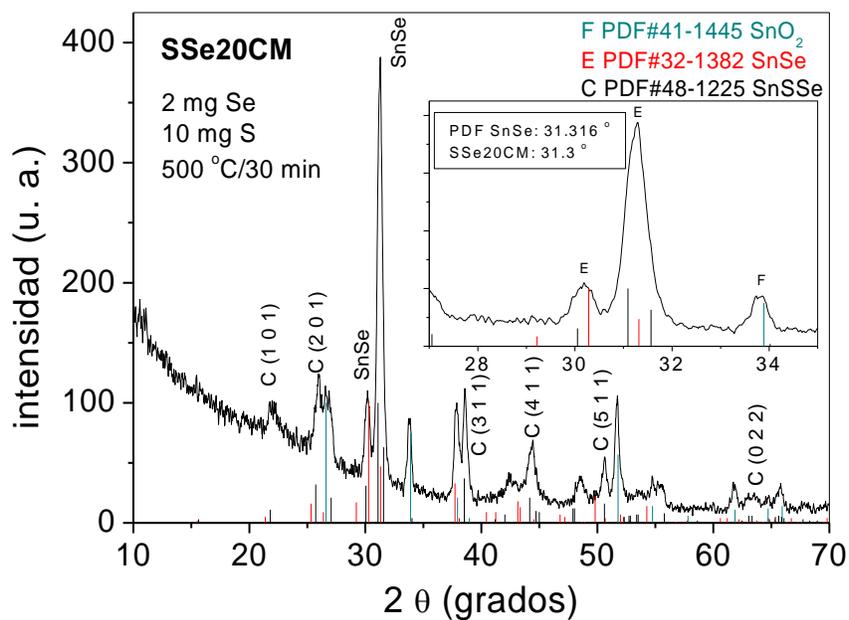


Figura 17 Películas delgadas de SnS con tratamiento térmico de S/Sea 500 °C, SSe19CM (2 mg Se y 8 mg S) y SSe20CM (2 mg Se y 10 mg S).

En la película SSe21CM se realizó tratamiento térmico con la misma atmósfera que en la película SSe19CM, pero se redujo el tiempo de 30 a 15 minutos. En la Figura 18 se puede ver el difractograma de la película, donde se observó que todos los picos pertenecen al material de SnSSe con estructura ortorrómbica para los ángulos de Bragg 21.98, 25.88, 30.02, 31.09, 38.42, 42.3, 44.12, 48.36, 50.48 y 53.58 respectivamente, correspondiente a los planos (1 0 1), (2 0 1), (0 1 1), (1 1 1), (3 1 1), (1 0 2), (4 1 1), (3 0 2), (5 1 1) y (6 1 0), teniendo como plano preferencial (1 1 1) en 31.09° de acuerdo con la tarjeta JCPDS No. 48-1225 con un tamaño de cristal de 18 nm.

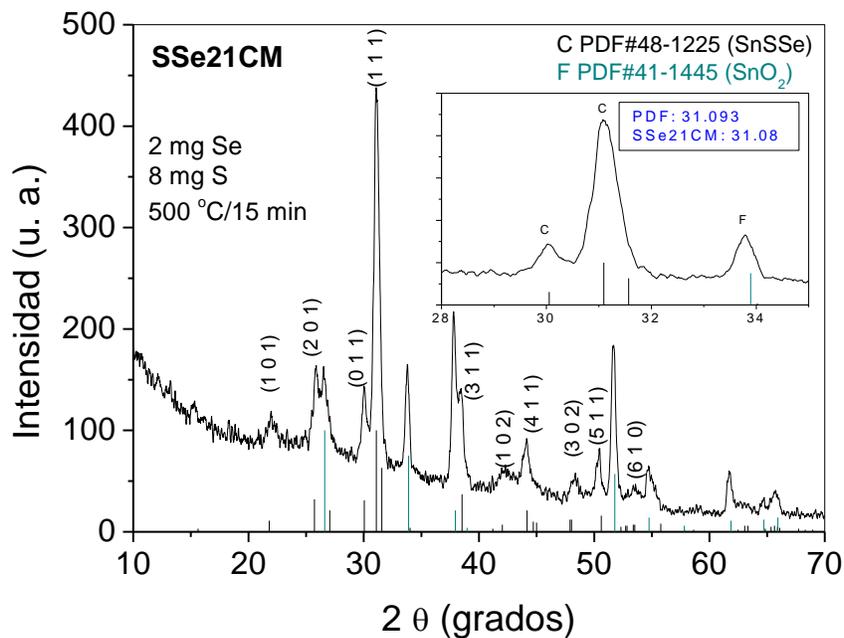


Figura 18 Difractograma de película delgada de SnSSe.

Esto puede deberse a que en 15 minutos la cantidad de azufre que se evaporó de la película, sea menor en comparación con las películas tratadas a 30 minutos, lo cual permitió que esa deficiencia en azufre desapareciera formando SnSSe.

El cálculo del parámetro de red (a, b, c) se realizó con la ecuación 3.1, donde d es el espacio interplanar y (h, k, l) son los índices de Miller. Para el caso de la estructura ortorrómbica los parámetros de red son diferentes ($a \neq b \neq c$).

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.1)$$

Los valores encontrados fueron $a = 11.154 \text{ \AA}$, $b = 4.048 \text{ \AA}$ y $c = 4.370 \text{ \AA}$, lo cual está cercano a lo reportado, teniendo una pequeña diferencia de 0.2 \AA en “ a ” (Subramanian, Sanjeeviraja, & Jayachandran, 2003) (JCPDS No. 48-1225).

Las micrografías de AFM en 2D y 3D de la película de SnSSe se muestra en la Figura 19a), las cuales se realizaron en un equipo marca Veeco modelo 3100. La micrografía 2D mostró una forma de grano similar a la esférica, se pudo observar una zona de aglomeración en la parte superior de la imagen, lo cual pudo deberse al tratamiento térmico. La imagen 3D mostró una perspectiva de la rugosidad de la película, teniendo una máxima altura en 197.2 nm .

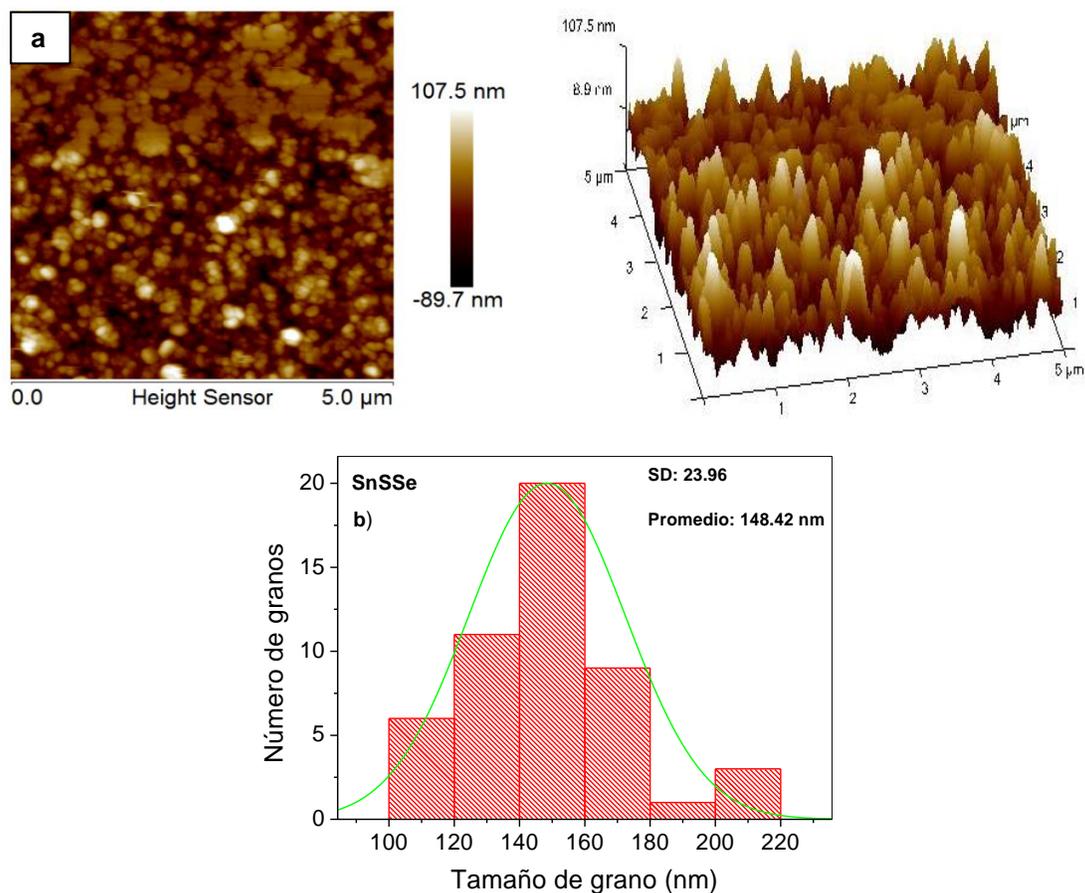


Figura 19 AFM de la película de SnSSe a) micrografías 2D, 3D y b) histograma de la distribución del tamaño de grano.

La raíz cuadrada de la rugosidad promedio (rms, por sus siglas en inglés root mean square roughness) es un parámetro usado para reportar la rugosidad de la superficie. El rms es una medida de la desviación estándar del perfil de altura de la superficie a partir de la altura promedio (Avilez Garcia, Meza Avendaño, Pal,

Paraguay, & Mathews, 2016). El valor del rms de la película de SnSSe está en el rango de 27.4 nm.

En la Figura 19b) se observa el histograma de la distribución del tamaño de grano de la película SnSSe. El tamaño promedio de grano es de 148.42 nm muy cercano al reportado (Dhanasekaran, Sundaram, Jung, & Mahalingam, 2015) y el tamaño de cristal calculado por DRX es de 18 nm, por lo tanto se estima que ~8 cristales forman un grano.

El coeficiente de absorción óptica de la película SnSSe a diferentes longitudes de onda, fue calculado con la ecuación (2.10), donde la transmitancia se obtuvo con un equipo marca SHIMADZU, dividida por el espesor de la película d .

La grafica $(\alpha hv)^2$ vs hv se muestra en la Figura 20 para las películas delgadas de SnS y SnSSe y el valor de la brecha de energía se estimó por la extrapolación de una línea recta de la curva al eje de la energía del fotón, suponiendo que $\alpha = 0$ en acuerdo con la ecuación (3.2).

$$\alpha = A \frac{(hv - E_g)^n}{hv} \quad (3.2)$$

Donde A es una constante, E_g es la brecha de energía, hv es la energía del fotón. En esta ecuación los valores de n dependen de la naturaleza de las transiciones; n es 1/2 y 3/2 para transiciones directas permitidas y transiciones directas prohibidas, respectivamente, y n es 2 y 3 respectivamente para transiciones indirectas permitidas y transiciones indirectas prohibidas.

En el caso de la película de SnSSe una gráfica de $(\alpha hv)^2$ vs hv dio el mejor ajuste de línea recta; confirmando una transición óptica directa. El valor de E_g fue de 1.26 eV (ver Figura 20 a)), el cual está cercano a los que se han reportado que van de 1.08 a 1.25 eV (Dhanasekaran, Sundaram, Jung, & Mahalingam, 2015) (Mahalingam, y otros, 2011). La Figura 20 b) muestra la gráfica de la brecha de energía de SnS, la cual se calculó con un valor de 1.40 eV. Comparando la película de SnS con la de SnSSe, se pudo ver como el tratamiento térmico redujo la brecha de energía de 1.40 a 1.26 eV y por consiguiente la longitud de onda a la que absorbe la película delgada.

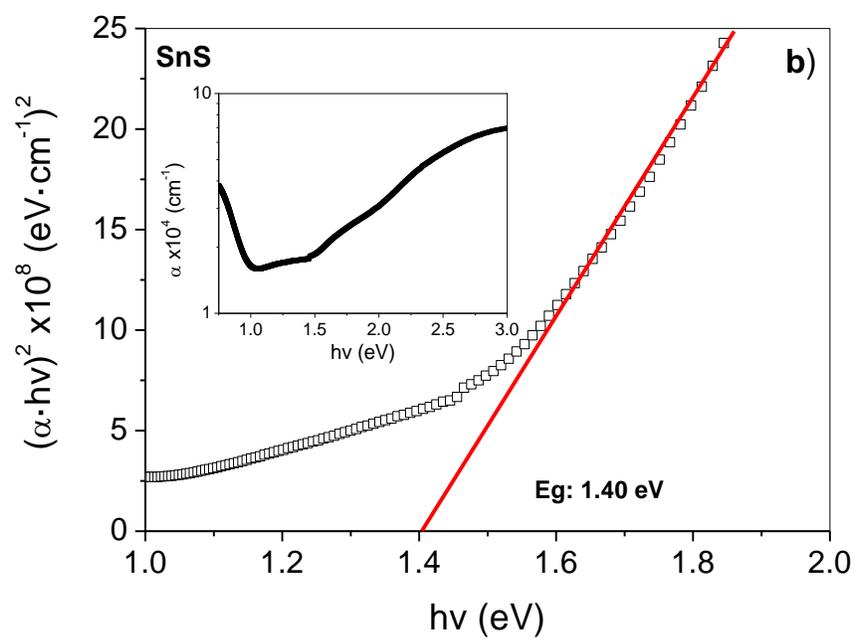
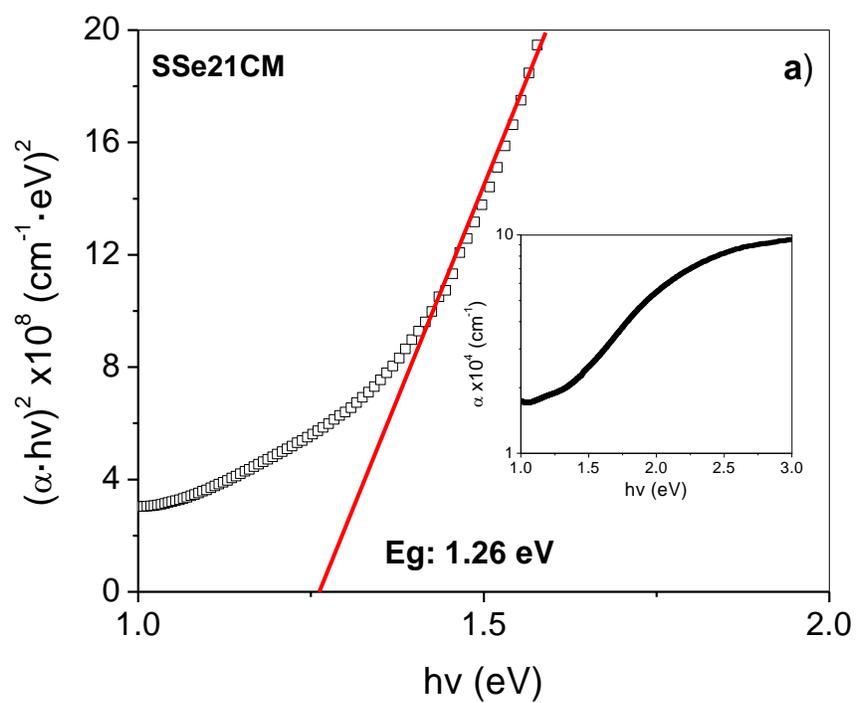


Figura 20 Brecha de energía de la película delgada a) SnS y b) SnSSe.

Para la medición de la fotorespuesta de la película delgada de SnSSe se pintó sobre la película un electrodo de carbón (se usó pintura de carbón conductor marca SPI supplies) de 0.5 x 0.2 cm. Mientras la película se iluminó del lado del TCO. La medición se realizó bajo un voltaje de polarización de 0.1 V el cual se mantuvo durante toda la medición. La corriente se registró a intervalos regulares, en la siguiente secuencia 20 segundos en oscuridad, 10 segundos en iluminación, y de nuevo 20 segundos en oscuridad. El valor de la conductividad se obtuvo del inverso de la resistividad a partir de las siguientes ecuaciones.

$$R = \frac{V}{I} \quad (3.3)$$

$$\rho = \frac{R \cdot A}{l} \quad (3.4)$$

Donde R es la resistencia, V el voltaje de polarización, I la corriente medida por el equipo, A es el área del electrodo de carbón, l el espesor de la película y ρ la resistividad.

En la Figura 21 se puede ver la fotorespuesta de la película delgada de SnS en color negro y la del material SnSSe en color rojo. La conductividad en oscuridad de la película de SnS se calculó con un valor de $4.23 \times 10^{-7} (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ y la de SnSSe en $3.50 \times 10^{-7} (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$. Puede observarse que la película delgada de SnSSe es menos conductiva que la de SnS, esto puede deberse principalmente a dos factores: al tratamiento térmico o la incorporación de Se. Lo cual puede hacer que los portadores de carga en la película de SnS sean mayor que en la película de SnSSe, $p_{\text{SnS}} >> p_{\text{SnSSe}}$ (ver ecuación 3.5), lo cual afecta directamente a la conductividad. Se ha reportado en otros materiales, que la incorporación de Se produce una disminución en la concentración de portadores y por consiguiente en la conductividad (Zhang, y otros, 2017).

$$\sigma_p = q \cdot p \cdot \mu_p \quad (3.5)$$

Donde σ_p es la conductividad de huecos, q es la carga, p es la densidad de portadores de carga y μ_p es la movilidad de los huecos.

Tabla 2 Conductividad y fotosensibilidad de las películas de SnS y SnSSe.

	σ_{dark} ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	σ_{light} ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	S_{ph}
SnS	4.23×10^{-7}	4.56×10^{-7}	0.078
SnSSe	3.50×10^{-7}	4.39×10^{-7}	0.2543

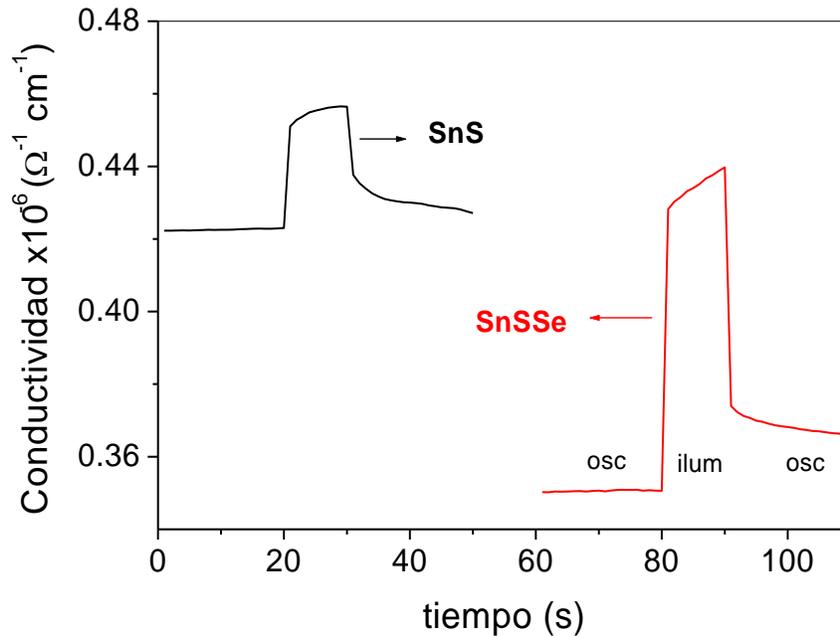


Figura 21 Fotorespuesta de la película delgada de SnS y SnSSe.

