



Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas

Instituto de Ciencias Básicas y Aplicadas.

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Energías
Renovables.

TESIS

**Síntesis y caracterización de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$
impurificado con Se para aplicaciones en
celdas solares.**

Para obtener el grado de

**Maestro en Materiales y Sistemas
Energéticos Renovables**

Presenta

José Juan Barrionuevo González

Directores de Tesis

Dr. Joel Pantoja Enríquez

Dra. Nini Rose Mathews

A Dios.

A mi Padre, Regino Rafael Mazariegos Jacob

*Gracias padre mío por ser mi héroe y mi ejemplo, por mostrarme el camino recto que los
buenos hombres siguen y por dar todo por mí. Te amo
¡Gracias Papá!*

A mi Madre, Gilma Mabel González Pérez

*Quién me enseñó a cumplir mis metas, aceptar mis derrotas, apoyarme en todo y
principalmente creer en mí.*

A mi hermana, Marisela Barrionuevo Gonzáles

*Quién ha sido un gran ejemplo de vida, un espejo en el cual puedo ver mis errores y
enmendarlos y luchar más en la vida.*

A mis sobrinos, Yosting y Emmanuel

*Que por ellos sigo adelante como un ejemplo de que no existen obstáculos para superarse
en la vida.*

A Gisela

*Que sin esperar me enseñaste demasiado, formas parte de mi vida, gracias por ser
mi apoyo, por siempre estar a mi lado y por ser mi novia, amiga leal, mi secuaz, mi
cómplice. Solo me queda darte las gracias infinitas. Prometo siempre estar cuando me
necesites.*

A mis amigos

*Que han estado a mi lado desde siempre, Alejandra, Fernando, Carlos, Ignacio, Javier,
“Nacho”, que me apoyan y señalan mis defectos, en especial a Andrea, quién me ha
soportado y ayudado en las buenas y en las malas. Mientras tenga amigos como ustedes,
estaré agradecido con la vida. Gracias por siempre estar cuando los necesito y por ser mis
ángeles de la guarda*

Agradecimientos

En la realización de éste trabajo, quiero agradecer por su apoyo y confianza a:

Al Dr Joel Pantoja Enríquez, por brindarme un tema de tesis, por su apoyo y paciencia incondicional, por guiarme en la realización de éste trabajo y por su crítica.

A la Dra. Nini Rose Mathews, por su ayuda y revisión en el proceso de síntesis y caracterización en este trabajo.

Al Dr. Arturo Martínez Ayala, por su apoyo en el manejo de los equipos y por sus críticas constructivas.

A la M.I. Maria Luisa Ramón García, por su apoyo en los análisis de XRD de los polvos utilizados en mi trabajo.

A mis compañeros de laboratorio en IER-UNAM, gracias por asistencia en el manejo de los reactivos y equipos.

Al Instituto de Energías Renovables IER-UNAM, por proporcionarme los equipos necesarios y facilitar sus instalaciones para llevar a cabo la investigación.

A la Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas, por permitir la posibilidad de estudiar un posgrado.

A todos mis profesores, amigos y compañeros de estudio que tuve durante el posgrado.

Al Dr. Jorge E. Conde Díaz y al Dr. José Francisco Pola Albores, por la revisión de la tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por otorgarme la beca de manutención y beca mixta para realizar la estancia en IER-UNAM.

Resumen

En este trabajo se presentan los resultados de la síntesis y la caracterización del material cuaternario tipo kesterita $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, conocido por las siglas CZTS, impurificado con selenio para estudiar la influencia del selenio en las propiedades ópticas, físico y químicas. La síntesis del CZTS, se realizó mediante la técnica Schlenk bajo condiciones controladas en atmósfera de nitrógeno con un flujo constante durante todo el proceso y variación de temperaturas entre $110\text{ }^\circ\text{C}$ y $280\text{ }^\circ\text{C}$. Para la síntesis de CZTS se utilizaron los reactivos de acetato de cobre y zinc, así como también cloruro de estaño, azufre y selenio. Para lograr la unión de estos agentes químicos se utilizó Oleilamina.

Las nano partículas de material $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ fueron caracterizados por difracción de rayos X, Microscopio Electrónico de Barrido, Espectroscopía de Dispersión de Energía, Espectroscopía óptica y Raman. Se observó que al impurificar el CZTS con selenio modifica la estructura del material, esto de acuerdo con los resultados de XRD, así mismo, influye en la morfología y concentración de la kesterita haciendo que la concentración de azufre y cobre disminuyan, además de formarse fases binarias y ternarias, la fase predominante es la fase cuaternaria, la fase de CZTS.

Abstract

This paper presents the results of the synthesis and characterization of quaternary material type k esterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, known by the acronym CZTS, doped with selenium to study the influence of selenium on the optical, physical and chemical properties. The synthesis of the CZTS, was realized with technique Schlenk with atmosphere of nitrogen during all process and the variation of temperature between 110 °C and 280°C. In the synthesis of CZTS, we use the reagents of copper and zinc acetate, chloride's Tin, sulfur, and selenium, we use oleylamine to this synthesis as solution.

Nano particles of material $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ were characterized by X. rays, Scanning Electron Microscope, Energy Dispersion Spectroscopy, optical spectroscopy and Raman. We observe that to impurificar the CZTS selenium modifies the structure of the material, this according to the results of XRD. The selenium influences on the morphology and concentration of kesterita doing that the concentration of sulfur and copper decrease, also binary and ternary phases are formed. The dominant phase is the quaternary phase, the phase of CZTS.

Índice

Agradecimientos	I
Resumen	II
Abstract	VI
Lista de figuras	VIII
Lista de tablas	IX
Índice de abreviaturas y simbologías	X
Introducción	X
Capítulo 1. Antecedentes 1	1
1.1 Introducción	1
1.2 CZTS y su estructura	2
1.3 Materiales	4
1.4 Estado actual de CZTS	6
1.5 Síntesis de CZTS	7
1.5.1 Método de depósito al vacío	8
1.5.1.1 Pulverización Catódica (Sputtering)	8
1.5.1.2 Sistema Schlenk	8
1.5.2. Método de depósito sin vacío	9
1.5.2.1 Rocío pirolítico	10
1.5.2.2 Deposición electroquímica	10
1.5.2.3 Depósito por láser pulsado (PLD)	11
1.6 Caracterización de CZTS	12
1.6.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	14
1.6.1 Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS)	14
1.6.3 Espectroscopía Auger	14
1.6.4 Difracción de Rayos X (XRD)	15
1.6.5 Microsonda electrónica (EPMA)	16
1.6.6 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	16
1.7 Espectroscopía Raman	16
1.8 Conclusión	17
1.9 Referencias	18

Capítulo 2. Semiconductores	20
2.1 Introducción	20
2.2 Red cristalina	21
2.3 Teoría de bandas	25
2.4 Tipos de materiales semiconductores	29
2.4.1 Semiconductor Intrínseco	31
2.4.2 Semiconductor extrínseco	33
2.4.3 Impurificación	34
2.4.3.1 Impurezas donadoras tipo n	35
2.4.3.2 Impureza aceptora tipo p	37
2.4.4 Unión p-n	38
2.5 Conclusión	39
2.6 Referencias	40
Capítulo 3. Técnicas experimentales y de caracterización	41
3.1 Introducción	41
3.2 Sistema Schlenk	42
3.3 Solvente	43
3.4 Proceso de síntesis	44
3.5 Técnicas de caracterización	48
3.5.1 XRD – Difracción de rayos X	48
3.5.2 Análisis morfológico	50
3.5.2.1 SEM – Microscopio Electrónico de Barrido	51
3.5.2.2 EDS – Espectroscopía de Dispersión de Energía	54
3.5.3 Caracterización óptica	55
3.5.3.1 Espectrofotómetro UV-Vis	59
3.5.4 Espectroscopía Raman	60
3.6 Conclusión	63
3.7 Referencias	64
Capítulo 4. Resultados y discusión	65
4.1 Introducción	65
4.2 Composición de CZTS impurificado con selenio	65
4.3 Difracción de rayos X (XRD)	77
4.3.1 Parámetro de red	80
4.3.2 Tamaño de cristal	81

4.4 Técnica de caracterización SEM	82
4.5 Caracterización óptica	83
4.6 Raman	88
4.7 Conclusión	90
4.8 Referencias	91

Lista de figuras

Capítulo 1

Figura 1.1. Estructura esquemática de una celda solar de CZTS	3
Figura 1.2. Esquema de clasificación y materiales de celdas fotovoltaicas	5
Figura 1.3. Diagrama de fases del sistema cuaternario Cu-Zn-Sn-S	7
Figura 1.4. Diagrama de técnicas de caracterización empleadas en el análisis de propiedades estructurales de CZTS	12
Figura 1.5. Diagrama de técnicas de caracterización para el análisis de propiedades morfológica y superficiales de CZTS	13
Figura 1.6. Diagrama de composición química	13
Figura 1.7. Interacción de los Rayos X con los átomos superficiales.	15

Capítulo 2

Figura 2.1. Algunas importantes estructuras y redes de materiales	25
Figura 2.2. Algunos índices de Miller de planos en una red cúbica cristalina	26
Figura 2.3. Diagrama de banda de un conductor	28
Figura 2.4. Diagrama de banda de un aislante	28
Figura 2.5. Diagrama de banda de un semiconductor	29
Figura 2.6. Representación gráfica de la estructura atómica del Germanio o del Silicio. Cada átomo utiliza para su estabilidad cuatro electrones de los átomos adyacentes	30
Figura 2.7. Movimiento de portadores en presencia de campo eléctrico creado entre placas de un condensador de láminas paralelas	33
Figura 2.8. a) En el silicio cada átomo porta 4 electrones compartidos para formar 4 enlaces covalentes, y en b) AsGe compuesto V-III, el Ga aporta 3 electrones, símbolo x; el As aporta 5 electrones, símbolo “•”; en total 8 electrones que forman 4 enlaces covalentes	34
Figura 2.9. Electrones de valencia en materiales de tipo Ge y Si, conocidos como donadoras y Aceptoras	36
Figura 2.10. Semiconductor tipo n y la correspondiente representación del proceso mediante las bandas de valencia y conducción	36
Figura 2.11. Semiconductor tipo p y la correspondiente representación del proceso mediante las bandas de valencia y de conducción	37
Figura 2.12. Región de agotamiento de portadores libres para una unión p-n en equilibrio	38

Capítulo 3

Figura 3.1. Esquema de sistema Schlenk	43
Figura 3.2. Fórmula química de la Oleilamina	44
Figura 3.3. Reactivos en el matraz de bola con un agitador dentro	45
Figura 3.4. Reactivos diluidos en Oleilamina a temperatura ambiente	46
Figura 3.5. Matraz sujeto al sistema Schlenk para proceso de síntesis	46
Figura 3.6. Incremento de temperatura en el matraz conectado al sistema Schlenk	47
Figura 3.7. CZTSSe en tubos de ensayo en etapa de 3 lavados en centrifugadora	48
Figura 3.8. Diagrama del Microscopio Electrónico de Barrido	52
Figura 3.9. Esquema de análisis de EDS	55
Figura 3.10. Esquema de funcionamiento de un espectrofotómetro	60
Figura 3.11. Diagrama de transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia	61

Capítulo 4

Figura 4.1. Espectros de difracción de rayos X de polvos de Cu_2ZnSnS_4 impurificados con selenio por el método de Schlenk a diferentes concentraciones de selenio	78
Figura 4.2. Espectro de difracción de rayos X de CZTS del pico principal (112). Se observa un desplazamiento en el pico de intensidad a medida que aumenta la concentración de selenio	79
Figura 4.3. Variación de la posición del pico principal (112) de Cu_2ZnSnS_4 para diferentes concentraciones de selenio	79
Figura 4.4. Variación de los parámetros de red a y c del Cu_2ZnSnS_4 con la concentración de selenio	80
Figura 4.5. Variación del tamaño de cristal de Cu_2ZnSnS_4 con la concentración de selenio	82
Figura 4.6. Micrografía de SEM de la morfología superficial de los polvos de Cu_2ZnSnS_4 impurificadas con selenio	84
Figura 4.7. Reflectancia difusa de muestras Cu_2ZnSnS_4 a diferentes concentraciones de selenio, medidos con una longitud de onda entre 200 nm – 2700 nm en un espectrofotómetro UV-Vis	86
Figura 4.8. Espectros de absorción óptica de polvos de CZTS dopados con 4.46%, 7.57%, 5.37% y 3.20% de selenio	87
Figura 4.9. Espectros Raman de muestras Cu_2ZnSnS_4 dopadas con selenio a concentraciones diferentes. Las muestras de CZTS se realizaron bajo las mismas condiciones. Posee la misma IR para CZTS con presencia de selenio	89

Lista de tablas

Tabla I. Conductividad entre valor de los metales y aislantes	31
Tabla II. Proporciones de reactivos para síntesis de CZTS	45
Tabla III. Tamaño de cristal de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ impurificado con selenio y tamaño de cristal de CZTS puro	76
Tabla IV. Análisis de composición química y proporciones del CZTS obtenidos por EDS	81

Índice de abreviaturas y simbologías

CZTS – Kesterita (Cu_2ZnSnS_4).

CZTSSe – Kesterita (Cu_2ZnSnS_4Se)

XRD – Difracción de Rayos X

SEM- Microscopio Electrónico de Barrido

EDS – Espectrómetro de Dispersión de Energía

UV-Vis – Espectroscopía Ultravioleta / Visible

FWHM – Ancho de Pico a su Altura Media

h – Constante de Planck ($6 \times 10^{-34} \text{Js}$)

F, ν - Frecuencia

λ – Longitud de onda

C – Velocidad de la Luz ($3 \times 10^8 \text{m/s}$)

E_g – Energía de Gap

R – Reflectancia, Resistencia

T - Transmitancia

ρ – Resistividad

σ – Conductividad

INTRODUCCIÓN

Los nanomateriales, son todos aquellos que se desarrollan con dimensiones nanométricas; las propiedades que poseen los nano materiales como propiedades físicas, químicas, eléctricas, composición, permiten la elaboración de nuevos materiales y dispositivos que posean características y funcionalidades nuevas. Un ejemplo de tecnología de nanomateriales aplicados, son las de película delgada que se utiliza en celdas solares fotovoltaicas, que tienen un espesor inferior de 100 nm.

Alguno de los nanomateriales más utilizados son los silicatos, carburos, nitruros, óxidos, seleniuros, telurios, sulfuros, haluros, aleaciones metálicas, intermetálicos, metales, polímeros orgánicos y materiales compuestos. Los sectores de actividad más relevantes en nanomateriales, incluyen materiales nanoestructurados, nanopartículas, nanopolvos, materiales nanosporosos, nanofibras, fullerenos, nanotubos de carbono, nanohilos, dendrímeros, electrónica molecular, puntos cuánticos y láminas delgadas.

Así, el sector sanidad y salud está obteniendo excelentes resultados en ingeniería de tejidos, liberación controlada y dirigida de fármacos y agentes de contraste para el diagnóstico por imagen. En el sector de tecnologías de la comunicación e información los avances más destacados están en el desarrollo de la electrónica de espines, spintrónica, y en el avance de la electrónica molecular, incluido el uso de nano tubos de carbono en pantallas. Los desarrollos fotocatalíticos, fundamentalmente basados en el óxido de titanio (TiO_2), están teniendo notable impacto en sectores tan diversos como el de la industria cosmética, medio ambiente y cerámica.

La incorporación de nanomateriales funcionales a las fibras textiles está dando lugar a una nueva generación de fibras funcionales con capacidad de responder a estímulos exteriores. Los nanomateriales, están estrechamente relacionados con la de nanoquímica ya que la preparación de materiales por rutas sintéticas, permite un grado de control de tamaño y propiedades químicas muy fáciles. La importancia de los nanomateriales no sólo está en su tamaño nanométrico, también la escala macroscópica y la escala atómica son de importancia en el desarrollo de nanomateriales para dar lugar a propiedades nuevas ya sean físicas, químicas, eléctricas y a la vez mejorar otros dispositivos o materiales ya existentes.

Estos materiales tienen además la potencialidad de ser disruptivos, pudiendo dar lugar a tecnologías que sustituyan otras con costes muy inferiores, tanto de materias primas como de producción. Los nanomateriales son empleados en los sectores de investigación en desarrollo de materiales y en el sector industrial, por ejemplo los materiales nanoestructurados se utilizan en cerámicas como bioimplantes; imanes permanentes de alta temperatura para motores de aviones, materiales ferromagnéticos para aplicaciones como imanes blandos, almacenamiento de la información, válvulas de espín magneto resistivas, refrigeración, el uso de magnesio y titanio nano cristalino como catalizadores para automoción basada en hidrógeno; zeolitas nanoporosas y materiales metálicos orgánicos para almacenamiento de hidrógeno, sensores y actuadores basados en Sistemas Micro Electro Mecánicos (MEMS) y Sistemas Nano Electro Mecánico (NEMS). Las nanopartículas y nanopolvos están más orientados a diferentes campos como energía, para celdas solares basadas en TiO_2 , almacenamiento de hidrógeno con hidruros metálicos y mejoras de electrodos para pilas.

En el sector biomédico, el uso de estos ayuda particularmente en crecimientos óseos, tratamientos para el cáncer, recubrimiento para implantes, etc. También se puede utilizar en la liberación controlada de herbicidas y pesticidas, usar nanopartículas en sensores químicos, polímeros compuestos reforzados, aditivos para lubricantes, pigmentos, vidrios autolimpiables basados en TiO_2 , tintas magnéticas, conductores, purificadores de agua y suciedad. En el sector de electrónica, se utiliza para memorias de alta densidad, circuitos eléctricos basados en cobre y aluminio.

Las nanocápsulas se utilizan en fármacos, industria de alimentación, cosméticos, tratamientos de aguas residuales, aditivos aromáticos en tejidos y fluidos magnéticos. Los nanoporosos se van al trabajo con membranas de control de polvo a nivel atómico, catalizadores para reducir la emisión de contaminantes, aislantes, purificación de agua, partículas nanoestructurados, células solares orgánicas, condensadores para almacenamiento de energía y de gases. Las nanofibras se aplican para filtros, cosméticos, esterilización, separación biológica, biosensores, órganos artificiales, implantes y liberación controlada de fármacos.

Los fullerenos se usan en lubricantes, reforzamiento de polímeros y fibras textiles, catalizadores, electrodos para células solares, dispositivos fotónicos y baterías de litio (Li)

de larga duración. Así sucesivamente los nanohilos, dendrímeros electrónica molecular, son utilizados en la industria para mejorar las tecnologías ya existentes e inclusive sustituir algunas de estas. Sin embargo, el uso de películas delgadas en el mercado, requieren de más investigación.

Hay interés en el desarrollo de películas delgadas para celdas solares flexibles y circuitos integrados, películas sensibles al espectro de luz para cubrimiento de cristales y ventanas, usar películas con aplicaciones termo-eléctricas tendentes a reducir la conductividad térmica, manteniendo una alta conductividad eléctrica para generadores de potencia. Con las múltiples aplicaciones de los nanomateriales a distintos sectores que se han mencionado.

Se pueden dar avances importantes como en los sectores de energía, en el sector de energía es donde cae el presente trabajo, ya que el tema para abordar es el de materiales cuaternarios tipo kesterita, conocido como $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. CZTS es un semiconductor compuesto cuaternario en el cual se sustituye el selenio por sulfuro, el indio por el zinc y el estaño por compuestos ternarios. Es un material prometedor para uso en celdas solares debido a su bajo costo de obtención ya que los elementos usados que lo conforman como zinc, estaño, azufre y cobre se encuentran en mayor cantidad en el planeta.

Sin duda alguna, la kesterita es un candidato prometedor para ser aplicado en celdas solares fotovoltaicas de película delgada, sigue dando buenos resultados en el ámbito de desarrollo a nivel laboratorio, contando que en un futuro pueda tener una mejor estabilidad principalmente en cuanto al desarrollo de la fase cuaternaria CZTS y no fases secundarias.

De forma resumida podemos decir que los compuestos de semiconductores cuaternarios del CZTS han surgido como uno de los candidatos prometedores para su uso en celdas solares, puesto que todos los elementos de CZTS son abundantes y ambientalmente benignos. El reciente progreso significativo en $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ha demostrado la viabilidad del desarrollo de materiales para celdas fotovoltaicos de alta eficiencia.

Sin embargo, para tener una buena conversión se necesita que el material sintetizado sea de alta pureza y la utilización de una buena técnica de depósito, por lo que es necesario un estudio a detalle de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas del CZTS.

Actualmente se sigue trabajando en conseguir una cuaternario con características ópticas, físico-químicas y eléctricas adecuadas para uso en celdas solares, pues las técnicas para poder

colocarlo en un sustrato o sintetizar mediante técnicas diferentes, generan problemas secundarios que se presentan en la síntesis de CZTS, como la formación de fases binarias o ternarias, además un factor que afecta al CZTS, es la formación de sulfuros.

Estos desarrollos específicos en las propiedades de los semiconductores se realizan con la finalidad de obtener un material semiconductor con propiedades físico-químicas con características estables para el uso en celdas solares además de que posean propiedades ópticas, eléctricas y estructurales desarrolladas en máxima condiciones para el uso en celdas solares.

Objetivo general de esta tesis

- Sintetizar nano partículas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe/S}_4$ con composición y propiedades estructurales y ópticas adecuadas para su aplicación como precursor en el desarrollo de películas absorbedoras en celdas fotovoltaicas.
-

Los objetivos particulares están enfocados a:

- Sintetizar y caracterizar el material $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe/S}_4$.
- Estudiar la influencia de la concentración de Se en CZTS y verificar su influencia en las propiedades morfológicas, ópticas, eléctricas del semiconductor.

Organización del documento.

La estructura del trabajo se divide de la siguiente forma:

En el capítulo 1 se inicia con los antecedentes sobre CZTS, describiendo el desarrollo de la kesterita por medio de las diferentes técnicas de síntesis que se han utilizado para lograr sintetizar el material cuaternario. En este capítulo se hace mención de las diferentes técnicas de caracterización que se han utilizado para el estudio del cuaternario.

En el capítulo 2 se plantea los fundamentos teóricos de semiconductores, mencionando los tipos de redes cristalinas, la categoría de los distintos tipos de materiales semiconductores, descripción del funcionamiento de los semiconductores.

En el capítulo 3 está dedicado a las técnicas experimentales y de caracterización de las nanopartículas de CZTS, al igual que se describe los factores que intervienen en el proceso de síntesis. En este capítulo se describe el método de síntesis que se utilizó para obtener nanopartículas de CZTS.

Capítulo 4, en este capítulo se presentan los resultados de la síntesis del cuaternario y las técnicas de caracterización de las muestras de CZTS y finalmente las conclusiones del trabajo.

Capítulo 1

Antecedentes

1.1 Introducción

Debido a la creciente demanda de energía y la preocupación con respecto al impacto de las fuentes de energía de combustible fósil sobre el comportamiento climático, los esfuerzos están siendo dirigidos al desarrollo de nuevos materiales para celdas solares a los procesos de fabricación para enfrentar estos desafíos. Según los reportes de la Agencia Internacional de Energía (IEA) el aporte de las energías renovables a la generación energética mundial es del 13.3%. Dentro de estas la energía obtenida a partir de biomasa tradicional utilizada principalmente para cocina y calentamiento presenta el mayor porcentaje, seguida por la energía hidráulica a través de las grandes centrales. Las denominadas nuevas energías renovables en las que se incluye la generación fotovoltaica, contribuyen con un 0.8 %. Aunque el aporte a la producción energética mundial de las energías renovables no es grande, estas han tenido un crecimiento significativo en los últimos años [1].

