

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTADES DE CIENCIAS QUÍMICA E
INGENIERÍA

División de investigación y posgrado

Maestría en Ciencias de la Energía

“Desarrollo y caracterización del material $\text{Cu}_2\text{ZnFeS}_4$ para utilizarse en una celda solar del tipo Mo/ $\text{Cu}_2\text{ZnFeS}_4$ /Cu-Au”

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias de la Energía

Presenta: IQM. RAFAEL OLVERA RIVAS

Co-dirigido por: Dra. Sandra Mayén Hernández
Dr. Sergio Alfonso Pérez García

CU, Santiago de Querétaro, Qro. Diciembre 2016.



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultades de Ciencias Química e Ingeniería

Maestría en Ciencias de la Energía

“Desarrollo y caracterización del material $\text{Cu}_2\text{ZnFeS}_4$ para utilizarse en una celda solar del tipo $\text{Mo}/\text{Cu}_2\text{ZnFeS}_4/\text{Cu-Au}$ ”

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias de la Energía

Presenta:

IQM. RAFAEL OLVERA RIVAS

Co-dirigido por:

Dra. Sandra Mayen Hernández

Dr. Sergio Alfonso Pérez García

Dra. Sandra Mayen Hernández
Presidente

Mayen Hdez. S.A.
Firma

Dr. Sergio Alfonso Pérez García
Secretario

[Firma]
Firma

Dr. José Santos Cruz
Vocal

[Firma]
Firma

Dr. Francisco de Moure Flores
Suplente

[Firma]
Firma

Dra. Lucero Gómez Herrera
Suplente

[Firma]
Firma

[Firma]
M.S.P. Sergio Pacheco Hernández
Director de la Facultad

[Firma]
Dra. Ma. Guadalupe Flavia Loarca Piña
Directora de Investigación y Posgrado

Centro Universitario
Querétaro, Qro.
Diciembre 2016

Dedicatoria

A mis padres y familiares que siempre me han apoyado y acompañado incondicionalmente a lo largo de toda mi vida.

Agradecimientos

A mis padres y hermanas por su paciencia en los días de ausencia.

A todos mis amigos y compañeros por los aprendizajes compartidos.

A los profesores investigadores del grupo de Materiales Avanzados de la Universidad Autónoma de Querétaro, especialmente a mis asesores que me han ayudado a concretar este proyecto.

A CONACYT por la beca proporcionada en la realización del presente trabajo de investigación.

A la Universidad Autónoma de Querétaro por haberme permitido realizar mis estudios de posgrado en el laboratorio de Materiales Avanzados.

Resumen

La demanda energética en el mundo es cada vez mayor ya que en la actualidad dependemos en gran medida de los combustibles fósiles para satisfacer estos requerimientos. En este trabajo de investigación se desarrolló un nuevo material que puede ser utilizado en celdas solares para aprovechar de una mejor forma la energía que proporciona el sol como una fuente inagotable, renovable y sin consecuencia para el ambiente. Se obtuvo y caracterizó un nuevo material de bajo costo y baja toxicidad para reemplazar a los compuestos de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}$ y CdTe , que se utilizan actualmente en celdas solares y tienen un alto costo de producción debido a la escasez de éstos en la corteza terrestre, además de poseer elementos altamente tóxicos para el ser humano y ambiente. Se utilizó la técnica de co-evaporación en alto vacío para el crecimiento del material $\text{Cu}_2\text{ZnFeS}_3$ sobre un sustrato de molibdeno en película delgada (50 nm de espesor). El material fue caracterizado estructuralmente mediante difracción de rayos X y espectroscopia Raman, ópticamente por espectroscopia UV-Vis, morfológicamente por microscopia electrónica de barrido (SEM), químicamente por espectroscopia de dispersión de energía (EDS) y eléctricamente por el método de cuatro puntas y curvas I-V.

(Palabras clave: Celda solar; Compuesto cuaternario; película delgada; Co-evaporación; $\text{Cu}_2\text{ZnFeS}_3$)

Abstract

Energy demand in the world is increasing, as we currently depend to a large extent on fossil fuels to meet these requirements. In this research work was developed a new material that can be used in solar cells to make better use of the energy provided by the sun as an inexhaustible source, renewable and without consequence for the environment. A new low cost and low toxicity material was obtained and characterized to replace the compounds $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}$ and CdTe , which are currently used in solar cells and have a high cost of production due to the scarcity of these in the earth's crust, besides has elements highly toxic to the human being and environment. The high vacuum co-evaporation technique was used for the growth of the $\text{Cu}_2\text{ZnFeS}_3$ material on a thin film molybdenum substrate (50 nm thick). The material was structurally characterized by X-ray diffraction and Raman spectroscopy, optically by UV-Vis spectroscopy, morphologically by scanning electron microscopy (SEM), chemically by energy dispersive spectroscopy (EDS) and electrically by the four-point method and Curves I-V.

Keywords: (Solar cell; Quaternary compound; thin film; co-evaporation; $\text{Cu}_2\text{ZnFeS}_3$)

ÍNDICE

Dedicatoria	I
Agradecimientos.....	II
Resumen.....	III
Abstract	IV
ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
ÍNDICE DE TABLAS	XI
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	3
2.1 Celdas solares o Fotovoltaicas (PV)	3
2.1.1 Celdas solares de primera generación: Celdas de Silicio	4
2.1.2 Celdas solares de segunda generación: Celdas solares de película delgada.....	5
2.1.2.1 Celdas solares de silicio amorfo	6
2.1.2.2 Celdas solares de Teluro de Cadmio.....	6
2.1.2.3 Celdas solares de Seleniuro de Cobre-Indio-Selenio (CIS) y diseleniuro de Cobre-Indio-Galio.....	7
2.1.3 Celdas solares de tercera generación	7
2.1.3.1 Tecnología concentración fotovoltaica (CPV)	8
2.1.3.2 Celdas solares sensibilizadas por colorantes	9
2.1.3.3 Celdas solares orgánicas.....	9
2.1.3.4 Conceptos nuevos y emergentes sobre celdas solares.....	10
2.2.1 Semiconductores intrínsecos	15
2.2.2 Semiconductores extrínsecos	17
2.3 Calcogenuros.....	20
2.3.1 Kesterita.....	21
2.3.2 Sulfuro de hierro	21
2.3.3 Sulfuro de estaño.....	22
2.3.4 Stannita.....	22
2.4 Métodos para la caracterización de películas delgadas.....	23
2.4.1 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)	23
2.4.2 Espectroscopia Raman	24
2.4.3 Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	26