Pero lo interesante en la fotorespuesta es la diferencia en la fotosensibilidad de las películas. Como se puede ver en la tabla 2 la fotosensibilidad se calculó a partir de la siguiente ecuación (Mathews N. R., 2012).

$$S_{ph} = \frac{\sigma_{light} - \sigma_{dark}}{\sigma_{dark}} \quad (3.5)$$

Donde S_{ph} es la foto-sensibilidad, σ_{dark} y σ_{light} son la conductividad en oscuridad e iluminación. Para la película de SnS el valor de la fotosensibilidad es de ~ 0.08 y para la película de SnSSe está en ~ 0.25 . Lo cual indica claramente que la película delgada de SnSSe esta fotogenerando una mayor cantidad de portadores de carga.

En resumen, el material de SnSSe se desarrolló de acuerdo a las caracterizaciones de DRX a una temperatura de 500 °C por un tiempo de 15 minutos. La película de SnSSe mostro características adecuadas para ser aplicado en celdas solares, con una brecha de energía prohibida de 1.26 eV y principalmente un aumento en la fotosensibilidad de la película al someterse a tratamiento.

4. Desarrollo de películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ a partir de películas de SnS/Cu/ZnS.

En esta sección se describe la optimización del tratamiento térmico de SnS/Cu/ZnS para la formación de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$: los estudios que se realizaron a las películas de CZTS, las caracterizaciones estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas, y la investigación de la conductividad del material por medio de la realización de pruebas fotoelectroquímicas. También se hicieron estudios para investigar la presencia de estados electrónicos intermedios en la banda de energías prohibidas, por medio de estudios de la energía de activación. La caracterización se complementó con estudios de espectroscopia Raman, para la confirmación de la composición del material.

4.1 Desarrollo de películas delgadas de CZTS.

Las películas delgadas de CZTS se desarrollaron por un proceso de multicapas, utilizando un método híbrido para su depósito, electrodeposición para las capas de SnS, Cu y para el ZnS se usó evaporación térmica en vacío, una vez obtenida la película multicapa se sometió a tratamiento térmico para la formación del material cuaternario.

4.1.1 Depósito de SnS por electrodeposición.

La primera capa que se depositó para el desarrollo de las películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ es la de SnS (sulfuro de estaño) ver Figura 22. Para realizar este depósito se preparó el siguiente baño (Mathews, Colín García, & Z. Torres, 2013):

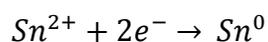
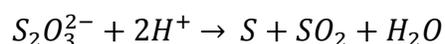
- 170 ml de agua desionizada
- 8 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Tiosulfato de Sodio)
- 2 mM SnCl_2 (Cloruro de estaño)
- Temperatura de 45 °C.

Una vez que se preparó el electrolito, se procede a limpiar los sustratos de TCO (Transparent Conductor Oxide por sus siglas en inglés) con una mezcla de detergente y agua, se enjuagaron los sustratos con agua desionizada y se procedió a conectar en una celda de tres electrodos.

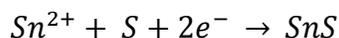


Figura 22 Depósito de SnS en una celda de tres electrodos.

La celda de tres electrodos que se utiliza cuenta con un contra electrodo de platino (Pt), un electrodo de referencia de calomel saturado (Hg/HgCl) y como electrodo de trabajo; los sustratos de vidrio conductor en donde deseamos crecer las películas. Una vez preparada la celda de tres electrodos se procede a conectarla a un potenciostato marca BioLogic modelo VSP, se elige a través del software EC-Lab v10.02 la técnica de pulsos de potencial. La configuración de los potenciales de trabajo es la siguiente: los pulsos de 10 segundos cada uno, el potencial de depósito (reducción) es V_{on} : -0.9 V y el potencial de disolución (oxidación) es V_{off} : -0.2 V. El tiempo de depósito de la primera capa es de 300 ciclos lo que da como resultado un depósito uniforme con un espesor de 200 nm el cual fue medido con un perfilómetro Ambios XP200. Los posibles mecanismos de reacción que ocurren en el cátodo durante el electrodeposición de SnS están dadas de la siguiente manera:



El electrodeposición de SnS puede ser a través de la adsorción del azufre coloidal posteriormente de la reducción de Sn^{2+} .



4.1.2 Depósito de Cu por electrodeposición.

Terminado el electrodeposición de SnS se continuó a realizar el depósito de la segunda capa que corresponde a la de Cu (ver Figura 23). Para la cual se prepara un electrolito con las siguientes condiciones:

- 170 ml de agua desionizada
- 100 mM de CuCl_2
- 5 gotas de HCl
- Temperatura de 45 °C

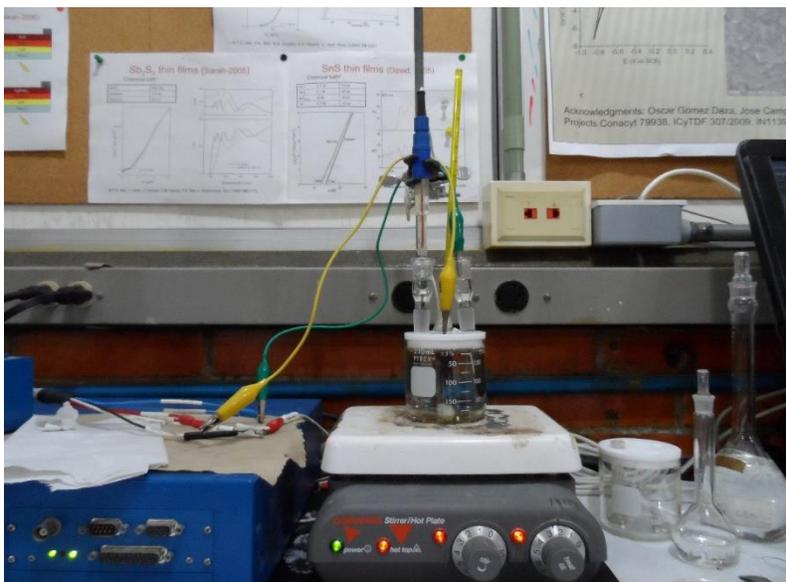
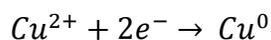


Figura 23 Depósito de Cu en celda de tres electrodos.

Para éste depósito se eligió la técnica de cronoamperometría fijando el potencial de depósito a V: -0.7 V/SCE por un tiempo de 10 minutos. El depósito de Cu se realizó sobre las películas de SnS depositadas previamente en sustratos de TCO, lo que dio como resultado una capa de Cu de 200 nm. El posible mecanismo de reacción que ocurre en el cátodo durante el electrodeposición de Cu es el siguiente:



4.1.3 Depósito de ZnS por evaporación térmica.

Una vez finalizado el depósito de Cu, se realiza el último depósito que corresponde al material de ZnS, para crear una película multicapa de SnS/Cu/ZnS. Para depositar esta película se usó una evaporadora térmica de vacío dual ensamblada por la empresa Intercovamex (ver figura 24).

Los parámetros de depósito de la película son.

- Presión de vacío: 5×10^{-5} Torr
- Temperatura de sustrato: 150 °C
- Espesor (marcado por el sensor): 100-140 nm
- Razón de depósito: 0.8 a 1.5 Å/s
- Voltaje: 5.4-5.9 V
- Corriente: 54.9-60.9 A
- Tiempo: 13-15 minutos

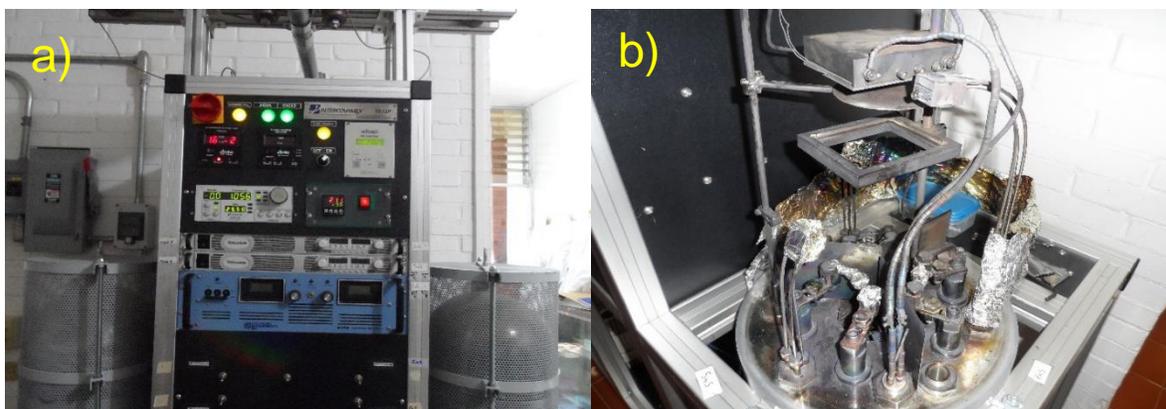


Figura 24 Evaporadora térmica a) panel de control, b) cámara de vacío.

Con respecto al voltaje la corriente y el tiempo de depósito son dependientes de la razón de depósito de la evaporadora térmica. Se usa como reactivo sulfuro de zinc (ZnS) marca Aldrich de 99.99% de pureza. El procedimiento de depósito es el siguiente:

1. Se ventearon las líneas de vacío del equipo para poder abrir la campana y colocar el sustrato.
2. Una vez colocado el sustrato se puso sobre la resistencia de tungsteno el crisol con el polvo de ZnS y se cerró la campana.
3. Después se cerró la válvula de venteo y se abrió la de vacío, para poder prender la bomba mecánica.

4. Cuando la bomba mecánica llegó a 2×10^{-2} Torr, se procedió a abrir la bomba turbo molecular hasta que esta alcanzó una presión de 5×10^{-5} Torr
5. Cuando se alcanzó la presión deseada se elevó la temperatura del sustrato a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se esperó 30 minutos.
6. Pasado el tiempo se prendió la fuente, para evaporar el material, cuando llegó a una razón de depósito mínima de 0.5 \AA/s se abrió el obturador y se empezó el depósito de ZnS.
7. El depósito finalizó cuando el sensor marcó el espesor deseado, apagando primero la bomba turbo molecular y el controlador de temperatura.
8. Cuando la bomba turbo molecular paró, se apagó la bomba mecánica y se esperó a que la cámara de vacío alcanzara la temperatura ambiente, para retirar la muestra y evitar cualquier reacción de oxidación.

Finalizado este proceso se obtuvo una película multicapa de SnS/Cu/ZnS, la cual deberá ser sometida a un tratamiento térmico, para fundir los materiales y cristalizar el material.

4.1.4 Tratamiento térmico de película multicapas SnS/Cu/ZnS.

Una vez depositadas las tres capas de la película se procede a realizar un tratamiento térmico en un horno de alto vacío marca VBX-2000 en presencia de una atmósfera de N_2/S . Durante el horneado existe una difusión de metales desde afuera hacia adentro, cambiando la estequiometría del volumen (bulk) y superficie de la película, influyendo en las propiedades opto-electrónicas de las películas, además, otros efectos de este tratamiento son: el cambio en concentración de impurezas y disminución de fronteras de granos. Las condiciones de horneado son las siguientes:

- Temperatura 350 a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Presión: 1.0 Torr
- Atmósfera N_2
- 5 mg Azufre
- Tiempo 30 minutos

En el tratamiento los metales con mayor presión de vapor pueden salir durante el horneado, y por tal razón, es deseable hornear en una atmósfera rica en azufre, formando compuestos que sean más estables, debido a que tienen menor presión

de vapor. El horneado en la presencia de azufre puede ayudar a mantener la composición de las películas.

4.2 Caracterización de las películas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

Los difractogramas de rayos X de las películas de CZTS que se obtuvieron por tratamiento térmico de la película multicapa SnS/Cu/ZnS a diferentes temperaturas se muestran en la Figura 25a) 350 °C, 25b) 450 °C y 25c) 550 °C. Los DRX de las películas tratadas a 350 °C y 450 °C mostraron la presencia de fases binarias tales como ZnS, SnS y Cu_3S_5 . Sin embargo, el DRX de la película tratada a 550 °C mostro la formación de CZTS sin fases de impurezas.

Los principales picos de difracción a 28.48° , 47.3° y 56.18° , corresponden a los planos (1 1 1), (2 2 0) y (3 1 2), junto con otros picos de intensidad relativamente bajos, localizados a $2\theta = 18.20^\circ$, 32.98° , 69.22° y 76.44° de los planos (1 0 1), (2 0 0), (0 0 8) y (3 3 2) correspondientes a la estructura tetragonal de la kesterita (CZTS) de acuerdo a la tarjeta JCPDS No. 26-0575.

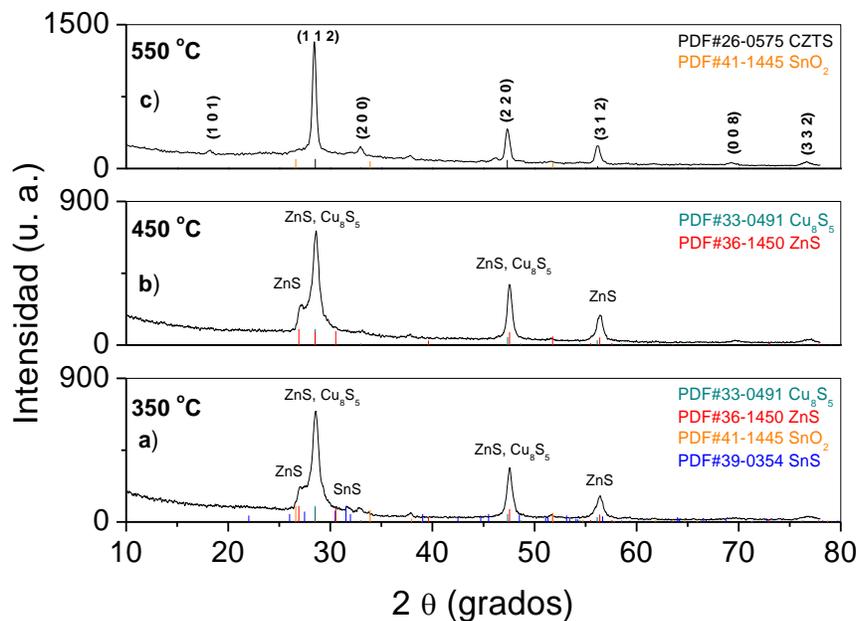


Figura 25 Difractograma de rayos X del tratamiento de películas multicapas SnS/Cu/ZnS a a) 350 °C, b) 450 °C y c) 550 °C por 30 minutos en atmosfera de N₂/S.

Se observó la ausencia de líneas de difracción de los compuestos binarios como: SnS (JCPDS No. 39-0354), SnS₂ (JCPDS No. 23-0677), Sn₂S₃ (JCPDS No. 30-1379), CuS (JCPDS No. 06-0464) y CuS₂ (JCPDS No.01-072-2276) en la Figura 25 c). Sin embargo, en el caso de un compuesto cuaternario tal como el CZTS, una conclusión del análisis de fase pura no puede realizarse solamente con difracción de rayos X, debido a que los picos de difracción de ZnS (Martínez Martínez, y otros, 2016) (Pathak, Kumar, Purohit, Swart, & Kroon, 2016) y Cu₂SnS₃ (Mathews, Tamy Benítez, Paraguay Delgado, Pal, & Huerta, 2013) son reportados a valores de 2θ muy cercanos a los de CZTS.

El tamaño promedio del cristal fue calculado a partir de la ecuación de Scherrer, usando el FWHM del pico con mayor intensidad ($1\ 1\ 2$). El tamaño de cristal estimado tiene un valor de 18 nm.

Los parámetros de red se calcularon a partir del DRX de la película, obteniéndose valores de $a = b = 5.426\ \text{Å}$ y $c = 10.856\ \text{Å}$, los cuales están cercanos a los reportados ($a = b = 5.427\ \text{Å}$ y $c = 10.848\ \text{Å}$; JCPDS No. 26-0575) para la kesterita con estructura tetragonal.

La espectroscopia Raman es una herramienta útil para confirmar la formación de la kesterita CZTS. La espectroscopia Raman obtenida de las películas multicapas SnS/Cu/ZnS, antes y después del tratamiento térmico, se muestran en la Figura 26. La Figura 26a) muestra el conjunto sin tratamiento térmico, mientras que de b) a d) se muestran los efectos de los tratamientos a 350 °C, 450 °C y 550 °C respectivamente, con un tiempo de 30 minutos, la transformación de metales binarios del conjunto SnS/Cu/ZnS a la película de fase pura de CZTS es evidente.

Como era de esperarse, el espectro Raman de la película sin tratamiento térmico muestra las bandas características de fases binarias. La banda de 126 cm⁻¹ corresponde a CuSO₄; 164 cm⁻¹, 191 cm⁻¹ y 219 cm⁻¹ representan modos de SnS (Parkin, Price, Hibbert, & Molloy, 2001) (Fernandes, P. Salomé, & da Cunha, Growth and Raman scattering characterization of Cu₂ZnSnS₄ thin films, 2009) mientras que la banda a 274 cm⁻¹ pertenece a ZnS (Cheng, y otros, 2009).

Por otro lado, el espectro Raman de la película con tratamiento a 350 °C, mostró la formación del CZTS con picos principales en los modos 337 cm⁻¹ y 370 cm⁻¹, sin embargo, puede observarse la presencia de fases binarias y ternarias, aunque con menor intensidad en los modos 188 y 221 cm⁻¹ SnS, 303 cm⁻¹ Cu₂SnS₃ (Fernandes, P. Salomé, & da Cunha, 2011) , 412 cm⁻¹ Cu₂O y 474 cm⁻¹ Cu_{2-x}S (Munce, Parker, Holt, & Hope, 2007) (Emrani, Vasekar, & Westgate, 2013).

En la película con tratamiento a 450 °C, el espectro Raman muestra de la misma manera que en la anterior; dos picos principales en 337 cm⁻¹ y 370 cm⁻¹, pero igualmente se observa la presencia de fases binarias como SnS, SnS₂ y Cu₂O. Lo interesante a discutir en esta película es lo bajo de la intensidad en estos binarios, lo cual indica que se está favoreciendo la formación del material CZTS.

Para la película con tratamiento térmico a 550 °C, el espectro Raman muestra únicamente bandas correspondientes al CZTS, como se observa en la Figura 26 d). El pico más fuerte a 337 cm⁻¹ es identificado como un modo vibracional simétrico A de la kesterita. Las otras bandas más débiles se observan en el espectro a 138 cm⁻¹, 251 cm⁻¹, 287 cm⁻¹ y 368 cm⁻¹ están de acuerdo a las reportadas para la kesterita (Lin, y otros, 2013) (Dumcenco & Huang, 2013) (Dimitrievska, y otros, 2014).