Para la producción industrial de módulos solares se usan dos tecnologías diferentes. La primera de estas es la denominada tecnología de mono-cristalino y poli-cristalino (también conocida como tecnología de primera generación) y la segunda es la denominada tecnología de película delgada (también conocida como tecnología de segunda generación); ésta última hizo tránsito a la producción industrial en forma exitosa usando tres tipos

diferentes de materiales: Cu (In, Ga), seleniuro (Se_2), CuInGaSe_2 (CIGS), telurio de cadmio (CdTe), sulfuro de cadmio (CdS) y silicio (Si) y silicio con estructura amorfa (a-Si) ([2]).

Actualmente el mercado mundial de módulos es dominado principalmente por la tecnología de primera generación, sin embargo la tecnología de capa delgada ha presentado un rápido crecimiento en comparación con la de silicio, en parte debido a su bajo costo de producción.

Estas celdas solares están constituidas principalmente de capas de películas delgadas de diferentes semiconductores. En los últimos años, se ha avanzado en el estudio de películas delgadas, en base a los distintos materiales sintetizados y caracterizados mediante diferentes técnicas. Actualmente se trabaja con semiconductores prometedores para su aplicación en películas delgadas que ofrecen mejores eficiencias y una reducción de costos en el uso de semiconductores que están bajo investigación y desarrollo.

En el campo fotovoltaico, los dispositivos solares han mostrado eficiencias de conversión de 17.3% y 20.3% en celdas de CdS/CuInGaSe_2 y CdS/CdTe respectivamente, en áreas pequeñas, sin embargo en estos casos donde se necesitan espesores de hasta 5 μm de película delgada de CuInGaSe_2 y CdTe , la disponibilidad de los elementos y componentes como telurio e indio es la preocupación principal. Uno de los requisitos para el desarrollo masivo de módulos fotovoltaicos es la disponibilidad de los materiales para el desarrollo de módulos solares, de esta manera disminuir el costo de producción [3].

Debido a esto, es importante desarrollar otro tipo de semiconductores absorbentes con materiales abundantes en la naturaleza como cobre (Cu), zinc (Zn), estaño (Sn) y azufre (S). El CZTS se estudia como un semiconductor absorbente en celdas solares como película delgada. Su interés radica en que se reduce el costo de obtención ya que los elementos usados se encuentran en mayor cantidad en el planeta, además no es un material maligno para el medio ambiente.

1.2 CZTS y su estructura

El compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ es un semiconductor cuaternario tipo p, el cual es un sustituto del tipo CIGS con una brecha de energía directa de alrededor de 1.45 eV y alto coeficiente de absorción (aproximadamente 10^4 cm^{-1}), estas propiedades, que desde el punto de vista teórico, le permite ser clasificado dentro de los materiales ideales para la conversión

fotovoltaica de electricidad. Además, las celdas solares basadas en películas delgadas de compuestos que se cristalizan en celdas unitarias tipo tetragonal con estructura tipo calcopirita como el CuInS_2 y estructura kesterita como el $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, se caracterizan por tener densidades de fotocorriente significativamente más altas que las celdas basadas en películas delgadas de CdTe y Si.

La ventaja en contraste a CIGS es que el indio y selenio se encuentran a baja cantidades en la corteza terrestre alrededor de 0.05 ppm o menos. El CZTS es un mineral que ha estado presente en la naturaleza, es similar a la estructura de la calcopirita (CuInS_2), sólo que la mitad del indio (In) es remplazado por zinc (Zn) y la otra mitad por estaño (Sn). El cristal tipo molibdeno (Mo) está cubierto de cal sodada (SLG), con un contacto eléctrico el cual es una delgada capa absorbente de luz de CZTS, cual está en contacto con una capa de CdS tipo *n* para crear una unión *p-n* y una delgada capa como límite de *i-ZnO/Al: ZnO* en CdS, lo cual juega un papel importante como una ventana y un contacto eléctrico (figura 1.1) [4].

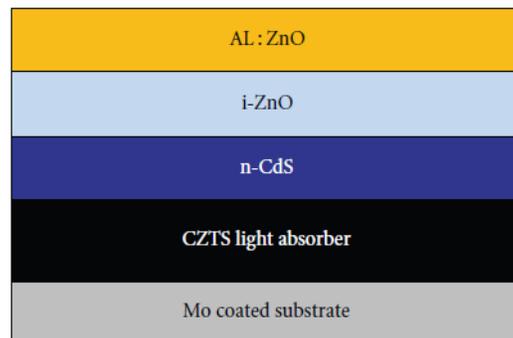


Figura 1.1. Estructura esquemática de una celda solar de CZTS [4].

Con las investigaciones realizadas durante los últimos años, se pretende hacer importantes avances significativos en el campo de energía solar fotovoltaica basada en películas delgadas. Habrá demanda de uso de tecnologías de este tipo cuando los recursos naturales fósiles empiecen a decrecer y se refleje en los impactos económicos y ambientales, dando paso a la demanda de uso de energía solar fotovoltaica de tecnología de película delgada. El semiconductor cuaternario de tipo kesterita, es competitivo frente a indio, selenio y el galio

que están presentes en la corteza terrestre con un valor promedio inferior a 0.05 ppm frente a 75 ppm y 2.2 ppm del zinc y el estaño respectivamente [5].

1.3 Materiales

La tecnología de película delgada es la tecnología actual que está tomando campo de estudio en semiconductores para uso fotovoltaicos. En la figura 1.2 se muestra la clasificación de las celdas solares, en general, y los materiales que se utilizan para la elaboración de celdas fotovoltaicas [5].

Actualmente existen distintos tipos de semiconductores que se utilizan para elaborar celdas solares, para ello en la figura 1.2 se describe la categoría en la que corresponde cada material que se utiliza para formación de semiconductores. Los semiconductores de película delgada, teóricamente permiten lograr eficiencias mucho más altas en comparación con celdas basadas de silicio [6].

Actualmente existen desarrollos tecnológicos importantes en materia de fabricación de celdas y módulos solares, el cual son los siguientes:

- 1) Celdas basadas en silicio monocristalino con eficiencias cercanas de 25 %.
- 2) Celdas de capa delgada de tipo CIGS con eficiencias cercanas de 20 %.
- 3) Celdas sensibilizadas (emergentes) con colorantes o celdas DSSC (conocidas como electroquímicas) y celdas orgánicas basadas en polímeros conductores.
- 4) Celdas tipo tándem o multijuntura con eficiencias cercanas a 40 % cuando son iluminadas con radiación solar directa.

Los mejores resultados obtenidos en eficiencia de conversión hasta el momento con celdas solares de película delgada se obtuvieron con aquellas que usan una película de CIGS como capa absorbente y una película de CdS como buffer, depositado por el método CBD (Depósito por Baño Químico). Debido a que el CdS es tóxico para el ser humano y hacia el medio ambiente, se comenzó el desarrollo de este trabajo con la investigación de materiales que no sean tóxico para el ser humano y para el medio ambiente.

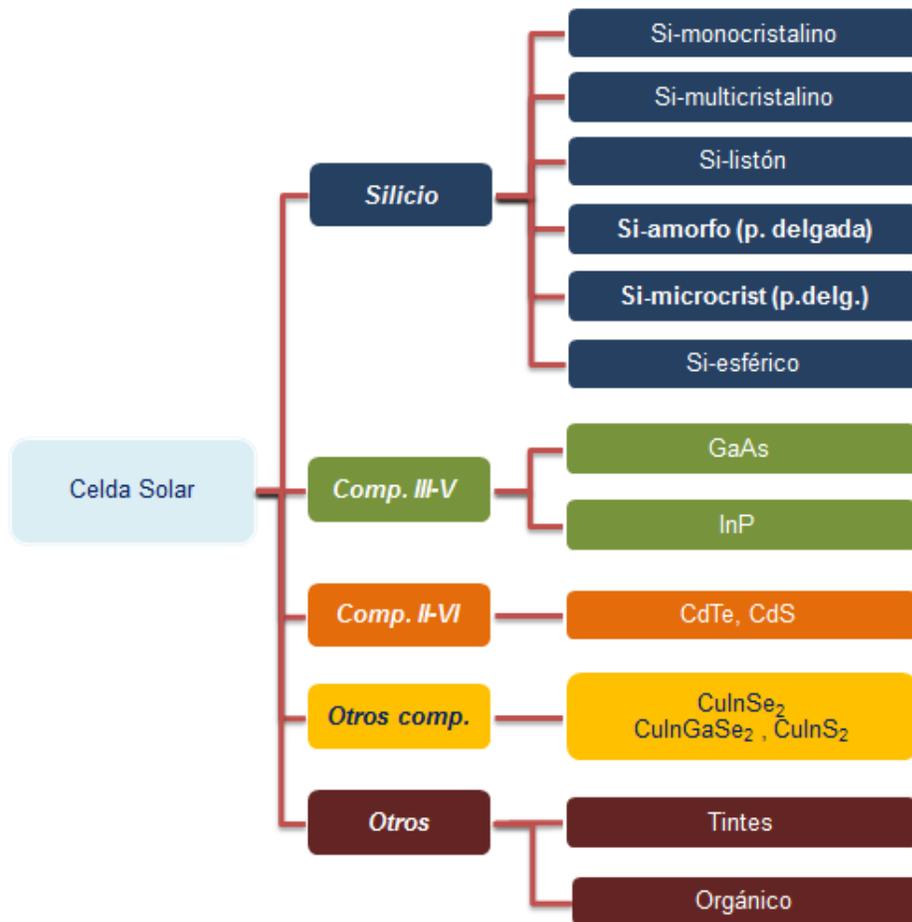


Figura 1.2. Esquema de clasificación y materiales de celdas fotovoltaicas [6].

Dentro de estos materiales sustitutos y prometedores se encuentra el sulfuro de zinc (ZnS) y sulfuro de indio (In_2S_3) [7]. Como se ha mencionado, una de las limitantes de los módulos fotovoltaicos de película delgada tipo CIGS es que dos de sus componentes (In , Ga) son costosos y las reservas mundiales de indio y galio son muy limitadas. Actualmente se desarrollan semiconductores que sean de bajo costo, no tóxicos y abundantes en la naturaleza. Dentro de los semiconductores que se desarrollan, se encuentran los semiconductores que cristalizan con estructura tetragonal tipo kesterita, y son CZTS y el $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe) [7].

Muchos de estos compuestos de la familia kesterita exhiben una brecha de energía directa y se han reportado como semiconductores tipo p. La primera celda solar de tipo CZTS fue

desarrollada a partir de una heteroestructura con un óxido de cadmio y estaño, dando un voltaje de circuito abierto de 165 mV bajo una iluminación de 1.5 A.M. [8].

1.4 Estado actual de CZTS

Los materiales de tipo kesterita, son los nuevos materiales bajo estudio con fines fotovoltaicos, como las de tipo CIGS los cuales poseen una limitación en sentido de que dos de sus elementos (In y Ga) son de muy alto costo y las reservas de este material a nivel mundial es limitada.

Para dar solución a esta preocupación, en los últimos 10 años se ha venido investigando nuevos materiales cuya característica es que son de bajo costo, no tóxicos y abundantes en la naturaleza. Entre los materiales que cumplen estas exigencias se encuentra la familia de compuestos que cristalizan con estructura tetragonal tipo kesterita. Los materiales de esta familia más investigados son el CZTS y el CZTSe [9].

En 1996 Katagiri, reportó una eficiencia de 0.66% y un voltaje de circuito abierto de 400 mV para una celda solar fabricada con estructura vidrio/MO/CZTS/CdS/ZnO: Al, donde la capa de CZTS fue obtenida por evaporación secuencial de precursores metálicos en atmósfera de azufre. En la actualidad la eficiencia de conversión de celdas basadas en $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ fabricadas por coevaporación es del 10% [10].

Celdas solares basadas en CZTSe han sido también fabricadas con eficiencias del 3.2%. Fueron reportadas para celdas basadas en películas delgadas de CZTSe depositadas por evaporación y recientemente se reportaron eficiencias del 9.7% para celdas fabricadas usando capas de CZTSe crecidas a través de una reacción química en solución que contiene mezcla de aniones de azufre y selenio disueltos en hidracina [11].

Compuestos de la familia kesterita se han depositado a través de una gran variedad de rutas de crecimiento tanto en solución como a través de reacción química de precursores en estado sólido. La obtención de este compuesto con una fase única es difícil debido a la compleja y aún incomprensible naturaleza del diagrama de fases del sistema Cu-Zn-Sn-S/Se. La volatilidad del estaño y del zinc debido a que el crecimiento del compuesto CZTS ocurre a

altas temperaturas ($\sim 550^{\circ}\text{C}$) dificulta el control de la composición química de este tipo de compuestos.

1.5 Síntesis de CZTS

Entre las rutas más usadas por el método de crecimiento en solución se encuentran las siguientes: Deposición de precursores por electrodeposición, spray pirolisis, sol gel y CBD, seguido de sulfurización a temperaturas del orden de 550°C .

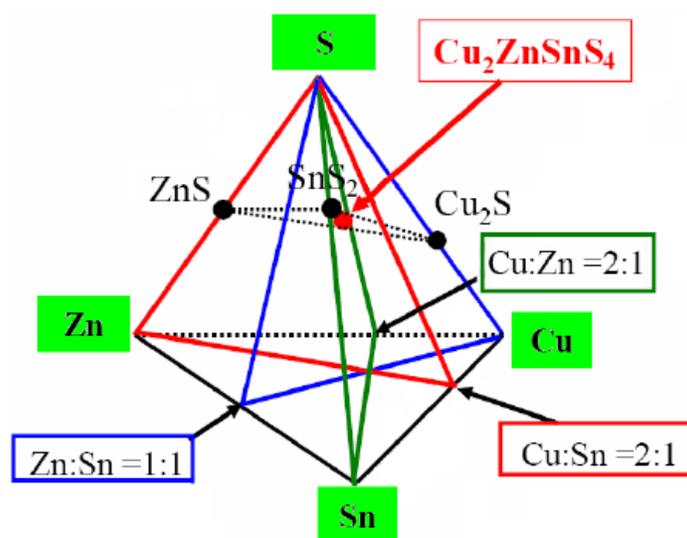


Figura 1.3. Diagrama de fases del sistema cuaternario Cu-Zn-Sn-S [12].

Los agentes químicos como Cu, Sn, Zn y S pueden crecer en forma estable con diferentes fases y estructuras cristalinas, sin embargo solo la fase $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ crecida con estructura tipo kesterita presentan buenas propiedades de transporte eléctrico y baja densidad de defectos nativos que permiten fabricar celdas solares con alta eficiencia de conversión.

La síntesis del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ es bastante difícil de lograr, sin embargo teniendo en cuenta el diagrama de fases binario y pseudobinario del sistema a partir de los sulfuros primarios ZnS-SnS₂-Cu₂S, es posible encontrar una ruta adecuada para la síntesis de este compuesto, partiendo de los elementos precursores. La figura 1.3 muestra un tetraedro de

composición para el sistema cuaternario Cu-Zn-Sn-S los cuales permiten tener información de la ruta de síntesis que nos conduzca a la obtención del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [12].

1.5.1 Métodos de depósito al vacío

1.5.1.1 Pulverización Catódica (Sputtering)

La pulverización catódica (Sputtering) es una técnica de depósito controlada usada ampliamente para la fabricación de películas delgadas. Ésta técnica es usada para la fabricación de películas en grandes áreas con una uniformidad satisfactoria. La técnica puede depositar no sólo elementos metálicos puros desde un *blanco* o *target* sino que ofrece la posibilidad de depositar aleaciones metálicas y complejas. Si se añade un gas reactivo al proceso de pulverización, es posible formar compuestos entre los átomos pulverizados y las moléculas del gas reactivo: óxidos, nitruros, boruros, carburos, etc.

Nakazawa en 1988, usó un haz de luz para depositar una película delgada de CZTS lo cual obtuvo una brecha de energía de 1.4 eV. En 2003 Seol usó $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ y SnS_2 con la finalidad de depositar CZTS sobre un sustrato en una cámara de vacío a temperatura ambiente por medio de un magnetrón, lo cual obtuvo que el azufre fuera deficiente obteniendo así fases binarias y ternarias [13].

1.5.1.2 Sistema Schlenk

La línea de Schlenk, también llamada línea múltiple de gas y vacío, es un aparato de vidrio de uso común en los laboratorios de química, desarrollado por Wilhelm Schlenk. Se trata de una tubería doble de vidrio, con varios puertos. Un tubo está conectado a una fuente de gas inerte purificado, mientras que el otro tubo está conectado a una bomba de alto vacío.

La línea de gas inerte se ventila a través de un burbujeador de aceite, mientras que los vapores de disolvente y los productos gaseosos de la reacción se preservan de que no contaminen la bomba de vacío mediante una trampa fría de nitrógeno líquido o de hielo seco/acetona. Llaves de paso especiales o grifos de teflón permiten seleccionar y trabajar al vacío o en atmósfera de gas inerte, sin necesidad de colocar la muestra en una línea independiente.

Las líneas de Schlenk son útiles para la manipulación segura y con éxito de compuestos sensibles al aire. El alto vacío también se utiliza a menudo para eliminar los últimos restos de disolvente de una muestra. Los distribuidores de vacío/gas a menudo tienen muchos puertos y líneas, y con cuidado, es posible ejecutar simultáneamente varias reacciones u operaciones. Entre las principales técnicas asociadas con el uso de una línea de Schlenk podemos enumerar:

- Adiciones contracorriente, donde reactivos estables en el aire se agregan al recipiente de la reacción en contra de un flujo de gas inerte.
- El uso de jeringas y los tapones de goma para la transferencia de líquidos y disoluciones
- Transferencias mediante cánula, en las que líquidos o disoluciones de reactivos sensibles al aire se transfieren entre diferentes recipientes cerrados con tapones con tabiques utilizando un tubo largo y delgado llamado cánula. El flujo de líquido se obtiene a través del vacío o la presión de gas inerte.

Los elementos de vidrio suelen estar conectados a través de juntas de vidrio esmerilado bien ajustadas y engrasadas. Las curvas redondeadas del tubo de vidrio con juntas de vidrio esmerilado se pueden utilizar para ajustar la orientación de los distintos recipientes. La filtración bajo condiciones inertes plantea un desafío especial que suele abordarse mediante elementos de vidrio especializados. Un filtro Schlenk consta de un embudo de vidrio sintetizado provisto de articulaciones y llaves de paso. Mediante el ajuste del embudo previamente seco y el matraz receptor al matraz de reacción frente a una corriente de nitrógeno, invirtiendo con cuidado el montaje, y conectando el vacío apropiadamente, la filtración se puede lograr con una mínima exposición al aire.

1.5.2 Método de depósito sin vacío

Este método ha sido desarrollado para reducir costos. Estos métodos incluyen spray pirolisis, deposición electroquímica y soluciones de recubrimiento por rotación. Se emplea acetato de cobre (II) monohidratado, acetato de zinc y cloruro de estaño en solución alcohólica de 2-metoxietanol como solvente y monoetanolamina como estabilizador.

1.5.2.1 Rocío pirolítico

Depositado por Nakayama e Ito en 1997 [13], consiste en una solución de CuCl , ZnCl_2 , SnCl_4 y tiurea a concentraciones adecuadas en agua de etanol desionizado. Fue disparado sobre un sustrato de SLG. Es una técnica económica y versátil, empleada ampliamente para sintetizar sulfuros, seleniuros y óxidos de materiales semiconductores en película delgada. Criterios de síntesis tales como la concentración de zinc con respecto a la proporción de etanol, el flujo de N_2 (dinitrógeno) como gas de arrastre, temperatura de sustrato y velocidad de flujo del spray, son fundamentales para lograr las propiedades adecuadas [14]. Generalmente en esta técnica se emplea en soluciones acuosas de cloruro de cobre, acetato de zinc, cloruro de estaño y tiourea en exceso, ya que las pérdidas de azufre por efectos térmicos son compensadas por este hecho. La etapa de recocido es un paso determinante en la obtención de una estequiometría aceptable. Suelen obtenerse películas policristalinas entre $370\text{ }^\circ\text{C}$ y $410\text{ }^\circ\text{C}$, con parámetros de red de $a=0.542\text{ nm}$ y $c=1.085\text{ nm}$, con una brecha de energía promedio entre 1.40 eV y 1.45 eV y coeficientes de absorción $> 10^4\text{ cm}^{-1}$ [15].

1.5.2.2 Deposición electroquímica

Es considerado una de las técnicas prometedoras que genera bajos costos para preparación de semiconductores de película. Seragg usó una capa de Cu/Sn/Zn y lo depositó secuencialmente sobre un sustrato de Mo/SLG usando 3 electrodos donde Ag/AgCl (plata/cloruro de plata) fue usado como electrodo de referencia [16]. Esta es una de las técnicas más económicas, versátiles y rápidas para la obtención de materiales semiconductores por vía acuosa. Se debe contar con un potenciostato, el cual es un dispositivo que permite controlar una celda de tres electrodos con los que se hacen cualquier medida electroquímica: debe estar constituido por un electrodo de referencia, un contra-electrodo y un electrodo de trabajo. El sustrato una vez activa su superficie hace las veces de electrodo de trabajo y allí se puede hacer cualquier proceso de oxidación o reducción que se requiera para formar una película o hacer crecer un material. Si el proceso no está favorecido termodinámicamente, se aplica un potencial externo para permitir que lo sea. Sin embargo las reacciones que llevan lugar en medio acuoso, dependiendo del valor del potencial externo aplicado, da paso a un complejo sistema de reacciones favorecidas por el equilibrio

termodinámico, por ejemplo se pueden encontrar especies intermetálicas tales como Cu_3Sn o CuZn siendo aleaciones estables y que posteriormente no reaccionan. Se han obtenido resultados significativos donde se encuentran valores de eficiencia de conversión de 3.4 % en condiciones estándar de iluminación [17].

1.5.2.3 Depósito por láser pulsado (PLD)

Esta es una técnica que incorpora varias ventajas, ya que dentro de su proceso de operación las muestras no se ven contaminadas por especies carbonadas, manteniéndose a una temperatura de sustrato significativamente baja ya que la energía cinética de la fuente de partículas es lo suficientemente alta para proveer movilidad. Con esta técnica se obtienen valores estequiométricos aceptables donde la morfología, la estructura y las propiedades ópticas pueden ser fijadas controlando con precisión la temperatura del sustrato, el flujo de gases y principalmente la densidad de energía incidente del láser [18].

La fuente láser generalmente es de KrF (fluoruro de kriptón) ($\lambda=248$ nm a 25 ns de ancho de pulso) con velocidades de repetición de 10 Hz. La formación del compuesto se da por reacción en estado sólido de Cu_2S , ZnS y SnS_2 , los cuales se encuentran en relación molar 1:1:1, de modo tal que el polvo formado de CZTS se prensa y se coloca en una cápsula de cuarzo y se mantiene a 750 °C durante 24 horas en horno seco. Estos sistemas láser tienen un porta-muestras giratorio para permitir mayor homogenización durante la formación, la cual alcanza velocidades de 500 rpm durante la ablación láser. Por ejemplo después de un tratamiento térmico en atmosfera de N_2 y H_2S (ácido sulfhídrico) a 400 °C las películas que son formadas a 2.5 watts son más policristalinas que las realizadas a mayores o menores energías, presentando mayor uniformidad en los tamaños de grano con una brecha de energía de 1.82 eV, pero con un valor en la brecha energética de 1.48 eV después del tratamiento térmico [19].

1.6 Caracterización de CZTS

Las técnicas de caracterización son necesarias para conocer las propiedades que poseen los materiales preparados para el desarrollo de los dispositivos, actualmente se disponen de grandes técnicas analíticas que permiten la determinación de aspectos físicos y químicos de la materia para estudiar su comportamiento y caracterizar cualitativa y cuantitativamente su composición. Se pueden realizar estudios microscópicos, análisis de sustancias, comportamiento térmico, composición cristalina, análisis de elementos, determinación de estructuras moleculares, etcétera; algunas de las técnicas más utilizadas en la caracterización de películas se resumen en los siguientes diagramas. En la figura 1.4, se observa las técnicas empleadas para el análisis estructural del material.