2.4.4 Difracción de Rayos X	27
2.4.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	29
3. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA	31
4. JUSTIFICACIÓN	33
5. OBJETIVOS	34
Objetivo general.....	34
Objetivos particulares	34
6. MÉTODOS Y MATERIALES	35
6.1 Síntesis de materiales usados en la fabricación de celdas solares basadas en CZTS y CFST	36
6.1.1 Co-evaporación.....	36
6.1.2 Sublimación en Espacio Cerrado (CSS)	38
6.2 Preparación de los sulfuros binarios (CuS, FeS y ZnS).....	38
6.2.1 Materiales y condiciones de crecimiento	38
6.2.2 Sustrato	39
6.2.3. Proceso de evaporación térmica.....	40
6.3 Curvas de calibración de los materiales binarios	41
6.4 Formación de la película de material cuaternario $\text{Cu}_2\text{ZnFeS}_3$ y aplicación de tratamientos térmicos.....	42
6.4.1 Sustrato de vidrio conductor	43
6.4.2 Tratamientos térmicos	43
6.5 Caracterización óptica y eléctrica del material cuaternario	45
6.6 Formación de la celda solar	45
7. RESULTADOS.....	46
7.1 Determinación de condiciones de crecimiento.....	46
7.1.1 Curvas de calibración para sulfuros binarios	46
7.1.2 Crecimiento de material cuaternario	50
7.1.3 Caracterización química	51
7.1.3.1 Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)	51
7.1.3.2 Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....	54
7.1.4 Caracterización estructural	56
7.1.4.1 Rayos X	56
7.1.4.2 Tamaño de Cristal.....	59
7.1.4.3 Espectroscopia Raman	61
7.1.5 Caracterización Morfológica	62

7.1.6 Caracterización eléctrica.....	64
7.2 Caracterización de películas de $\text{Cu}_2\text{ZnFeS}_3$	65
7.2.1 Caracterización óptica	65
7.2.2 Caracterización estructural	68
7.2.2.1 Rayos X	68
7.2.2.1 Espectroscopia Raman.....	72
7.2.3 Caracterización química	73
7.2.3.1 Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)	73
7.2.4 Caracterización morfológica	75
7.2.5 Caracterización eléctrica.....	77
7.3 Formación de la celda solar.....	78
7.3.1 Eficiencia de celda solar	78
8. CONCLUSIONES	82
9. REFERENCIAS.....	84

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Eficiencias máximas alcanzadas de acuerdo a la tecnología de la celda solar (NREL, 2014).....	12
Figura 2. Niveles electrónicos resultantes del enlace entre átomos idénticos. (a) Orbitales moleculares resultantes del solapamiento de dos átomos, cada uno con un único orbital atómico; (b) Cadenas de 4, 6 y N átomos. (c) Densidad de estados de energía (DE DEE) para una cadena infinita de átomos (Candal et al., 2001).	13
Figura 3. Estructura de bandas y distribución de electrones a 0 K para un metal (a) y para un semiconductor intrínseco (b). Esquema simplificado de la estructura de bandas y la distribución de electrones para un semiconductor intrínseco a 0 K (c) y a $T \gg 0$ K. El grisado indica los estados ocupados por electrones (Candal et al., 2001).	14
Figura 4. Bandas prohibidas para materiales semiconductores (Si y Ge) (Farrera, 2010.)	16
Figura 5. Movimiento de huecos en un semiconductor (Farrera, 2010).	17
Figura 6. Cristal de germanio en el que un átomo de Ge ha sido reemplazado por uno de As (Farrera, 2010).	18
Figura 7. Cristal de germanio en el que un átomo de Ge ha sido substituido por uno de Ga (Farrera, 2010.).....	19
Figura 8. Niveles de energía de las impurezas donadoras y receptoras de electrones (Farrera, 2010).....	20
Figura 9. Ilustración del funcionamiento de la espectroscopia Raman por transformada de Fourier.	25
Figura 10 Diagrama esquemático del proceso XPS.....	26
Figura 11. Representación esquemática de la difracción de ondas de los diferentes planos. El vector n es la normal del plano y θ representa la dirección del ángulo de Bragg.	28
Figura 12. Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido.	29
Figura 13. Representación logarítmica de la abundancia de los elementos en la corteza terrestre (Winter, 2012).....	32

Figura 14. Esquema de un sistema de co-evaporación (Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, 2014).	37
Figura 15. Sistema de crecimiento de películas en el laboratorio de materiales avanzados UAQ (Oerlikon Leybold Vacuum Solutions).	41
Figura 16. Ejemplo del cálculo de coeficiente de correlación.	42
Figura 17. Esquema interno de la cámara de vacío y del arreglo utilizado para el depósito de los sulfuros binarios por evaporación (Cifuentes, 2006). ..	43
Figura 18. Horno horizontal (Lindberg Blue M).....	44
Figura 19. Gráficas de espesor vs tiempo de depósito y curvas de calibración de a) ZnS, b) FeS, c) CuS	47
Figura 20 Porcentajes atómicos de los elementos Cu, Zn, Fe y S para las diferentes muestras.	52
Figura 21. Imágenes de la muestra 10 a) área de análisis EDS, b) espectro EDS	53
Figura 22. Espectro de a) azufre, b) cobre, c) hierro, d) zinc del análisis XPS al material CZIS.....	56
Figura 23 Difractograma de la muestra 10 comparado contra a) ZnS, b) FeS y c) CuS	57
Figura 24 Difractograma de la muestra 10 comparado con el de a) $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ y b) $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$	58
Figura 25 Difractograma de la muestra 10 mostrando picos similares de los compuestos cuaternarios	59
Figura 26 Espectro Raman de la muestra 10 comparado con los picos estándar de los sulfuros precursores y material cuaternario	62
Figura 27 Análisis por MEB de la muestra 10, a) imagen superficial, b) sección transversal.....	63
Figura 28. Espectros de transmisión óptica con tratamiento térmico en atmosfera de a) nitrógeno, b) azufre a diferentes temperaturas.....	66
Figura 29. Ancho de banda prohibida para las películas tratadas térmicamente a diferente temperatura en atmosfera de a) nitrógeno, b) azufre.	67

Figura 30 Difractograma de las muestras tratadas térmicamente en atmosfera de nitrógeno comparadas con el estándar de a) CFTS (PDF# 02-1361), b) CZTS (PDF# 44-1476) y c) Fe_2O_3 (PDF# 39-1346)	69
Figura 31 Difractograma de las muestras tratadas térmicamente en atmosfera de azufre comparadas con el estándar de a) CFTS (PDF# 02-1361), b) CZTS (PDF# 44-1476) y c) Fe_2O_3 (PDF# 39-1346)	71
Figura 32 Espectros Raman de las muestras tratadas térmicamente en atmosfera de a) nitrógeno y b) azufre	72
Figura 33 Espectros EDS de a) muestra 10 y b) muestra tratada en nitrógeno a $575^{\circ}C$	74
Figura 34 Imágenes MEB, izquierda muestras tratadas con nitrógeno, derecha muestras tratadas con azufre	77
Figura 35 Gráfica J-V de las cinco celdas solares generadas.....	79
Figura 36 Curva J-V de la celda solar número 5	81