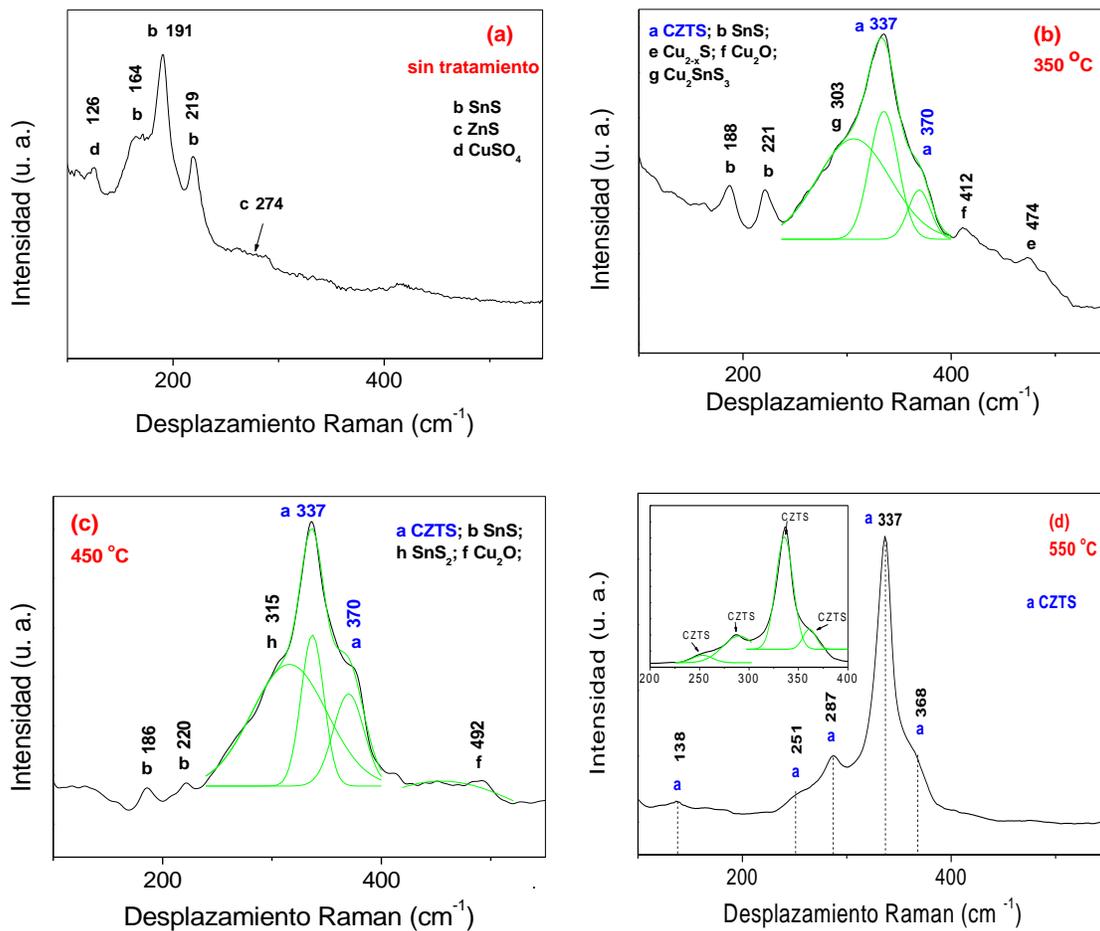


Figura 26 Espectro Raman de películas multicapas SnS/Cu/ZnS: a) sin tratamiento térmico y a b) 350 °C, c) 450 °C y d) 550 °C con atmosfera de N₂/S.

Las posiciones de las bandas Raman para fases ternarias Cu-Sn-S y fase binarias de ZnS como las siguientes: Cu_2SnS_3 (CTS) en su fase tetragonal tiene bandas características 297, 337 y 352 cm^{-1} , mientras que bandas a 267, 303 y 356 cm^{-1} corresponde a la fase cúbica de CTS (Fernandes, P. Salomé, & da Cunha, 2011) (Berg, y otros, 2012); la estructura monoclinica del CTS tiene bandas características a 290 y 352 cm^{-1} (Berg, y otros, 2012); la banda a 318 cm^{-1} indica la presencia de Cu_3SnS_4 , mientras que para ZnS la banda correspondiente a la fase cúbica se presenta a 348 cm^{-1} (Fernandes, P. Salomé, & da Cunha, 2011) y para la fase hexagonal se encuentra en 356 cm^{-1} (Shin, y otros, 2011).

La ausencia de todas las bandas anteriormente mencionadas en el espectro Raman de la película tratada a $550\text{ }^\circ\text{C}$, en conjunto con el resultado de DRX, permite afirmar con cierto grado de seguridad que se tiene solamente CZTS. Los picos Raman de fases binarias, ternarias y cuaternarias de fases del sistema Cu-Sn-Zn-S se dan en la Tabla 3. Se puede concluir que se ha formado una película de kesterita por medio del tratamiento térmico de la película multicapa de SnS/Cu/ZnS a $550\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos en una atmósfera de N_2/S . En particular a este material se le hizo una caracterización más completa, haciendo mediciones de diferentes propiedades ópticas y eléctricas.

Tabla 3 Posición de los picos Raman del material CZTS, así como de los materiales ternarios y binarios.

Fase	Bandas de dispersión Raman (cm^{-1})
CZTS	289, 338, 351, 370
ZnS cubico	348
ZnS hexagonal	355
SnS	96, 163, 189, 220, 288
SnS ₂	315
Sn ₂ S ₃	32, 60, 307
Cu _{2-x} S	475
Cu ₂ SnS ₃ cubico	267, 303, 356
Cu ₂ SnS ₃ tetragonal	297, 337, 352
Cu ₂ SnS ₃ monoclinico	290, 352
Cu ₃ SnS ₄ ortorrómbico	318
Cu ₂ Sn ₃ S ₇	268, 318, 375

La imagen SEM de la película CZTS se muestra en la Figura 27. Como puede verse, la película está formada por aglomeraciones de cristalitas, espacialmente uniforme

y granular con excepción de algunos defectos. El recuadro muestra la imagen de la ampliación de la película, el tamaño promedio de los granos es de 200 nm, la diferencia con respecto al tamaño estimado con XRD, es que este proporciona información de la difracción de rayos X del cristal, mientras que una imagen SEM muestra la aglomeración de muchos cristales.

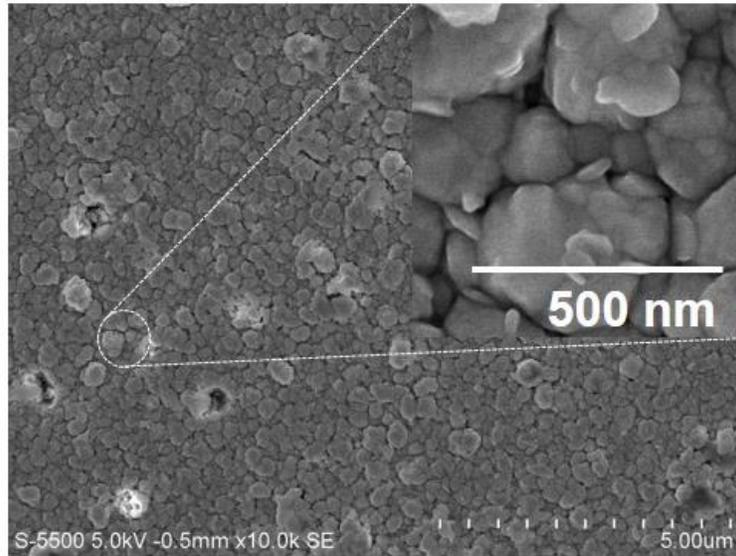


Figura 27 Micrografía SEM de una película de CZTS, y magnificación de la misma.

El espectro de transmitancia óptica T (%) y reflectancia especular R (%) de la película delgada de CZTS, se muestran en el recuadro de la Figura 28. El coeficiente de absorción óptica (α) a diferentes longitudes de onda fue calculado usando la ecuación 4.1

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T_{Corr}} \quad (4.1)$$

Donde d es el espesor de la película, T_{Corr} es la transmitancia corregida teniendo en cuenta la pérdida de reflexión en la interfaz aire-película, (ecuación 4.2).

$$T_{Corr}(\%) = \frac{100 T\%}{(100 - R\%)} \quad (4.2)$$

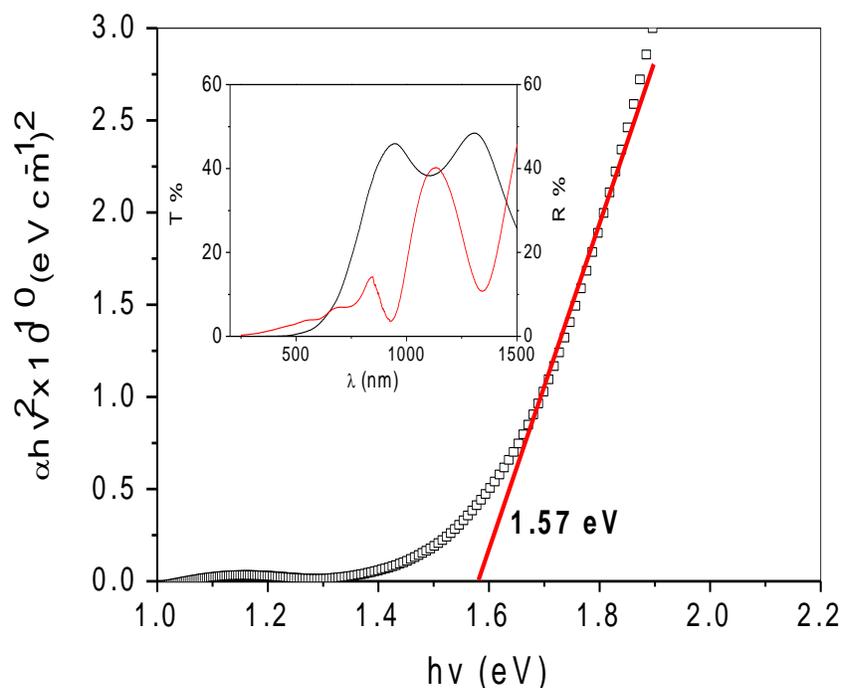


Figura 28 Grafica de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ para el cálculo de la brecha de energía.

En este caso T y R son la transmitancia y reflectancia obtenida a cada longitud de onda. En los semiconductores α varia con $h\nu$ de acuerdo a la relación de la ecuación (3.2) (Pankove, 1971)

La grafica $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ se muestra en la Figura 28, y el valor de la brecha de energía se estimó por la extrapolación de una línea recta de la curva al eje de la energía del fotón, suponiendo que $\alpha=0$. En el caso de la película de CZTS el valor de E_g fue de 1.57 eV, el cual está cercano a los valores reportados para transiciones directas. (Malerba, y otros, 2014)

La fotorespuesta de la película de CZTS se puede ver en la Figura 29. Para la medición de la película se realizó un contacto de carbón conductor de aproximadamente 0.8 x 0.4 cm. El espesor de la película por perfilometría fue de 800 nm. Los contactos eléctricos fueron tomados desde el TCO y el contacto de carbón, mientras la película es iluminada desde el sustrato (TCO). Antes de la medición, la película se mantuvo en oscuridad durante una hora para estabilizar la corriente, bajo un voltaje de polarización fija de 0.001 V, el cual se mantuvo durante la medición.

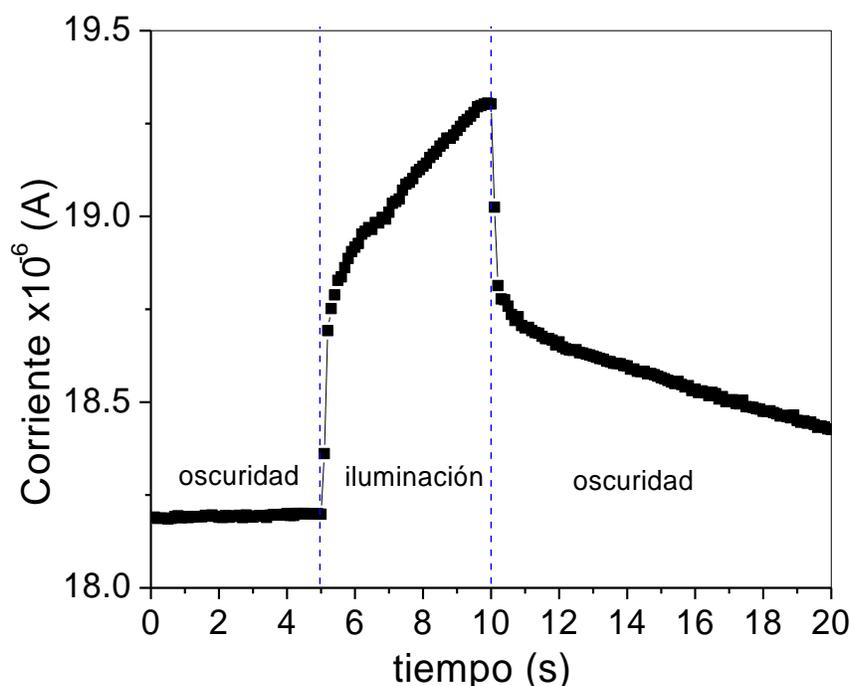


Figura 29 Fotorespuesta de la película de CZTS.

Como puede observarse en la Figura 29 del segundo 5 al 10, el incremento gradual, puede deberse a que la absorción de la luz incremente la temperatura de la muestra, que puede conducir a la generación térmica de portadores de carga. Sin embargo, el aumento repentino de corriente observada en la primera etapa de iluminación puede atribuírsele a la fotogeneración de los portadores de carga. La corriente se registró a intervalos regulares, en la siguiente secuencia, 5 segundos en oscuridad, 5 segundos en iluminación y de nuevo 10 segundos en oscuridad. La conductividad de la película en oscuridad e iluminación tienen un valor de $\sigma_{osc} = 4.55 \times 10^{-6} (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$, $\sigma_{luz} = 4.83 \times 10^{-6} (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$ y una fotosensibilidad de 0.061 el cual es bueno en medida que la película respondió a la luz.

En un semiconductor típico con centros de trampas de portadores de carga en la brecha de energía, la fotocorriente presenta un ascenso lento tras la iluminación y un decaimiento transitorio en oscuridad después de cortar la iluminación (Singh, Sharma, Gour, Husale, & Singh, 2016). El lento aumento de la fotorespuesta bajo iluminación, indica la captura de portadores de carga (trampas). La corriente transitoria en la oscuridad después de la iluminación, se debe al des-atrapamiento de la carga. Ambas características están relacionadas y pueden ser interpretadas como la presencia de estados-trampa en la E_g de la película.

Sin embargo, la generación térmica de portadores puede interferir con el aumento (iluminada, efecto térmico) y decaimiento (oscuridad, enfriamiento con el tiempo) en los límites de la fotorespuesta, introduciendo ciertas ambigüedades en la interpretación. La presencia de estados de trampa puede ser probada mediante el control de la corriente estimulada térmicamente bajo condiciones de oscuridad.

Las posiciones energéticas de los estados de la banda prohibida con respecto a los bordes de la banda, se pueden determinar a partir de la dependencia de la corriente en oscuridad y la temperatura, a un potencial constante, de acuerdo a la ecuación 4.3:

$$I = Ae^{-E_a/K_B T} \quad (4.3)$$

Donde A es una constante, E_a es la energía de activación de la trampa, T es la temperatura en Kelvin y K_B es la constante de Boltzmann. La E_a puede ser calculada a partir de la pendiente de la parte lineal de la gráfica $\ln(I)$ vs $1/T$ de la Figura 30. La gráfica claramente muestra tres ajustes lineales, indicando que el transporte de corriente en la película puede ser controlado por tres estados de trampa con energías de 82, 18 y 8.3 meV.

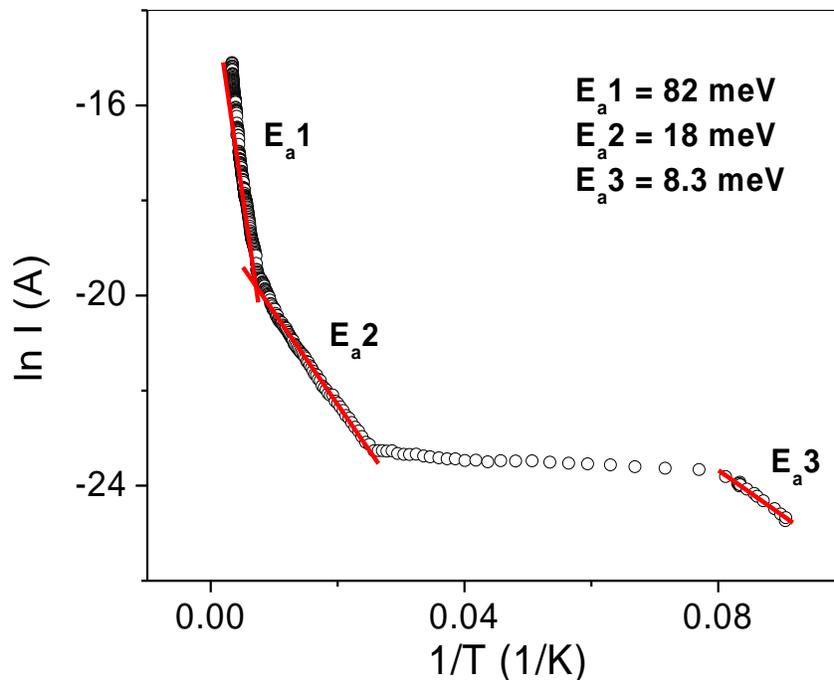


Figura 30 Grafica de $\ln I$ vs $1/T$ de la película de CZTS.

Las energías de activación medidas están dentro de los valores de posiciones energéticas dentro de banda prohibida reportados en la literatura. Hönes asignó un nivel con energía 5 ± 3 meV a los donadores por debajo del borde de la banda de conducción, y otro nivel con energía de 10 ± 5 meV para aceptores por encima del borde de la banda de valencia (Hönes, Zscherpel, Scragg, & Siebentritt, 2009). Grossberg utilizando estudios de Fotoluminiscencia identificó un nivel a 87 ± 15 meV, el cual se asignó a un nivel donador relativamente profundo en la banda de energía prohibida, que resulta de la recombinación no radiativa de un electrón-hueco (Grossberg, Raadik, Raudoja, & Krustok, 2014).

Para la medición fotoelectroquímica fue necesario ensamblar la celda de tres electrodos, usando un electrodo de calomel como referencia, una malla de platino como contra electrodo y como electrodo de trabajo la película de CZTS. Donde se usó un electrolito de H_2SO_4 a 0.1 M y una lámpara con una intensidad de iluminación de 100 mW/cm^2 . La Figura 31 muestra la medición fotoelectroquímica que se realizó a la película CZTS. La medición se llevó a cabo bajo pulsos de iluminación cada 5 segundos con un incremento lineal del potencial aplicado (0.1 a -1.0 V vs SCE) a una velocidad de barrido de 5 mV/s. Bajo la iluminación, en el potencial catódico se muestra un incremento en la corriente negativa, mientras que el potencial anódico no muestra un cambio en la corriente.