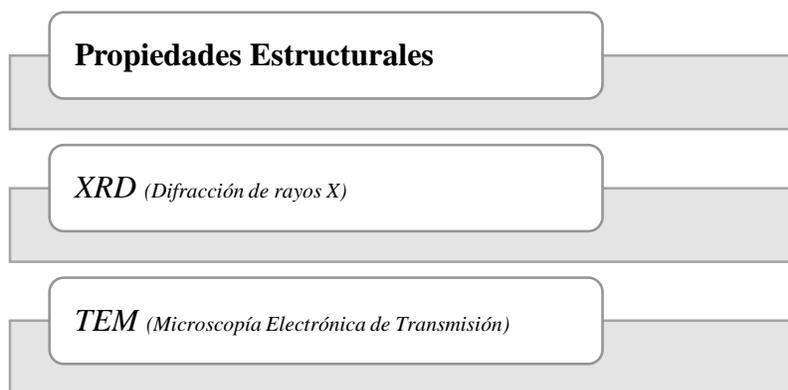


Figura 1.4. Diagrama de técnicas de caracterización empleadas en el análisis de propiedades estructurales de CZTS.

En la figura 1.5, se puede observar un esquema en el cual se aprecian las diferentes técnicas de caracterización que se usan para realizar los estudios de las propiedades morfológicas y superficiales de los materiales.

Para realizar un estudio de composición química, también se emplean diferentes técnicas de caracterización, en la figura 1.6 se observa las diferentes técnicas que son usadas para el estudio de composición de los materiales. Cada una de las técnicas tiene una particular fuerza y debilidad, y frecuentemente más de un método que puede ser utilizado sin ambigüedad. La diferencia entre las diferentes técnicas incluye sensibilidad, elemental o información molecular, resolución espacial en las direcciones x , y , y z destructividad, efectos de matriz, rapidez, capacidad imaginaria y costo.

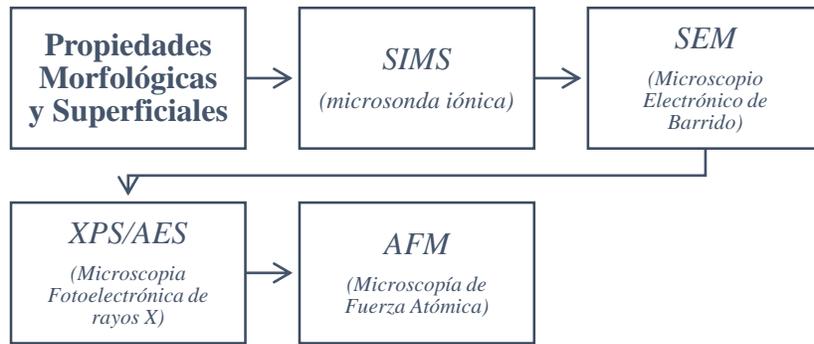


Figura 1.5. Diagrama de técnicas de caracterización para el análisis de propiedades morfológica y superficiales de CZTS.

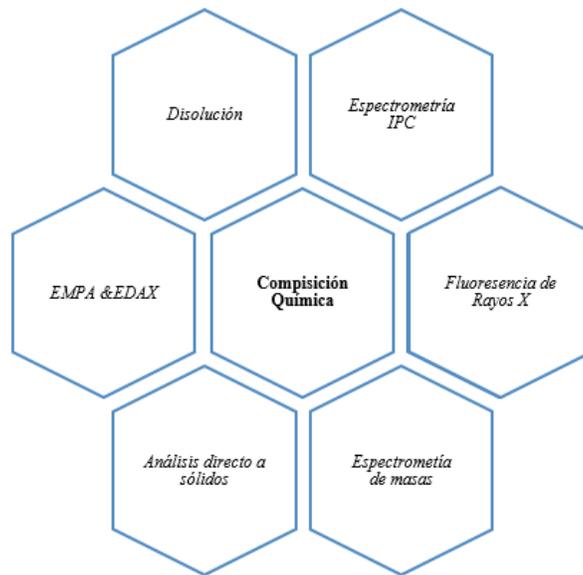


Figura 1.6. Diagrama de composición química.

Debido al grado de especialización de estas técnicas, en este capítulo sólo se describirán muy brevemente los principios básicos, la instrumentación y el área de mayor aplicación.

1.6.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La Microscopía electrónica de barrido es una de las técnicas más versátiles para la visualización y el análisis de las características micro estructural de muestras sólidas, debido, principalmente, a su elevada resolución (alrededor de 2 nm) y a su gran profundidad de campo, lo que permite una visualización cuasi tridimensional. Ésta técnica es usada para estudiar las características morfológicas y topográficas de la superficie de la muestra o capas muy cercanas a esta [20].

1.6.1 Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS)

El instrumento que se ha desarrollado para el análisis de muestras a través del microscopio electrónico de barrido que es el analizador EDS (Espectrómetro de Dispersión de Energía) el cual identifica la distribución cuantitativa y cualitativa de elementos químicos que se encuentran presentes en la muestra, mostrando gráficas e imágenes relacionadas con esa distribución. Es pertinente señalar que el analizador de EDS identifica y evalúa el contenido de elementos químicos desde el carbono al uranio en superficies plana o secciones finas de las muestras en todo tipo de material [21].

1.6.3 Espectroscopía Auger

La Espectroscopia de Electrones Auger (AES por sus siglas en inglés) está basado en el efecto Auger, descubierto por Auger en 1925. Esta técnica ha llegado a ser un poderoso método para la caracterización superficial de los materiales en lo que respecta a su composición química. Todos los elementos excepto el hidrógeno y el helio pueden ser detectados con una sensibilidad de hasta 0.1% de monocapa atómica. La interpretación de los datos es simplificada con una gran cantidad de bases de datos disponibles en la literatura para la identificación de especies elementales. Los espectros de los elementos individuales no interfieren con ningún otro y los estados químicos ligados son obtenidos por energía de transición Auger [22]. Todas estas técnicas analíticas están basadas en principios similares. Como fuente de excitación se usa un haz de electrones, aunque también se puede usar iones o rayos X con energías entre 1000 eV y 5000 eV. La medición se hace a través de la colección y análisis por energía de los electrones que surgen de la muestra como resultado de la

excitación. Entre los electrones colectados, están los que provienen de la transición atómica Auger, la cual ocurre a ciertas energías características para cada elemento. Las distribuciones no conocidas pueden ser mapeadas en un plano x-y y frecuentemente solo en el espesor [22].

1.6.4 Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica de análisis para el estudio de algunos materiales. Esta técnica nos da información acerca de la estructura, localización y esparcimiento entre los átomos que forman el material. Los rayos X incidentes y difractados hacen el mismo ángulo para la superficie de la muestra, se puede obtener información estructural acerca de los plano paralelos (hkl) a la superficie. No fue sino hasta 1913 que, W.L. Bragg formuló las condiciones geométricas que deben ser satisfechas para que las ondas electromagnéticas sean difractadas por un grupo de planos paralelos, según lo indica la figura siguiente [23].

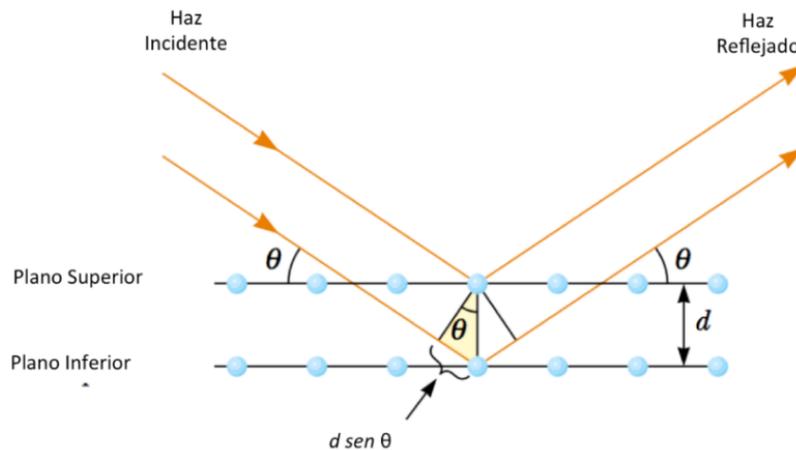


Figura 1.7. Interacción de los Rayos X con los átomos

1.6.5 Microsonda electrónica (EPMA)

En ésta técnica, la superficie es analizada con un fino haz de electrones de alta energía que causa la excitación de electrones desde orbitales más bajos, creando huecos. Estos huecos son llenados con electrones desde orbitales más altos, liberando energía en forma de rayos X. Debido a que la energía de orbitales está bien definida, los rayos X emitidos también

poseen energías bien definidas y longitudes de onda características de los elementos analizados.

1.6.6 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM) permite visualizar los materiales y muchas de sus propiedades con una extraordinaria resolución espacial. Su funcionamiento se basa en la detección de las minúsculas fuerzas atómicas o moleculares de interacción entre una punta y la superficie del material a estudiar. Se trata de una aguja minúscula (apenas de unos 5 nanómetros) que va recorriendo a cierta distancia la superficie de un material y midiendo la fuerza entre los átomos del material y la aguja. La ventaja que presenta la microscopía de fuerza atómica es que permite elaborar con facilidad mapas topográficos en tres dimensiones, con resolución nanométricas en el plano de la muestra. Permite a los investigadores observar y manipular características a nivel molecular y atómico.

1.7 Espectroscopía Raman

Es un proceso de dispersión de la luz inelástica. Cuando una fuente de luz (láser) se centra más en una sustancia, esta energía es dispersa elásticamente. En este caso, las moléculas de las sustancias son excitadas a un estado electrónico virtual y de inmediato caen de nuevo a su estado original mediante la liberación de un fotón. La energía del fotón de esta luz dispersada es igual a de la luz entrante. Este proceso se denomina dispersión de Rayleigh.

Una molécula puede también caer de nuevo a partir de un estado electrónico excitado a un estado de energía que es más alto (tipo dispersión de Stokes) o inferior (tipo anti-Stokes) que es el estado original. La diferencia de energía entre los fotones entrantes y dispersos (desplazamiento Raman), corresponde a la diferencia de energías entre los niveles de energías de vibración de la molécula. Por lo tanto los diferentes modos de vibración de una molécula, se pueden identificar mediante el reconocimiento de los cambios Raman (o bandas) en el espectro de luz dispersa inelásticamente. Por lo tanto las moléculas tienen modos vibratorios y rotacionales que excitan energías generalmente mucho menor que las que se requieren para excitar niveles electrónicos [24].

1.8 Conclusión

El desarrollo de películas delgadas tiene un gran avance en cuanto aplicaciones en celdas solares, si bien el desarrollo de nuevos materiales y su aplicación para fines señalados en energía solar avanzan con un futuro prometedor, con respecto al utilizar materiales nuevos que poseen características benéficas, como el CZTS, el cual es benigno al medio ambiente y los compuestos que lo forman son abundantes en la corteza terrestre, lo cual reduce el costo de obtención a comparación de CIGS. Cabe destacar que en los últimos años se han desarrollado materiales que cumplan estas características. Aplicar material CZTS es muy prometedor por las características que posee, y los problemas a atacar son diversos que surgen desde realizar la síntesis

Muchos factores influyen en el desarrollo del material tipo kesterita, por lo tanto podemos decir, acuerdo a los avances del material cuaternario, es favorable en varios puntos en comparación con otros, como CIGS. Los beneficios que otorga el utilizar kesterita en comparación con CIGS, es el bajo costo de obtención y ser benigno al medio ambiente, le da un peso más al uso del cuaternario. Si bien la kesterita pura presenta características prometedoras para ser aplicadas en celdas solares, para sacar el máximo desarrollo del material se han de hacer distintas pruebas y observar los cambios que generalmente son sometidos a distintas pruebas o métodos de depósitos o síntesis.

1.9 Referencias

- [1] H. Wang, «Progress in Thin Film Solar Cells Based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$,» *International Journal of Photoenergy*, 2011.
- [2] S. A. Kissin, «A Reinvestigation of the stannite ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$)—kesterite ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) pseudobinary system,» *Canadian Mineralogist*, vol. 27, p. 689–697, 1989.
- [3] Wienheim, «Willey-VCH GmbH & Co,» de Wurfel "Physics of solar cells", 2005.
- [4] S. Schorr, «Structural aspects of adamantine like multinary chalcogenides,» *Thin Solid Films*, vol. 515, nº 15,, p. 5985–5991, 2007.
- [5] R. Miles, «Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials,» vol. 51, pp. 1-42, 2005.
- [6] G. Miles, «Materials Today,» 2007.
- [7] L. Castañer, «Solar cells: Materials, manufacture and operation,» *Elsevier*, 2005.
- [8] Ito, «Electrical & optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin film,» pp. 2094-2097, 1988.
- [9] M. Picquart, «Física del estado sólido con aplicaciones,» *Trillas*, 2009.
- [10] Li, «Journal of alloys and crystal growth,» pp. 24-29, 2013.
- [11] «Friedlmeier,» *Heterojunction based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films*, pp. 1242-1245, 1997.
- [12] R. Miles, «Progress in crystal growth & characterization of materials,» vol. 51, pp. 1-42, 2005.
- [13] T. N. K. Ito, «Electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin films, Jpn. J,» p. 2094–2097, *Appl. Phys.* 27 (1988) .
- [14] Ramanathan, «Properties of 19.2% efficiency $\text{ZnO/CdS/CuInGaSe}_2$ thin-film solar cells,» pp. 225-230, 2003.
- [15] Kazmerski, «Journal of electron spectroscopy and related phenomena 150,» pp. 105-135, 2006.
- [16] Moritake, «preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films solar cells under monvacuum condition».
- [17] R. M., «Progress in crystal growth & characterization of material».

- [18] J. Madara, «Thermal decomposition of thiurea complexes of Cu (II), Zn (II) and Sn (II) chlorides as precursor of the spray pyrolysis deposition of sulfide thin films,» *solid state ionics*, pp. 141-142, 2001.
- [19] Ennaoui, «Cu₂ZnSnS₄ thin films solar cells from electroplated precursors : novel low perspective,» n° 517, pp. 2511-2514, 2000.
- [20] R. G. Dhere, «Study of the CdS/CdTe interface and its relevance to solar cell properties,» 1997.
- [21] V. D. F. L. R. d. O. C. C. L. F. Wagner Anacleto Pinheiro, «Comparative study of CdTe sources used for deposition of CdTe thin films by close space sublimation technique,» *Materials Research*, vol. 9, 2006.
- [22] D. D. & S. Mahieu-Springer, «Reactive Sputter Deposition,» 2008.
- [23] M. Razeghi, «Fundamentals of Solid State Engineering,» vol. 2, 2006.
- [24] R. M. y. R. G. José Luis Pérez, «ESPECTROSCOPIAS INFRARROJA Y RAMAN,» 2008.
- [25] G. Z. I. F. Miles, «Materials Tosay,» 2007.
- [26] L. Castañer, «Solar cells: Materials, Manufacture and Operation,» *Elsevier*, 2005.
- [27] O. G. T. K. T. K. W. S. G. David B. Mitzi, «The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell,» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011.
- [28] N. T. H. D. H.-W. S. Th.M. Friedlmeier, «Heterojunctions based on Cu₂ZnSnS₄ and Cu₂ZnSnSe₄ thin films,» *in: Proceedings of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, p. 1242–1245., 1997.
- [29] N. N. a. K. Ito, «"Sprayed films of stannite Cu₂ZnSnS₄",» *Applied Surface Science*, vol. 92, pp. 171-175, 1996.
- [31] wienheim, «physics of solar cells,» 2005.
- [32] d. B. Mitzi, «the path towards a high-performance solution processed kesterite solar cell,» *solar energy materials & solar cells*, 2011.
- [33] D. W. Lane, «A review of the optical band gap of thin film,» *Solar Energy Materials*, pp. 1169-1175, 2006.

Capítulo 2

Semiconductores

2.1 Introducción

En este capítulo se describe a los semiconductores, su principio de funcionamiento, los tipos de redes cristalinas, las categorías y las características que los distinguen, así también se describe las características a nivel estructural con respecto a la distribución de los electrones en las diferentes estructuras que se presentan en este capítulo. Los semiconductores son sólidos cuya resistividad a temperatura es intermedia entre los metales y la de los aislantes ($10^{-2} \Omega \text{ cm} < \rho < 10^9 \Omega \text{ cm}$). Este aspecto está determinado por el valor del ancho de la brecha energética E_g ($0.1 \text{ eV} < E_g < 2\text{eV}$). La conductividad crece fuertemente con la temperatura y con la adición de impurezas. Según el tipo de impurezas, el semiconductor se denomina tipo n si las impurezas añadidas donan electrones libres a la red cristalina, o tipo p si las mismas capturan electrones provenientes de átomos vecinos (huecos). El silicio es el material más utilizado en los dispositivos electrónicos, con una banda prohibida indirecta, el máximo de banda de valencia y el mínimo de banda de conducción no corresponden al mismo valor del vector de onda del electrón en la zona de Brillouin.

Los portadores de carga en un semiconductor (electrones y huecos) pueden encontrarse en condición de no equilibrio termodinámico o ser portadores en equilibrio, según estén sujetos a la acción o no de agentes externos, como campos eléctricos y magnéticos, radiación electromagnética, etc. La condición de equilibrio termodinámico se alcanza a una temperatura dada. La ocupación de los estados electrónicos en los semiconductores es descrita por la estadística de Fermi-Dirac (Fermiones).

Una de las aplicaciones más importantes de estos materiales es la construcción de dispositivos semiconductores (diodos, barreras de Schottky, estructuras SIGS, transistores, circuitos integrados, etc.), que abarcan una amplia gama de aplicaciones en la electrónica, la optoelectrónica y la conversión fotovoltaica [1].

2.2 Red cristalina

La cristalografía describe estructuras idealmente periódicas cuyos elementos (átomos y moléculas) están colocados en un orden de una periodicidad absoluta. Los cristales reales son aproximadamente periódicos (superficies libres, impurezas, defectos). Algunas de estas imperfecciones desempeñan un papel importante en las numerosas propiedades eléctricas y mecánicas de estos materiales. Un cristal ideal está constituido por la repetición regular, en todo el espacio, de átomos o grupos de átomos [2].

La red es el conjunto de puntos (o nodos) distribuidos periódicamente en el espacio en los cuales el panorama observado en un punto es el mismo que el observado en otro, relacionando con el primero por una operación de traslación. El motivo (o base) es el átomo o grupo de átomos que forman la unidad estructural en cada nodo de la red [2].

Para pasar de un punto del cristal a otro punto equivalente se necesita hacer una traslación, $T=ma + nb + pc$ donde a , b y c son los vectores de base de la red y m , n y p , los números enteros. Estos vectores permiten describir todos los nodos de la red. El paralelepípedo formado por los vectores a , b , c es la celda elemental (o primitiva) [3].

Para describir un cristal se requieren los vectores a , b , c , la naturaleza y la posición que forman el motivo (la base). Esta posición se expresa a partir de los ejes formados por los

vectores a , b , c , considerados como vectores unitarios. Para describir el edificio cristalino basta conocer los vectores a , b , c , la naturaleza y la posición de los átomos que constituyen el motivo. La posición se expresa como:

$$r_i = m_i a + n_i b + p_i c \quad 2.1$$

La recta que une el origen a un nodo m, n, p representa la fila $[m, n, p]$:

$$\rho = ma + nb + pc \quad 2.2$$

Los nodos se reagrupan en familias de planos reticulares paralelos entre sí y representados por los índices de Miller (h, k, l) para el más cercano al origen.

$$hx + ky + lz = 1 \quad 2.3$$

En los cristales se encuentran simetrías particulares que relacionan entre ellos nodos de la red equivalentes. Son operaciones de simetría puntuales:

- Rotaciones de orden n alrededor de un eje ($n = 1, 2, 3, 4, 6$)
- Rotaciones-inversión ($n = 1, 2, 3, 4, 6$)
- Reflexión

Varios elementos de simetría pueden ser asociados alrededor de un punto, pero el número de combinaciones diferentes y posibles es de 32, existen 32 grupos puntuales de simetría. Se dice que los cristales se colocan en 32 clases.

Si uno se limita a la simetría de la red (y no del cristal = red + base), existen solamente siete posibilidades que corresponden a los siete sistemas cristalográficos (triclínico, monoclínico, ortorrómbico, tetragonal, cúbico, trigonal, hexagonal). Estos sistemas se dividen en 14 redes de Bravais [4]. Para observar la estratificación de la red basta hacer interferir radiaciones difundidas por esta red. Para que la ley de Bragg sea satisfecha ($2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} = \lambda$), se necesita una longitud de onda de la radiación inferior a la distancia atómica, entonces:

- ❖ Los fotones de longitud de onda corta ($5\text{Å} > \lambda > 0.1\text{Å}$), es decir, rayos X.
- ❖ Electrones lentos o rápidos.
- ❖ Neutrones.

Si a, b, c son los vectores fundamentales de la red cristalina, la red recíproca se define con los vectores A, B, C , que cumplen con las relaciones:

$$a \cdot A = b \cdot B = c \cdot C = 2\pi$$

$$a \cdot B = a \cdot C = b \cdot A = b \cdot C = c \cdot A = c \cdot B = 0$$

El vector $G(h, k, l) = hA + kB + lC$ del espacio recíproco es perpendicular a los planos (h, k, l) , de la red directa y $|G(h, k, l)| \cdot d_{hkl} = 2\pi$. Las intensidades relativas de las diversas reflexiones dadas por la ley de Bragg dependen de la posición y distribución electrónica de los átomos de la celda. El factor de estructura relaciona el aporte de la base atómica del cristal con las intensidades de las reflexiones que se observan. El factor de estructura tiene la forma siguiente:

$$F(hkl) = \sum_j f_j e^{-2i\pi(ujh + vjk + wjl)} \quad 2.4$$

Donde uj , vj y wj son las coordenadas de un vector r que localiza los átomos de la j -ésima celda en el cristal y la sumatoria se extiende por el número de átomos pertenecientes a la celda. En esta expresión f_j simboliza el factor de dispersión atómica que representa la amplitud de la onda dispersada por la distribución electrónica del átomo respecto a la amplitud de la onda dispersada por un electrón localizado en un punto. Las pérdidas de reflexiones, dadas por los valores nulos de (hkl) , permiten determinar que planos (h, k, l) pueden dar reflexión en una estructura cristalina dada [4].

La estructura cristalina de los sólidos y, por consiguiente, la forma en que los átomos se arreglan espacialmente, es consecuencia de las fuerzas de enlaces que los mantiene unidos. De acuerdo con la naturaleza o el origen de estas fuerzas, los enlaces se clasifican en enlaces del tipo de Van der Waals-London (interacción bipolar), enlace iónico (interacción electrostática), enlace covalente (interacción de intercambio de electrones o interacción de spin) y enlace metálicos (por interacción de los electrones libres con los iones de la red).

Un sólido en particular no está caracterizado por un enlace único, sino por un tipo de interacción preponderante, de tal manera que cuando nos referimos a un tipo de enlace en un sólido, hacemos referencia al predominante. La energía de enlace puede ser expresada en forma general por la expresión:

$$U(R) = A/R^m - B/R^n \quad 2.5$$

Donde A , B , m y n son números positivos. El primer término describe la energía debida a las fuerzas de repulsión y el segundo a las de atracción.

Muchos de los semiconductores tienen importantes estructuras de diamante o zinc blenda de las cuales pertenecen a fases tetraédricas, es decir, cada átomo está rodeado por cuatro vecinos equi-distantes más cercanos que se encuentran en los vértices de un tetraedro. El vínculo que existe entre dos vecinos más cercanos está formado por dos electrones con espines opuestos. El diamante y zinc blenda pueden ser considerados e interpretada en redes cúbicas como centrada en la cara (FCC) [4].

Para el diamante, tales como el silicio, todos los átomos son iguales, mientras que en zinc blenda, como el arseniuro de galio, un enrejado de galio y el otro de arsénico. El arseniuro de galio es un compuesto III-V y es formado de los grupos de elementos III y V de la tabla periódica.