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I. Desarrollo histórico de la eficiencia de celdas solares y sus características de acuerdo a su tecnología (IRENEA, 2012).....	11
Tabla II. Condiciones de depósito.	42
Tabla III. Condiciones de temperatura para el tratamiento térmico.	44
Tabla IV. Datos estadísticos de regresiones lineales.	48
Tabla V. Condiciones de crecimiento del material cuaternario.....	51
Tabla VI Porcentaje atómico del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnFeS}_3$ de las diferentes muestras	52
Tabla VII. Tamaño de cristal calculado a partir de la ecuación de Scherrer.....	60
Tabla VIII Picos principales para la caracterización por medio de espectroscopia Raman.....	61
Tabla IX Resultado del análisis de efecto Hall	64
Tabla X. Valores de E_g obtenidos para las diferentes películas desarrolladas	68
Tabla XI. Porcentaje atómico de las muestras tratadas térmicamente en atmosfera de azufre y nitrógeno.....	73
Tabla XII. Espesor de las películas después de tratamiento térmico	75
Tabla XIII Resultado de análisis de efecto Hall	78
Tabla XIV Parámetros de las celdas fabricadas con el compuesto CZIS.....	80

1. INTRODUCCIÓN

La civilización se encuentra en constante cambio y crecimiento, lo que implica el uso de grandes cantidades de energía eléctrica para satisfacer todas sus necesidades. La energía eléctrica que utilizamos actualmente es generada por los combustibles fósiles y cada día su consumo está en aumento. El uso de este tipo de recursos genera altas emisiones de CO₂ que es un gas causante del efecto invernadero que en la actualidad es un problema a nivel mundial. Otro de los problemas de la dependencia de combustibles fósiles es la inestabilidad en precio del petróleo que está regido por la oferta y la demanda con tendencia al alza y los yacimientos de petróleo, que de acuerdo con algunas estimaciones para el año 2050 se agotarán creando con esto un caos a nivel mundial si no se hace algo a tiempo para evitar el desabasto de combustibles. Por los anteriores factores se ha tenido la necesidad de buscar fuentes de creación de energía alternas a los combustibles fósiles dando origen a las energías renovables como lo es la energía generada por el viento o por el sol a través de generadores eólicos o fotoceldas.

El desarrollo de recursos de energía limpia como alternativa al combustible fósil se ha convertido en una de las tareas más importantes asignadas a los investigadores de la ciencia moderna y la tecnología en el siglo XXI. Dentro de la amplia variedad de fuentes de energía renovables, la energía solar es la mejor alternativa, adecuada para satisfacer la demanda energética de la sociedad moderna. Con el fin de promover el uso de dispositivos fotovoltaicos, es necesario desarrollar celdas solares de bajo costo, alta eficiencia, cuya producción y disposición tengan el menor impacto posible hacia el medio ambiente (Shinde et al., 2012).

La energía solar es ampliamente disponible en todo el mundo y puede contribuir a la reducción de la dependencia de las importaciones energéticas que, como no plantea riesgos de precio de combustible o limitaciones, sino que también mejora la seguridad del suministro. La energía solar aumenta la diversidad energética y coberturas contra volatilidad de los precios de los combustibles fósiles,

los costos de estabilización, por lo tanto, de la generación de electricidad en el largo plazo se plantea como una opción rentable.

La generación a través de dispositivos fotovoltaicos implica la no generación de gases de efecto invernadero (GEI) durante la operación y no emite otros contaminantes (como los óxidos de azufre y nitrógeno); además, consume muy poca o ninguna cantidad de agua. Dado que la contaminación del aire local y además un amplio uso de agua dulce para la refrigeración de las centrales térmicas se están convirtiendo en serias preocupaciones en regiones cálidas o secas, pone de manifiesto los beneficios de la energía solar fotovoltaica como una alternativa cada vez más importante (International Energy, 2014).

2. ANTECEDENTES

2.1 Celdas solares o Fotovoltaicas (PV)

Las celdas solares, también llamadas celdas fotovoltaicas (PV), convierten la luz solar directamente en electricidad. PV recibe su nombre por el proceso de convertir la luz (fotones) en electricidad (voltaje), que se llama el efecto fotovoltaico. El efecto fotovoltaico fue descubierto en 1954, cuando científicos de la Bell Telephone descubrieron que el silicio (un elemento que se encuentra en la arena) crea una carga eléctrica cuando se expone a la luz solar. Pronto las celdas solares se comenzaron a utilizar para proporcionar energía a los satélites espaciales y artículos más pequeños como calculadoras y relojes. Hoy en día, miles de personas alimentan sus casas y negocios con los sistemas fotovoltaicos solares individuales. Las compañías de servicios también están utilizando la tecnología fotovoltaica para grandes centrales eléctricas. Los paneles solares que se utilizan para alimentar hogares y negocios se hacen típicamente de celdas solares combinadas en módulos que contienen alrededor de 40 celdas.

Un hogar típico utilizará aproximadamente de 10 a 20 paneles solares para alimentar el hogar. Los paneles están montados en un ángulo fijo hacia el sur, o pueden ser montados en un dispositivo con movimiento que sigue al sol, lo que les permite capturar más luz de este astro. Para las grandes aplicaciones eléctricas de servicios públicos o industriales, cientos de paneles solares se interconectan para formar un sistema fotovoltaico de gran utilidad-escala.

Las celdas solares tradicionales están hechas de silicio, son por lo general de placa plana y son los más eficientes. Las celdas solares de segunda generación se llaman celdas solares de película delgada ya que están fabricadas a partir de materiales de silicio amorfo o cristalino, tales como telururo de cadmio. Las celdas solares de película delgada utilizan capas de materiales semiconductores con unas cuantas micras de espesor. Debido a su flexibilidad, las celdas solares de película delgada pueden funcionar como tejas en azoteas, fachadas de edificios o los cristales de tragaluces.

Las celdas solares de tercera generación están siendo fabricadas de una variedad de nuevos materiales, que además de silicio, incluyen tintas solares utilizando tecnologías convencionales de impresión a presión, colorantes solares y plásticos conductores. Algunas de las nuevas celdas solares utilizan lentes de plástico o espejos para concentrar la luz solar en una pequeña pieza de material fotovoltaico de alta eficiencia. Los sistemas fotovoltaicos son costosos comparados con otros métodos de generación de energía a través de combustibles fósiles, porque su uso aun es poco empleado, sin embargo, estos sistemas se están volviendo rentables para el uso de los servicios públicos y la industria. Adicionalmente, debido a que las lentes deben ser orientadas al sol, el uso de colectores de concentración se limita a las zonas más soleadas del mundo (NREL, 2014).

2.1.1 Celdas solares de primera generación: Celdas de Silicio

El silicio es uno de los elementos más abundantes en la corteza terrestre. Se trata de un material semiconductor adecuado para aplicaciones fotovoltaicas, con banda prohibida de 1.1 eV. Las celdas y módulos fotovoltaicos de silicio cristalino son los más utilizados; la celda de oblea basada en c-Si domina el mercado actual. Esta es una tecnología madura que utiliza la base de conocimiento acumulado desarrollado dentro de la industria electrónica. Este tipo de celda solar está en producción en masa y las empresas individuales pronto estarán produciendo a razón de varios cientos de MW al año e incluso en la escala GW. El proceso de manufactura de módulos fotovoltaicos de silicio basados en obleas consta de cuatro pasos:

- 1) Producción de poli-silicio
- 2) Producción de lingote/oblea
- 3) Producción de celdas
- 4) Ensamble del módulo

Las celdas de silicio cristalino se clasifican en tres tipos principales dependiendo de cómo se hacen las obleas. Estas celdas son:

- **Monocristalino** (mono c-Si) a veces también llamado un solo cristal (sc-Si).
- **Policristalino** (Poli c-Si), a veces referido como multi-cristalino (mc-Si).
- **EFG silicio en cinta** y crecimiento de la película de silicio definida por el sustrato (EFG hoja de cinta c-Si).