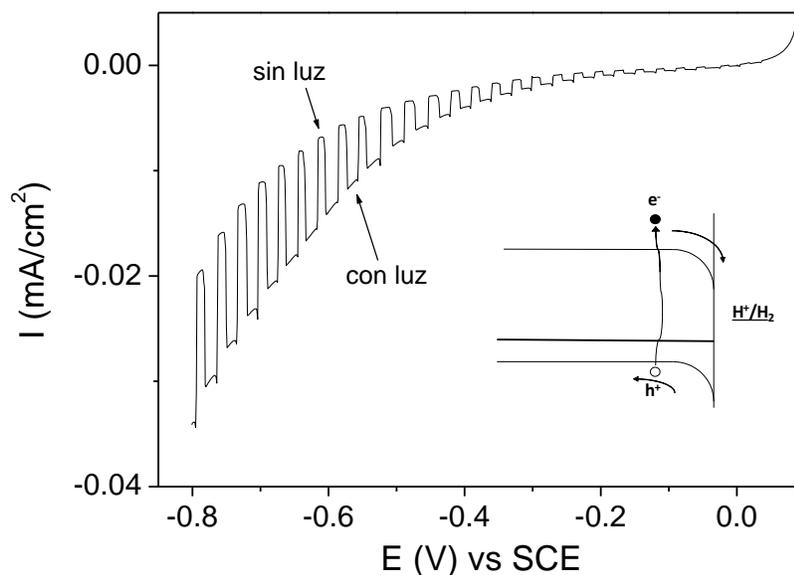


Figura 31 Respuesta fotoelectroquímica de CZTS bajo iluminación pulsada.

El incremento observado en la corriente negativa bajo los pulsos de luz durante el barrido catódico, se debe a la reacción de reducción bajo iluminación en la interface semiconductor-electrolito. Esto indica que los portadores de carga inyectados al electrolito son electrones (van de Krol & Grätzel, 2012), confirmando que el material es de tipo-p con huecos como portadores mayoritarios. El esquema del doblamiento de bandas propuesto en la interface semiconductor-electrolito y la dirección del flujo de la carga se muestran en el recuadro de la Figura 31.

En resumen las películas multicapa que fueron sometidas a tratamiento térmico de 500 °C en atmósfera de N₂/S por un tiempo de 30 minutos. Mostraron ser policristalinas sin combinación de otras fases o materiales de acuerdo a las caracterizaciones de DRX y Raman. Así también mostró características para ser aplicada en celdas solares como una capa absorbadora, con un coeficiente de absorción de 10⁴ cm⁻¹, un valor de E_g de 1.57 eV y fotosensibilidad a la luz visible.

5. Desarrollo de prototipo de celda solar CZTS/CdS.

La Kesterita $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) ha recibido una gran atención como material adecuado para las celdas solares de película delgada de nueva generación, en competencia con $\text{Cu}(\text{In, Ga})\text{Se}_2$ (CIG'S) y telurio de cadmio (CdTe). Hay varios factores que hacen que esto sea posible; abundancia de estos materiales en la tierra (Laurence M., 2015), banda de energía prohibida de transición directa adecuada que va desde 1.4 eV a 1.7 eV (Malerba, y otros, 2014), alto coeficiente de absorción óptico de 10^4 cm^{-1} (Shiyou Chen, 2011). Por otra parte la ausencia de elementos tóxicos coloca al CZTS como material absorbente de luz visible para sustituir las capas activas de las celdas de CdTe y CIG'S.

En este apartado se explicarán los pasos para la elaboración de la película multicapa que será utilizada como prototipo de celda solar. Pasando por el depósito del contacto trasero, siguiendo por la capa absorbidora CZTS, posteriormente la capa ventana de sulfuro de cadmio (CdS) y por último el depósito del contacto transparente de ZnO-i / ZnO:Al.

5.1 Depósito de molibdeno como contacto trasero.

El depósito de molibdeno (Mo) se llevó a cabo con un pulverizador catódico marca Balzer BAE 250 de corriente directa donde se usaron blancos con un radio de 2.54 cm, una pureza de 99.8% y 0.5 mm de espesor. Los pasos para realizar el depósito fueron los siguientes:

- Se lavaron los sustratos de vidrio de 5 x 5 cm con jabón alcalino en un equipo de ultrasonido por 5 minutos y se enjuagan con agua desionizada.
- Se limpió la cámara de vacío, se colocó el sustrato y se cerró la cámara de vacío.
- Se prendió el equipo y se esperó a que alcanzara una presión de vacío de 2×10^{-5} mbar.
- Se introdujo gas argón a una presión de 2.2×10^{-2} mbar, obtenida la presión se encendió el sistema de refrigeración del cátodo, se hizo girar el porta sustrato, y se encendió la fuente para la formación del plasma a una corriente

de 75 mA durante 15 minutos, este primer depósito se realizó con la finalidad de crear una capa amortiguadora.

- Se cambió la presión de argón a 7.4×10^{-3} mbar y se depositó a la misma corriente durante 1 hora 15 minutos.
- Finalmente se apagó el pulverizador catódico de corriente directa y se esperó a que el equipo llegue a presión atmosférica para retirar los sustratos de Mo.

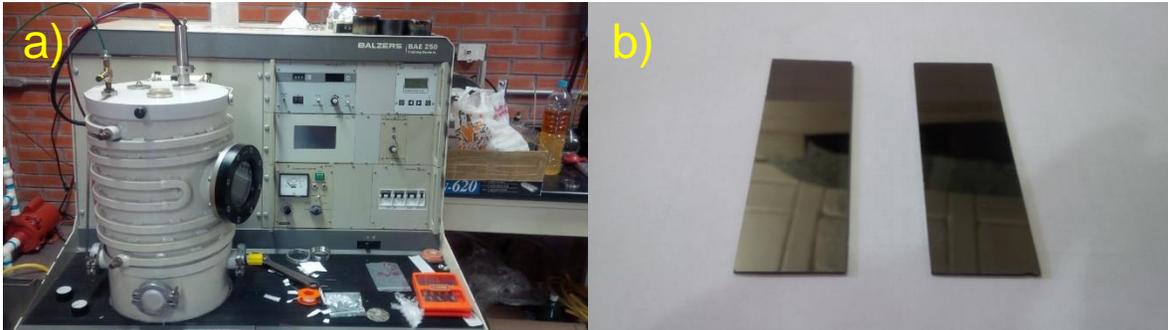


Figura 32 a) Pulverizador catódico de corriente directa y b) sustrato de Mo.

Por último, y para evitar desprendimiento de las películas, el cual fue uno de los problemas al momento de realizar los depósitos tanto de la capa absorbedora y como de la capa ventana, se realizó un horneado del contacto trasero de Mo a una temperatura de 350 °C en atmósfera de N₂ por una hora.

5.2 Desarrollo de películas de CZTS sobre sustratos de Mo.

La primera capa de SnS se elaboró por electrodeposición a través de la técnica de pulsos de potencial. Donde se utilizaron los mismos potenciales (V_{on} : -0.9 V, V_{off} : -0.2 V) descritos en la sección 4.1.1.

Posteriormente se continuó a electrodepositar la segunda capa; una película delgada de Cu por la técnica de cronoamperometría a un potencial de -0.7 V por 10 minutos (de la misma manera que en la sección 4.1.2). Obteniéndose una capa uniforme sobre toda el área activa. Finalmente por la técnica de evaporación térmica se depositó la última capa de ZnS con las propiedades de la sección 4.1.3 donde se usó una presión de depósito de 10^{-5} Torr, a una razón de 1 Å/s, con una temperatura de 150 °C, obteniendo espesores de 100 a 140 nm.

Finalmente para cristalizar la película multicapas SnS/Cu/ZnS se realizaron tratamientos térmicos a diferentes temperaturas (350, 450, 550 °C), a presiones de 1 Torr, en atmósfera de N₂/S con la finalidad de elaborar el material absorbedor.

5.3 Depósito de CdS con estructura cúbica y hexagonal por baño químico.

Una vez que la fase cristalina del absorbedor se desarrolló, se procede a depositar la capa tipo-n. El sulfuro de cadmio (CdS) debido a sus propiedades ópticas, eléctricas y morfológicas, ha sido ampliamente reconocido como un componente clave de las celdas solares basadas en la tecnología de películas delgadas con una brecha de energía prohibida de transición directa de 2.42-2.50 eV (A.I. Oliva, 2014) (Albor Aguilera, y otros, 2014). El CdS es un semiconductor tipo-n y se utiliza como capa ventana en muchas celdas solares en combinación con materiales absorbedores como CIG'S y CdTe, lo cual sugiere que se puede utilizar en celdas solares de CZTS.

En estos dispositivos la luz penetra la capa de CdS y es absorbida en el material tipo-p cerca de la unión p-n. La luz absorbida en la capa de CdS disminuye la eficiencia cuántica en la parte azul del espectro por lo que es recomendado realizar esta capa lo más delgada posible (Meher, Balakrishnan, & Z.C., 2016). A continuación se describirán los procesos de depósito para desarrollar películas delgadas de CdS con estructura hexagonal y cúbica.

Para casos prácticos de esta tesis los dos materiales fueron depositados como capa ventana en el prototipo de celda solar. Esto con la finalidad de estudiar la comparativa de los materiales, analizando sus características eléctricas en el prototipo de celda.

5.3.1 CdS hexagonal.

La película de CdS con estructura hexagonal se depositó por la técnica de baño químico (ver Figura 33). Para obtener los reactivos precursores se utilizaron las soluciones: nitrato de cadmio $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ a 0.1 M, citrato de sodio $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ a 1 M, tiourea $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ a 1 M, también es necesario hidróxido de amonio (NH_4OH) y agua desionizada. Una vez que se cuenta con todos los materiales, en un vaso de precipitado se mezcló en el orden siguiente:

- 20 ml de nitrato de cadmio
- 12 ml de citrato de sodio
- 1.6 ml de hidróxido de amonio
- 4 ml de tiourea

- 42.4 ml de agua desionizada



Figura 33 Baño químico de CdS con estructura hexagonal.

Es muy importante seguir ese orden para obtener el depósito las películas de CdS, después se colocan los sustratos (previamente lavados con detergente neutro), y se mantienen a 80 °C durante un tiempo de 40 a 60 minutos. Por último se retiran las películas depositadas y se lavan suavemente con un algodón húmedo y se dejan secar a temperatura ambiente (la capa depositada del lado contrario a la película multicapa debe ser removida).

5.3.2 CdS cúbico.

La película delgada de CdS con estructura cúbica se depositó por la técnica de baño químico (ver Figura 34), para lo cual se necesitaron los siguientes materiales:

- acetato de cadmio $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ (57.5 mg en 8 ml de agua desionizada)
- acetato de amonio $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{NH}_4$ (334.2 mg en 5ml de agua desionizada)
- hidróxido de amonio NH_4OH (12.3 ml)
- tiourea $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ (33.4 mg en 8 ml de agua desionizada)

Inicialmente en un vaso de precipitado con 450 ml de agua desionizada se agregan los sustratos y se lleva a una temperatura de ~90 °C por un tiempo de 30 minutos. Finalizado este tiempo, se procede a agregar los tres primeros compuestos cada 3 minutos (es muy importante agregarlos en el orden que se enlistaron).

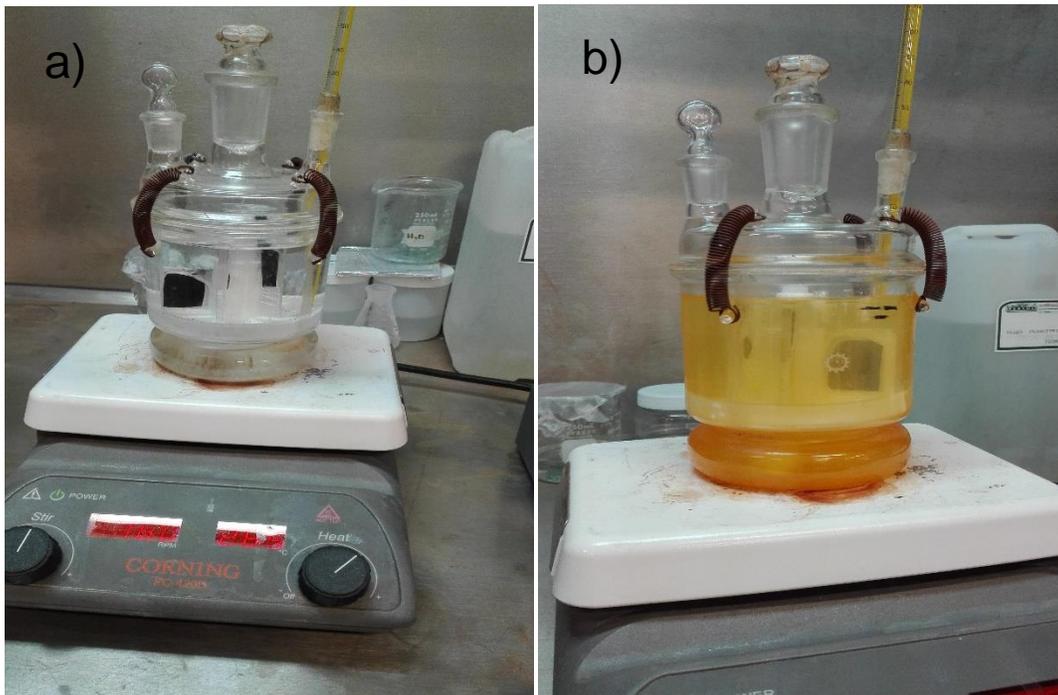


Figura 34 Baño químico CdS cúbico a) inicio del depósito, b) término del depósito.

Después se agrega la tiourea 2 ml cada 10 minutos, el depósito termina 10 minutos después de haber agregado la última toma de tiourea. Por último se retiran las películas del baño químico y se lavan con agua desionizada y se dejan secar (de igual manera que en el CdS hexagonal se recomienda eliminar la capa posterior y los bordes con ácido).

5.4 Depósito del contacto transparente de $i\text{-ZnO}$ y ZnO:Al .

Una vez obtenida la película delgada de CdS sobre CZTS/Mo, se procede a realizar el siguiente depósito que corresponde a la capa conductora de ZnO:Al por la técnica de Sputtering de radiofrecuencia (RF) (ver Figura 35).

Esta técnica consiste en el bombardeo de una superficie determinada con partículas (átomos o iones) energizadas, provocando la erosión de dicha superficie, los átomos o moléculas que constituyen al material de dicha superficie podrán ser expulsados del material formando una pulverización del mismo. Este material pulverizado al condensarse puede formar películas sobre los sustratos. (Wasa, Kanno, & Kotera, 2012)



Figura 35 Plasma creado por la pulverización del ZnO:Al.

Las condiciones de depósito de la película de ZnO:Al fueron las siguientes.

i-ZnO.

Presión: 10 mTorr

Potencia: 180 W

Tiempo: 15 min

ZnO:Al

Presión: 2 mTorr

Potencia: 260 W

Tiempo: 45 min

Se hicieron dos depósitos, uno con ZnO intrínseco y otro con Al, esto con la finalidad de descartar cualquier corto que pueda ocurrir dentro de nuestra celda. En ambos procesos tenemos que alcanzar presiones de vacío de 10^{-5} Torr, para garantizar que el proceso esté libre de contaminantes, usando como partículas energizadas al argón cromatográfico.

5.5 Resultados del prototipo de celda solar.

Para el desarrollo del prototipo de la celda solar se necesita una configuración de Mo/CZTS/CdS/ZnO:Al. El contacto trasero de molibdeno de la celda, se realizó por la técnica de sputtering de corriente directa en un equipo marca BALZERS BAE 250. En la Figura 36 se puede ver la sección transversal de la película de molibdeno, donde puede observarse que el crecimiento de la película se da en forma de columnas verticales, con un espesor de aproximadamente $1\mu\text{m}$. La elaboración de una película amortiguadora de Mo, ayudó a obtener una película compacta de buena calidad, que presentó una resistencia media de $5\ \Omega/\text{cuadro}$.

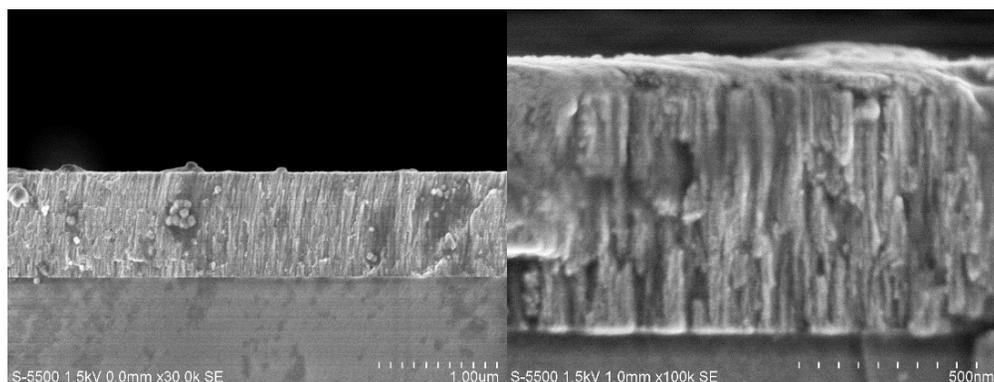


Figura 36 SEM de depósito de Mo por Sputtering de corriente directa.

5.5.1 Películas de CZTS.

En la Figura 37 se puede ver el DRX de las diferentes capas que se depositaron a la película multicapa, para la cristalización de la película de CZTS. En la Figura 37a) se puede ver el difractograma del primer depósito que es SnS sobre sustrato de molibdeno, donde se puede observar que el patrón de difracción concuerda con la tarjeta JCPDS No. 39-0454 que corresponde a SnS, teniendo su pico principal en $2\theta = 31.53^\circ$ que corresponde a la plano (1 1 1), así también se encuentran otros picos menos intensos en 22.02° , 26.04° , 27.51° , 30.55° y 45.45° que corresponden a los planos (1 1 0), (1 2 0), (0 2 1), (1 0 1) y (0 0 2) respectivamente, de la estructura ortorrómbica del SnS.

La Figura 37b) muestra el DRX de la película con el segundo depósito que corresponde a Cu. Donde puede observarse la presencia de SnS, junto con la aparición de dos picos en $2\theta = 43.29^\circ$ y 50.45° que pertenecen a los planos (1 1 1) y (2 0 0) de la estructura cúbica de cobre de acuerdo con la tarjeta JCPDS No. 04-0836. En la Figura 37c) se ve el difractograma de una película multicapa con el

ultimo depósito de ZnS, donde se observa la aparición de cuatro picos en $2\theta = 28.6^\circ$, 56.5° , 47.62° y 27.14° . El pico de 27.14° corresponde al plano (2 2 2) de la estructura monoclinica del azufre, mientras las otras 3 difracciones pueden pertenecer a varios materiales, entre ellos Cu_3SnS_4 (JCPDS No. 33-0501), SnS y ZnS (JCPDS No. 05-0566) debido a que estos materiales tienen muy cerca sus ángulos de difracción (Yang, Ma, Zhao, Zhang, & Li, 2016). Lo más probable es que las difracciones correspondan a la última capa que es ZnS.