Muchos de los compuestos III-V cristalizan en la estructura zinc blenda, sin embargo muchos semiconductores (incluyendo algunos componentes II-V) cristalizan en estructuras rock-salt o wurtzita.

La figura 2.1 se muestran los tipos de estructuras cristalinas que poseen algunos semiconductores. En la figura 2.1 (f), se muestran algunas estructuras importantes de algunos materiales, como la estructura rock-salt quien puede volver a ser considerado como cúbica centrada en la cara, en esta estructura tiene seis átomos vecinos cercanos. En la figura 2.1 (g) muestra la estructura wurtzita quien se puede considerar como una estructura hexagonal. Desde que los dispositivos semiconductores fueron construidos, la orientación y propiedades de los planos de superficie del cristal son importantes. Un método conveniente para definir los diversos planos en un cristal, es usar los índices de Miller. Estos índices son determinados por encontrar primero las intersecciones de los tres ejes del plano en función de la red cristalina y luego toma la reciprocidad de estos números y los reduce a tres números más pequeños que poseen la misma proporción (radio).

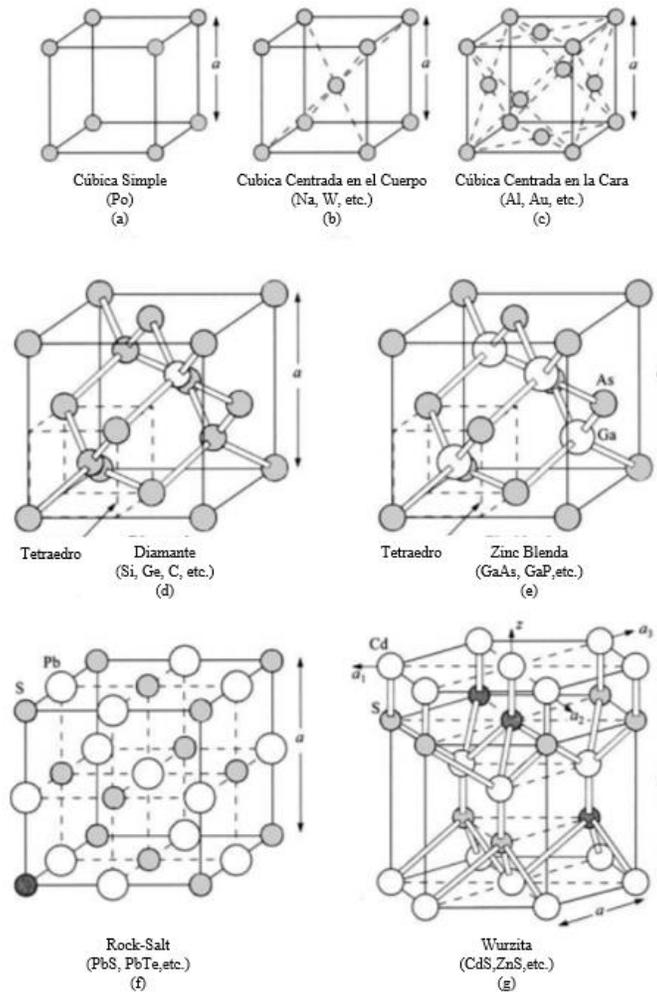


Figura 2.1. Algunas importantes estructuras y redes de materiales.

El resultado es encerrado en paréntesis (hkl) llamados los índices de Miller por un solo plano o varios planos en paralelo $\{hkl\}$. En la figura 2.2, podemos observar un ejemplo de los índices de Miller que se manifiestan en una red cúbica cristalina simple.

2.3 Teoría de bandas

Una de las propiedades una celda solar, es la capacidad para absorber eficientemente el ancho espectro de luz (fotones) contenidos en la radiación solar alcanzada en una superficie activa.

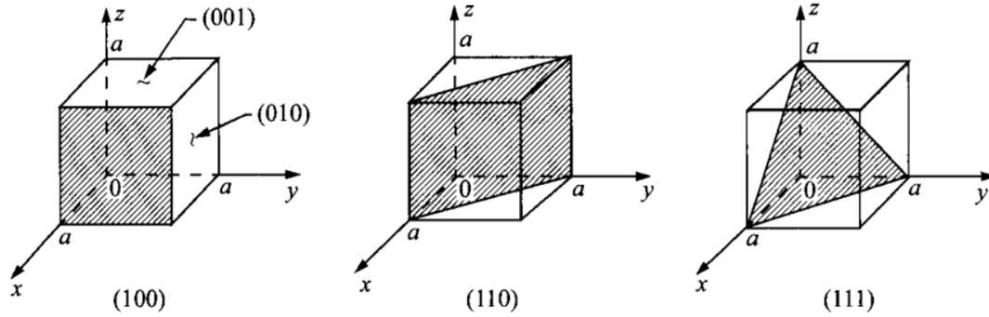


Figura 2.2. Algunos índices de Miller de planos en una red cúbica cristalina.

Esto dependerá de las propiedades ópticas y electrónicas del material semiconductor, de acuerdo a las propiedades de la capa absorbidora en la celda y está descrita por el valor de longitud de onda dependiente al coeficiente de absorción y la relación con la energía de la banda energética del semiconductor [5].

La teoría de bandas lo que explica son las propiedades ópticas y eléctricas de los semiconductores. Describe a los semiconductores como a un sólido cuyos electrones se distribuyen en dos bandas de energía separadas por una brecha de energía. Para determinar la brecha de energía se sigue la energía del fotón E y la energía del fotón está dado por la ecuación:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad 2.6$$

Donde:

- E = Energía del fotón
- h = Constante de Planck
- ν = Frecuencia
- C = Velocidad de la Luz
- λ = Longitud de la Luz

La variación de densidad óptica con la longitud de onda, es analizada para encontrar la naturaleza de la transición que la lleva a la brecha de energía. La naturaleza de la transición

es determinada a través de la relación clásica del coeficiente de absorción a través de la siguiente ecuación [6]:

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)}{h\nu} \quad 2.7$$

- $E_g = \text{Energía de banda gap}$
- $h\nu = \text{Energía del fotón}$
- $A = \text{Constante}$

Como se mencionó anteriormente, la teoría de bandas explica el comportamiento de los materiales al paso de la corriente desde una perspectiva más científica. Podemos definir dos conceptos para entender más esto, el primero es *banda de valencia (BV)*, al conjunto de energía que poseen los electrones de valencia y *banda de conducción (BC)*, al conjunto de energía que poseen los electrones para desligarse de sus átomos. Los electrones que estén en esta banda pueden circular por el material si existe una tensión eléctrica que los empuje entre dos puntos [6]. En base a estos dos conceptos podemos entender tres casos existentes los cuales son:

- ❖ **Conductor:** En este caso la energía de la banda de valencia es mayor que la de los electrones de la banda de conducción. Así pues, las bandas se superponen y muchos electrones de valencia se sitúan sobre la de conducción con suma facilidad y por lo tanto con opción de circular por el medio como se muestra en la figura 2.3.
- ❖ **Aislante:** En este caso la energía de la banda de conducción es mucho mayor que la energía de la banda de valencia. En este estado, existe una brecha entre la banda de valencia y la de conducción de modo que, los electrones de valencia no pueden acceder a la banda de conducción que estará vacía, es por ello que el aislante no conduce. Sólo a temperaturas muy altas, estos materiales son conductores como se muestra en la figura 2.4.

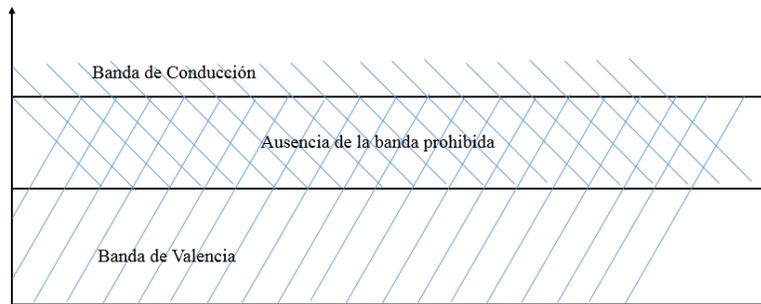


Figura 2.3. Diagrama de banda de un conductor.

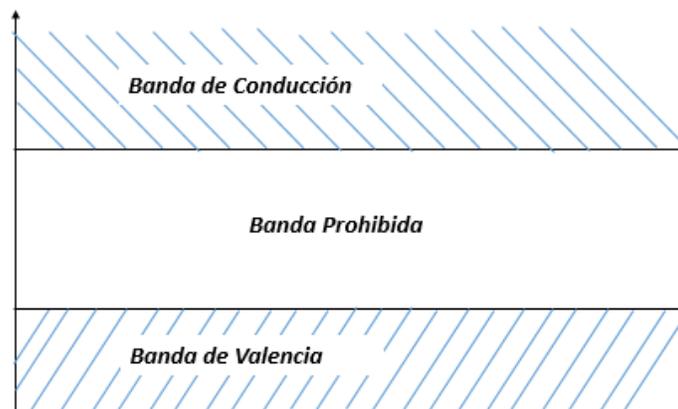


Figura 2.4. Diagrama de banda de un aislante.

❖ **Semiconductores:** En este caso, la banda de conducción sigue siendo mayor que la banda de valencia (figura 2.5), pero la brecha entre ambas es mucho más pequeña, de modo que, con un incremento pequeño de energía, los electrones de valencia saltan a la banda de conducción y puede circular por el medio. Cuando un electrón salta desde la banda de valencia que, aunque parezca extraño, también se considera portador de corriente eléctrica. Por lo tanto, en los semiconductores existen dos tipos de portadores de corriente eléctrica:

- **Los electrones: con carga negativa**
- **Los huecos con carga positiva.**



Figura 2.5. Diagrama de banda de un semiconductor.

A los materiales semiconductores puros se les conoce como semiconductores intrínsecos y los impuros como extrínsecos. Hasta ahora la demanda de materiales semiconductores ha hecho que se hayan desarrollado tanto las técnicas de obtención de sustancias puras y como las técnicas de dopado de semiconductores inorgánicos y orgánicos (semiconductores extrínsecos). Por ahora los más importantes son los inorgánicos. Como los que se enlistan a continuación:

- a) Elementos del grupo IV de la tabla periódica: Si y Ge con valencia cuatro
- b) Compuestos binarios entre elementos de los grupos III y V de la tabla periódica, los más conocidos son el AsGa, InP, AlSb, etc., entre elementos de los grupos II y VI tales como: SeCd y TeCd.
- c) Compuestos ternarios tales como $Al_xGa_{1-x}As$, $In_xGa_{1-x}As$.

2.4 Tipos de materiales semiconductores

Los semiconductores se comportan como un aislante a bajas temperaturas, tienen una brecha de energía $E_g < 2eV$. Los electrones de valencia contenidos, están ligeramente ligados (unidos) a sus respectivos núcleos atómicos, pero no lo suficientemente fuertes, pues al incidir una pequeña carga de energía externa y elevando la temperatura, son capaces de abandonar el átomo para circular por la red atómica del material. En cuanto un electrón es desplazado de su posición (abandonando un átomo), en su lugar deja un hueco que puede ser ocupado por otro electrón que estaba circulando por la red (figura 2.6).

Los materiales semiconductores más conocidos son el silicio (Si) y Germanio (Ge), los cuales poseen 4 electrones de valencia en su último nivel. Por otra parte, hay que decir que algunos materiales forman también estructuras cristalinas. Hay que destacar que, para añadir energía al material semiconductor, además de calor, también puede emplearse la luz.

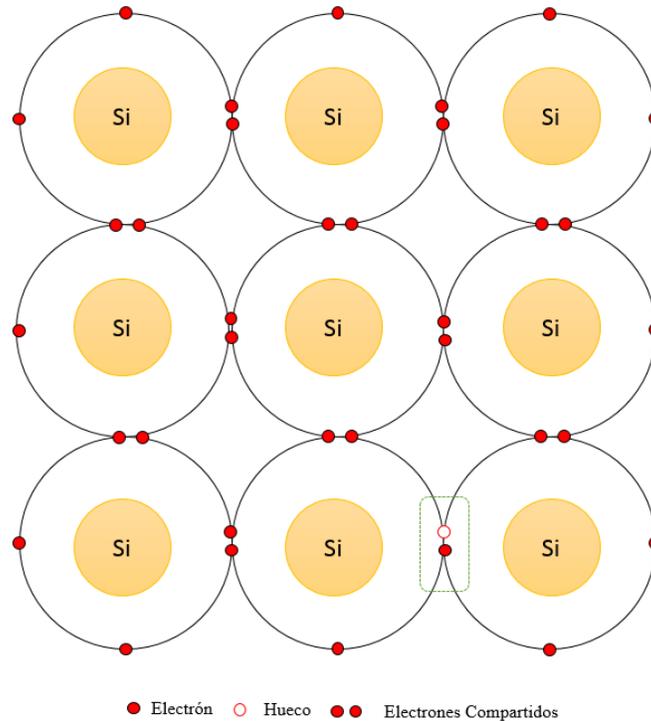


Figura 2.6. Representación gráfica de la estructura atómica del Germanio o del Silicio. Cada átomo utiliza para su estabilidad cuatro electrones de los átomos adyacentes.

La conductividad de un semiconductor tiene un valor intermedio entre el valor de los metales y el valor de los aislantes como se muestra en la tabla I. Mientras que los metales el número de portadores es constantes, del orden de 10^{28} m^{-3} , independientemente del valor de la temperatura, en los semiconductores al crecer la temperatura crece la agitación térmica, se rompen enlaces atómicos, y se crean pares de electrón-hueco, el número de portadores de carga aumenta.

Tabla I. Conductividad entre valor de los metales y aislantes.

		$\sigma(\Omega \cdot m)^{-1}$
Conductores	C, Ag, Au...	10 ⁸
Semiconductores extrínsecos	Si (P), Si (B), AsGa (Se), AsGe(B)	10 ⁶ / 10 ⁻⁸
Semiconductores intrínsecos	Si, Ge, AsGe	10-ago
Aislantes	Mica, cuarzo, plásticos.	oct-14

La conductividad crece con la temperatura:

$$\sigma(T) = \sigma_0^{-E_g/2k_b T} \quad 2.8$$

- Las oscilaciones electromagnéticas de frecuencia ν superior a una V_0 propia de cada semiconductor: $E_g = h\nu_0 = hc/\lambda_0$ son más o menos absorbidas. Los fotones absorbidos rompen algunos enlaces y se crean pares de electrón-hueco de origen óptico que se adicionan a los de origen térmico.
- De tipo n que no conducen por huecos, tales como fósforo y selenio que son dopantes donadores para el silicio y el AsGa, sustituyendo en la red los átomos de Si y As respectivamente.
- De tipo p que conducen casi exclusivamente por huecos, tales como el B y Be que son dopantes aceptores para el Si y AsGa, sustituyendo en la red los átomos de Si y Ga respectivamente.

2.4.1 Semiconductor Intrínseco

Un semiconductor cristalino y sin impurezas ni defectos en su red se denomina intrínseco. A 0 K su BV está llena de electrones, su BC está vacía y su $E_g < 2$ eV. A temperatura de 0 K es un aislante.

Al crecer la temperatura la agitación térmica rompe algunos enlaces que quedan incompletos. Cada enlace roto crea un par de portadores, electrón y hueco y el semiconductor se transforma en un débil conductor. Los electrones liberados suben a la Banda de Conducción (BC) y se mueven por toda la red cristalina.

Los enlaces incompletos, con un solo electrón, denominados huecos, h^+ , se mueven en la Banda de Valencia (BV) en el sentido de que el enlace roto se va intercambiando entre enlaces de átomos adyacentes.

La energía requerida para romper un enlace o crear un par electrón-hueco, como ya sabemos, es el ancho de la BP, E_g . Los semiconductores inorgánicos suelen adoptar estructuras tetraédricas, con cuatro enlaces covalentes como el de Si y del AsGa. En la figura 2.7, se observa el movimiento de los portadores en presencia del campo eléctrico creado entre las placas de un condensador de láminas paralelas [7].

Como es sabido, la carga del hueco es positiva, $+e$ y su masa efectiva es m^*h . Como los electrones y huecos se crean por pares, las concentraciones intrínsecas de electrones n_i y de huecos p_i son iguales $n_i = p_i$.

En el caso del Si es del orden de $n_i = p_i = 1.02 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ a 300 °K . El número de átomos de Si por metro cúbico, $n(\text{Si})$, es $n(\text{Si}) = 5 \times 10^{28} \text{ átomos/m}^3$ cada uno tiene enlaces, el número de enlaces es de $2 \times 10^{29} \text{ enlaces/m}^3$ y la proporción de enlaces rotos es $10^{16}/2 \times 10^{29} \approx 1/10^{23}$, es decir un enlace roto por cada 10^{13} átomos de silicio.

Simultáneamente a la generación de pares electrón-huecos, con velocidad G_0 (pares/ m^3s), se realizan recombinaciones de éstos, con velocidad R_0 . Un electrón encuentra un enlace incompleto y es capturado por éste.

En el equilibrio isoterma las velocidades respectivas son g_i y r_i son iguales: $G_0(T) = R_0(T)$. La densidad de huecos y electrones intrínsecos se denota como n_i . Los semiconductores intrínsecos son casi siempre no degenerados, así pues se aplica la expresión para la densidad de los electrones y huecos en semiconductores no degenerados.

Ahora expresando la energía de Fermi en los materiales intrínsecos, se expresa de la forma E_g . donde k es la constante de Boltzmann, N_c y N_v es la densidad de estados energéticas en la

banda de conducción y en la banda de valencia. Entonces se escriben las siguientes ecuaciones:

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/2}, \quad N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad 2.9$$

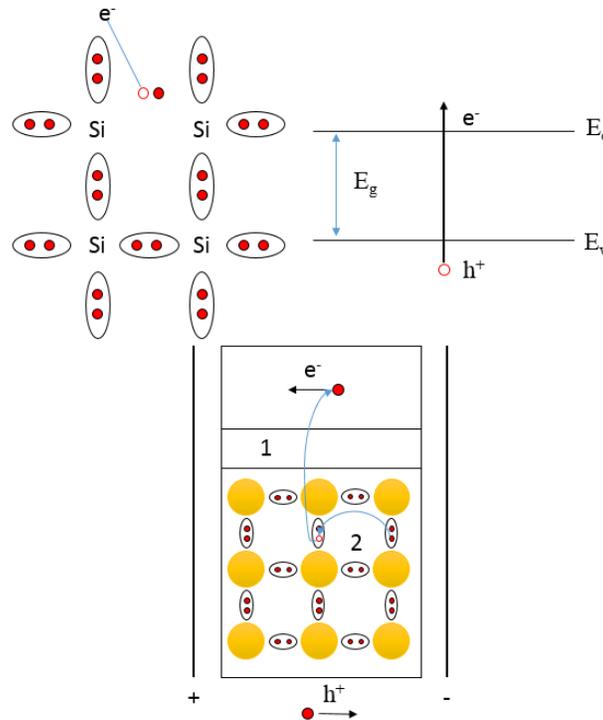


Figura 2.7. Movimiento de portadores en presencia de campo eléctrico creado entre placas de un condensador de láminas paralelas.

2.4.2 Semiconductor extrínseco

Independientemente de los portadores de origen térmico, pueden existir en un cristal semiconductor, electrones y/o huecos generados por dopado. Como es conocido, la estructura reticular de los semiconductores intrínsecos usuales (IV-IV, VII-II y V-III de la tabla periódica) es tal que cada átomo es centro de un tetraedro, y se encuentra unido por enlaces covalentes a otros cuatro átomos situados en los vértices de dicho tetraedro. Cada enlace está formado por un par de electrones y los cuatro enlaces forman un octeto de electrones que rodean cada átomo como se muestra en la figura 2.8.

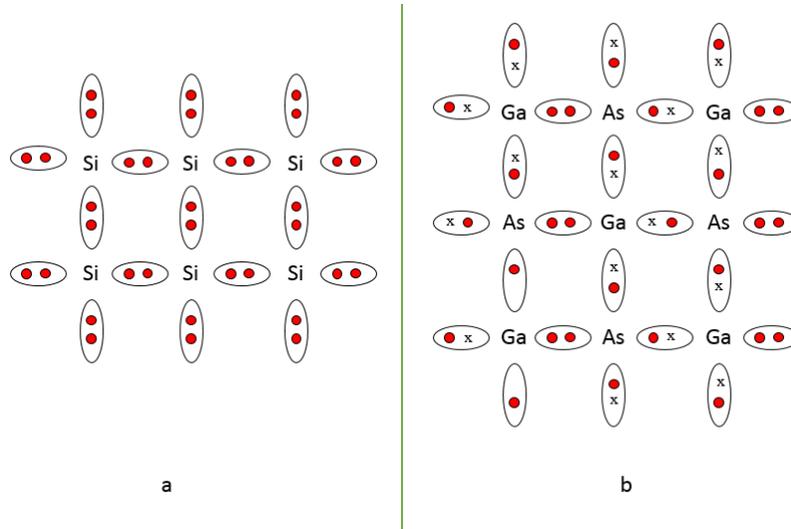


Figura 2.8. a) En el silicio cada átomo porta 4 electrones compartidos para formar 4 enlaces covalentes, y en b) AsGa compuesto V-III, el Ga aporta 3 electrones, símbolo x; el As aporta 5 electrones, símbolo “•”; en total 8 electrones que forman 4 enlaces covalentes.

2.4.3 Impurificación

El dopado consiste en la introducción controlada de impurezas en la red. Se sustituye un elemento por otro que tenga un electrón más de valencia que el sustituto (impureza donadora), que ionizada, genera un electrón móvil por la red. También debe tener un electrón menos de valencia que el sustituto (impureza aceptora) que ionizada, genera un enlace incompleto móvil por la red, que es un portador virtual denominado *hueco*.

Cada impureza donadora genera un electrón libre y se transforma en un ion positivo fijo en la red, origina un semiconductor tipo-n que:

- Conduce por electrones y su coeficiente de Hall es negativo, $R_h < 0$.
 - Los electrones son mayoritarios.
 - Los huecos son minoritarios.
- } $n \gg p$

Cada impureza aceptora genera un h^+ y se transforma en un ion negativo fijo en la red, origina un semiconductor tipo-p que:

- Conduce casi exclusivamente por huecos y el coeficiente de Hall es positivo, $R_h > 0$.
 - Los huecos son mayoritarios.
- } $p \gg n$

- Los electrones son minoritarios.

Para el Ge y el Si elementos del grupo IV, con 4 electrones de valencia, son impurezas que se clasifican en:

Donadoras: P, As, Sb, elementos del grupo V con 5 electrones de valencia.

Aceptoras: B, Al, Ga, In, elementos del grupo III con 3 electrones de valencia.

2.4.3.1 Impurezas donadoras tipo n

En la figura 2.9, aparece reflejada la estructura de un cristal de silicio (Si) que resulta cuando se ha sustituido uno de sus átomos por otro que posee cinco electrones de valencia. Dicho átomo encajará sin mayores dificultades en la red cristalina del silicio. Cuatro de sus cinco electrones de valencia completarán la estructura de enlaces, quedando el quinto electrón débilmente ligado al átomo.

A temperatura ambiente e incluso inferiores, este electrón se libera con facilidad y puede entonces moverse por la red cristalina, por lo que constituye un portador. Es importante señalar que, cuando se libera este electrón, en la estructura de enlaces no queda ninguna vacante en la que pueda caer otro electrón ligado [8].

A estos elementos que tienen la propiedad de ceder electrones libres sin crear huecos al mismo tiempo se les denomina donantes o impurezas donadoras y se dice que hacen al semiconductor de tipo n porque a dicha temperatura tenemos muchos más electrones (portadores negativos) que huecos. Indudablemente, siempre tendremos algunos huecos debido a los enlaces covalentes rotos a dicha temperatura. Es decir, en un semiconductor tipo n, los electrones de conducción son los portadores mayoritarios (aunque no exclusivos).