Las tecnologías de silicio cristalino representaron alrededor del 87 % de las ventas globales de PV en 2010 (Schott Solar, 2011). La eficiencia de los módulos de silicio cristalino varía del 14 % al 19 %. Mientras más se investigue y se diversifique su uso, las continuas reducciones de costos son posibles a través de mejoras en los materiales y procesos de fabricación, permitiendo un número de fabricantes de gran volumen a emerger (IRENEA, 2012).

2.1.2 Celdas solares de segunda generación: Celdas solares de película delgada

Las celdas de película delgada pueden potencialmente proveer electricidad a bajo costo más que las de primera generación. Las celdas de película delgada tienen un espesor de 1 a 4 μm . Las celdas son depositadas sobre un sustrato barato como vidrio, polímero o metal. Como consecuencia requiere una menor cantidad de material semiconductor para su producción (hasta un 99 % menos material que las celdas solares cristalinas) y puede absorber la misma cantidad de luz, además, las películas delgadas pueden ser empaquetadas en estructuras flexibles y ligeras, las cuales pueden ser fácilmente integradas dentro de componentes de construcción. Los tres principales tipos primarios de celdas solares de película delgada que han sido comercialmente desarrolladas son:

- Silicio amorfo (a-Si y a-Si/ $\mu\text{c-Si}$).
- Teluro de Cadmio (CdTe).
- Seleniuro de Cobre-Indio (CIS) y Diseleniuro de Cobre-Indio-Galio (CIGS).

2.1.2.1 Celdas solares de silicio amorfo

El silicio amorfo puede ser depositado en un sustrato (de hasta 5.7 m² de vidrio) basado en una técnica continua de deposición, esto reduce considerablemente los costos de producción. Algunas compañías están desarrollando módulos ligeros y flexibles de a-Si perfectamente adecuados para superficies planas y curvas, como techos y fachadas. Actualmente los módulos PV de silicio amorfo tienen eficiencias que están en el intervalo del 4 % al 8 %. Las celdas muy pequeñas fabricadas en laboratorio tienen unas eficiencias de 12.2 % (Mehta, 2010). La principal desventaja de las celdas solares de silicio amorfo es que sufren de una reducción significativa en la potencia de salida con el tiempo (15 % a 35 %), debido a que el sol degrada su rendimiento. Incluso capas más delgadas podrían aumentar la intensidad de campo eléctrico a través del material y proporcionar una mejor estabilidad y menor reducción en la potencia de salida, pero esto reduce la absorción de la luz y por lo tanto la eficiencia de la celda. Adicionalmente las celdas fotovoltaicas de película delgada de CdTe son las más desarrolladas.

Una notable variante de las celdas de silicio amorfo es la película de multi-unión de silicio, la cual consiste en una celda a-Si con capas adicionales de a-Si y silicio microcristalino ($\mu\text{-Si}$) aplicado sobre un sustrato. La ventaja de la capa $\mu\text{-Si}$ consiste en que absorbe más luz desde la parte infrarroja de color rojo, aumentando así la eficiencia hasta el 10 %.

2.1.2.2 Celdas solares de Teluro de Cadmio

Las celdas solares de película delgada tienen menores costos de producción y eficiencias más altas (hasta el 16.7 % [Green et al, 2011]) que otras tecnologías. Esta combinación hace a las películas delgadas de CdTe más económicas y disponibles en la actualidad, con los costos de fabricación de menos de USD 0.75/W (First Solar, 2011). Las dos principales materias primas son el cadmio y telurio. El cadmio es un subproducto de la minería de zinc y telurio es un subproducto de la elaboración del cobre. Un problema potencial es que el teluro se

produce en cantidades mucho más bajas que el cadmio y la disponibilidad en el largo plazo puede depender de si la industria del cobre puede optimizar la extracción, refinación y de los rendimientos de reciclaje. El cadmio también tiene cuestiones en torno a su toxicidad que pueden limitar su uso.

2.1.2.3 Celdas solares de Seleniuro de Cobre-Indio-Selenio (CIS) y diseleniuro de Cobre-Indio-Galio

Estas celdas fotovoltaicas ofrecen las más altas eficiencias de todas las tecnologías fotovoltaicas de capa fina. Las eficiencias actuales de un módulo están en el intervalo de 7 % a 16 %, pero eficiencias de hasta el 20.3 % se han logrado en el laboratorio, muy cerca de la de las celdas c-Si (ZSW, 2010 y Green et al, 2011). La carrera está ahora en aumentar la eficiencia de los módulos comerciales (IRENEA, 2012).

2.1.3 Celdas solares de tercera generación

Las tecnologías PV de tercera generación están en la etapa pre-comercial y varían de tecnologías bajo demostración a nuevos conceptos aún en necesidad de investigación y desarrollo básico (por ejemplo, celdas fotovoltaicas cuánticas-estructuradas). Algunas tecnologías fotovoltaicas de tercera generación están empezando a comercializarse, pero queda por ver cuán exitosas serán en la toma de participación en el mercado de las tecnologías existentes. Hay cuatro tipos de tecnologías fotovoltaicas de tercera generación:

- Concentración fotovoltaica (CPV).
- Celdas solares de colorante sensibilizadas (DSSC).
- Las celdas solares orgánicas.
- Conceptos nuevos y emergentes de celdas solares.

2.1.3.1 Tecnología concentración fotovoltaica (CPV)

Los sistemas de concentración fotovoltaica (CPV) utilizan dispositivos ópticos, tales como lentes o espejos para concentrar la radiación solar directa sobre las celdas solares muy pequeñas de alta eficiencia multi-unión hechas de un material semiconductor. El factor de concentración de la luz solar varía de 2 a 100 soles (baja a media-concentración) hasta 1000 soles (alta concentración). Para ser eficaces, las lentes deben ser orientadas permanentemente hacia el sol, utilizando un sistema de seguimiento de simple o doble eje para concentraciones bajas y altas, respectivamente. Se necesitan sistemas de enfriamiento (activos o pasivos) para algunos diseños de concentración fotovoltaica, mientras que otros enfoques novedosos pueden eludir esta necesidad (IRENEA, 2012).