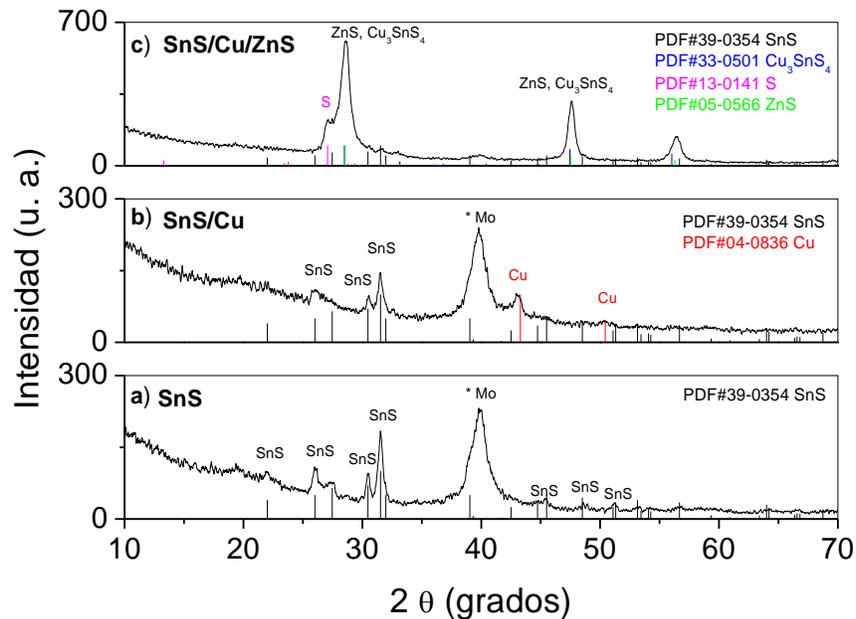


Figura 37 DRX de las capas a) SnS, b) SnS/Cu y c) SnS/Cu/ZnS para la formación de la película delgada de CZTS.

Se aplicó un tratamiento térmico a la película multicapa para la cristalización y formación del material CZTS. El tratamiento se hizo a 550°C bajo una atmósfera de N_2/S en un horno de vacío marca MTI VBF-1200X. La Figura 38 muestra el DRX de la película con tratamiento térmico a 550°C . Se pueden observar los principales picos de difracción en $2\theta = 28.52^\circ$, 47.49° y 56.34° que corresponde a los planos (1 1 2), (2 0 0) y (3 1 2), junto con otros picos de intensidad relativamente bajos 18.18° , 33.0° y 69.34° en (1 0 1), (2 2 0) y (0 0 8) a lo largo de los planos, de acuerdo con la tarjeta JCPDS No. 26-0575 que corresponde a la estructura tetragonal de CZTS. Para el cálculo del tamaño promedio de cristal se tomó el FWHM del pico más intenso, que está situado en el plano (1 1 2). El tamaño de cristal estimado es de 22 nm.

Los parámetros de red fueron calculados a partir del patrón de difracción de rayos X, obteniendo $a = b = 5.409 \text{ \AA}$ y $c = 10.859 \text{ \AA}$. Si lo comparamos con el de los polvos de la tarjeta $a = b = 5.427 \text{ \AA}$ y $c = 10.848 \text{ \AA}$, se observa que la celda unitaria del material CZTS elaborado se encuentra bajo una tensión de elongación en el plano paralelo del sustrato.

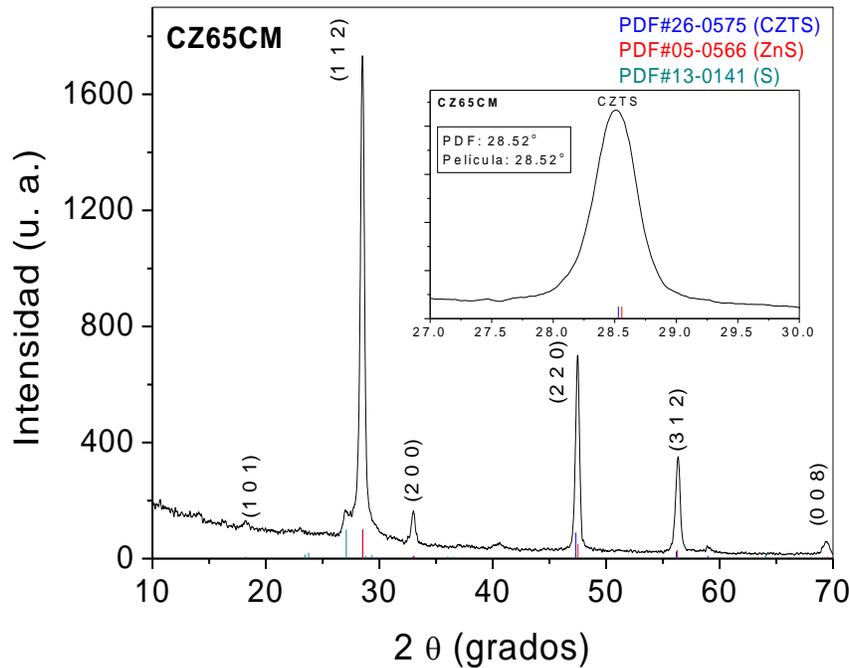


Figura 38 DRX de película delgada de Mo/CZTS a 550 °C.

La medición del espectro Raman se desarrolló a temperatura ambiente en un equipo Horiba Jobin Yvon HR800 equipado con un microscopio OLYMPUS BX41. En la Figura 39 se puede ver el espectro de la película con tratamiento térmico a 550 °C en una atmosfera de N_2/S y un tiempo de 30 minutos. Se observaron en el espectro únicamente bandas correspondientes al CZTS 337 y 366 cm^{-1} respectivamente, el pico más intenso 337 cm^{-1} , es identificado como un modo vibracional simétrico A de la kesterita (Sarswat, Free, & Tiwari, 2011).

En el recuadro de la Figura 39 se puede ver la ampliación del espectro en el rango de 200 a 400 cm^{-1} , donde se realizó un ajuste de los picos con curvas lorentzianas, la cual ayudó a hacer la deconvolución de las bandas presentes en el pico principal, pero que debido a la resolución del equipo no se ven. Se puede observar la presencia de modos vibracionales 265, 317 y 366 cm^{-1} , los cuales son bandas

pertencientes a la kesterita, pero atribuidas a modos de simetría E y B (Dimitrievska, Fairbrother, Pérez Rodríguez, Saucedo, & Izquierdo Roca, 2014).

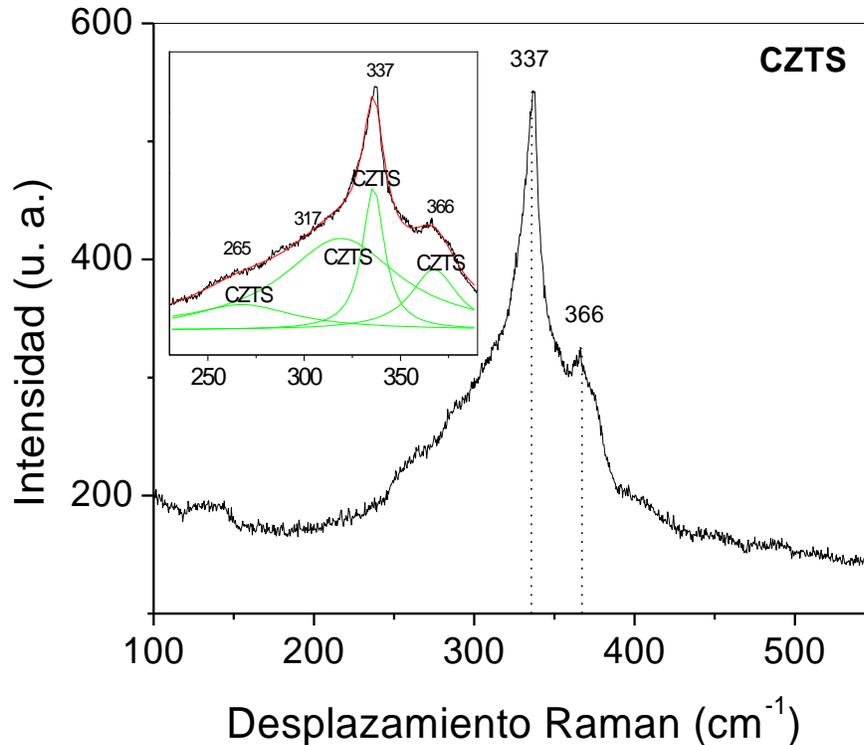


Figura 39 Espectro Raman de la película Mo/Cu₂ZnSnS₄.

5.5.2 Películas de CdS hexagonal.

En la Figura 40 se puede ver el DRX de la película de CdS, elaborada por depósito químico a 80°C, se observó que se formó solamente la fase hexagonal. Los picos de difracción con mayor intensidad están ubicados en $2\theta = 25.2^\circ$, 26.86° y 28.26° con planos en (1 0 0), (0 0 2) y (1 0 1) respectivamente, también se observaron otros picos de intensidad relativamente baja en 44.0° , 47.86° , 51.83° y 52.91° Bragg correspondiente a los planos (1 1 0), (1 0 3), (1 1 2) y (2 0 1) respectivamente, que pertenecen al CdS con estructura hexagonal de acuerdo a la tarjeta JCPDS No. 41-1049 (Li, Tang, Peng, Li, & Lu, 2012). El tamaño promedio de cristal se calculó a partir de la ecuación de Scherrer, con el FWHM del pico más intenso, obteniendo un valor de ~16 nm.

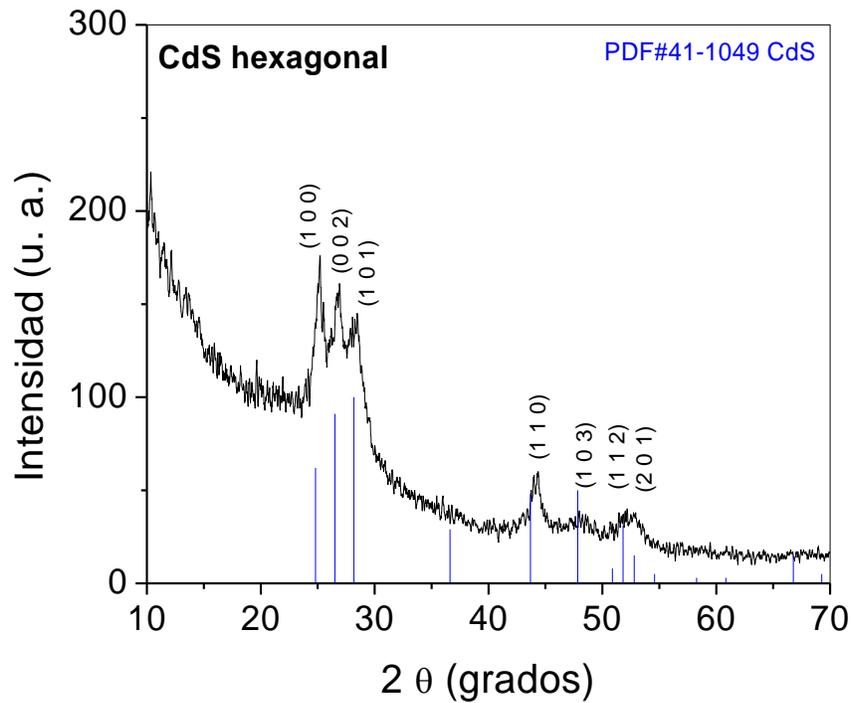


Figura 40 Difractograma de rayos X de CdS hexagonal.

La micrografía SEM de la película de CdS hexagonal se puede ver en la Figura 41. En la Figura 41 a) se puede observar una película compacta, espacialmente uniforme y granular con pocos defectos. La Figura 41 b) muestra la magnificación de la película de CdS hexagonal, donde se observa un grano uniforme, sin presencia de aglomerados en la superficie. En el recuadro de la imagen, se puede

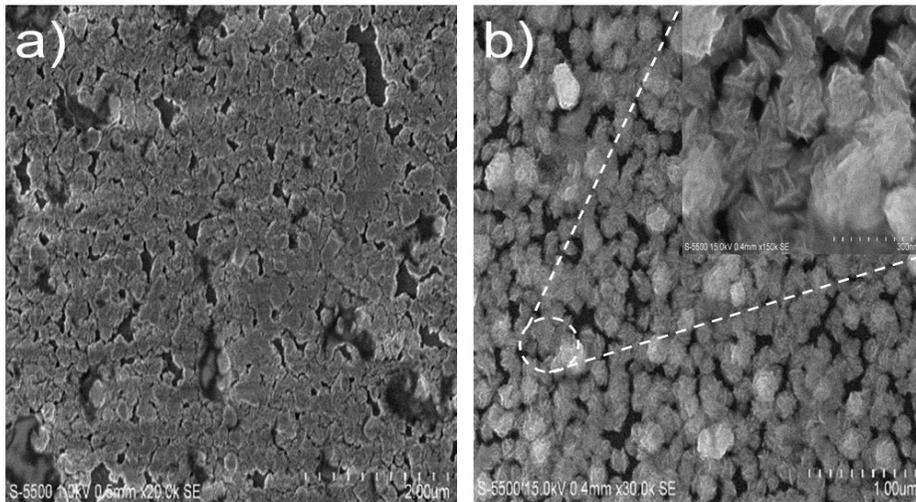


Figura 41 Micrografía SEM de la película de CdS con estructura hexagonal.

ver granos de forma esférica con puntas. El tamaño promedio de grano está en el rango de 200 nm.

La brecha de energía de la película delgada de CdS con estructura hexagonal, se calculó a partir de la transmitancia de la película, la cual puede observarse en el recuadro de la Figura 42. El intervalo del espectro de la transmitancia está en el rango de 250-2500 nm, el umbral de absorción de la película se encuentra alrededor de 500 nm, lo que indica que la luz es absorbida en la parte azul del espectro, lo cual afectaría la eficiencia cuántica de la película delgada, por lo que es recomendado hacer esta capa lo más delgada posible (Meher, Balakrishnan, & Z.C., 2016).

El coeficiente de absorción (α) para cada longitud de onda de la transmitancia se calculó con la ecuación 2.10, dividida por el espesor de la película (~100 nm) debido a que no se trata de una solución líquida (la ecuación usa como ajuste la división del espesor). La gráfica $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ (gráfica de Tauc) se muestra en la Figura 42 y el valor de la brecha de energía se estimó por la extrapolación de una línea recta de la curva al eje de la energía del fotón ($h\nu$), suponiendo que $\alpha = 0$ en acuerdo con la ecuación (4.3).

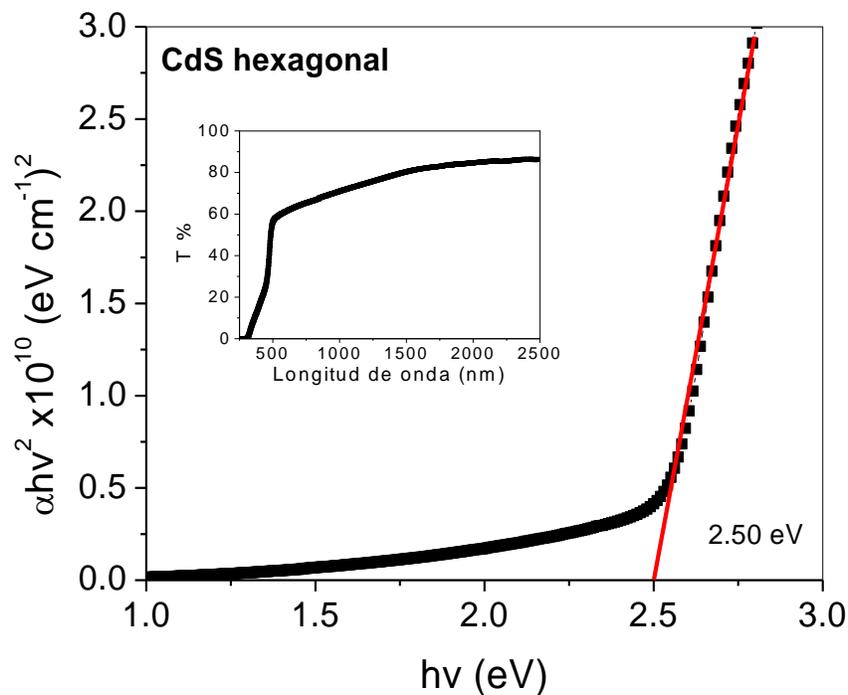


Figura 42 Brecha de energía prohibida de la película de CdS hexagonal.

El valor de la brecha de energía calculada se encuentra en 2.50 eV, lo cual está dentro de lo reportado para CdS por depósito químico (Garcia, y otros, 2016) (Albor Aguilera, y otros, 2014).

5.5.3 Películas de CdS cúbico.

La difracción de rayos X de la película de CdS cúbico se puede ver en la Figura 43. El DRX presenta un pico de mayor intensidad en $2\theta = 26.68^\circ$ en el plano preferencial (1 1 1), junto con otros picos relativamente menos intensos en $2\theta = 41.19^\circ$, 51.71° y 54.56° en los planos (2 2 0), (3 1 1) y (2 2 2) respectivamente, los cuales pertenecen a la estructura cúbica de CdS de acuerdo a la tarjeta JCPDS No. 10-0454. El tamaño de cristal se calculó a partir de la ecuación de Scherrer tomando el pico más intenso, y obteniendo un valor de ~ 13 nm.

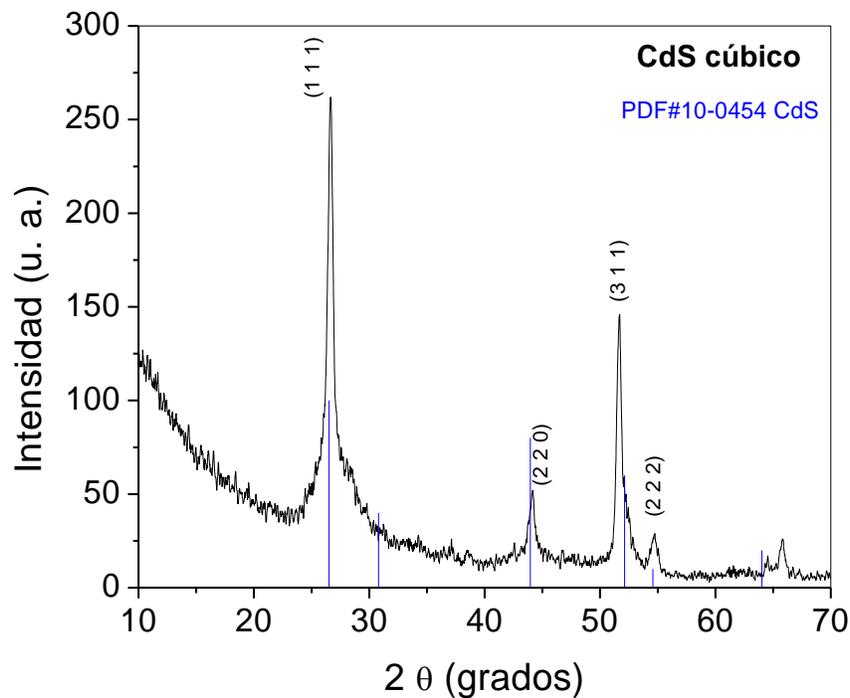


Figura 43 Difractograma de rayos X de la película delgada de CdS con estructura cúbica.

La imagen SEM de la película delgada de CdS con estructura cúbica se puede ver en la Figura 44. En la Figura 44a) se puede observar una película compacta, uniforme pero granular, con algunas regiones de aglomerados y pocos defectos en la superficie. A partir de la Figura 44b), se puede aseverar que toda la superficie presenta granos forma esférica, con aglomeraciones y un tamaño de grano promedio de 98 nm.