Como elementos introducidos son de los grupos III y V, de volumen atómico análogo y en proporciones menores que $1/10^6$, la red del semiconductor no se deforma y E_g permanece invariable. En la siguiente figura se observa por apartado los semiconductores tipo n y tipo p.

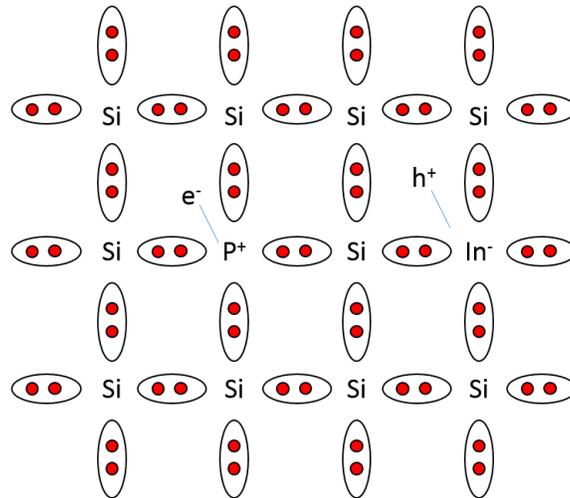


Figura 2.9. Electrones de valencia en materiales de tipo Ge y Si, conocidos como donadoras y Aceptoras.

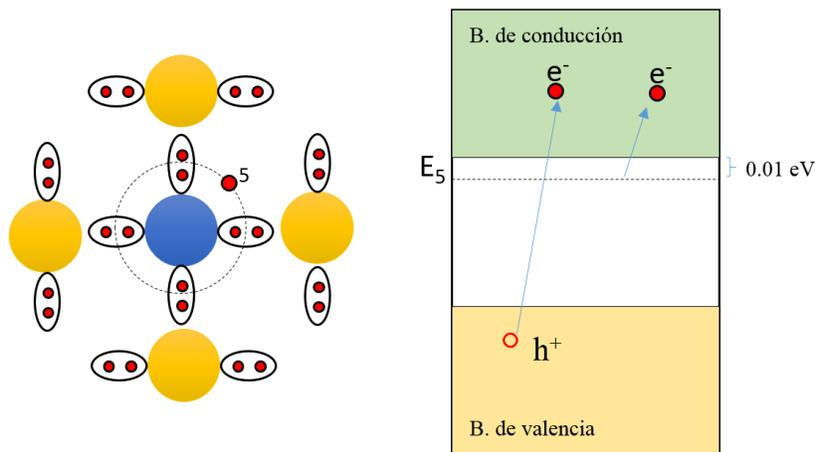


Figura 2.10. Semiconductor tipo n y la correspondiente representación del proceso mediante las bandas de valencia y conducción.

Observe que en la figura 2.10, el nivel de energía del electrón señalado con 5, como los de fósforo (P), está ligeramente por debajo de la banda de conducción en 0.01 eV. Con muy poca energía este electrón escapa del fósforo pasando a la BC, es un electrón que procede de la ionización del átomo de P y por tanto tiene un origen de ionización. También hay

electrones que proceden de la ruptura de enlaces, son de origen térmico, estos dejan un hueco en la banda de valencia.

2.4.3.2 Impureza aceptora tipo p

Un razonamiento similar se puede hacer cuando sustituimos un átomo de Si por otro que tenga tres electrones de valencia (figura 2.11). Dicho átomo no completa la estructura de enlaces: de ahí que a temperatura ambiente e incluso inferiores un electrón ligado de un átomo vecino pase fácilmente a ocupar dicha vacante completando, de esta forma, la estructura de enlaces y creando al mismo tiempo un hueco.

A estos elementos que tienen predisposición para aceptar electrones ligados se les conoce con el nombre de aceptadores o impurezas aceptadoras y se dice que hacen al material de tipo p ya que éste conduce fundamentalmente, aunque no de forma exclusiva, mediante los huecos cargados positivamente.

Por lo tanto, en un semiconductor de tipo p, los huecos son los portadores mayoritarios y los electrones los minoritarios, es decir, siempre existen unos pocos electrones que proceden de la rotura estadística de enlaces covalentes a dicha temperatura.

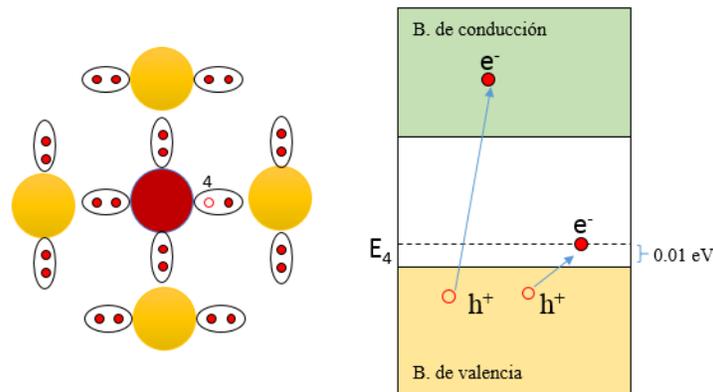


Figura 2.11. Semiconductor tipo p y la correspondiente representación del proceso mediante las bandas de valencia y de conducción.

Obsérvese que en la figura 2.11, el nivel de energía del hueco señalado con 4, como los del B, está ligeramente por encima de la BV en 0.01 eV. Con muy poca energía este hueco capta

un electrón de otro átomo de boro (B) quedando el otro átomo de boro ionizado negativamente. A su vez se genera otro hueco en la banda de valencia, es un hueco que procede de la ionización del átomo de boro, y por tanto tiene un origen térmico, estos dejan un hueco en la banda de valencia y al mismo tiempo dejan un electrón libre en la banda de conducción. Entre los donantes más corrientes para el silicio (Si) se encuentran el fósforo, el arsénico o el antimonio, siendo el fósforo el más común. Finalmente, es de señalar, que cuando el átomo donador (o aceptador) cede (o admite) electrones queda cargado positivamente (o negativamente). Sin embargo, el ion correspondiente tiene su estructura de enlaces completa. Es una carga fija que no puede contribuir a la conducción de corriente eléctrica.

2.4.4 Unión p-n

A temperatura de 0 °K, los electrones donadores de la región n y los huecos de la región p se encuentran unidos a sus átomos. Al incrementarse la temperatura se libera algunos electrones y hueco de sus átomos de impureza y se crean portadores libres que forman una corriente de difusión, los electrones de la región n se desplazan hacia la región p y viceversa. Este flujo de portadores crea iones positivos en la región n y negativos en la región p, formándose un campo eléctrico se opone a la difusión de más portadores y se genera en la unión una delgada región de agotamiento de portadores libres, como se muestra en la figura 2.12. A temperaturas distintas de cero la conductividad de un conductor es no nula debido a la presencia de electrones (n) en la banda de conducción y de huecos positivos (p) en la banda de valencia.

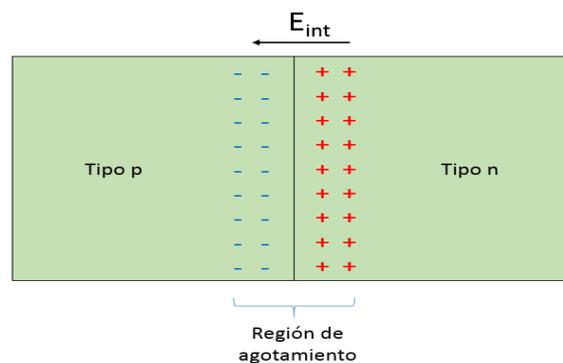


Figura 2.12. Región de agotamiento de portadores libres para una unión p-n en equilibrio.

2.5 Conclusión

Actualmente muchos de los materiales semiconductores en investigación, han ido mejorando en cuanto a la brecha de energía para poder formar parte de los semiconductores que se emplean para celdas solares, tal como se trabaja en esta tesis de investigación sobre el material cuaternario CZTS. En cuanto a las mejoras del semiconductor cuaternario, corresponden a las diferentes rutas que se emplean para el desarrollo de la kesterita, cambiando las propiedades físicas, químicas y estructurales que lo distinguen y clasifica como semiconductor de tipo kesterita. Los materiales han estado presentes desde tiempo atrás y hasta la fecha se sigue la investigación en semiconductores para tener un mejor desarrollo de materiales, facilitando las tareas que deseamos ejecutar con estos materiales que se desarrollan.

Actualmente la investigación de materiales cuaternarios, que forman parte de la familia de semiconductores, como lo presenta este capítulo, tiende a surgir diferentes obstáculos que se desean superar para llegar al punto máximo de desarrollo y tener un material ideal para la aplicación en celdas. Las teorías establecidas son seguidas para comprender el comportamiento y la naturaleza de estos materiales, así para poder descubrir caminos que nos lleven a obtener el objetivo planteado.

2.6 Referencias

- [1] O. V. Michel Picquart, Física del Estado Sólido con Aplicaciones, México, D.F.: Trillas, 2009.
- [2] H. Noguchi, «Solar Energy Materials & Solar Cells,» n° 35, 1994.
- [3] M. Friedlmeir, «Heterojunctions based on Cu₂ZnSnS₄ and Cu₂ZnSnSe₄ thin films,» *Bedford*, 1997.
- [4] D. R. Johnson, «Microstructure of electrodeposited CdS/CdTe cells,» *Thin solid films*, Vols. %1 de %2361., pp. 321-326, 2000.
- [5] I. Q. L. F. G., «www.unam.mx,» 2005. [En línea].
- [6] B. Z. M. C. I. Li, «Journal of Alloys and Crystal Growth,» pp. 24-29, 2013.
- [7] O. V. M. Picquart, «Física del Estado Sólido con Aplicaciones,» 2009. .
- [8] G. Z. I. F. Miles, «Materials Today,» 2007.
- [9] I. O. F. C. L. C. H. Khallaf, «Thin Solid Films,» pp. 7306-7312, 2008.

Capítulo 3

Técnicas Experimentales y de Caracterización

3.1 Introducción

Actualmente existen diferentes técnicas de síntesis para obtener materiales semiconductores. Estos métodos favorecen al desarrollo de dichos materiales de acuerdo a estudios previamente realizados, han ido mejorando conforme al desarrollo de estos materiales semiconductores.

En el presente trabajo se aborda un método denominado Schlenk, el cual trabaja en vacío, este método de síntesis favorece al desarrollo del material cuaternario por su ambiente controlado, además de ser de bajo costo, comparando con los demás métodos de síntesis.

Con esta técnica de síntesis, se prevé reducir costos de producción en material de kesterita, su fácil manejo hace que el proceso de trabajo sea controlado sin problemas, cuidando de que el sistema sea usado bajo las condiciones necesarias de operación,

En dado caso el uso incorrecto de este método, se refleja en el material final, pues no cumple con las características necesarias o las que se buscaban en dicho material.

3.2 Sistema Schlenk

Un matraz Schlenk o tubo Schlenk es un recipiente de reacción que se suele utilizar cuando las sustancias contenidas son sensibles al aire, y que fue inventado por Wilhelm Schlenk. Tienen un brazo lateral equipado con una llave de paso de PTFE o de vidrio esmerilado que permite que el gas interior sea evacuado o sustituido por otros gases (por lo general gases inertes como el nitrógeno o argón). Estos frascos suelen estar conectados a líneas de Schlenk que permiten que ambas operaciones se realicen con facilidad [1].

Los matraces Schlenk y los tubos Schlenk, al igual que la mayoría de artículos de vidrio de laboratorio, se fabrican con vidrio de boro silicato, como el vidrio Pyrex. Los matraces de Schlenk tienen fondo redondo, mientras que los tubos Schlenk son alargados. Pueden ser adquiridos con facilidad en proveedores de material de laboratorio, o fabricados a partir de matraces de fondo redondo o de tubos de vidrio por un soplador de vidrio calificado [1].

El diseño básico del sistema Schlenk permite que la atmósfera en el interior del matraz Schlenk sea de fácil cambiar entre vacío y la bahía de gas inerte girando una llave de paso de tres vías como en la figura 3.1. Una parte del colector de doble tubo con el fin de condensar especies volátiles tales como disolventes del matraz de Schlenk y para proteger la bomba. Otra parte del colector de doble está bajo una atmosfera ligeramente positiva del gas inerte. Esta parte está unida a la fuente de gas inerte, tal como un cilindro de gas [1].

A menudo, un aparato de purificación de gas se coloca entre el cilindro y el colector para eliminar trazas de oxígeno y de humedad en el gas inerte. Por lo general, cuatro o cinco grifos se colocan en un colector de modo que matraz Schlenk o varios otros artículos pueden ser conectados al colector al mismo tiempo [1].

Cuando se utilizan sistemas Schlenk, matraces, tubos, el uso de grasa es necesario en las válvulas de corte y en las conexiones de vidrio esmerilado para proporcionar un sellado a prueba de fuga de gases y evitar que se fusionen o peguen entre las piezas de cristal. Por el contrario, las válvulas de conexión de teflón pueden tener un poco de aceite como lubricante, pero no grasa. Después de conectar o desconectar un elemento de Schlenk en una línea de vacío se supone que deberán quedar libres de aire libre a través de una serie de ciclos de aspiración y relleno con gas inerte [2].

Cuando los reactivos son altamente susceptibles a la oxidación, unas trazas de oxígeno pueden suponer un problema. Entonces, para la eliminación de oxígeno por debajo del nivel de ppm, el gas inerte tiene que ser purificado por lo que pasa a través de un catalizador de desoxigenación. Esto es generalmente una columna de óxido de cobre (I) o de óxido de manganeso (II) que reaccionan con las huellas residuales de oxígeno presentes en el gas inerte [2].

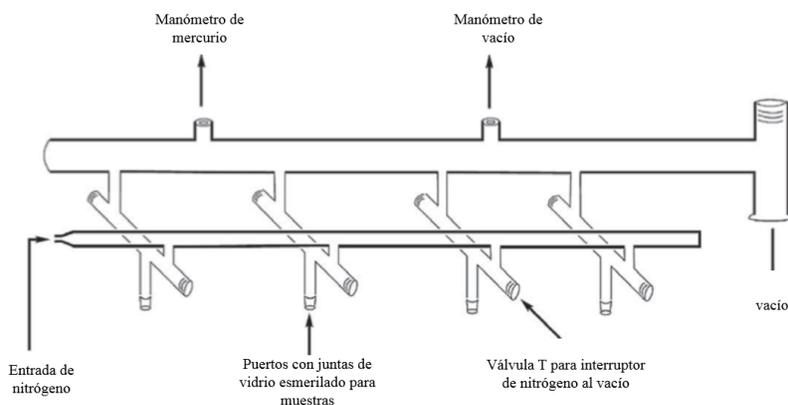


Figura 3.1. Esquema de sistema Schlenk.

3.3 Solvente

Oleilamina es una amina de ácido graso ácido oleico. Es un reactivo común en la síntesis química de las nanopartículas. Puede funcionar como un disolvente para la mezcla de reacción y como un agente coordinador para estabilizar la superficie de las partículas. Oleilamina más comercialmente disponible es de calidad técnica, con solo el 70% de pureza. Este alto nivel de impureza hace que las condiciones de reacción con Oleilamina difíciles de reproducir y estandarizar (figura 3.2).

Oleilamina se utiliza como parte de una reacción ácido base, junto con ácido oleico en la síntesis de nano partículas de 1-fase de óxido de titanio antes de prepararlos para la modificación de la superficie. Básicamente, el ácido oleico y la Oleilamina pueden ser usados para la síntesis de nanopartículas debido a poseen un punto de ebullición muy alto, por esto, es posible llevar a cabo la reacción de síntesis a muy altas temperaturas.

Cabe señalar que el grupo de ácido carboxílico del ácido oleico se une a la superficie de las nanopartículas y estas logran estabilizarse, por otro lado, igual tienen la propiedad de

dispersar fácilmente las partículas en disolventes orgánicos como tolueno, hexano, etc. Ambos solventes tienen una posición insaturación 9-10 en su cadena que son necesarios para la reacción que tiene lugar. Las propiedades químicas y físicas de la Oleilamina son por las cuales ha llegado a tener gran importancia en el desarrollo de síntesis de partículas.

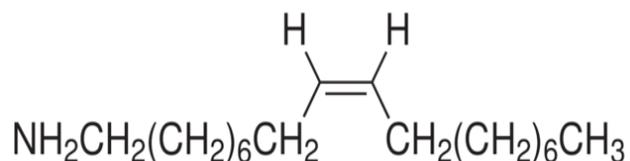


Figura 3.2. Fórmula química de la Oleilamina.

Beneficios del uso de Oleilamina en las reacciones orgánicas e inorgánicas:

- 1) Solvente
- 2) Sulfatante. Agente reductor.
- 3) Actúa como buen donador de electrones a elevadas temperaturas. (Apróx; 350 °C)
- 4) Menor costo en comparación a otro tipo de oleilamina.
- 5) Posee doble enlace C = C. Lo cual ha mostrado mejores resultados en la cristalinidad.
- 6) Facilidad de removerse de las partículas después de centrifugar, debido a su estado líquido a temperatura ambiente.

3.4 Proceso de síntesis

La síntesis de nanopartículas de tipo cuaternario (CZTSSe), se realizó mediante la técnica de Schlenk, el cual ya se ha explicado en el capítulo 3. Los pesos de los materiales que se muestran a continuación en la tabla II, es obtenido a través de investigaciones previas.

Los reactivos se pesan en una balanza digital analítica y se depositan dentro del matraz de bola previamente lavado (figura 3.3) con sumo cuidado para evitar tirar material fuera del contenedor. Cabe mencionar que los reactivos se depositan en el orden que se escribe en la tabla anterior. Cuando se vierta los materiales, tener en cuenta que estos empiezan a reaccionar entre ellos en temperatura ambiente, por lo tanto se tiene que hacer a la brevedad posible.

Tabla II. Proporciones de reactivos para síntesis de CZTS.

Reactivos	Proporciones
Acetato de Cobre	230 mg
Acetato de Zinc	150 mg
Cloruro de Estaño	105 mg
Azufre	65 mg
Selenio*	5,10,15,20,25,30,60, 90 mg
Oleilamina	20 ml



Figura 3.3. Reactivos en el matraz de bola con un agitador dentro.

Cuando los reactivos se encuentren en el matraz de bola se procede a depositar los 20 ml de Oleilamina con una pipeta de 5ml en 5ml hasta completar los 20 ml necesarios. Al realizar esto tenemos de depositarlo por la pared del matraz para no mover demasiado a los reactivos y que estos se dispersan adhiriéndose a la pared cuando se comienza con el vacío en el sistema Schlenk. En la figura 3.4, se aprecia la Oleilamina dentro del matraz junto con los reactivos.

Cuando los reactivos se han depositado en el matraz, se procede a colocar y unir al sistema Schlenk para poder continuar con el proceso de síntesis y obtener el material cuaternario.



Figura 3.4. Reactivos diluidos en Oleilamina a temperatura ambiente.

Para ello tenemos que sujetar el matraz al sistema utilizando una manguera de hule y una abrazadera para unirlos, tomando en cuenta que no se debe mover mucho el contenedor cuando se está realizando ese proceso.



Figura 3.5. Matraz sujeto al sistema Schlenk para proceso de síntesis.

Posteriormente se comienza la síntesis extrayendo el aire dentro del matraz haciendo vacío por medio de una bomba mecánica. Cuando comienza el proceso de vacío debemos tener cuidado de que previamente las llaves de acceso estén totalmente cerradas, ya que una llave abierta puede ocasionar contaminación dentro del mismo, esto se realiza por al menos una hora de vacío. Cuando el proceso de vacío complete el ciclo, se procede a apagar la bomba mecánica, posteriormente se comienza con la circulación de nitrógeno dentro del sistema, cuidadosamente se abre la llave de nitrógeno teniendo precaución de que la presión en el tanque no sea mayor ya que esto puede causar explosión del sistema y dañarlo permanentemente. Al mismo tiempo que se comienza a dar el flujo de nitrógeno, se comienza a elevar la temperatura del matraz por medio de una manta eléctrica, comenzando la temperatura hasta llegar a 110 °C por 30 minutos con la finalidad de remover materiales innecesarios en el matraz además de trabajar bajo un sistema de atmósfera de nitrógeno por ser un gas noble y puro después del argón o helio. Cuando la temperatura se ha alcanzado a los 110 °C, se deja así por 30 minutos como se ha dicho y posteriormente se comienza a incrementar hasta los 280 °C, cuando la temperatura se ha alcanzado se deja así por 60 minutos. Esto se debe a que en la temperatura alta ayuda al crecimiento e los cristales y a unir los elementos a nivel estructural formando el material buscado que es el cuaternario



Figura 3.6. Incremento de temperatura en el matraz conectado al sistema Schlenk.

Cuando el proceso de elevar la temperatura termine, se espera a que la temperatura descienda hasta llegar a temperatura ambiente, esto con la finalidad de inundar el matraz con etanol para poder sedimentar el material y extraerlo procediendo a su limpieza por medio de centrifugación con ayuda de tubos de ensayos previamente lavados y descontaminados para evitar contaminación. Para poder extraer el material cuaternario se hace por medio de pipetas desechables. Primero se retira el exceso de oleilamina y etanol, depositándolo en el bote de residuos, respectivamente. El extraer material se puede hacer de dos formas, la primera es vaciar el contenido en un vaso precipitado o extraer directamente del matraz con las pipetas y depositarlos en los tubos de ensayo. Cuando se comienza a depositar en los tubos de ensayos debemos tener cuidado en no derramar material y comenzar la centrifugación para ir separando el material cuaternario del resto de oleilamina que aun radica en el CZTSSe, normalmente se hacen 4 lavados del material con etanol.



Figura 3.7. CZTSSe en tubos de ensayo en etapa de 3 lavados en centrifugadora.

3.5 Técnicas de caracterización

3.5.1 XRD – Difracción de rayos X

El análisis estructural, se realizó por medio de un Difractómetro de rayos X (XRD), para ello el equipo fue calibrado con las condiciones y parámetros para medir polvos. El rango de

medición de las muestras de CZJB01 hasta CZJB08 se hizo con un ángulo de $2(\theta)$ grados con un tiempo de medición por paso de 1 segundo.

La difracción de rayos X es una técnica de análisis para el estudio de algunos materiales. Esta técnica nos da información acerca de la estructura, localización y esparcimiento entre los átomos que forman el material. La condición de Bragg establece que para una reflexión especular los ángulos de incidencia y de reflexión deben de ser iguales, y además que esta reflexión es eficiente sólo cuando el ángulo de incidencia es el adecuado para la longitud de onda y para la distancia entre planos paralelos.

La energía fotónica que incide sobre la muestra, necesaria para lograr la difracción se relaciona con la longitud de onda de los rayos X incidentes, de acuerdo con la ecuación:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{eV_0} \quad 3.1$$

Donde λ es la longitud de onda del haz incidente, c es la velocidad de la luz, ν es la frecuencia del haz, h es la constante de Planck, e es la carga del electrón y $0V$ el potencial entre el cátodo y el ánodo del tubo de rayos X (en Volts), además λ debe ser menor que la distancia entre los planos del cristal para que pueda llevarse a cabo la condición de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad 3.2$$

Donde d es la distancia entre planos del cristal, n es un número entero, θ es el ángulo de incidencia entre el plano atómico y el haz incidente. En efecto, los átomos de un cristal se comportan como una red de difracción, y se puede determinar sus distancias relativas y los ángulos que forman entre ellos a partir de un estudio de máximos de interferencia que se presentan en la pantalla, además para cada estructura cristalina que se analice existirá un único patrón de interferencia, análogo a una huella dactilar.