Los sistemas de baja a media concentración (hasta 100 soles) se puede combinar con celdas solares de silicio, pero las temperaturas más altas reducirán su eficacia, mientras que los sistemas de alta concentración (más allá de 500 soles) generalmente están asociados con celdas solares multi-unión hechas por compuestos semiconductores de los grupos III y V de la tabla periódica (por ejemplo, arseniuro de galio), que ofrecen la más alta eficiencia de conversión fotovoltaica. Las celdas multi-unión (ya sea 'tándem' o "triple" unión) constan de una pila de capas de material semiconductor p-n, cada una hecha de un conjunto distinto de semiconductores, con diferente espacio de banda prohibida y la absorción espectral para absorber la mayor cantidad de energía solar del espectro como sea posible. Los materiales más empleados comúnmente son Ge (0.67 eV), GaAs o InGaAs (1.4 eV), y InGaP (1.85eV). Una celda de triple unión con intervalos de ancho de banda prohibida de 0.74, 1.2 y 1.8 eV alcanzaría una eficiencia teórica del 59 %. Dada su complejidad y costos, múltiples uniones se utilizan para las celdas solares en áreas pequeñas con alta concentración de la luz solar o en las aplicaciones espaciales (Nature Photonics, 2010).

2.1.3.2 Celdas solares sensibilizadas por colorantes

Las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC) utilizan celdas solares foto-electroquímicas, las cuales se basan en estructuras de semiconductores formados entre un ánodo foto-sensibilizado y un electrolito. En un típico DSSC, los nanocristales semiconductores actúan como antenas que recolectan la luz del sol (fotones) y la molécula de colorante es responsable de la separación de la carga (fotocorriente). Este proceso es único, ya que imita la fotosíntesis natural (O'Regan, Grätzel, 1991). Estas celdas son atractivas debido a que utilizan materiales de bajo costo y son fáciles de fabricar. Ellas liberan electrones desde, por ejemplo, dióxido de titanio cubierto por un pigmento absorbente de luz. Sin embargo, su rendimiento puede degradarse con el tiempo con la exposición a la luz UV y el uso de un electrolito líquido puede ser problemático cuando hay un riesgo de congelación.

La eficiencia archivada en laboratorio es de alrededor del 12 %, sin embargo, las eficiencias comerciales son bajas, típicamente por debajo del 4 % al 5 %. La razón principal de la baja eficiencia se debe a que hay muy pocos colorantes que pueden absorber una amplia gama espectral. Un área interesante de investigación es el uso de semiconductores nanocristalinos que puedan permitir DSSCs que tengan un amplio espectro de cobertura. Se han estudiado y probado miles de colorantes orgánicos con el fin de diseñar, sintetizar y ensamblar materiales nanoestructurados que permitan eficiencias de conversión de mayor potencia para DSSCs (IRENEA, 2012).

2.1.3.3 Celdas solares orgánicas

Las celdas solares orgánicas se componen de materiales orgánicos o polímeros (tales como polímeros orgánicos o moléculas orgánicas pequeñas). Son baratos, pero no son muy eficientes. Estas celdas representan un nicho tecnológico, pero su desarrollo futuro no está claro. Su éxito en los últimos años se ha debido a muchas mejoras importantes que han llevado a una mayor eficiencia. Las eficiencias de los módulos fotovoltaicos orgánicos se encuentran hasta ahora, en el intervalo

de 4 % a 5 % para los sistemas comerciales y de 6 % a 8 % en el laboratorio (OrgaPVnet, 2009).

2.1.3.4 Conceptos nuevos y emergentes sobre celdas solares

Además de las tecnologías de tercera generación antes mencionadas, hay una serie de nuevas tecnologías de celdas solares en fase de desarrollo que se basan en el uso de puntos cuánticos/cables, pozos cuánticos, o tecnologías de súper enrejado (Nozik, 2011 y Raffaele, 2011). Estas tecnologías son susceptibles de ser utilizadas en la concentración de tecnologías fotovoltaicas donde podrían alcanzar eficiencias muy altas mediante la superación de las limitaciones termodinámicas de las celdas convencionales (cristalinas). Sin embargo, estos enfoques de alta eficiencia están en la fase de investigación de materiales fundamentales. Más alejadas del mercado son los nuevos conceptos, a menudo incorporando tecnologías facilitadoras como la nanotecnología, que pretenden modificar la capa activa para adaptarse mejor el espectro solar (Leung, 2011). La Tabla I y la Figura 1 muestran el desarrollo histórico de la eficiencia máxima de distintos tipos de celdas solares.

Tabla I. Desarrollo histórico de la eficiencia de celdas solares y sus características de acuerdo a su tecnología (IRENEA, 2012).

Tecnología	1° Generación PV			2° Generación PV			3° Generación PV		
	Unidades monocristalino (sc-Si)	Silicio policristalino (pc-Si)	Silicio amorfo (a-Si)	Silicio amorfo (a-Si)	Diselenuro de Cobre Indio Galio (CIS/CIGS)	Celda solar de telururo de cadmio	Compuestos de III-V multijuniones, PV concentrado (CPV)	Colorantes sensibilizados (DSSC)	Orgánicas o Polímeros (OPV)
Eficiencia de la mejor investigación para la celda solar a AM1.5*	24.7		10.4 Unión simple 13.2 Tandem	20.3	16.5	43.5	11.1	11.1	
Eficiencia solar confirmada a AM1.5*	20-24	14-18	6-8	10-12	8-10	36-41	8.8	8.3	
Eficiencia de módulo PV comercial a AM1.5*	15-19	13-15	5-8	7-11	8-11	25-30	1.5	1	
Máxima eficiencia confirmada para un módulo PV	23	16	7.1 / 10.0	12.1	11.2	25	-	-	
Costo actual de un módulo PV	<1.4	<1.4	0.8	0.9	0.9	-	-	-	
Participación en el mercado en 2009	83	3	1	13	-	-	-	-	
Participación en el mercado en 2010	87	2	2	9	-	-	-	-	
Máximo poder de salida en el módulo PV	320	320	300	120	120	120	-	-	
Tamaño del módulo PV	2	1.4-2.5	1.4	0.6-1.0	0.72	-	-	-	
Área necesaria por kW	7	8	15	10	11	-	-	-	
Estado de comercialización	Maduro con larga escala en producción	Maduro con larga escala en producción	Primera fase de desarrollo, escala de producción media	Primera fase de desarrollo, escala de producción media	Primera fase de desarrollo, escala de producción baja	Inicio de comercialización, pequeña escala de producción	Fase de investigación	Fase de investigación	

* Condiciones estándar de prueba, temperatura 25°C, intensidad luminosa 1000W/m², masa de aire 1.5.