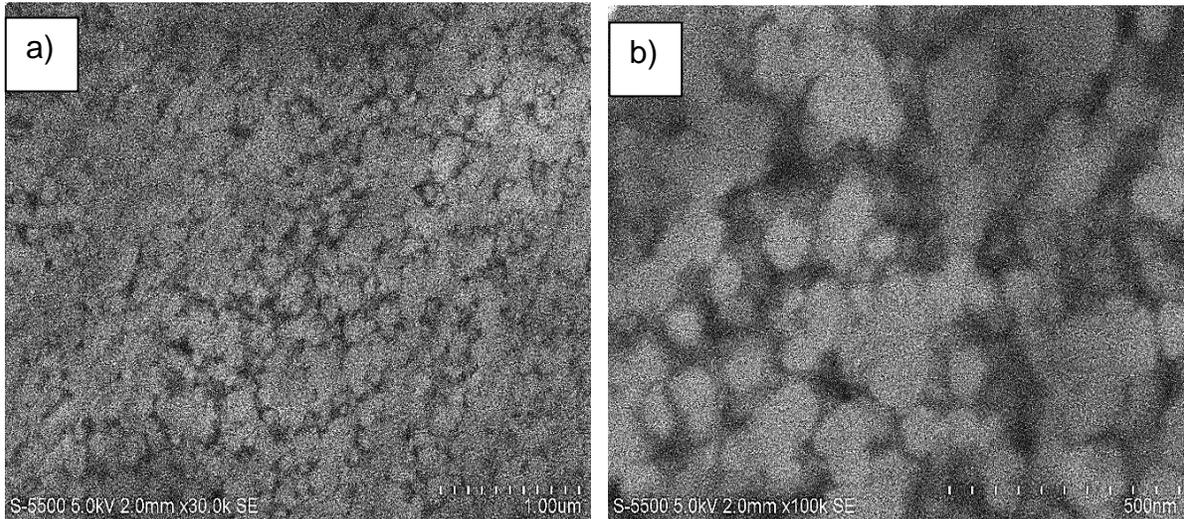


Figura 44 Imagen SEM de la película de CdS cúbico.

La brecha de energía prohibida de la película de CdS cúbico se puede ver en la Figura 45, esta se midió a partir de la transmitancia la cual se puede ver en el recuadro de la Figura 45. Donde de la misma manera que en la hexagonal el umbral de absorción se encuentra ~ 500 nm. El coeficiente de absorción para cada longitud de onda se calculó con la ecuación 2.10, y el valor de la brecha de energía prohibida se estimó por la extrapolación de una línea recta de la curva al eje de la energía del fotón ($h\nu$). El valor calculado se midió en 2.32 eV.

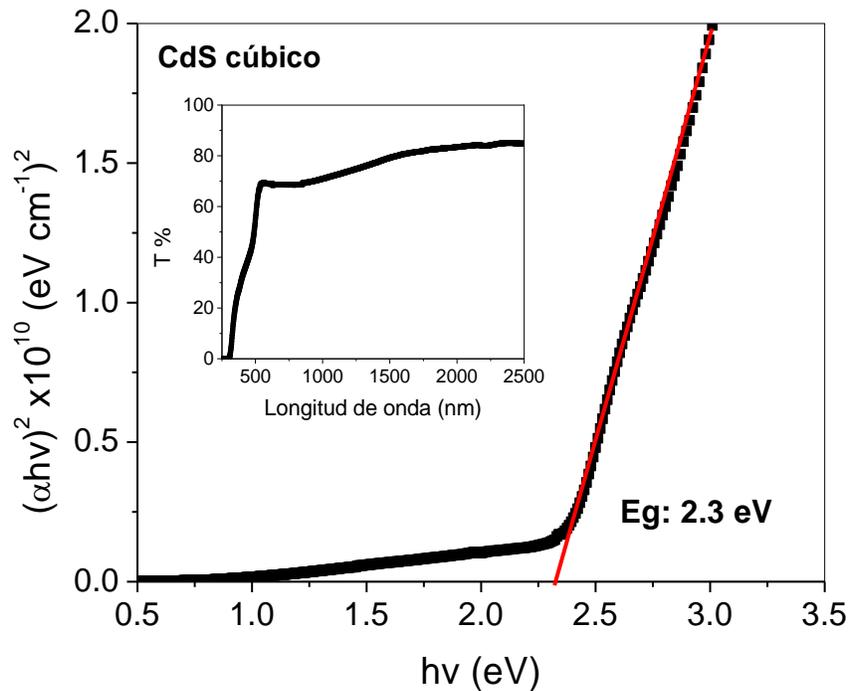


Figura 45 Brecha de energía prohibida de la película de CdS cúbico.

5.5.4 Películas de ZnO:Al.

El DRX de la película delgada de ZnO:Al se puede ver en la Figura 46. El pico de difracción con mayor intensidad se encuentra en 34.26° Bragg en el plano preferencial (0 0 2), junto con otros picos de menor intensidad en $2\theta = 47.4^\circ$ y 62.58° en los planos (1 0 2) y (1 0 3) respectivamente, pertenecientes a la estructura hexagonal del ZnO de acuerdo con la tarjeta de polvos JCPDS No. 36-1451 (Ammaih, y otros, 2014). Se puede observar que la película tiene buena cristalinidad por el valor bajo de FWHM que presentó el pico principal y a partir de la ecuación de Scherrer se obtuvo un tamaño de cristal relativamente grande en el orden de 21.5 nm (Sreedhar, Hyuk Kwon, Yi, & Seog Gwag, 2016).

En el recuadro del patrón de difracción de rayos X de la película delgada de ZnO:Al, se puede ver un acercamiento al pico principal. Donde se observa un corrimiento del pico, con una diferencia de 0.161° del pico de la tarjeta JCPDS, esto se debe a la presencia del dopado de aluminio en la película.

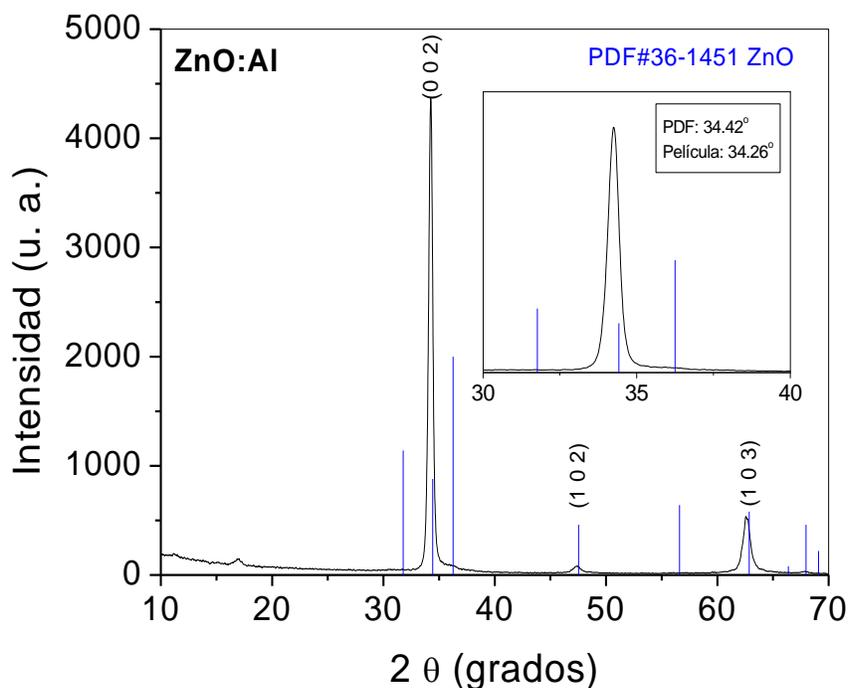


Figura 46 Difractograma de rayos X de ZnO:Al.

La micrografía SEM de la película delgada de ZnO:Al se puede ver en la Figura 47. En la Figura 47a) se puede ver la imagen a una ampliación de x30K, donde se observa una película compacta con buena distribución espacial, pero granular. La Figura 47b) muestra una ampliación de x120K de la superficie de la película delgada de ZnO:Al. Se observa que no hay formación de aglomerados, la forma de grano no tiene uniformidad y el tamaño de grano promedio está en el rango de 65 nm. El tamaño promedio de cristal calculado a partir de la difracción de rayos X está en 21.5 nm. Lo cual indica que aproximadamente tres cristales están formando un grano, en la estructura de la película de ZnO:Al.

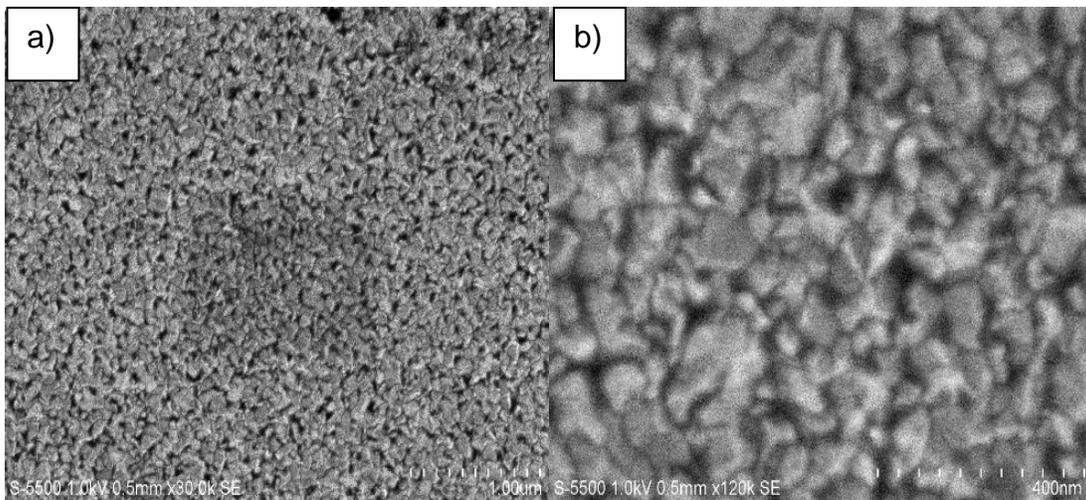


Figura 47 Micrografía SEM de la película de ZnO:Al.

La transmitancia de la película delgada de ZnO:Al, usada para el prototipo de celda solar, como contacto frontal se muestra en el recuadro de la Figura 48. El intervalo del espectro de la transmitancia está de 250 a 1000 nm. El umbral de absorción de la película se encuentra en el rango de ~350 nm, el cual corresponde a la región UV del espectro visible. Esto es conveniente debido a que la película de ZnO:Al no debe absorber en el mismo rango de la película absorbidora (~800 nm) y debe dejar pasar la mayor cantidad de radiación del espectro visible, por lo cual debe ser lo más transparente posible. En el rango de 500 a 800 nm en el espectro se obtuvo una transmitancia promedio de 83% en acuerdo a lo reportado (Srinatha, y otros, 2016).

El coeficiente de absorción óptico (α), como se ha explicado anteriormente se calculó a partir de la ecuación 2.10 dividida por el espesor de la película (~200 nm), para cada longitud de onda. La grafica de Tauc correspondiente a la película de ZnO:Al se muestra en la Figura 48. El valor de la brecha de energía estimada a partir de la transmitancia se calculó con la ecuación (4.3), el valor obtenido para la brecha de energía es de 3.60 eV, lo cual está dentro de lo reportado (Srinatha, y otros, 2016).

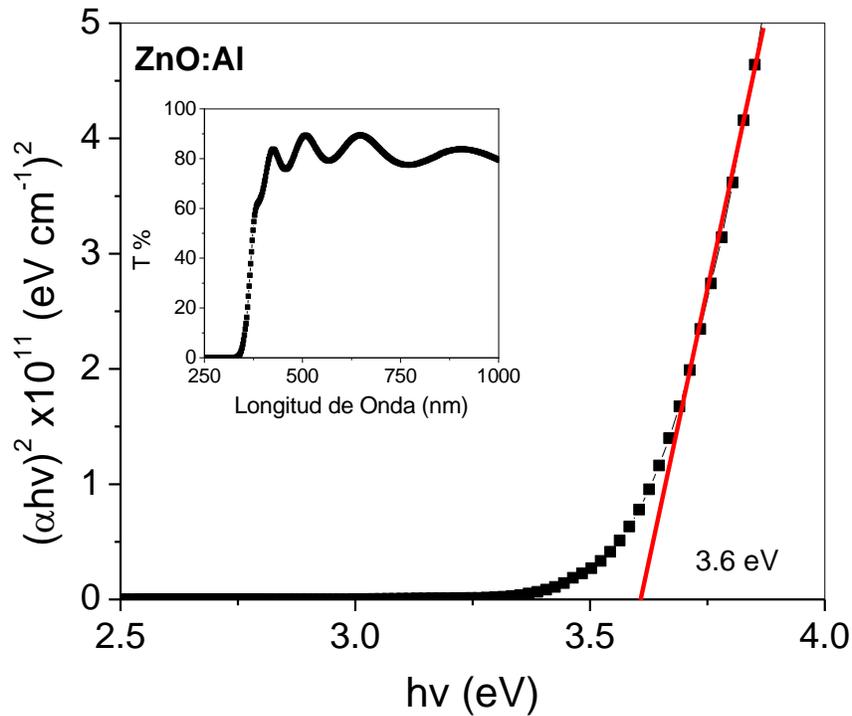


Figura 48 Brecha de energía de la película de ZnO:Al.

5.5.5 Prototipo de celda solar.

La Figura 49 muestra la curva J-V del prototipo de la celda solar, la configuración de la celda fue la siguiente Mo/CZTS/CdS hexagonal/ZnO:Al. Los cálculos del factor de llenado, así como los de la eficiencia de conversión se realizaron con las siguientes ecuaciones (ecuación 5.1 y ecuación 5.2) (Smestad, 2002).

$$\eta = \frac{V_{mp} \cdot I_{mp}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \cdot I_{sc} \cdot FF}{P_{in}} \quad (5.1)$$

$$FF = \frac{V_{mp} \cdot I_{mp}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} \quad (5.2)$$

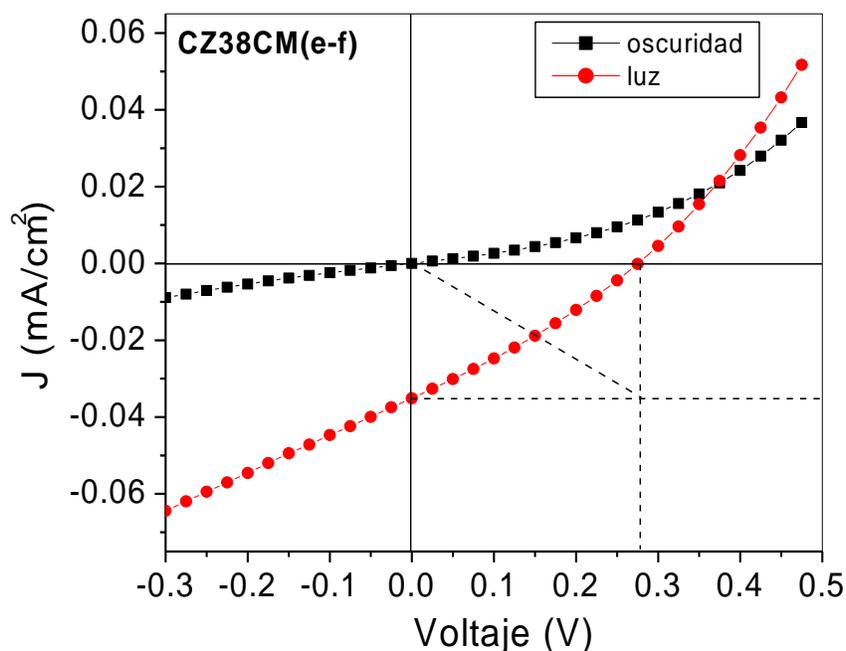


Figura 49 Curva J-V de la celda CZTS/CdS hexagonal.

Donde η es la eficiencia de conversión, V_{mp} e I_{mp} son el voltaje y corriente de máxima potencia, V_{oc} es el voltaje a circuito abierto, I_{sc} es la corriente de corto circuito, FF es el factor de llenado y P_{in} es la potencia incidente (0.0407 W/cm^2).

Tabla 4 Cálculos eléctricos de la celda CZTS/CdS hexagonal bajo iluminación

V_{oc} (V)	J_{sc} (A/cm ²)	V_{mp} (V)	J_{mp} (A/cm ²)	FF	η
0.275	3.51×10^{-5}	0.151	1.89×10^{-5}	0.3	7.0130×10^{-5}

El factor de llenado, se ve afectado, lo cual puede deberse a las resistencias de serie y paralelo con valores de 6.02Ω y 24.38Ω respectivamente, las cuales fueron calculadas de acuerdo a lo reportado por Namin (Namin, Jivacate, Chenvidhya, Kirtikara, & Thongpron, 2013).

Buscando una mejor eficiencia de conversión se propuso realizar una celda con CdS cúbico, pensando en un mejor acoplamiento de las redes, ya que el $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

tiene una estructura tetragonal. El cálculo de la incompatibilidad de la red se realizó con la siguiente expresión.

$$f = \frac{d_{CZTS} - d_{CdS}}{d_{CdS}} \quad (5.3)$$

Donde d_{CZTS} y d_{CdS} son las constantes de red de los materiales (distancias interplanares), las cuales se obtuvieron del análisis estructural de rayos X (Ding, Chen, Wang, Fu, & Ma, 2016). Los valores de las constantes de red se tomaron de los planos preferenciales, para CZTS $d_{(112)} = 31.1271 \text{ \AA}$, CdS hexagonal $d_{(100)} = 31.5173 \text{ \AA}$ y CdS cúbico $d_{(111)} = 3.3434 \text{ \AA}$. El valor encontrado de incompatibilidad de la red entre el CZTS y CdS hexagonal fue de -11.09% y para CZTS con CdS cúbico fue de -6.47%. Los valores negativos indican que se tiene una compresión en el sistema.

La interfaz CZTS/CdS se caracteriza por una alta formación de defectos debido principalmente a los desajustes de red. Estos defectos desempeñan un papel fundamental en el rendimiento de las celdas solares. Teniendo en cuenta que la recombinación de la interfaz depende de la velocidad de recombinación de la interfaz y de las concentraciones minoritarias de portadores.

En la Figura 50 se muestra la curva J-V de la celda de CZTS/CdS cúbico. En la gráfica se observa que se tiene una curva rectificadora parecida a la de un diodo, donde los valores de V_{oc} se vieron afectados. Esto no podría atribuirse a un corto dentro de la celda debido a la forma de la curva (para que la celda estuviera en corto la forma característica de la celda sería óhmica), por lo cual es un problema de impurezas en las películas delgadas, defectos en los contactos o al acoplamiento de la heterounión.