Ahora supongamos que un haz incidente de rayos-X hace un ángulo θ 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:

$$2d\text{sen}\theta = m\lambda, \text{ donde } m = 1, 2, 3, \dots \quad 3.3$$

Esta condición se conoce como Ley de Bragg. Si la longitud de onda y el ángulo de difracción son calculados, se puede utilizar para calcular el espacio entre los planos atómicos. Otra información que se logra obtener con la difracción de rayos X, además del tipo de material o compuesto y el espacio entre los planos atómicos, es el promedio del tamaño de cristal utilizando la fórmula de Scherrer.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad 3.4$$

$$\beta = (\text{FWHM}) * \frac{\pi}{180^\circ} \quad 3.5$$

Donde D es el diámetro del cristal, λ es la longitud de la onda de la radiación incidente, $k=0.90$ es el factor de forma, θ es el ángulo de Bragg y β es la anchura total a la mitad del máximo (FWHM por sus siglas en inglés Full Width at Half-Maximim) en radianes.

3.5.2 Análisis morfológico

Para en análisis morfológico se realizaron dos tipos de análisis, el primero corresponde a caracterización SEM y el segundo corresponde al de caracterización EDS (composición).

Mediante un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) se obtuvieron las imágenes, para ello se tomaron en todas las muestras de CZTSSe en la zona, o donde presentara aglomeraciones nítidas, para las imágenes de SEM se realizaron a 3.0 kV y una impedancia de 2.00 kcps – 4.05 kcps. Para la técnica de espectroscopia de Energía (EDS), se trabajó con el microscopio de barrido electrónico (SEM), con un potencial de 10.0 kV. Para realizar los análisis de las muestras en cuestión, se tomaron nuevamente zonas específicas de cada una de ellas las cuales fueron zonas centrales y laterales para realizar las mediciones ya que al colocar el CZTS en un sustrato de aluminio las mediciones laterales serían del aluminio y no del CZTS que se encontraba más concentrado en esa zona,. El equipo fue calibrado por una placa de silicio (Si). Para determinar la cuantificación, se obtuvo los coeficientes experimentales (intensidad de la muestra/intensidad estándar), lo cual fue convertido a porcentaje atómico usando el procedimiento estándar iterativo de corrección de ZAF.

3.5.2.1 SEM – Microscopio Electrónico de Barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM-en inglés) consiste de un cañón de electrones, un sistema de lentes, una bobina de barrido, un colector de electrones, y un tubo con pantalla de rayos catódicos (CRT). La energía del electrón es típicamente 10-30 eV para la mayoría de las muestras, pero para las muestras aisladas la energía puede ser cientos de veces menos eV.

El principio de operación de este aparato, está relacionado con la densidad de electrones producidos por emisión termoiónica en un filamento (generalmente de Tungsteno o hexaboruro de lantano) que actúa como cañón de electrones, dichos electrones pasan a través de una lente condensadora utilizada para producir un fino rayo de electrones (haz), el cual es dirigido a una lente objetivo y a un campo eléctrico generado por dos bobinas, para posteriormente impactarse con la superficie del material que se esté analizando [3].

El sistema de barrido puede usarse para formar una imagen en distintos modos de operación tal como:

- Emisivo
- Reflectivo

- Absorbido
- Transmisivo
- Rayos X
- Cátodo luminiscencia

Conductividad inducida por el haz

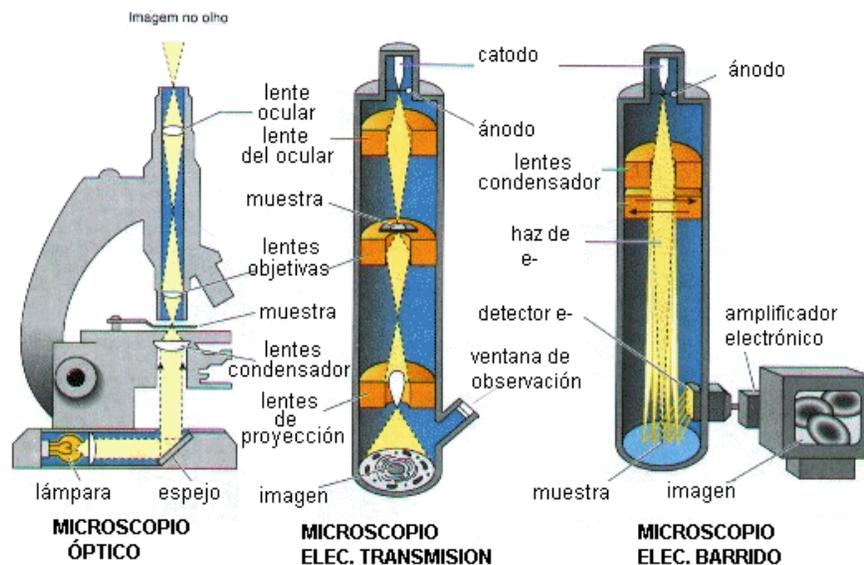


Figura 3.8. Diagrama del Microscopio Electrónico de Barrido [4].

La columna de electrones es donde el haz de electrones se genera bajo vacío, enfocando un diámetro pequeño, y explora a través de la superficie de una muestra mediante bobinas de reflexión electromagnéticas. La parte inferior de la columna se llama cámara de muestreo. El detector de electrones secundarios se encuentra por encima de la platina en el interior de la cámara de muestras. Las muestras son montadas y aseguradas en el lugar controlado por un goniómetro. La parte de controles manuales está situada al lado frontal de la cámara de muestras y permite movimientos para x-y-z, 360° rotacionales y 90° de inclinación sin embargo sólo la inclinación no puede ser controlada a través del sistema informático por lo tanto la orientación puede manipularse dentro de la cámara de muestras. A continuación se describirán los componentes de la columna de electrones.

1. Cañón de electrones.

Está situado en la parte superior de la columna donde los electrones libres son generados por emisión termoiónica a partir de un filamento de Tungsteno a 2700K. El filamento está dentro de la Wehnelt (electrodo para el dispositivo termoiónico) que controla el número de electrones que dejan el cañón. Los electrones son acelerados hacia un ánodo que es ajustable desde 200 V a 30 eV.

2. Aperturas.

Dependiendo del microscopio una o más aperturas podrían encontrarse 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, determinan en parte la resolución y la profundidad de campo. Disminuir el tamaño de punto permitirá un aumento de la resolución y la profundidad de campo con una pérdida de brillo.

3. Lente de condensador.

Después de que el haz para por el ánodo está influenciado por los lentes del condensador que hacen que el haz coincida y pase a través de un punto focal. Lo que ocurre es que el haz de electrones es centrado esencialmente a 1000 veces su tamaño original. En conjunto con el voltaje de aceleración seleccionado las lentes del condensador son responsables principalmente para la determinación de la intensidad del haz de electrones cuando golpea la muestra.

4. Sistema de escaneo.

Las imágenes son formadas por un barrido de haz de electrones a través de la muestra utilizando bobinas de reflexión dentro de la lente objetivo. El astigmador actúa para controlar este problema.

5. Cámara de muestreo.

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. La resolución de estos dispositivos se encuentra, desde luego, limitada por varios factores, entre ellos destacan:

- Aberración de las lentes, de hecho ésta es la limitación mayor, existen una gran cantidad de aberraciones tales como: coma, curvatura del campo, distorsión, astigmatismo, aberración esférica. El estudio de tales aberraciones es muy amplio y está expuesto en los libros de texto usuales.
- Tamaño de punto incidente sobre la muestra. Es claro que la resolución no puede ser mayor al diámetro del haz electrónico, ya que la señal detectada es un promedio de las intensidades reflejadas por cada punto matemático en el área finita que cubre el haz.
- Razón señal-ruido. Los amplificadores usados introducirán ruido al sistema y éste debe ser muy pequeño en la comparación a la señal colectada para que la información recogida sea útil. Esto impone una restricción a la reducción del tamaño de punto, ya que al reducir la corriente del haz para este propósito, disminuye la señal y el ruido no, por lo que existe un tamaño de punto óptimo para lograr la máxima resolución ($\sim 100 \text{ \AA}$).
- Campos extraños y vibraciones mecánicas. Estos pueden distorsionar el perfecto barrido de haz y por lo tanto deteriorar la calidad de la imagen.

Tomando en cuenta estos factores, se puede calcular el poder óptico del SEM, a esto se ha limitado a decir que un SEM moderno, la resolución óptima es de 50 \AA , lo que permite amplificar hasta 10^5 x.

3.5.2.2 EDS – Espectroscopía de Dispersión de Energía

En el EDS del Microscopio Electrónico de Barrido, se puede también realizar diversos análisis que representados con histogramas e imágenes de distribución de los elementos químicos presentes en la muestra (figura 3.9). La formación de nuestro espectro EDS se

obtiene mediante un software que recoge mediante un determinado tiempo los fotones emitidos por la muestra, clasificando según su energía en electro-volts (eV) y el eje de las Y el número de cuentas o intensidad. En el espectro se realiza de forma automática la identificación y el análisis cualitativo y cuantitativo de los diferentes elementos a través de picos en la campana de Gauss observados en el histograma. En una muestra se elige uno o varios sitios de interés para ver si toda la muestra contiene los mismos elementos p hay variación de estos en un cm^2 . A demás, este método de análisis tiene cada vez mayor importancia y aplicaciones en las diversas disciplinas de la ciencia, tales como:

- Ciencia de los Materiales. Caracterización morfológica y analítica de materiales estructurales, minerales o sintéticos, estudio de superficies, textura y segregación, fractura y fallas, crecimiento de granos e irregularidades de piezas.
- Materiales Biológicos. Estructura de células, tejidos, organelos y órganos vegetales y animales, estudios forenses (búsqueda de partículas, tejidos, pelo, hilos y semen) e inmunocitocalización de macromoléculas.

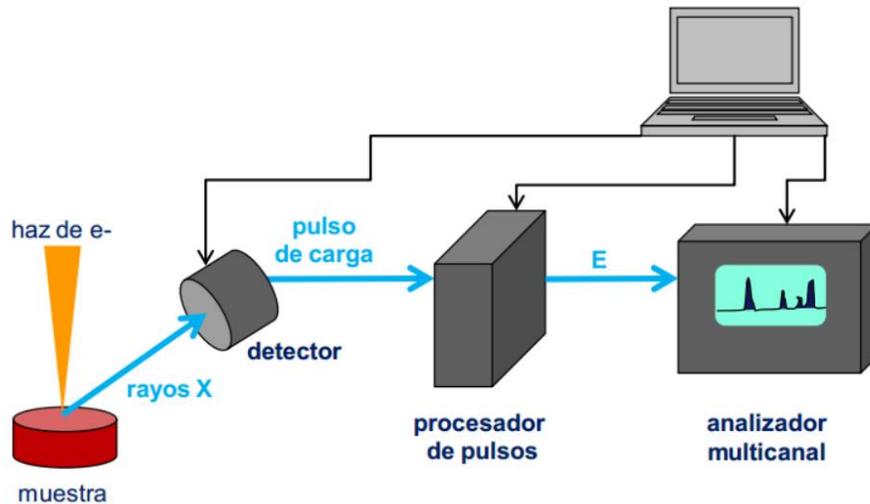


Figura 3.9. Esquema de análisis de EDS.

3.5.3 Caracterización óptica

La caracterización óptica se realizó por medio un Espectrómetro UV-Vis. Para realizar las mediciones de las muestras de CZTS impurificadas con selenio, se compactaron en forma de pastilla y se colocó en el Espectrofotómetro para las mediciones de Reflectancia Difusa. Para

analizar cada muestra, se limpió el equipo al finalizar el análisis para evitar mezclas de residuos en polvo. Las muestras se corrieron en un rango de 200 a 3000 nm, con un intervalo de 250 nm.

Las mediciones que se obtuvieron son de Reflectancia Difusa, para poder determinar la brecha energética, y posteriormente se realizó una conversión por el método de Kubelka-Munk, de esta forma se logra obtener la brecha energética de las muestras de CZTS impurificadas con Selenio.

La radiación ultravioleta y visible, comprenden solo una parte del espectro electromagnético, que incluye otras formas de radiación como la infrarroja, cósmica y rayos X. La energía asociada con la radiación electromagnética se define como la siguiente ecuación:

$$E = h\nu \quad 3.6$$

Donde E es la energía, h es la constante de Planck (6.62×10^{-34} Js) y ν es la frecuencia. La radiación electromagnética puede considerarse una combinación de campos eléctricos y magnéticos alternos que viajan en el espacio como una onda. Como la radiación se comporta como onda, puede clasificarse según su longitud o frecuencia, relacionada por:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad 3.7$$

Donde la c es la velocidad de la luz (3×10^8 m/s) y λ es la longitud de onda (en metros), con las ecuaciones anteriores se puede deducir que la radiación electromagnética con la longitud de onda más corta tiene mayor energía. Cuando la radiación interacciona con la materia (semiconductor), puede ocurrir el proceso de fotoquímica (absorbancia y rotura de enlaces), o bien el proceso de fluorescencia y fosforescencia (absorción y emisión). Tomando en consideración el espectrofotómetro que se utilizará, lo que se busca medir es la absorbancia. Cuando la luz atraviesa la muestra, ya sea polvo o líquido, la cantidad de luz absorbida, es la diferencia entre la radiación incidente (I_0) y la transmitida (I), y la cantidad de luz que fue

absorbida se expresa como transmitancia o absorbancia. La transmitancia por lo general se da en términos de porcentaje y se define como:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad 3.8$$

O en su forma porcentual

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad 3.9$$

La absorbancia está dada por:

$$A = -\log T \quad 3.10$$

La reflectancia en sí, es el cociente entre el flujo radiante reflejado y el flujo radiante incidente en unas condiciones dadas, mientras que la transmitancia, es el cociente entre el flujo radiante transmitido y el flujo radiante incidente en unas condiciones dadas y la absorbancia, es el cociente entre el flujo radiante absorbido y el flujo radiante incidente en unas condiciones dadas.

Para el análisis de polvos de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ se utilizó la reflectancia difusa, en algunos materiales sólidos pueden ser analizados a través de la espectroscopia UV-Vis, disolviendo el sólido en un disolvente, imposibilitando su recuperación para otras medidas. Afortunadamente, hay accesorios que permiten el análisis y tomar ventaja de la reflexión del haz incidente, en lugar de usar la configuración estándar de absorción UV.

La espectroscopia de UV-Visible por reflectancia difusa es ideal para la caracterización de propiedades ópticas y electrónicas de diversos materiales, tales como películas, filtros y pigmentos; al utilizar un accesorio conocido como esfera de integración, se puede determinar la brecha de energía. Para calcular la brecha de energía de polvos se utiliza el método

Kubelka-Munk. Para poder aplicar este método previamente se habrá de hacer una reflectancia difusa por medio de un espectrofotómetro. La espectroscopia de absorción en UV-vis se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética, en el intervalo de longitudes de onda del ultravioleta y visible, (200-800 nm) que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de sustancia presente. En el caso de muestras sólidas la técnica empleada es Reflectancia Difusa. Las medidas de reflectancia en condiciones normales contienen las dos componentes de la reflexión: la componente especular y la componente difusa. La componente especular contiene muy poca información sobre la composición por lo que su contribución a las medidas se minimiza con la posición del detector respecto a la muestra. Por el contrario la componente difusa es la que aporta información útil acerca de la muestra. La reflectancia difusa se explica mediante la teoría de Kubelka - Munk. Esta teoría asume que la radiación que incide en un medio dispersante sufre simultáneamente un proceso de absorción y dispersión de forma que la radiación reflejada puede definirse en función de las constantes de absorción (k) y dispersión (s):

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad 3.11$$

En 1970, Hevasi y Karvaly indicaron que es posible emplear el espectro de reflectancia difusa para determinar el band gap de semiconductores en polvo. En el artículo relaciona la función Kubelka-Munk con las transiciones electrónicas en semiconductores. Así para las transiciones permitidas:

$$K_a \propto \frac{[hv-E_g]^{1/2}}{hv} \quad 3.12$$

Y para las transiciones prohibidas:

$$K_f \propto \frac{[hv-E_g]^{3/2}}{hv} \quad 3.13$$

En ambas ecuaciones K es el coeficiente de absorción efectiva. Se determina K_a cuando se trata transiciones permitidas y K_f cuando es para transiciones prohibidas. Si K_a y K_f no son

muy grandes las ecuaciones anteriores se pueden simplificar dando lugar a las ecuaciones siguientes:

$$[f(R)hv]^{1/2} \propto (hv - E_g) \quad 3.14$$

$$[f(R)hv]^{3/2} \propto (hv - E_g) \quad 3.15$$

Donde h es la constante de Planck ($h=6.626 \times 10^{-34}$ J/s), ν es la frecuencia (s^{-1}) y E_g es la energía del salto de banda. Estas ecuaciones se pueden extrapolar a otros semiconductores en polvo y no coloreados como el MgO, Ba₂SO₄, TiO₂, variando los exponentes. De esta forma el band gab del semiconductor se obtiene a partir de los datos obtenidos en el espectro de reflectancia difusa mediante un cálculo gráfico. Para lograr esto se transforman los datos de longitud de onda a frecuencia mediante la relación que se muestra en la siguiente ecuación.

$$V = \frac{c}{\lambda}, \quad c \text{ (velocidad de la luz)} = 3 \times 10^8 \text{ m/s} \quad 3.16$$

Al representar $[f(R)hv]^{1/2}$ frente a (hv) se obtiene una curva. El punto de corte de la pendiente de esta curva con el eje de abscisas proporciona el valor de band gab del semiconductor. Como los valores de energía que estamos hablando son bastantes bajos, la unidad que se emplea es el Ev.

3.5.3.1 Espectrofotómetro UV-Vis

El espectrofotómetro, es un instrumento óptico utilizado para medir la intensidad de la luz transmitida o reflejada por objetos en función de la longitud de onda. Los componentes que configuran un espectrofotómetro para medir la transmitancia de un material, se compone de cinco elementos básicos:

1. Lámparas

2. Monocromador
3. Porta muestra
4. Detector
5. Sistema de adquisición de datos.

Su principio de funcionamiento, la luz que entra en el monocromador que transmite selectivamente una estrecha banda de luz, esta luz atraviesa el área de muestra hasta el detector. La transmitancia o absorbancia de la muestra se determina midiendo la intensidad de la luz que alcanza el detector después de atravesar la muestra como se observa en la figura 3.10. El espectrofotómetro es una de las diferentes formas para determinar impurezas en los semiconductores, otras formas para determinar impurezas con espectrofotómetros, son por medio de espectroscopía infrarroja y espectroscopía Raman. Con el espectrofotómetro se pueden hacer estudios de transición de electrones, actividad enzimática y cálculo de la brecha de energía.

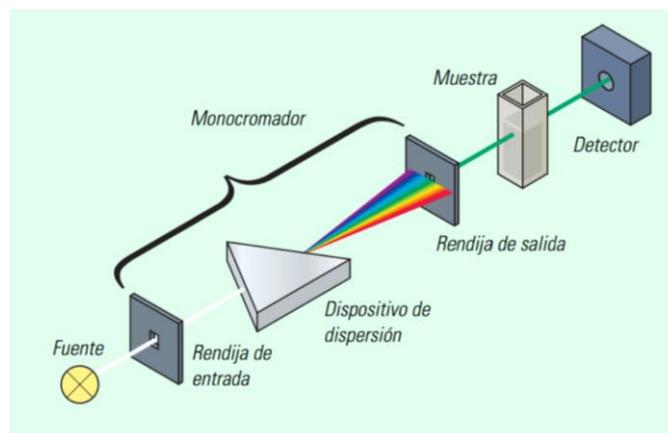


Figura 3.10. Esquema de funcionamiento de un espectrofotómetro.

3.5.4 Espectroscopía Raman

La Espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información química y estructural de cualquier material permitiendo la identificación del material que se esté analizando. El análisis mediante esta técnica se basa en el examen de la luz dispersa 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 preparaciones antes del análisis y no altera las propiedades del material por lo que se considera destructiva [5].

El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en hacer medir un haz de luz monocromático de frecuencia V_0 sobre una muestra cuyas características moleculares se determinaran y examinaran la luz que se dispersa presenta la misma frecuencia que la luz que incidió, pero una parte muy pequeña presenta un cambio en la frecuencia, resultando que es la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia V_0 que la luz incidente se conoce como Dispersión Rayleigh y no aporta nada de información sobre la composición de la muestra, en cambio la que presenta frecuencias distintas a la incidente es quien proporciona información de composición molecular de la muestra y es la que conocemos como Dispersión Raman. Las nuevas frecuencias $+V_r$ y $-V_r$ son frecuencias Raman, características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente [6]. En la figura 3.11, se muestra el diagrama de transiciones donde las líneas horizontales representan estados vibracionales. Cuando los fotones de luz del haz, con energía $h\nu$ mucho mayor a la diferencia de energía entre dos niveles vibracionales o rotacionales de la molécula chocan con ella, la mayoría la atraviesan pero solo una fracción muy pequeña son dispersados aproximadamente por cada 10^{11} solo es dispersado uno. Al ocurrir esto, el fotón incidente lleva a la molécula transitoriamente a un nivel de energía vibracionales o rotacional superior, el cual abandona para pasar a uno de los niveles de energía permitidos emitiendo un fotón [7].

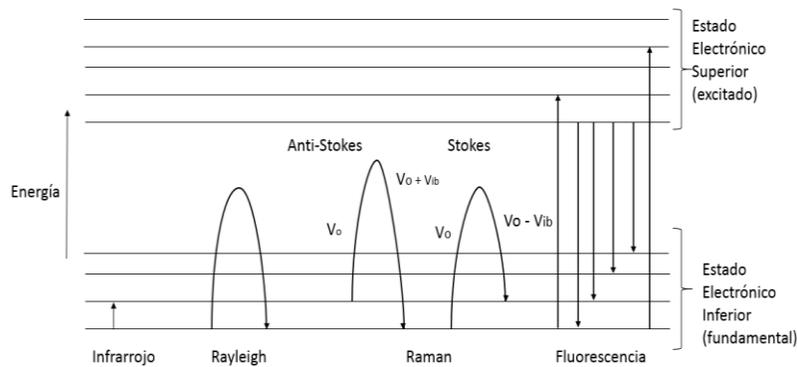


Figura 3.11. Diagrama de transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia.

Cuando los fotones de luz del haz, con energía $h\nu$ mucho mayor a la diferencia de energía entre dos niveles vibracionales o rotacionales de la molécula chocan con ella, la mayoría la atraviesan pero solo una fracción muy pequeña son dispersados aproximadamente por cada 10^{11} solo es dispersado uno. Al ocurrir esto, el fotón incidente lleva a la molécula transitoriamente a un nivel de energía vibracionales o rotacional superior, el cual abandona para pasar a uno de los niveles de energía permitidos emitiendo un fotón.

Cuando la luz atraviesa la muestra, libera fotones que pueden dar dos posibles resultados; el primero es que si el resultado de la interacción fotón-molécula, es un fotón dispersado a la misma frecuencia que el incidente, el choque resulta inelástico ya que ni el fotón y la molécula tuvieron variaciones en su estado energético, por lo tanto la molécula regresa a su estado inicial (nivel de energía) con el fotón dispersado a la misma frecuencia V_0 que el incidente, al suceder este proceso da paso de la dispersión de Rayleigh.

El segundo caso posible de suceder es que si la interacción fotón – molécula es un fotón dispersado a una frecuencia distinta a la incidente, el choque es inelástico por lo que al suceder esto, nos dice que existe transferencia de energía entre la molécula y el fotón. Al ocurrir esto pueden suceder otros casos particulares tales como:

Si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la del incidente, por lo tanto hubo una transferencia de energía del fotón a la molécula después de ir de un estado de energía no permitido, y este vuelve a uno permitido mayor al que tenía inicialmente. Por esto el fotón dispersado con frecuencia $V_0 - V_r$ y se produce la dispersión Raman Stokes.