Best Research-Cell Efficiencies

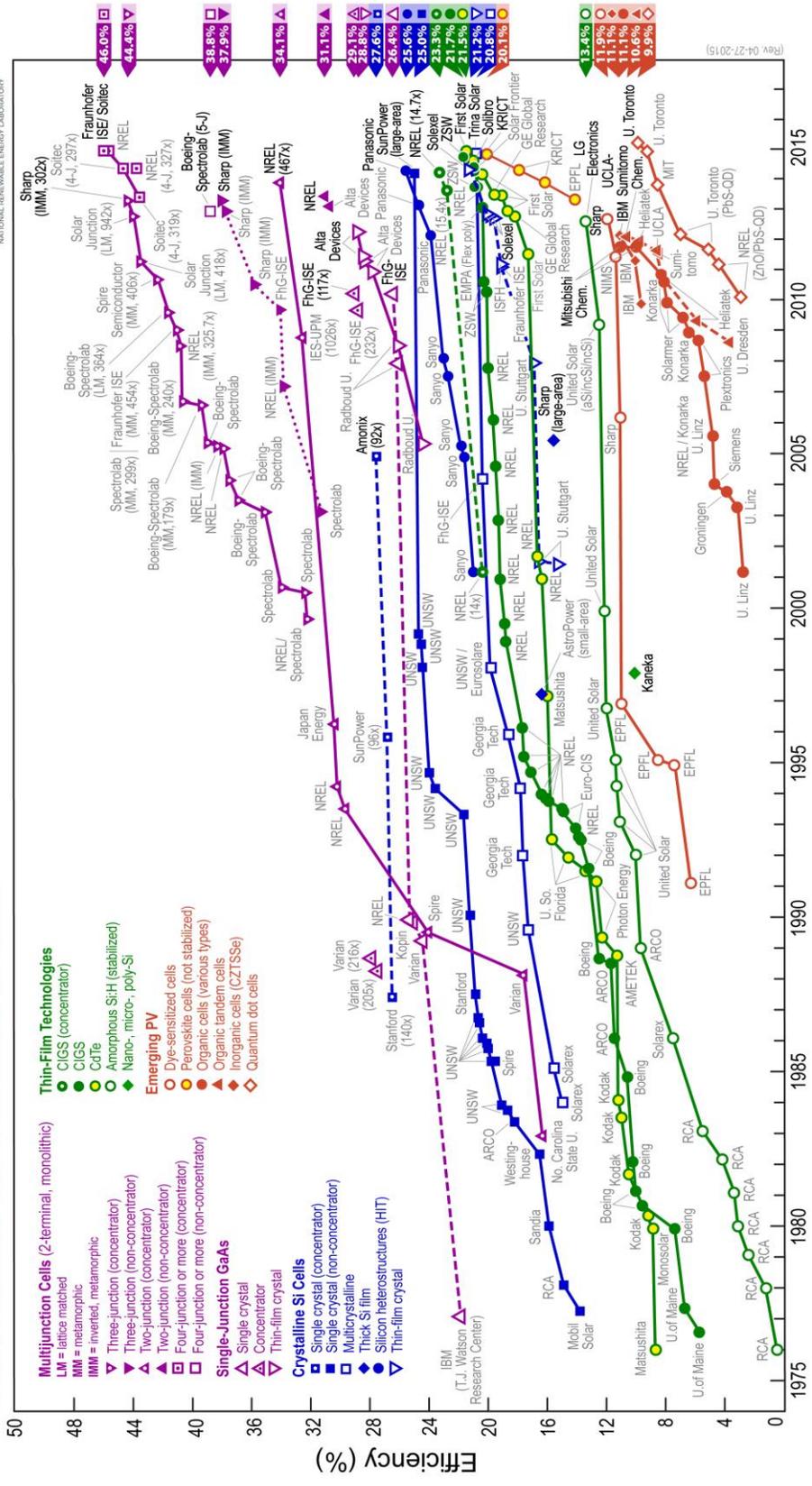


Figura 1. Eficiencias máximas alcanzadas de acuerdo a la tecnología de la celda solar (NREL, 2014).

2.2 Semiconductores

Los semiconductores constituyen una amplia clase de materiales cuya conductividad eléctrica aumenta con la temperatura y es significativamente menor que la de los metales; los semiconductores sólidos (generalmente óxidos o calcogenuros) tienen varios átomos que constituyen una red tridimensional infinita. El solapamiento de los orbitales atómicos va más allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red; resulta entonces una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos. La construcción de la configuración electrónica se esquematiza en la

Figura 2

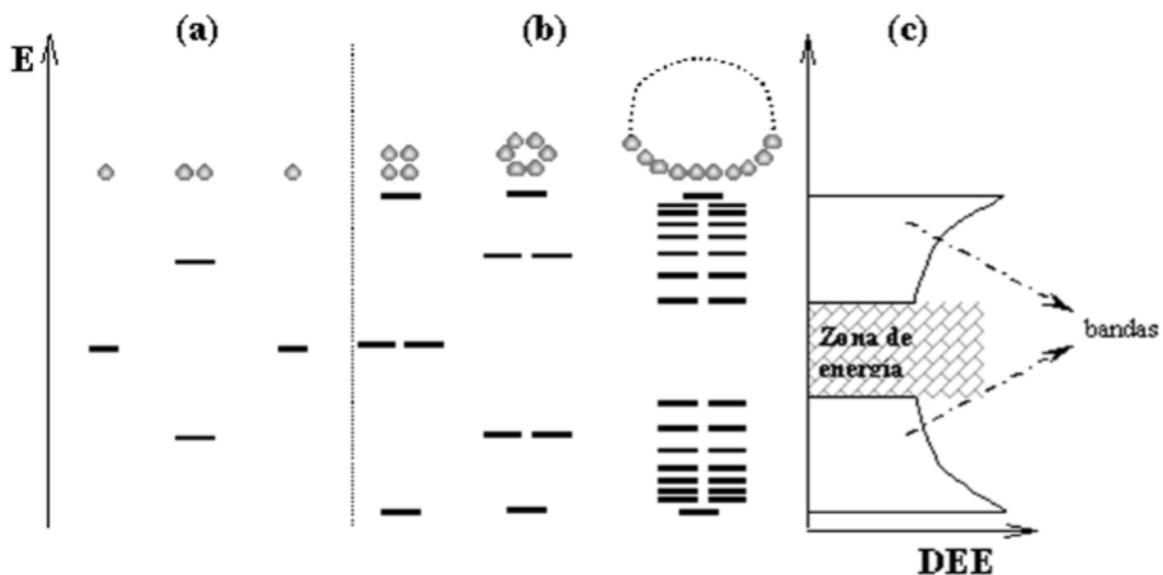


Figura 2. Niveles electrónicos resultantes del enlace entre átomos idénticos. (a) Orbitales moleculares resultantes del solapamiento de dos átomos, cada uno con un único orbital atómico; (b) Cadenas de 4, 6 y N átomos. (c) Densidad de estados de energía (DE DEE) para una cadena infinita de átomos (Candal et al., 2001).

Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos “permitidos”; cada uno de estos intervalos es una “banda de energía prohibida”, E_g . A los fines de los procesos fotovoltaicos y de la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos, las bandas que limitan el E_g de interés son la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía. Ambas bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y, según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos (en inglés, highest occupied molecular orbital, HOMO, y lowest unoccupied molecular orbital, LUMO).

En el estado fundamental, y a 0 K, los electrones ocupan estos estados electrónicos (dos electrones con spin opuesto por cada estado) hasta un determinado valor de energía, E_F , quedando los estados con energía mayor que E_F desocupados, como se esquematiza en la Figura 3.