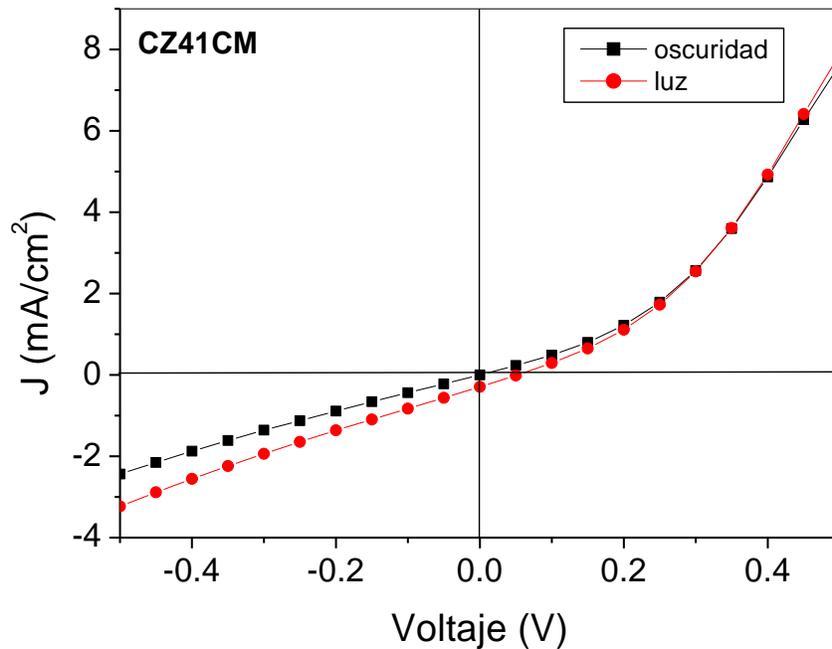


Figura 50 Curva J-V del prototipo de celda solar de CZTS/CdS cúbico.

Debido a que en la heterounión los materiales son diferentes, pueden existir mecanismos de pérdidas como recombinaciones no radiativas. Las cuales suponen niveles de trampa cercanas al centro de la brecha prohibida, con una tasa de recombinación constante dentro de la región de agotamiento para cada material. Otro mecanismo de pérdida podría ser la recombinación por efecto túnel asistido por trampas, donde bajo la influencia de un gran campo eléctrico como en la región de agotamiento es muy probable la existencia de un efecto de túnel de los portadores de carga desde las bandas de energía hacia las trampas o el proceso inverso también (Courel, Andrade-Arvizu, & Vigil-Galán, 2015). Este tipo de mecanismos afectan principalmente al V_{oc} lo cual afecta drásticamente el comportamiento de la curva I-V y la eficiencia de conversión.

6. Conclusiones.

6.1 Películas delgadas de SnSSe.

En el trabajo que se realizó en esta tesis, se logró depositar películas delgadas de SnS por electrodeposición a potenciales de V_{on} : -0.9 V y V_{off} : de -0.2 V a 300 ciclos. La película de SnSSe se alcanzó por tratamiento térmico de las películas delgadas de SnS a 500 °C por 15 minutos en atmósfera de S/Se.

El DRX mostró que las películas delgadas son policristalinas de estructura ortorrómbica con un pico de mayor intensidad ubicado en 31.09 °Bragg en el plano preferencial (1 1 1), todos los picos presentes coincidieron con la tarjeta JCPDS No. 48-1225 correspondiente a SnSSe. Los parámetros de red fueron de a : 11.154 Å, b : 4.0484 Å and c : 4.3704 Å, mientras el tamaño de cristal fue de 18 nm.

Por AFM se observó que la película es compacta con una rugosidad promedio de 27.4 nm, con un grano de forma esférica y un tamaño promedio de 148.42 nm, por lo cual se estima 8 cristales forman un grano. La E_g obtenida da un valor de 1.26 eV con un coeficiente de absorción de 10^4 cm^{-1} . Las películas delgadas de SnSSe fueron fotosensibles a la luz con una conductividad en oscuridad y luz de $3.50 \times 10^{-7} (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ y $4.39 \times 10^{-7} (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ respectivamente. Las películas delgadas de SnSSe se compararon con la fotosensibilidad de las películas de SnS y se pudo observar un aumento de 0.078 a 0.2543, lo que indica que las películas delgadas de SnSSe están fotogenerando una mayor cantidad de portadores carga. Estos resultados muestran que las películas delgadas de SnSSe poseen condiciones adecuadas para aplicaciones en celdas solares.

6.2 Películas de CZTS a partir de película multicapa de SnS/Cu/ZnS.

A lo largo del trabajo de tesis, se logró depositar sobre las películas de SnS, por la misma técnica de electrodeposición, una película delgada de Cu a un potencial fijo de -0.7 V durante 10 minutos. Por último se depositó ZnS sobre las películas de SnS/Cu por la técnica de evaporación térmica. Se desarrolló la fase pura de la película de CZTS policristalina por tratamiento térmico de la película multicapas de SnS/Cu/ZnS a 550 °C por 30 minutos.

El DRX mostró que las películas son policristalinas, con estructura tetragonal mostrando tres picos de mayor intensidad en 28.48° , 47.3° y 56.18° , correspondientes a los planos (1 1 1), (2 2 0) y (3 1 2), de acuerdo a la tarjeta JCPDS No. 26-0575. Los parámetros de red obtenidos $a=b= 5.426 \text{ \AA}$ y $c= 10.856 \text{ \AA}$ están muy cercanos a los reportados, con un tamaño promedio de cristal de 18 nm. La formación del material CZTS se confirmó por la observación de todos los modos Raman característicos, 138, 251, 287,337 y 368 cm^{-1} . Siendo el pico con mayor intensidad 337 cm^{-1} y el más característico del material en la literatura.

La E_g es de transición directa y el intervalo fue de 1.57 eV, el cual fue calculado a partir de los espectros ópticos. La película mostro una respuesta característica de un material tipo-p a través de una caracterización fotoelectroquímica. Las películas de CZTS fueron fotosensibles a la luz, la conductividad en oscuridad y luz están en el mostraron valores de $\sigma_{osc} = 4.55 \times 10^{-6} (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$, $\sigma_{luz} = 4.83 \times 10^{-6} (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$, con una fotosensitividad de 0.061. De acuerdo a los resultados obtenidos las películas delgadas de CZTS, obtenidas por tratamiento térmico de SnS/Cu/ZnS, presentan las condiciones adecuadas para aplicaciones fotovoltaicas.

6.3 Prototipo de celda solar con configuración Mo/Cu₂ZnSnS₄/CdS/ZnO:Al.

El contacto trasero de Mo se depositó por la técnica de Sputtering D.C con un espesor de aproximadamente $1 \mu\text{m}$ de espesor y una resistencia de $5 \Omega/\text{cuadro}$. Las películas de CZTS se crecieron sobre sustratos de Mo por capas, por las mismas técnicas y condiciones que se depositó la película delgada de CZTS sobre sustratos de TCO. La película de CZTS se logró por tratamiento térmico en atmósfera de N₂/S a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ por un tiempo de 30 minutos. El DRX mostró que las películas son policristalinas de estructura tetragonal con un tamaño de cristal de 22 nm. El material de CZTS fue confirmado por espectroscopia Raman, donde se observaron que todos los modos de vibración son característicos del CZTS teniendo el pico más intenso en 337 cm^{-1} . Los parámetros de red se estimaron con valores de $a = b = 5.409 \text{ \AA}$ y $c = 10.859 \text{ \AA}$.

La capa ventana se logró depositar en sus dos estructuras, hexagonal y cúbica por la técnica de baño químico. Los DRX de cada película mostraron la estructura de los dos materiales con buen acoplamiento a las tarjetas JCPDS No. 41-1049 y JCPDS No. 10-0454, pertenecientes al CdS con estructura hexagonal y cúbica respectivamente, con un tamaño de cristal de 15 y 12 nm. La imagen SEM en la

estructura hexagonal mostro una película compacta, granular y con pocos defectos, mientras la estructura cúbica mostró una película con aglomerados y pocos defectos, y un tamaño de grano de 200 y 98 nm para la estructura hexagonal y cúbica respectivamente. La E_g para las películas de CdS con estructura hexagonal y cúbica se estimó con un valor de 2.50 y 2.32 eV respectivamente. De acuerdo a las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas, las dos estructuras presentaron propiedades como capa ventana.

El contacto frontal de ZnO:Al mostró buen acoplamiento con la tarjeta JCPDS No. 36-1451, con un tamaño de cristal de 21.5 nm. Donde se observó un ligero desplazamiento en el acoplamiento con los picos del polvo, esto se le atribuyo al dopado de la película con Aluminio. La imagen SEM mostró una película compacta, granular y sin aglomerados, el tamaño de grano fue de 65 nm. La E_g se calculó en 3.6 eV, indicando que el material absorbe en la parte de UV del espectro visible. Lo cual es óptimo para ser usado como contacto transparente, ya que no absorbe en el rango de nuestra película absorbadora.

Las curvas J-V de las dos configuraciones de celdas propuestas (CZTS/ CdS hexagonal, CZTS/CdS cúbico), no mostraron eficiencia de conversión significativas. Pero la configuración con CdS hexagonal mostro curvas de rectificación, y en iluminación mostro valores de V_{oc} : 0.275 V, J_{sc} : 3.51×10^{-5} A/cm², V_{mp} : 0.151 V, J_{mp} : 1.89×10^{-5} A/cm², FF: 0.3 y n : 7.0130×10^{-5} . El prototipo de celda solar desarrollado mostró deficiencias, las cuales tienen efectos en las resistencias en serie y paralelo, esto puede deberse a varias causas que la provoquen. Desde el acoplamiento de las películas, defectos de fronteras de grano para recombinación de portadores, impurezas en el absorbador o defectos en los contactos, lo que puede causar que la longitud de difusión de los portadores sea corta y las recombinaciones se estén dando muy rápidamente.

Fotosíntesis: Conversión de materia inorgánica en materia orgánica gracias a la energía que aporta la luz.

Vacío: Ausencia total de material en los elementos (materia) en un determinado espacio o lugar.

Fotón: La partícula elemental responsable de las manifestaciones cuánticas del fenómeno electromagnético. Es la partícula portadora de todas las formas de radiación electromagnética, incluyendo los rayos gamma, los rayos X, la luz ultravioleta, la luz visible (espectro electromagnético), la luz infrarroja, las microondas y las ondas de radio.

Frecuencia: magnitud que mide el número de repeticiones por unidad de tiempo de cualquier fenómeno o suceso periódico.

Longitud de onda: Período espacial o la distancia que hay de pulso a pulso. Normalmente se consideran 2 puntos consecutivos que poseen la misma fase: 2 máximos, 2 mínimos, 2 cruces por cero.

Haz: Se denomina de esa manera Haz cuando se dirige la luz de cualquier fuente por un medio como una pantalla parabólica hacia un punto determinado.

Radiación: Consiste en la propagación de energía en forma de ondas electromagnéticas o partículas subatómicas a través del vacío o de un medio material.

Resistividad: Resistencia eléctrica específica de cada material para oponerse al paso de una corriente eléctrica.

Banda prohibida: En la física del estado sólido y otros campos relacionados, es la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción.

Conductividad: Medida de la capacidad de un material que deja pasar la corriente eléctrica, su aptitud para dejar circular libremente las cargas eléctricas.

Adición: Proceso de anexar o agregar, para crear una composición.

Intrínseco: Es un término utilizado frecuentemente en Filosofía para designar lo que corresponde a un objeto por razón de su naturaleza y no por su relación con otro. Para casos de este libro se utilizara este término para referirnos a materiales puros como el Si.

Extrínseco: hace referencia a que el material no es esencial (impuro).

Absorción: En física, la absorción de la radiación electromagnética es el proceso por el cual dicha radiación es captada por la materia. Cuando la absorción se produce dentro del rango de la luz visible, recibe el nombre de absorción óptica. Esta radiación, al ser absorbida, puede, bien ser reemitida o bien transformarse en otro tipo de energía, como calor o energía eléctrica.

Átomo: Es una de las unidades más pequeña de la materia que mantiene su identidad o sus propiedades y que no es posible dividir mediante procesos químicos.

Banda de valencia: En la teoría de sólidos, se denomina banda de valencia al más alto de los intervalos de energías electrónicas (o bandas) que se encuentra ocupado por electrones en el cero absoluto.

Banda de conducción: Es el intervalo de energías electrónicas que, estando por encima de la banda de valencia, permite a los electrones sufrir aceleraciones por la presencia de un campo eléctrico externo y, por tanto, permite la presencia de corrientes eléctricas.

Efecto fotovoltaico: Es la base del proceso mediante el cual una célula FV convierte la luz solar en electricidad.

Diferencia de potencial: Es una magnitud física que cuantifica la diferencia de potencial eléctrico entre dos puntos. También se puede definir como el trabajo por unidad de carga ejercido por el campo eléctrico sobre una partícula cargada para moverla entre dos posiciones determinadas.

Campo eléctrico: Es un campo físico que es representado mediante un modelo que describe la interacción entre cuerpos y sistemas con propiedades de naturaleza eléctrica. Se describe como un campo vectorial en el cual una carga eléctrica puntual sufre los efectos de una fuerza eléctrica.

Monocristalino: Constituidos por un solo tipo de red cristalina. Son sistemas homogéneos de grano único. Sin discontinuidades. Alta resistencia y baja capacidad de deformación.

Policristalino: Tienen más de un tipo de ordenamiento o estructura cristalina. Cada una de esas estructuras se llama granos. Estos se van ordenando en forma regular. Durante la solidificación hay competencia entre los cristales para ocupar el mayor espacio posible. Los extremos de los cristales interactúan entre sí produciendo discontinuidades.

Amorfo: Sin forma, los materiales cristalinos amorfos presentan un patrón uniformemente deformado o estructura cristalina retroactiva, es decir, no tienen un ordenamiento periódico.

Molécula: Conjunto de al menos dos átomos enlazados covalentemente que forman un sistema estable y eléctricamente neutro.

Punto de fusión: Es la temperatura a la cual se encuentra el equilibrio de fases sólido - líquido, es decir la materia pasa de estado sólido a estado líquido, se funde.

Electrolisis: Es el proceso que separa los elementos de un compuesto por medio de la electricidad. En ella ocurre la captura de electrones por los cationes en el cátodo (una reducción) y la liberación de electrones por los aniones en el ánodo (una oxidación).

Isotérmico: El cambio reversible en un sistema termodinámico, siendo dicho cambio a temperatura constante en todo el sistema.

Difracción: Es un fenómeno característico de las ondas que se basa en la desviación de estas al encontrar un obstáculo o al atravesar una rendija.

Reflexión: Es el cambio de dirección de una onda magnética, que al estar en contacto con la superficie de separación entre dos medios cambia, de tal forma que regresa al medio inicial, se ejecuta una explosión.

Fotoquímica: Es el estudio de las interacciones entre átomos, moléculas pequeñas, y la luz.

Agua desionizada: Es aquella a la cual se le han quitado los cationes, como los de sodio, calcio, hierro, cobre y otros, y aniones como el carbonato, fluoruro, cloruro, etc. mediante un proceso de intercambio iónico.

Aglomeración: Conjunto grande de partículas reunidas en un lugar, muy juntas y generalmente desordenadas.

Agente complejante: Anión o molécula que se une a un átomo de un metal para formar un ion complejo.

Función de trabajo: Es la energía mínima (normalmente medida en eV), necesaria para arrancar un electrón de un sólido, a un punto inmediatamente fuera de la superficie del sólido (o la energía necesaria para mover un electrón desde el nivel de energía de Fermi hasta el vacío).

Dopaje: Proceso intencional de agregar impurezas en un semiconductor extremadamente puro (también referido como *intrínseco*) con el fin de cambiar sus propiedades eléctricas.

Espectro visible: Conjunto de fotones dividido por difracción en diversas franjas de colores desde el violeta al rojo (en luz visible) que se observa a partir de la luz blanca cuando la misma atraviesa un prisma óptico.

Transmitancia óptica: se define como la fracción de luz incidente, a una longitud de onda especificada, que pasa a través de una muestra.

Reflectancia óptica: Es la fracción de radiación incidente reflejada por una superficie.

Nivel de Fermi: Es una propiedad energética, el cual se encuentra ubicado dentro del ancho de banda o región prohibida. El nivel de Fermi denota la distancia energética entre las bandas, donde la probabilidad de encontrar un electrón es del 50%. Por lo cual en un material tipo p este nivel se encuentra por debajo de la mitad, debido a que en la banda de valencia se encuentran más electrones que en la banda de conducción y en un material tipo n el nivel de fermi se haya por encima de la mitad, debido a que en la banda de conducción se encuentran más electrones que en la banda de valencia, y para un material intrínseco este nivel se encuentra exactamente en la mitad.

Índices de Miller: Para poder identificar unívocamente un sistema de planos cristalográficos se les asigna un juego de tres números que reciben el nombre de **índices de Miller**. Los índices de un sistema de planos se indican genéricamente con las letras (h k l).

Portadores de carga: denota en física una partícula libre (móvil y no enlazada) portadora de una carga eléctrica. Como ejemplo los electrones y los iones. En la física de semiconductores, los huecos producidos por falta de electrones son tratados como portadores de carga.

Eutéctico: es una mezcla de dos componentes con punto de fusión o vaporización mínimo, inferior al correspondiente a cada uno de los compuestos en estado puro.

Bibliografía

- A.I. Oliva, J. C.-A. (2014). Chemical Bath Deposition of CdS Thin Films. *Bull. Mater. Sci.*, 37, 247-255.
- Abermann, S. (2013). Non-vacuum processed next generation thin film photovoltaics: Towards marketable efficiency and production of CZTS based solar cells. *Solar Energy*, 94, 37-70.
- Albor Aguilera, M. L., Flores Márquez, J. M., González Trujillo, M. A., Matsumoto Kuwahara, Y., Rueda Morales, G., & Vigil Galán, O. (2014). Influence of CdS thin films growth related with the substrate properties and conditions used on CBD technique. *Energy Procedia*, 44, 111-117.
- Ammaih, Y., Lfakir, A., Hartiti, B., Ridah, A., Thevenin, P., & Siadat, M. (2014). Structural, optical and electrical properties of ZnO:Al thin films for optoelectronic applications. *Optical and Quantum Electronics*, 46, 229-234.
- Arenas Sosa, I., & López Sánchez, J. L. (2004). *Espectrometría de Absorción*. Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Biotecnología. Cuernavaca: Instituto de Biotecnología-UNAM.
- Avilez Garcia, R. G., Meza Avendaño, C. A., Pal, M., Paraguay, F., & Mathews, N. R. (2016). Antimony sulfide (Sb₂S₃) thin films by pulse electrodeposition: Effect of thermal treatment on structural, optical and electrical properties. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 44, 91-100.
- Bagotsky, V. S. (2006). *Fundamentals of Electrochemistry* (2nd. ed.). Hoboken, New Jersey, United States of America: John Wiley & Sons, Inc.
- Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications* (2nd ed.). New York, United States of America: John Wiley & Sons, Inc.
- Barricarte, J. M. (2006). *Deposición de capas constituyentes de estructuras multicapa con funciones controlables electricamente*. Zaragoza, España: Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Zaragoza.
- Berg, D. M., Djemour, R., Gütay, L., Siebentritt, S., Dale, P. J., Fontane, X., . . . Pérez Rodríguez, A. (2012). Raman analysis of monoclinic Cu₂SnS₃ thin films . 100, 192103.