Otro punto a ocurrir es que si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la del incidente, da a entender que hay una transferencia de energía de la molécula al fotón, por lo tanto refiere a que la molécula, inicialmente no se encontraba en su estado vibracional fundamental sino en uno de mayor energía y después del choque pasa a este estado. Entonces el fotón es dispersado con frecuencia $V_0 + V_r$ y se genera la dispersión Raman anti – Stokes como lo muestra en la figura anterior.

Por lo tanto la espectrometría Raman, recoge estos fenómenos representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado u al que se genera. Entonces el número de onda normalizada es de magnitud proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda y se expresa así:

$$u = \frac{v}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad 3.17$$

Raman, es un tipo de espectroscopía vibracional, el cual registra las vibraciones de los enlaces covalentes en la molécula y proporciona información detallada de la molécula. La espectrometría Raman se utiliza comúnmente en química, ya que la información vibracional es muy específica para los enlaces químicos de las moléculas. Por lo tanto, proporciona una huella dactilar de la molécula que puede ser identificada. La región de huella digital de las moléculas orgánicas está en el rango de 500-2000 cm⁻¹. Otra forma de uso de la técnica es el estudio de cambios en las uniones químicas, por ejemplo cuando un sustrato se añade a una enzima [8].

3.6 Conclusión

Los nanomateriales son muy atractivos por tener aplicaciones en distintos sectores de interés como salud, industrial y en el área de semiconductores para el desarrollo de celdas solares gracias a las propiedades físico-químico y eléctrico que caracteriza a los semiconductores. Los semiconductores más significantes en relación a las propiedades que posee son ZnO y TiO₂, además del material cuaternario tipo kesterita CZTS.

El sistema Schlenk, favorece a la síntesis de nano partículas de CZTS, con este método se obtienen nano partículas de Cu₂ZnSnS₄ a bajo costo, comparado con los métodos de depósitos al vacío como pulverización catódica (Sputtering). Se refiere a bajo costo, a la adquisición del equipo para realizar la síntesis de la kesterita.

Las técnicas de caracterización son indispensables para estudiar un material de tipo semiconductor, como el que se desarrolla en el presente trabajo, un semiconductor cuaternario de tipo kesterita conocido como CZTS. Estas técnicas de caracterización permitirán estudiar las propiedades ópticas y físico-químicas que posee el cuaternario al ser impurificado con selenio, a fines de lograr un cambio favorable en las propiedades anteriormente mencionadas.

3.7 Referencias

- [1] S. Millar, «www.chemistryviews.org,» 4 Junio 2013. [En línea].
- [2] P. Wipf, «Techniques for Handling Air-Sensitive Compounds,» 2009.
- [3] H. R. D. Bonnet, «Proceedings of the Ninth Photovoltaic Specialist Conference,» 1972.
- [4] M. Razeghi, «Fundamentals of Solid State Engineering,» 2006.
- [5] M.-H. Chiang, «Effects of hydrazine on the solvothermal synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ and $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ nanocrystals for particle-based deposition of films,» *ELSEVIER*, 2013.
- [6] I. M. Ochoa, «Espectroscopía Raman: Fundamentos y Aplicaciones,» 2010.
- [7] Y.-F. Du, «Solvothermal synthesis and characterization of quaternary $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ particles,» 2011.
- [8] Pay-Yu Lee, «Synthesis of CZTS nanoink via a facile one-pot heating route based on polyetheramine chelation,» 2013.
- [9] M. G. P. B. A. K. Cher Steinhagen, «Department of Chemical Engineering Center for Nano- and Molecular Science and Technology, and Texas Materials Institute,» 2009.
- [10] H. B. M. A. N. R. Mathews, «Tin Sulfide Thin Films by Pulse Electrodeposition: Structural, Morphological and Optical Properties,» *The Electrochemical Society* 157, pp. 337-341, 2010.
- [11] C. Alonso, «Síntesis de CZTS por método Schlenk,» 2013.
- [12] J. Ordoñez, «síntesis y estudio de propiedades del CZTS,» 2012.

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1 Introducción

En este capítulo se presentan los resultados y discusión de las caracterizaciones de las muestras de CZTS utilizando Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS), Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD), caracterización óptica (UV-Vis) y Espectroscopía Raman. Así mismo se describe el comportamiento en las propiedades ópticas y físico-químicas del CZTS al ser impurificado con selenio.

4.2 Composición de CZTS impurificado con selenio.

La composición química de los polvos de CZTS, fueron examinadas por EDS. En el análisis cuantitativo de composición atómica, para cada polvo se describe en la tabla III. En la tabla III, se observan los diferentes porcentajes atómicos de las muestras de CZTS. Se observa que el incrementar la concentración de selenio en el cuaternario, afecta la composición del CZTS. Existen otros factores que pueden influir en la composición del CZTS, uno de estos factores es el proceso de limpieza de las nano partículas en el método de síntesis que se utilizó (Schlenk).

Tabla III. Análisis de composición química y proporciones del CZTS obtenidos por EDS.

Muestra	% atómico					Proporción	Proporción
	Cu	Zn	Sn	S	Se	Cu(Zn+Sn)	Zn/Sn
CZ01JB	26.12	16.41	10.49	43.79	3.20	0.97	1.56
CZ03JB	26.4	13.81	10.33	45.9	4.46	1.09	1.33
CZ06JB	26.69	12.62	11.09	44.23	5.37	1.12	1.13
CZ04JB	31.95	14.09	11.05	33.83	9.08	1.27	1.27
CZ05JB	32.72	18.02	9.27	30.83	9.16	1.19	1.94
CZ08JB	29.56	20.69	8.93	24.49	16.34	0.99	2.31
CZ07JB	26.52	18.79	8.43	25.92	20.35	0.97	2.22

La formación de fases binarias y ternarias, así como la formación de sulfuros, afectan la composición de Cu_2ZnSnS_4 . Zheng Zhang, realizó una síntesis de CZTS. Él describe que los reactivos utilizados son sulfuros de cobre, zinc y estaño. Para formar el material kesterita recose los sulfuros con excesos de partículas de selenio con una pureza de 99.999% en un contenedor de grafito introducido en un tubo de cuarzo lleno de gas argón a una presión de 30 Torr a 500 °C.

El sostiene que en un rendimiento de bajo cobre y rico en zinc es similar a los experimentos realizados bajo la misma técnica de síntesis. Yong obtuvo una estequiometría de $Cu(Zn+Sn)=0.81$ y $Zn/Sn=1.15$. Posteriormente llevó a un recocido térmico rápido y obtuvo que tuviera pérdida de estaño y la composición cambió a $Cu(Zn+Sn)=0.84$ y $Zn/Sn=1.21$.

Por otro lado Lexi Shao [1], impurificó en etapas simultáneas de evaporación en capas de zinc, estaño y cobre. Él depositó en un sustrato de *vidrio soda lime* (SLG) y luego impurificó con selenio en una cámara de cuarzo con un horno eléctrico para obtener la película de CZTSe.

En este proceso se llevó a una temperatura de 25° °C dentro de la cámara. Posteriormente se hizo un recocido a una temperatura de 300 °C por una hora y por último la temperatura fue

elevada rápidamente a 450 °C y se mantuvo así por 1.5 horas. La composición predicha de proporción de Cu(Zn+Sn) fueron de 1.22, 1.00 y 0.82, y respectivamente también la composición de las proporciones de Zn/Sn fueron de 1 [1].

4.3 Difracción de rayos X (XRD)

En la figura 4.1, se muestra los espectros de difracción de rayos X de las muestras de CZTS impurificadas con selenio que se obtuvieron por el método de Schlenk. Se observa que la estructura corresponde a la tetragonal, estructura cristalina que corresponde al CZTS con un predominio en el plano (112).

En la figura 4.1, se observa la difracción de rayos X de cada muestra de CZTS impurificada con selenio a diferentes concentraciones. Al impurificar la kesterita con selenio, se observa un cambio en la estructura de CZTS, ya que los picos característicos se desplazan hacia la izquierda conforme aumenta la concentración de selenio. Esto se debe a que los átomos de azufre son sustituidos por los átomos de selenio, así modificando la estructura del cuaternario de acuerdo al trabajo realizado por Keng [2].

En la figura 4.2, se muestra el pico de intensidad en el plano (112) de cada una de las muestras impurificadas con selenio. La línea punteada corresponde al CZTS sin impurificar con selenio y se grafica contra una difracción de rayos de CZTS sin impurificar con selenio, esto con el objetivo de poder observar detalladamente que a medida que la concentración de selenio va en aumento, el pico de intensidad comienza a desplazarse.

Al impurificar el CZTS con selenio, lo que sucede es que los átomos de azufre son remplazados por los átomos de selenio. Para poder concretar más la idea sobre la impurificación con selenio, se necesita analizar la kesterita con otras técnicas de caracterización y poder determinar si efectivamente existe una impurificación con selenio [2].

En la figura 4.3, se muestra la variación de los picos principales (112) de CZTS impurificado con selenio. Como se observa, los picos principales van disminuyendo conforme aumenta la concentración de selenio.

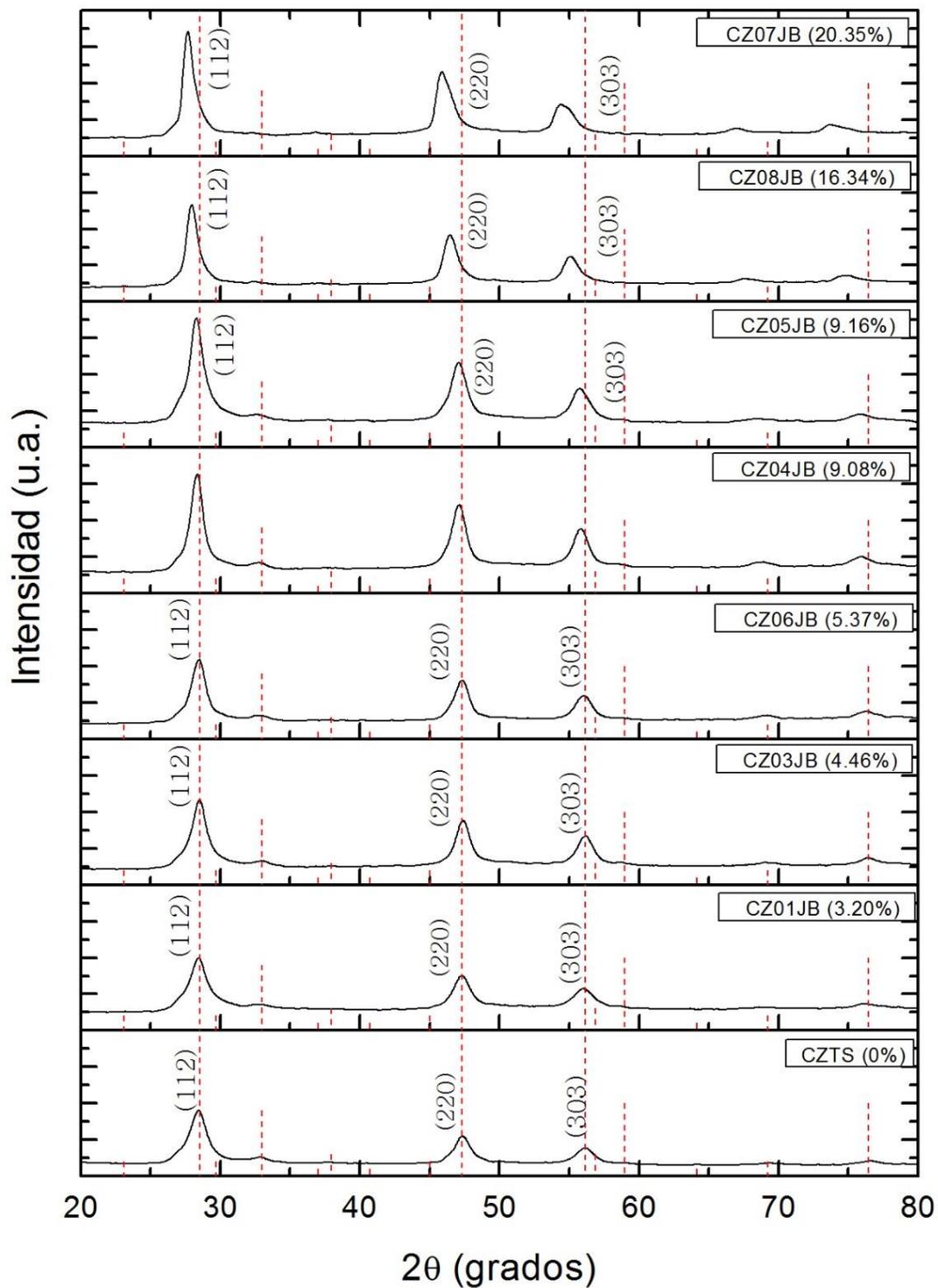


Figura 4.1. Espectros de difracción de rayos X de polvos de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ impurificados con selenio por el método de Schlenk a diferentes concentraciones de selenio.

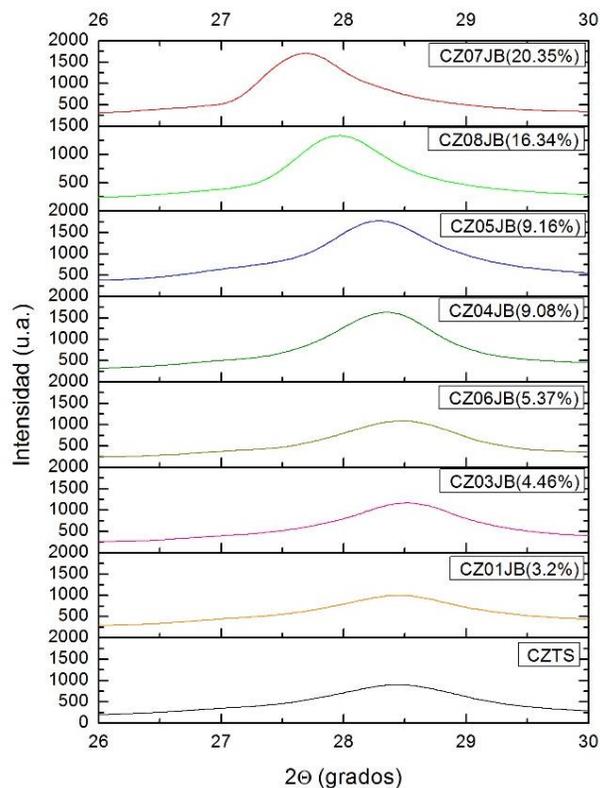


Figura 4.2. Espectro de difracción de rayos X de CZTS del pico principal (112). Se observa un desplazamiento en el pico de intensidad a medida que aumenta la concentración de selenio.

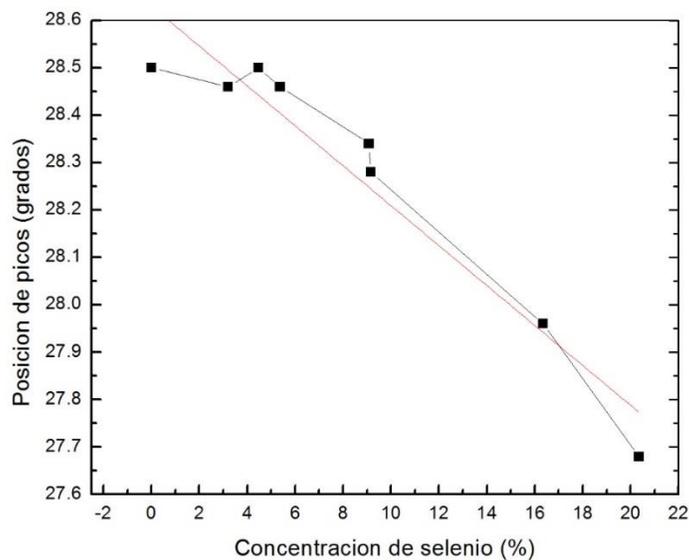


Figura 4.3. Variación de la posición del pico principal (112) de Cu_2ZnSnS_4 para diferentes concentraciones de selenio.

4.3.1 Parámetro de red

El parámetro de red hace referencia a la distancia constante entre las celdas unitarias en una estructura cristalina. Las estructuras o redes en tres dimensiones generalmente tienen tres parámetros de red, a , b y c . Sin embargo, en el caso especial de redes cúbicas, todos los parámetros son iguales, con lo cual nos referimos a ellos como a . Del mismo modo, en las estructuras cristalinas hexagonales, los parámetros a y b son iguales, por lo que únicamente consideraremos a y c . Para obtener el parámetro de red de cada una de las muestras de CZTS, se utiliza la siguiente fórmula, para estructuras de tipo tetragonal.

$$\frac{1}{d^2} = \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad 4.1$$

Los datos necesarios para el cálculo de parámetro de red, son obtenidos a partir de la difracción de rayos X (XRD), a partir de ello se aplica la fórmula anterior para estructuras tetragonales, así obteniendo el parámetro de red a (Å) y c (Å). En la figura 4.4, se presenta la variación de los parámetros de red a y c con la concentración de selenio.

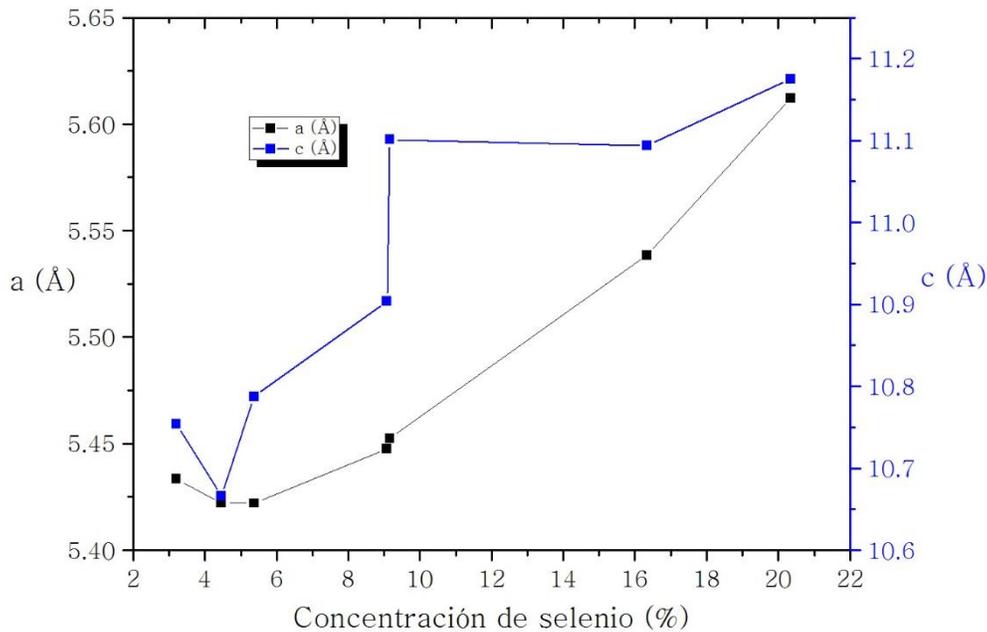


Figura 4.4. Variación de los parámetros de red a y c del $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ con la concentración de selenio.

4.3.2 Tamaño de cristal

Con la Difracción de Rayos X (XRD) podemos obtener el tamaño de cristal de las muestras de CZTS, para ello se utiliza la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad 4.2$$

Donde θ es el ángulo de Bragg, $\beta^2 = (\text{FWHM})^2 - b^2$, (FWHM) el ancho del pico a la mitad de su altura total de la muestra analizada, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, K es un factor aproximadamente igual a la unidad.

Aplicando esta fórmula se obtiene el tamaño de cristal de cada muestra $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ dopada con selenio y se observa en la siguiente tabla:

Tabla IV. Tamaño de cristal de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ impurificado con selenio y tamaño de cristal de CZTS puro.

CZTS con Selenio (%)	Tamaño de Grano (Å)
0	47.97
3.2	51.41
4.46	66.54
5.37	71.60
9.08	84.65
9.16	86.68
16.34	48.25
20.35	49.52

En la figura 4.5 se observa la variación del tamaño de cristal de acuerdo a la concentración de selenio. A medida que incrementa la concentración, el tamaño de cristal aumenta, llegando hasta la concentración de 9.08 % y comienza a disminuir el tamaño de cristal.

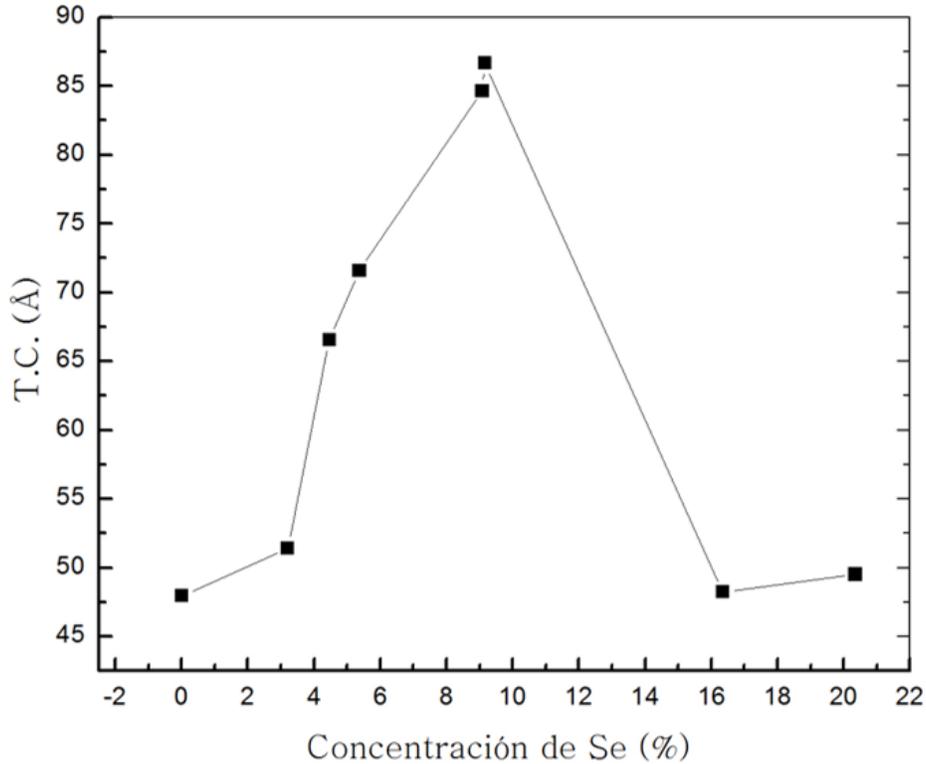


Figura 4.5. Variación del tamaño de cristal de Cu_2ZnSnS_4 con la concentración de selenio.

La difracción de rayos X de Cu_2ZnSnS_4 , tiene una orientación preferencial en (112) [3], así mismo las difracciones de rayos X de cada muestra realizadas de CZTS dopada con selenio tiene el pico de intensidad más alto en el plano (112).

4.4 Técnica de caracterización SEM

Por medio del Microscopio Electrónico de Barrido, se analizaron las muestras de CZTS impurificadas con selenio. En la figura 4.6, se muestran las micrografías SEM de las muestras del cuaternario impurificadas con selenio.

Se observa que al incrementar la concentración de selenio, el CZTS comienza a formación de cúmulos de materia en forma esférica. Un ejemplo de esto es en la figura 4.6 a), tiene una concentración de selenio de 4.46%, se observa que no existe una formación de cúmulos de materia por toda la superficie, pero en la figura 4.6 h) se ve una formación de esferas y se

encuentra muy homogénea por toda la superficie, esta muestra de CZTS tiene una concentración de 20.35% de selenio.

Las micrografías SEM, corresponde a las de CZTS dopadas con selenio, tal como lo describe Elizabeth, al realizar un depósito de CZTS por medio de pulverización catódica y posteriormente caracterizarlos por medio de SEM [4].