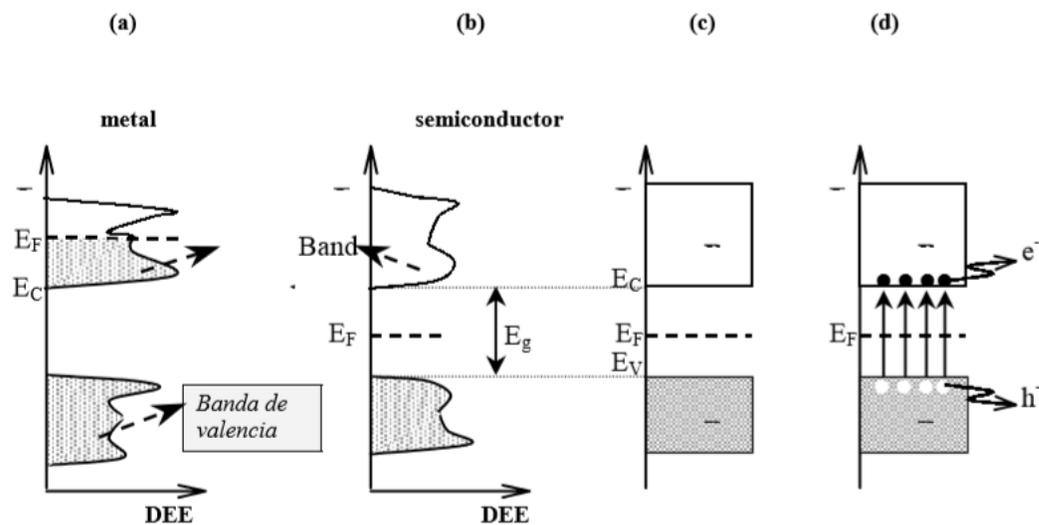


Figura 3. Estructura de bandas y distribución de electrones a 0 K para un metal (a) y para un semiconductor intrínseco (b). Esquema simplificado de la estructura de bandas y la distribución de electrones para un semiconductor intrínseco a 0 K (c) y a $T \gg 0$ K. El grisado indica los estados ocupados por electrones (Candal et al., 2001).

La energía de Fermi, E_F , coincide a 0 K con el potencial químico de los electrones. A temperaturas mayores, la excitación térmica promueve electrones a niveles por encima de E_F , y la fracción de estados ocupados se extiende hasta $E_F + k_B T$ (k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura). Consecuentemente, se desocupa una fracción equivalente de estados en el intervalo $E_F - k_B T$ (Candal et al., 2001).

La posición de la energía de Fermi con respecto a las bandas de valencia y de conducción distingue a los metales de los semiconductores y aislantes. Para los primeros, E_F cae dentro de la banda de conducción mientras que, para semiconductores y aislantes, cae en la banda de energía prohibida. La diferencia entre un semiconductor y un aislante está dada por el ancho de la banda de energía prohibida, E_g . Para los semiconductores E_g es suficientemente pequeño como para que sea posible excitar (térmicamente, con luz o con descargas eléctricas) electrones de la banda de valencia a la de conducción.

La conductividad de un material está directamente relacionada con la existencia de portadores de carga. En los metales, los portadores son los electrones en la banda de conducción parcialmente llena (Figura 3.a), en los semiconductores los portadores son los electrones en la banda de conducción y los huecos en la banda de valencia (Figura 3.b). Electrones (e^-) y huecos (h^+) tienen cargas opuestas y, por lo tanto, son acelerados en direcciones opuestas en presencia de un campo eléctrico. Por convención, la energía de las cargas negativas (electrones) aumenta hacia arriba; consecuentemente, la energía de los huecos (cargas positivas) aumenta hacia abajo (Candal et al., 2001).

2.2.1 Semiconductores intrínsecos

Los semiconductores se encuentran situados, por lo que hace a su resistencia, entre los conductores y los aislantes, ya que a temperaturas muy bajas difícilmente conducen la corriente eléctrica y más bien se comportan como aislantes, pero, al elevar su temperatura o al ser sometidos a un campo eléctrico externo, su comportamiento cambia al de los conductores. Estos semiconductores son

conocidos como intrínsecos, en ellos, las bandas de conducción y valencia se encuentran separadas por una barrera de energía (banda prohibida) más pequeña (comparada con la del diamante), de aproximadamente 1 eV (1.1 eV para el Si y 0.7 eV para el Ge) como se muestra en la Figura 4.

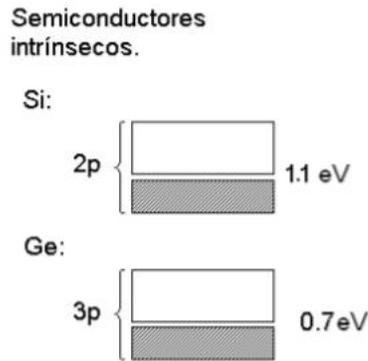


Figura 4. Bandas prohibidas para materiales semiconductores (Si y Ge) (Farrera, 2010.)

En este tipo de materiales, cuando se transfiere un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, se crea un hueco que actúa como un transportador de carga positiva, fenómeno que eventualmente puede crear una corriente positiva.

Para entender el movimiento relativo de los huecos, podemos imaginar a los electrones como esferas que se mueven por un tubo Figura 5, (a) Cuando una esfera (electrón) se disloca, deja un espacio vacío (hueco positivo), el cual es ocupado inmediatamente por la esfera (electrón) adyacente, (b) y (c). El desplazamiento se repite hasta que la última esfera (electrón) se mueve, dejando un último espacio vacío (hueco), (d). El movimiento de las esferas hacia la izquierda, genera un movimiento aparente de los espacios vacíos hacia la derecha. De la misma manera, puede entenderse el movimiento, en sentidos opuestos, de los electrones (negativos) y huecos positivos, en un semiconductor.

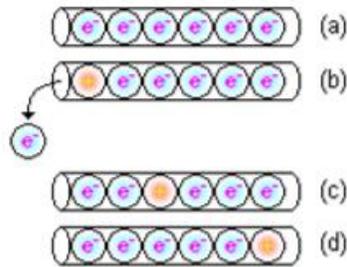


Figura 5. Movimiento de huecos en un semiconductor (Farrera, 2010).

En los semiconductores intrínsecos, el número de electrones disponibles para la conducción y los correspondientes huecos formados, se encuentran en igual número y los materiales de este tipo son de poca utilidad para la electrónica. Sin embargo, cuando se agregan ciertos átomos (impurezas) a estos materiales, sus propiedades eléctricas cambian notablemente. Así, cuando se agrega una impureza donadora de electrones, la proporción de electrones será mayor que la de huecos, y el material se comportará como un portador de carga negativa (electrónica), aunque los huecos estarán presentes en menor proporción. De la misma forma, cuando se agrega una impureza receptora de electrones, el material semiconductor se convertirá en un semiconductor portador de carga positiva (huecos), con electrones presentes en menor proporción. Al proceso de controlar la calidad y la cantidad de las impurezas, de una clase o de otra, se denomina dopaje. A los materiales semiconductores con impurezas de un tipo u otro, se conocen como semiconductores extrínsecos.