- Birkholz, M., Fewster, P. F., & Genzel, C. (2006). *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. Frankfurt, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.
- Brown, C. W. (2000). ULTRAVIOLET, VISIBLE, and NEAR-INFRARED SPECTROPHOTOMETERS. *Applied Spectroscopy Reviews*, 3, 151-173.
- C. Chusuei, C., & Wayne Goodman, D. (2002). *Encyclopedia of Physical Science and Technology, "X-Ray Photoelectron Spectroscopy"* (Third Edition ed., Vol. 17). Texas: Academic Press.
- Cheng, Y. C., Jin, C. Q., Gao, F., Wu, X. L., Zhong, W., Li, S. H., & Chu, P. K. (2009). Raman scattering study of zinc blende and wurtzite ZnS. *Journal of Applied Physics*, 106, 123505.
- Chiquero, S. B. (2007). *Electrodeposición y Caracterización de Láminas de Cu₂O. Aplicación como Electrodos de Baterías de Ión-Litio*. Málaga, España: Departamento De Física Aplicada I Laboratorio De Materiales y Superficie de la Universidad de Málaga.
- Cortés Campos, C. C. (2008). *Enfriamiento termoeléctrico: influencia de portadores de carga fuera de equilibrio*. Distrito Federal, México: Centro de Investigación y de Estudios Avanzados - IPN.
- Cortés, L. I. (2003). *Películas Delgadas de CuIn(S/Se)₂ Obtenidas por la Combinación de las Técnicas de Depósito Químico y Evaporación Térmica al Vacío para Materiales Absorbedores en las Celdas Solares*. Temixco, Morelos, México: Centro de Investigación en Energía de la Universidad Nacional Autónoma de México.
- Courel, M., Andrade-Arvizu, J. A., & Vigil-Galán, O. (2015). Loss mechanisms influence on Cu₂ZnSnS₄/CdS-based thin film solar cell performance. *Solid-State Electronics*, 11, 243-250.
- David Halliday, R. R. (2008). *Fundamentals of Physics* (8 th ed.). United States of America: John Wiley & Sons, Inc.
- Departamento de Ciencias Químicas. (1999). *Universidad Andrés Bello*. Obtenido de <http://quimica.unab.cl/laboratorio-de-analisis-de-solidos-las/informacion/fundamentos-teoricos/microscopia-electronica-de-barrido-con-detector-eds-sem-eds/>

- Dhanasekaran, V., Sundaram, K., Jung, J., & Mahalingam, T. (2015). Microstructural properties evaluation of SnSSe alloy films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26, 1641-1648.
- Dharmadasa, I. M. (2012). *Advances in Thin-Film Solar Cells*. Boca Ratón, Florida, Estados Unidos de América: Taylor & Francis Group.
- Díaz del Castillo Rodríguez, F. (2008). *PRINCIPIOS DE ELECTRODEPOSICIÓN*. Universidad Nacional Autónoma de México, Departamento de Ingeniería. Cuatitlán Izcalli: Facultad de Estudios Superiores Cuatitlán.
- Dimitrievska, M., Fairbrother, A., Fontané, X., Jawhari, T., Izquierdo Roca, V., Saucedo, E., & Pérez Rodríguez, A. (2014). Multiwavelength excitation Raman scattering study of polycrystalline kesterite Cu₂ZnSnS₄ thin films. *Applied Physics Letters*, 104, 021901.
- Dimitrievska, M., Fairbrother, A., Pérez Rodríguez, A., Saucedo, E., & Izquierdo Roca, V. (2014). Raman scattering crystalline assessment of polycrystalline Cu₂ZnSnS₄ thin films for sustainable photovoltaic technologies: Phonon confinement model. *Acta Materialia*, 70, 272-280.
- Ding, J., Chen, H., Wang, X., Fu, H., & Ma, L. (2016). Unusual enhanced photoluminescence from highly lattice mismatched ZnO/Cu₃N multilayer films. *Materials Research Bulletin, In Press, Corrected Proof*, 1-7.
- Dumcenco, D., & Huang, Y. S. (2013). The vibrational properties study of kesterite Cu₂ZnSnS₄ single crystals by using polarization dependent Raman spectroscopy. *Optical Materials*, 35, 419-425.
- Emrani, A., Vasekar, P., & Westgate, C. R. (2013). Effects of sulfurization temperature on CZTS thin film solar cell performances. *Solar Energy*, 98, 335-340.
- Enríquez, J. P. (2003). *Formación e Investigación de la Unión CdTe/CdS Desarrollada sobre Sustratos Metálicos*. D.F., México.
- Ewald, P. P. (1962). *Fifty Years of X-Ray Diffraction*. Utrecht, The Netherlands: International Union of Crystallography.
- Farinella, M., Inguanta, R., Spanò, T., Livreri, P., Piazza, S., & Sunseri, C. (2014). Electrochemical Deposition of CZTS Thin Films on Flexible Substrate. *Energy Procedia*, 44, 105-110.

- Fernandes, P. A., P. Salomé, P. M., & da Cunha, A. F. (2009). Growth and Raman scattering characterization of Cu₂ZnSnS₄ thin films. *Thin Solid Films*, 517, 2519-2523.
- Fernandes, P. A., P. Salomé, P. M., & da Cunha, A. F. (2011). Study of Polycrystalline Cu₂ZnSnS₄ Films by Raman Scattering. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 7600-7606.
- Ferraro, J. R., Nakamoto, K., & Brown, C. W. (2003). *Introductory Raman Spectroscopy* (2nd ed.). Kingston, Rhode Island, USA: Elsevier. doi:10.1016/B978-0-12-254105-6.50020-2
- G. Sánchez, T., Mathew, X., & Mathews, N. (2016). Obtaining phase-pure CZTS thin films by annealing vacuum evaporated CuS/SnS/ZnS stack. *Journal of Crystal Growth*, 445, 15-23.
- Galván, J. G. (2008). *Síntesis y caracterización de películas delgadas de la aleación Si_{1-x-y}GexCy Depositadas mediante Ablación Laser*. D.F., México: Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional.
- García, C. (7 de Enero de 2016). *Constructor Eléctrico Energy Management*. Obtenido de <https://constructorelectrico.com/2016-el-ano-de-la-fotovoltaica-en-mexico/>
- García, L. V., Loredó, S. L., Shaji, S., Aguilar Martínez, J. A., Avellaneda, D. A., Das Roy, T. K., & Krishnan, B. (2016). Structure and properties of CdS thin films prepared by pulsed laser assisted chemical bath deposition. *Materials Research Bulletin*, 83, 459-467.
- Gasquet, H. L. (2004). *Conversión de la Luz Solar en Energía Eléctrica; manual Teórico y Práctico de sobre los Sistemas Fotovoltaicos*. Cuernavaca: Salartronic S.A. de C.V.
- Grossberg, M., Raadik, T., Raudoja, J., & Krustok, J. (2014). Photoluminescence study of defect clusters in Cu₂ZnSnS₄ polycrystals. *Current Applied Physics*, 14, 447-450.
- He, J., Sun, L., Chen, Y., Jiang, J., Yang, P., & Chu, J. (2015). Influence of sulfurization pressure on Cu₂ZnSnS₄ thin films and solar cells prepared by sulfurization of metallic precursors. *Journal of Power Sources*, 273, 600–607.

- Hernández, H. S. (2011). *Desarrollo de superficies nanoestructuradas para la fabricación de bio-sensores*. León, Guanajuato, México: División de Fotónica, Centro de Investigaciones en Óptica A.C. .
- Hönes, K., Zscherpel, E., Scragg, J., & Siebentritt, S. (2009). Shallow defects in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *Physica B: Condensed Matter*, 404, 4949-4952.
- J. M. Albella, J. M.-D. (1996). *Fundamentos de electrónica física y microelectrónica*. Madrid: ADDISON-WESLEY.
- Kahraman, S., Çetinkaya, S., Podlogar, M., Bernik, S., Çetinkara, H. A., & Güder, H. S. (2013). Effects of the sulfurization temperature on sol gel-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films. *Ceramics International*, 39, 9285–9292.
- Kodigala, S. R. (2014). Growth and Characterization of $\text{Cu}_2(\text{ZnSn})(\text{SSe})_4$ Thin Films and Their Solar Cells. *Thin Film Solar Cells From Earth Abundant Materials*, 1-183.
- Lara Lara, B. (2016). *Desarrollo y Construcción de Celdas Solares Basadas en $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ Elaboradas por Electrodeposición*. Temixco, Morelos, México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Laurence M., P. (2015). Electrochemical routes to earth-abundant photovoltaics: A minireview. *Electrochemistry Communications*, 50, 88-92.
- Li, Y., Tang, L., Peng, S., Li, Z., & Lu, G. (2012). Phosphate-assisted hydrothermal synthesis of hexagonal CdS for efficient photocatalytic hydrogen evolution. *CrystEngComm*, 14, 6974-6982.
- Lin, X., Kavalakkatt, J., Kornhuber, K., Levchenko, S., Lux-Steiner, M. C., & Ennaoui, A. (2013). Structural and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film absorbers from ZnS and Cu_3SnS_4 nanoparticle precursors. *Thin Solid Films*, 535, 10-13.
- Lin, Y.-P., Chi, Y.-F., Hsieh, T.-E., Chen, Y.-C., & Huang, K.-P. (2016). Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) sputtering target and its application to the fabrication of CZTS thin-film solar cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 498-508.
- Mahalingam, T., Dhanasekaran, V., Ravi, G., Chandramohan, R., Kathalingam, A., & Rhee, J.-K. (2011). Role of Deposition Potential on the Optical Properties of SnSSe Thin Films. *ECS Transactions*, 37, 1-10.

- Malaga, U. d. (2004). *Universidad de Malaga*. Obtenido de http://webdeptos.uma.es/qicm/Doc_docencia/Tema16_ee.pdf
- Malerba, C., Biccari, F., Azanza Ricardo, C. L., Valentini, M., Chierchia, R., Müller, M., . . . Mittiga, A. (2014). CZTS stoichiometry effects on the band gap energy. *Journal of Alloys and Compounds*, *582*, 528-534.
- Mariappan, R., Mahalingam, T., & Ponnuswamy, V. (2011). Preparation and characterization of electrodeposited SnS thin films. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, *122*, 2216-2219.
- Martín, J. M. (2003). *Láminas Delgadas y Recubrimientos: Preparación, Propiedades y Aplicaciones*. Madrid, España: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- Martínez Martínez, S., Mayén Hernández, S. A., de Moure Flores, F., Arenas Arrocena, M. C., Campos González, E., Zamora Antuñano, M. A., . . . Santos Cruz, J. (2016). Sulfiding effects on ZnS thin films obtained by evaporation technique. *Vacuum*, *130*, 154-158.
- Mathews, N. R. (2012). Electrodeposited tin selenide thin films for photovoltaic applications. *Solar Energy*, *86*, 1010-1016.
- Mathews, N. R., Tamy Benítez, J., Paraguay Delgado, F., Pal, M., & Huerta, L. (2013). Formation of Cu₂SnS₃ thin film by the heat treatment of electrodeposited SnS–Cu layers. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *24*, 4060-4067.
- Mathews, N., Colín García, C., & Z. Torres, I. (2013). Effect of annealing on structural, optical and electrical properties of pulse electrodeposited tin sulfide films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, *16*, 29-37.
- Meher, S. R., Balakrishnan, L., & Z.C., A. (2016). Analysis of Cu₂ZnSnS₄/CdS based photovoltaic cell: A numerical simulation approach. *Superlattices and Microstructures*, *100*, 703-722.
- Meza Avendaño, C. A., Mathews, N. R., Pal, M., Paraguay Delgado, F., & Mathew, X. (2015). Structural Evolution of Multilayer SnS/Cu/ZnS Stack to Phase-Pure Cu₂ZnSnS₄ Thin Films by Thermal Processing. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, *4*, 91-96.
- Munce, C. G., Parker, G. K., Holt, S. A., & Hope, G. A. (2007). A Raman spectroelectrochemical investigation of chemical bath deposited CuxS thin

- films and their modification. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 295, 152-158.
- Namin, A., Jivacate, C., Chenvidhya, D., Kirtikara, K., & Thongpron, J. (2013). Determination of solar cell electrical parameters and resistances using color and white LED-based solar simulators with high amplitude pulse input voltages. *Renewable Energy*, 131-137.
- NREL. (17 de Enero de 2017). *NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY*. Obtenido de <http://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>
- Owen, T. (2000). *Fundamentos de la espectroscopía UV-visible moderna*. Alemania: Agilent Technologies.
- Palomera, R. C. (2008). *Estudio de la Estructura CdTe/NAFION líquido para la Producción de Hidrógeno*. Temixco, Morelos, México.
- Pankove, J. I. (1971). *Optical Processes in Semiconductors*. New York, United States of American: Dover Publications.
- Parkin, I. P., Price, L. S., Hibbert, T. G., & Molloy, K. C. (2001). The first single source deposition of tin sulfide coatings on glass: aerosol-assisted chemical vapour deposition using [Sn(SCH₂CH₂S)₂]. *Journal of Materials Chemistry*, 11, 1486-1490.
- Pathak, T. K., Kumar, V., Purohit, L. P., Swart, H. C., & Kroon, R. E. (2016). Substrate dependent structural, optical and electrical properties of ZnS thin films grown by RF sputtering. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 84, 530-536.
- Pavlov, P. V. (1985). *Física del Estado Sólido*. URSS: Mir Moscú.
- Polman, A., Knight, M., Garnett, E. C., Ehrler, B., & Sinke, W. C. (2016). Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges. *Science*, 352, 307.
- Postek, M., Howard, K., & Johnson, A. (1980). *Scanning electron microscopy : a student's handbook*. Ladd Research Industries, Inc.
- Rasmussen, L. C. (2013). *Evaluation of Cu₂ZnSnS₄ Absorber Films Sputtered from a Single, Quaternary Target*. Uppsala, Suecia: UPPSALA UNIVERSITET.
- Rodriguez, M. E. (2011). *Caracterización de mecanismos de formación y crecimiento de películas delgadas de CuInSe obtenidas por electrodeposición*

y su aplicación en celdas solares. Temixco, Morelos, México: Centro de Investigación en Energía de la Universidad Nacional Autónoma de México.

- Sands, D. E. (1993). *Introducción a la Cristalografía*. Barcelona, España: Reverté.
- Sarswat, P. K., Free, M. L., & Tiwari, A. (2011). Temperature-dependent study of the Raman A mode of Cu₂ZnSnS₄ thin films. *Physica Status Solidi B*, 248, 2170-2174.
- Serway, R. A., & John W. Jewett, J. (2014). *Physics for Scientists and Engineers with Modern Physics* (9th ed.). Boston, USA: Brooks/Cole .
- Seshan, K. (2001). *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques* (Segunda edición ed.). Santa Clara, California, Estado Unidos: William Andrew Inc.
- Shin, S. W., Pawar, S. M., Park, C. Y., Yun, J. H., Moon, J.-H., Kim, J. H., & Lee, J. Y. (2011). Studies on Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) absorber layer using different stacking orders in precursor thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95, 3202-3206.
- Shinde, N. M., Lokhande, C. D., Kim, J. H., & Moon, J. H. (2012). Low cost and large area novel chemical synthesis of Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 235, 14-20.
- Shiyu Chen, A. W.-H.-X.-H.-H. (2011). Compositional dependence of structural and electronic properties of Cu₂ ZnSn(S,Se)₄ alloys for thin film solar cells. *Physical Review B*, 83, 1-5.
- Shockley, W., & Queisser, H. J. (1961). Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics*, 32, 510-519.
- Singh, O. P., Sharma, A., Gour, K. S., Husale, S., & Singh, V. N. (2016). Fast switching response of Na-doped CZTS photodetector from visible to NIR range. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 157, 28-34.
- Smestad, G. P. (2002). *Optoelectronics of Solar Cells*. Bellingham, Washington, United States of America.: SPIE Press monograph .
- Sorrivas de Lozano, V., Yañez, M. J., & Morales, A. (2014). *Principios y Práctica de las Microscopía Electrónica*. Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina: UAT - CONICET - BAHIA BLANCA.

- Sreedhar, A., Hyuk Kwon, J., Yi, J., & Seog Gwag, J. (2016). Improved physical properties of Al-doped ZnO thin films deposited by unbalanced RF magnetron sputtering. *Ceramics International*, 42, 14456-14462.
- Srinatha, N., No, Y. S., Kamble, V. B., Chakravarty, S., Suriyamurthy, N., Angadi, B., . . . Choi, W. K. (2016). Effect of RF power on the structural, optical and gas sensing properties of RF-sputtered Al doped ZnO thin films. *RSC Advances*, 6, 9779-9788.
- Subramanian, B., Sanjeeviraja, C., & Jayachandran, M. (2003). Materials properties of electrodeposited SnS_{0.5}Se_{0.5} films and characterization of photoelectrochemical solar cells. *Materials Research Bulletin*, 38, 899-908.
- Sze, S. M. (2002). *Semiconductor Devices Physics and Technology* (2nd ed.). Hsinchu, Taiwan: John Wiley & Sons, Inc.
- T. Mahalingam, V. D.-K. (2011). Role of Deposition Potential on the Optical Properties of SnSSe Thin Films. *ECS Transactions*, 37, 1-10.
- Tao, J., Chen, L., Cao, H., Zhang, C., Liu, J., Zhang, Y., . . . Chu, J. (2016). Co-electrodeposited Cu₂ZnSnS₄ thin-film solar cells with over 7% efficiency fabricated via fine-tuning of the Zn content in absorber layers. *Journal of Materials Chemistry A*, 4, 3798–3805.
- van de Krol, R., & Grätzel, M. (2012). *Photoelectrochemical Hydrogen Production*. New York: Springer Science+Business Media.
- Wang, W., Winkler, M., Gunawan, O., Gokmen, T., Todorov, T., Zhu, Y., & Mitzi, D. (2014). Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency. *Advanced Energy Materials*, 4, 1301465.
- Wasa, K., Kanno, I., & Kotera, H. (2012). *Handbook of Sputter Deposition Technology. Fundamentals and Applications for Functional Thin Films, Nanomaterials, and MEMS* (2nd Edition ed.). Oxford: Elsevier Inc.
- Watt, I. (1985). *The Principles and Practice of Electron Microscopy*. Cambridge, England: Cambridge Univ. Press.
- Xie, M., Zhuang, D., Zhao, M., Zhuang, Z., Ouyang, L., Li, X., & Song, J. (2013). Preparation and Characterization of Cu₂ZnSnS₄ Thin Films and Solar Cells Fabricated from Quaternary Cu-Zn-Sn-S Target. *International Journal of Photoenergy*, 1-9.

- Yang, F., Ma, R., Zhao, W., Zhang, X., & Li, X. (2016). Fabrication of Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) absorber films based on different compound targets. *Journal of Alloys and Compounds*, 689, 849-856.
- Yendrapati Taraka Prabhu, K. V. (2014). X-Ray Analysis by Williamson-Hall and Size-Strain Plot Methods of ZnO Nanoparticles with Fuel Variation. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 4, 21-28.
- Zhang, L., Zhuang, D., Zhao, M., Gong, Q., Guo, L., Ouyang, L., . . . Zhan, S. (2017). The effects of selenium content on Cu(InGa)Se₂ thin film solar cells by sputtering from quaternary target with Se-free post annealing. *Vacuum*, 205–208.