Las micrografías SEM, corresponde a las de CZTS dopadas con selenio, tal como lo describe Elizabeth, al realizar un depósito de CZTS por medio de pulverización catódica y posteriormente caracterizarlos por medio de SEM. Yong Zheng, también presenta similares micrografías SEM, a diferencia de Elizabeth el depósito por medio de co-electrodeposición, posteriormente llevándolo a un recocido térmico [5].

4.5 Caracterización óptica

Para poder medir las muestras de CZTS en el espectrofotómetro, se utilizó la esfera de integración, a esto se acopló una área circular de caucho de 3 mm de espesor para poder compactar el polvo y realizar las mediciones de muestras con reflectancia difusa.

Como se mencionó en el capítulo 3, en el caso de muestras sólidas la técnica empleada es Reflectancia Difusa. Las medidas de reflectancia en condiciones normales contienen las dos componentes de la reflexión: la componente especular y la componente difusa. En la figura 4.7, se observa los resultados del análisis de reflectancia difusa de los polvos de CZTS dopados con selenio, que se obtuvieron mediante el espectrofotómetro. Estos resultados de reflectancia difusa, se les aplicó el método de Kubelka-Munk para poder obtener la brecha de energía. La figura 4.8 se muestra los resultados de la reflectancia difusa, cada muestra se les aplicó el método de Kubelka para obtener la brecha de energía. La muestra CZ04JB en la figura 4.8, corresponde a la muestra CZTS dopado al 9.08% de selenio, esta muestra obtuvo una brecha de energía de 1.2 eV En la muestra CZ05JB corresponde a la muestra al 9.16% de selenio que tiene una brecha energética de 0.84 eV. La muestra CZ08JB es 16.34% de selenio como impurificador con una brecha de energía de 1.00 eV y la última muestra correspondiente es CZ07JB al 20.35% de selenio con una brecha energética de 0.99 eV respectivamente.

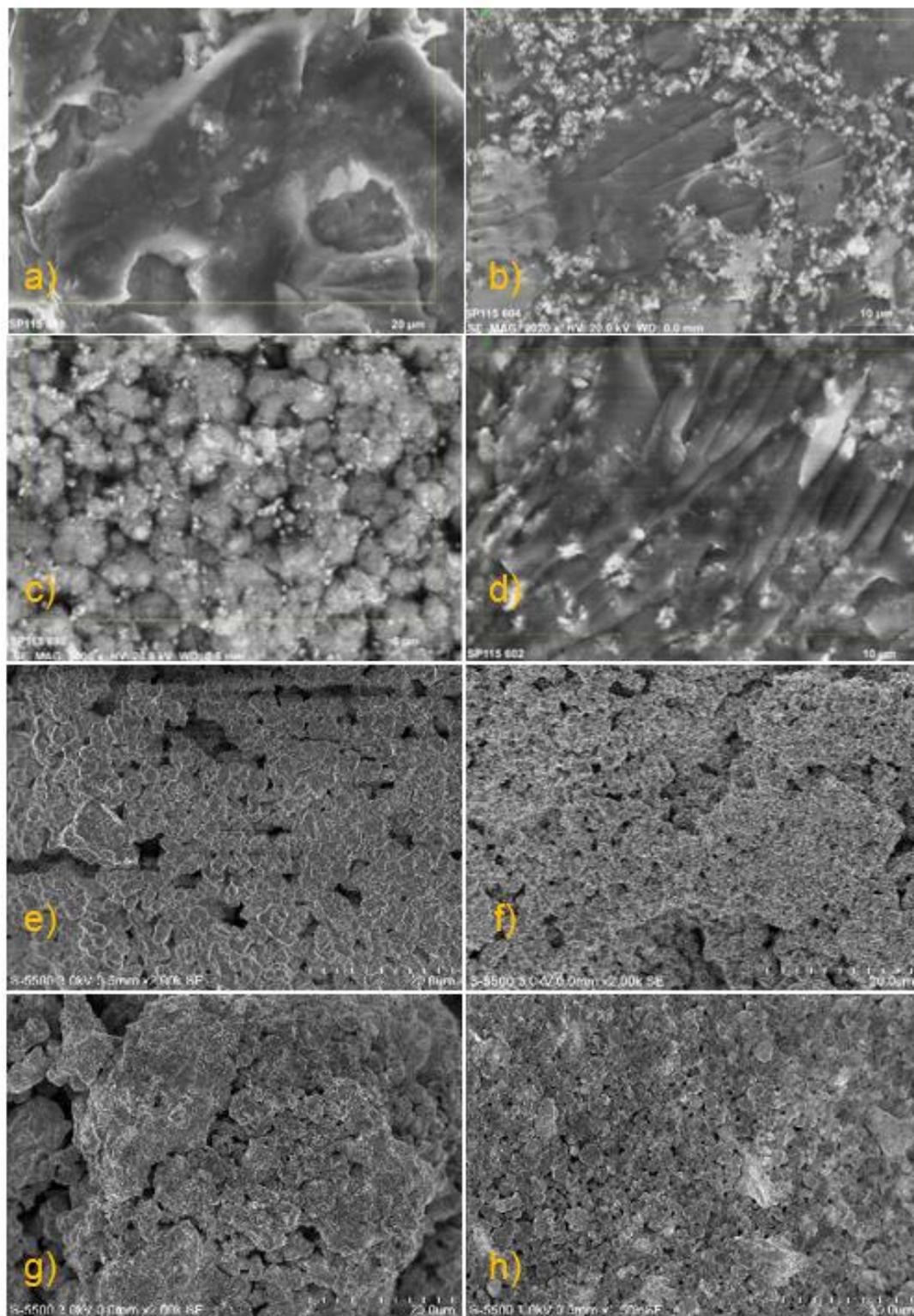


Figura 4.6. Micrografía de SEM de la morfología superficial de los polvos de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ impurificadas con selenio.

De acuerdo con el estudio sobre CZTS de Elizabeth [4], respecto a las brechas energéticas, nos dice que las diferentes brechas de energía inferiores a 1.00 eV corresponden a fases, mientras que las brechas de energía que corresponden a CZTS es entre 1.00 eV - 1.6 eV [7].

La forma en que se prepararon los polvos de CZTS compactados en forma de pastilla para medir la reflectancia difusa, no es del todo favorable, debido a que al compactar los distintos polvos de CZTS, se desperdiciaba en el proceso de compactación y limpieza del equipo de medición al cambiar una muestra por otra.

Otro inconveniente que se presentó fue la cantidad de material cuaternario que se obtuvo de las síntesis, y no alcanzaban a compactarse lo suficiente por lo que generaban huecos y no cubrían la superficie en totalidad para hacer una medición más precisa.

Otro factor que determina las variaciones de brecha de energía son las fases que se forman ya se ha observado que las fases secundarias que se general afectan para la determinación de la brecha energética, así variando los resultados. En este caso las brechas de energía que se calcularon para cada una de las muestras de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ están en el rango en el cual se han demostrado que predomina la fase del cuaternario CZTS, que está entre 1.00 eV a 1.6 eV. Elizabeth K. Michael, realizó una síntesis y caracterización de kesterita (CZTS), realizó la síntesis por medio de proceso hidrotérmico y una de las caracterizaciones que utilizó fue caracterización óptica con un espectrofotómetro, midiendo de reflectancia difusa y posteriormente aplicar el método de Kubelka-Munk [8].

Mohamed Abusnina, realizó una síntesis por medio de Sputtering, él realizó los experimentos bajo la misma temperatura variando el tiempo de duración. La brecha de energía se obtuvo por medio de extrapolación cerca de la línea de la región de la curva del eje $h\nu$. Para la banda de energía obtuvo los siguientes valores entre 1.33 eV y 1.47 eV [9]. La brecha de banda de la muestra que realizó Elizabeth, arrojó como resultado 1.32 eV, al realizar una transición óptica directa. Los resultados obtenidos por medio de la transformación de Kubelka-munk, fue que las muestras obtuvieron una brecha de energía de 1.32 eV. Este resultado demuestra que el CZTS es la fase dominante en la muestra porque las otras muestras probablemente fueron ZnS con un brecha energética de 2.8 eV y Cu_2SnS_3 , con una brecha de energía de 0.96 eV. El CZTS sintetizado por el método tradicional tiene una brecha energética entre 1.0 eV y 1.62 eV [10].

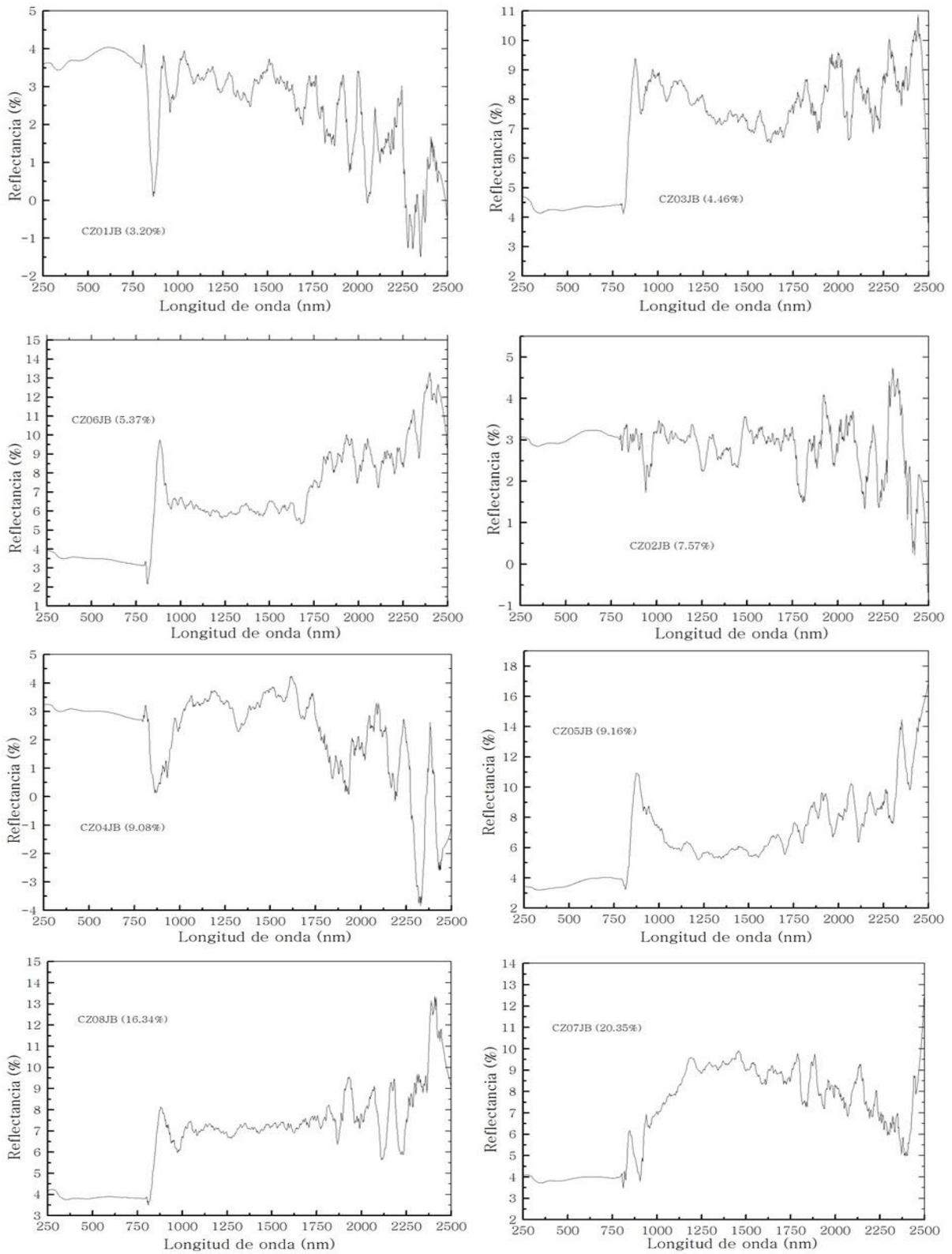


Figura 4.7. Reflectancia difusa de muestras $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ a diferentes concentraciones de selenio, medidos con una longitud de onda entre 200 nm – 2700 nm en un espectrofotómetro UV-Vis.

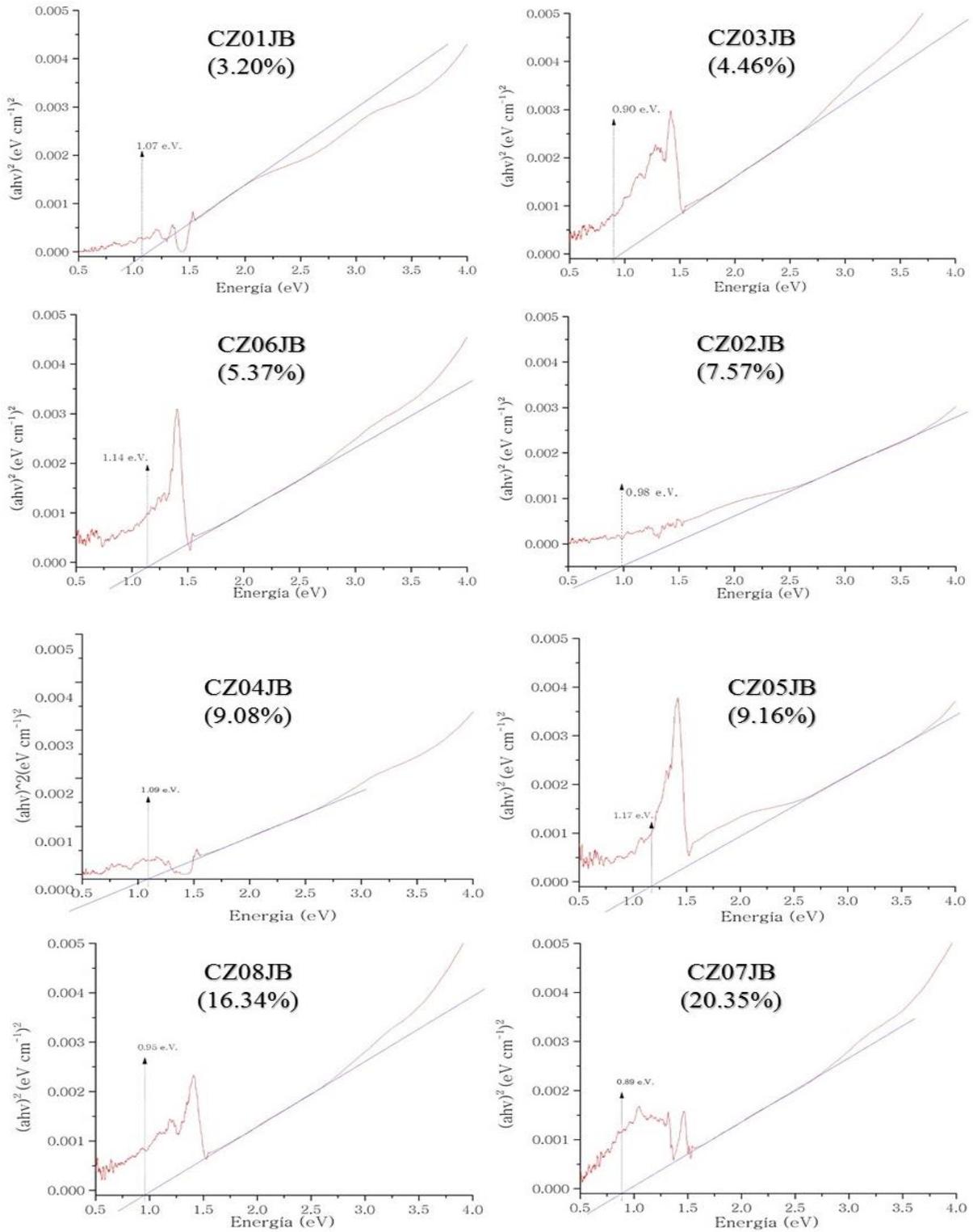


Figura 4.8. Espectros de absorción óptica de polvos de CZTS dopados con 4.46%, 7.57%, 5.37% y 3.20% de selenio.

4.6 Raman

En la figura 4.9, se observa los diferentes espectros Raman de muestras $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ a distintas concentraciones. Los espectros Raman se observan cambios en la intensidad conforme aumenta la concentración de selenio.

Dicho espectro es idéntico al de CZTS puro sin impurificar, sabiendo esto, los resultados de caracterización de rayos X, nos enseñó que la estructura del material CZTS no sufre cambios, pero en la cantidad de concentración de los elementos que conforman el material cuaternario si sufre alteraciones , tal como arrojó los datos la caracterización de EDS.

Comparando estas técnicas de caracterización, se procede a realizar caracterización Raman. Los picos característicos de CZTS en el espectro Raman, se encuentran entre 234 cm^{-1} y 235 cm^{-1} , 172 cm^{-1} [11].

Paulius Gecys, utilizó el método de pulso laser para depositar CSTSe a diferentes medidas de 5, 15, 25 y 1000um. Los espectros típicos Raman de CZTSe fueron medidos en áreas que no afectan al laser para realizar las medidas. El material cuaternario tiene a manifestarse en la frecuencia de vibraciones atómicas que lo caracteriza [12].

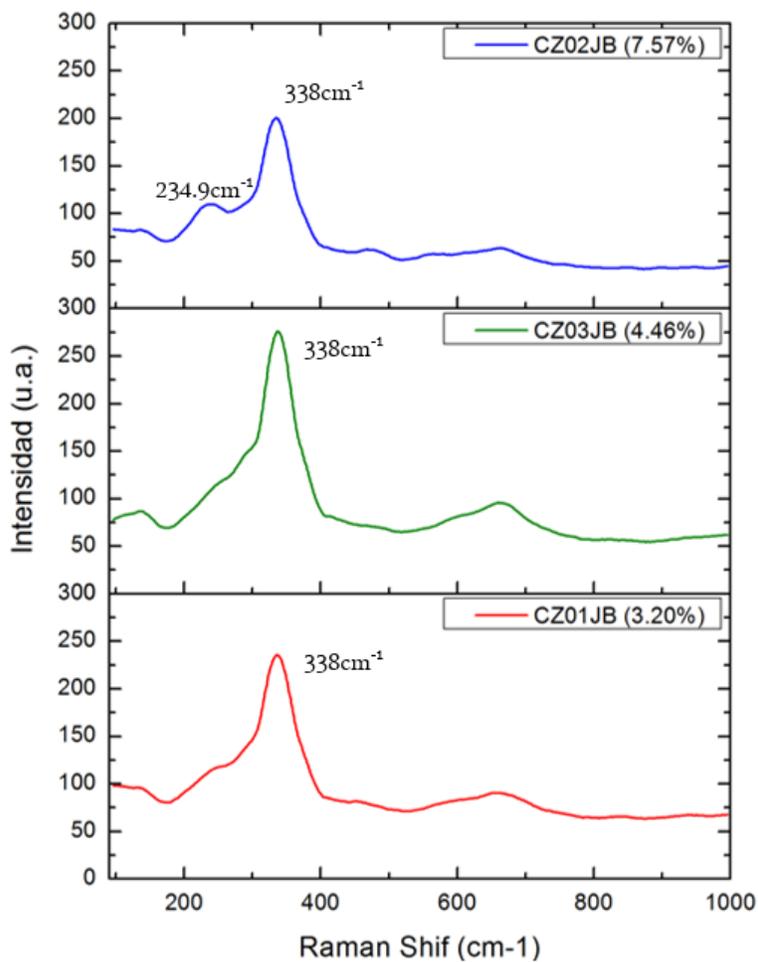


Figura 4.9. Espectros Raman de muestras $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ dopadas con selenio a concentraciones diferentes. Las muestras de CZTS se realizaron bajo las mismas condiciones. Posee la misma IR para CZTS con presencia de selenio.

4.7 Conclusión

Los resultados obtenidos de síntesis de CZTS dopados con selenio por método de Schlenk, podemos concluir lo siguiente:

- a) Al incorporar selenio junto con los reactivos al mismo tiempo, no interfiere drásticamente en la reacción química, aunque el selenio tarda más en reaccionar con los demás reactivos, se obtuvo kesterita (CZTS) dopada con selenio afectando la estructura del cuaternario.
- b) A medida que incrementa la concentración de selenio, los picos característicos de CZTS se desplazan hacia la izquierda, esto por consecuencia de que los átomos de selenio comienzan a sustituir a los átomos de azufre.
- c) A medida que se incorpora el selenio, el tamaño de cristal incrementa hasta una concentración de 9.16 %, posteriormente el tamaño de cristal comienza a disminuir a partir de una concentración de 16.34 %.
- d) Impurificar al CZTS con selenio afecta en los parámetros de red, se observó que a medida que se aumenta la concentración de selenio, los parámetros de red incrementan.
- e) La composición de CZTS cambia conforme aumenta la concentración de selenio durante el proceso de síntesis.
- f) A medida que se aumenta la concentración de selenio, la concentración de cobre y azufre disminuyen.
- g) Al incrementar la concentración de selenio, solo disminuye notoriamente la concentración de cobre y azufre, mientras que la de zinc permanece en un rango de 12-20 % y estaño entre 8-11%.
- h) Las brechas de energía de CZTS impurificado con selenio se calcularon con reflectancia difusa y se aplicó el método de Kubelka-munk obteniendo las brechas energéticas en el rango de 0.89 eV a 1.17 eV. Se observó que a mayor concentración de selenio, la brecha energética aumenta.
- i) Con la línea Schlenk se logró obtener material de CZTS con características ópticas, de composición y estructurales adecuadas para su aplicación como precursor en el desarrollo de películas absorbidora de celdas fotovoltaicas.

4.8 Referencias

- [1] L. Shao, «Facile synthesis of Cu₂ZnSnS₄ nanocrystal».
- [2] K.-L. Ou, «Hot injection synthesis of monodispersed Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ nanocrystals: tunable composition and optical properties.,» 2012.
- [3] J. He, «Effect to selenization time on the growth of Cu₂ZnSnS₄ thin films obtained from rapid thermal processing of stacked metallic layers,» *ELSEVIER*, 2014.
- [4] E. K. Michael, «Nanocomposite synthesis and characterization of kesterite, Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) for photovoltaic applications.,» *ELSEVIER*, 26 march 2013.
- [5] Y. Zheng, «Preparation & characterization of Cu₂ZnSnS₄ of spray-deposited Cu₂ZnSnS₄ thin films,» *solar energy materials & solar cells*, 2009.
- [6] C. H. Hernández, «Reducción fotocatalítica de Hg (II) en disolución acuosa,» *Tesis*, 2009.
- [7] S. K. J. R. B. Danielle Norcini, «Nanocomposite synthesis and characterization of Kesterite, Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) for photovoltaic applications,» *ELSEVIER*, 26 March 2013.
- [8] D. N. S. K. J. R. B. Elizabeth K. Michael, «Nanocomposite synthesis and characterization of Kesterite, Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) for photovoltaic applications,» *ELSEVIER*, 26 March 2013.
- [9] M. Abusnina, «Fabrication and characterization of CZTS thin films prepared by the sulfurization of RF-Sputtered stacked metal precursors.,» *Electronic Materials Vol. 43, No. 9*, 2014.
- [10] L. Z. Y. Y. Q. L. X. X. X. C. S. H. C.Zou, «Facile synthesis of Cu₂ ZnSnS₄ nanocrystal,» *Crystal Engineering Communications* 13, p. 3310, 2011.
- [11] M. H. Chiang, «Effect of hydrazine on the solvothermal synthesis of Cu₂ZnSnS₄ and Cu₂CdSnS₄ nanocrystals of particle-based-deposition of films,» 2013.
- [12] P. Gecys, «Fundamentos de la espectroscopia UV-visible moderna».
- [13] J. T. Jun He, «Effect of selenization time on the growth of Cu₂ZnSnS₄ thin films obtained from rapid thermal processing of stacked metallic layers,» *ELSEVIER*, 2014.
- [14] M.-H. Chiang, «Effect of hydrazine on the solvothermal synthesis of Cu₂ZnSnS₄ and Cu₂CdSnSe₄ nanocrystals of particle-based- deposition of films,» *ELSEVIER*, 2013.