2.2.2 Semiconductores extrínsecos

Cuando se agregan átomos pentavalentes (donador), como el As, al germanio, se forman enlaces covalentes con los átomos de Ge. En la Figura 6 se observa el esquema de una red cristalina de Ge, en el que un átomo de Ge ha sido reemplazado por uno de As. Como se sabe, la estructura electrónica del As ($[\text{Ar}]3d^{10}4s^23p^3$) es similar a la del Ge ($[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^2$), solo que el As posee un

electrón adicional en su capa externa. No obstante, el As puede aún formar enlaces covalentes con el Ge, como se observa en la Figura 6.

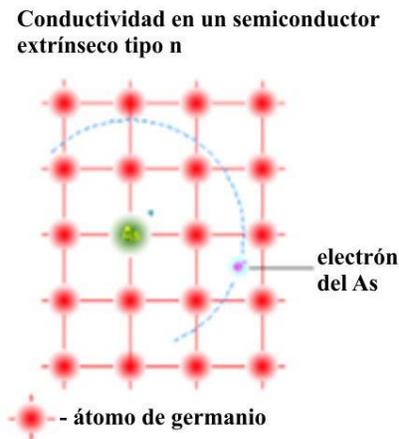


Figura 6. Cristal de germanio en el que un átomo de Ge ha sido reemplazado por uno de As (Farrera, 2010).

Consecuentemente, en este caso, el átomo de As adquiere una carga positiva, dejando un electrón disponible para la posible conducción en la red. Este proceso da por resultado un semiconductor de Ge cuyas propiedades han sido modificadas, pues en el semiconductor formado (semiconductor extrínseco), hay más electrones disponibles y el material se denomina ahora semiconductor tipo n.

En forma similar, si la impureza agregada son átomos trivalentes (aceptor), como el Ga ($[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^1$) o el In ($[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^1$), se forman nuevamente enlaces covalentes (Sells, 1980) con el Ge, pero ahora se tendrán cargas positivas disponibles (huecos), ya que el aceptor (Ga, por ejemplo), solo tiene un electrón en su capa más externa. De la misma forma, cuando se agrega como impureza átomos de Ga a la matriz de Ge, se forma otro semiconductor extrínseco, al cual ahora se le denomina semiconductor tipo p, Figura 7.

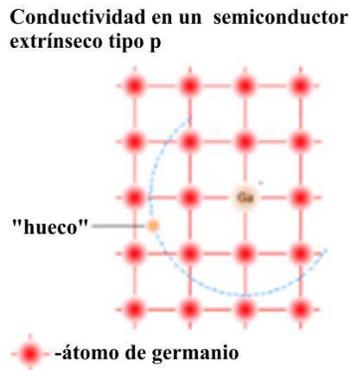


Figura 7. Cristal de germanio en el que un átomo de Ge ha sido substituido por uno de Ga (Farrera, 2010.)

Al agregar, en forma controlada, alguno de los dos tipos de impurezas a una matriz de germanio (muy puro), se dice que el germanio ha sido dopado. Para poder entender estos dos fenómenos, hay que hacer referencia a la Figura 7, en la cual se ven dos esquemas (correspondientes a cada caso). Cuando se dopa un semiconductor (intrínseco), las bandas de valencia y de conducción se hallan más cerca que en el material original. Esto significa que la barrera de energía (banda prohibida), se ha reducido, siendo ahora menor a 0.7 eV, en el caso del germanio. En un caso, cuando la impureza es un donador, los niveles de energía de la impureza se encuentran inmediatamente debajo de la banda de conducción del Ge, de manera que los electrones débilmente ligados a la impureza, ahora pueden ser promovidos más fácilmente a dicha banda. Por otro lado, en el caso de la impureza receptora, los niveles de energía de la impureza se encuentran inmediatamente por encima de la banda de valencia, por lo que los electrones de esta banda pueden eventualmente moverse hacia arriba, promoviendo la formación de huecos en el material semiconductor Figura 8.

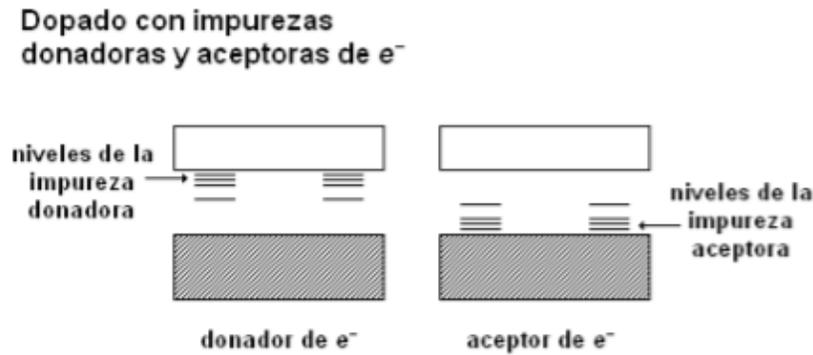


Figura 8. Niveles de energía de las impurezas donadoras y receptoras de electrones (Farrera, 2010).

2.3 Calcogenuros

Los calcogenuros son una serie de compuestos químicos que contienen un anión formado por un elemento anfígeno (Grupo 16) y un elemento metal de carácter electropositivo. En el caso del oxígeno estos derivados son denominados "óxidos", siendo el término calcogenuro empleado para referirse a los sulfuros, selenuros y telururos, el polonio es poco utilizado dadas sus propiedades radioactivas. En la naturaleza aparecen como minerales mena de metales y de anfígenos como el azufre en el caso de la pirita. Los calcogenuros tienen aplicación en el campo de la xerografía y también presentan interés en la nano-optoelectrónica debido a la diferencia de propiedades eléctricas entre sus fases cristalinas

Los calcogenuros son constituidos por elementos de la columna VI (S, Se, Te), (llamados calcógenos porque están asociados con los minerales de cobre) aliados con elementos de las columnas III (In, Tl), IV (Si, Ge, Pb) y V (P, As, Sb). Encontraron su primera aplicación muy importante con la invención del procedimiento de xerografía basado en la carga y descarga de vidrios de selenio o de As_2Se_3 sometidos a la acción combinada de un campo eléctrico y de luz visible (Blétry, 2009).

2.3.1 Kesterita

La Kesterita $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ o sulfuro de cobre zinc estaño (CZTS) es un material semiconductor cuaternario el cual ha generado interés desde la década pasada para aplicaciones fotovoltaicas en películas delgadas. Estas películas semiconductoras son tipo p y tienen un alto coeficiente de absorción óptica mayor a 10^4 cm^{-1} en el intervalo visible y un ancho de banda prohibida (E_g) directo de aproximadamente 1.4-1.5 eV (Mali et al., 2012) el cual se acerca al valor óptimo para la conversión fotoeléctrica (Li et al., 2015). El CZTS ofrece propiedades ópticas y electrónicas favorables que son una ventaja en aplicaciones de película delgada y es compuesto por abundantes elementos y además no tóxicos (Michael et al., 2013). Actualmente el record de una celda fotovoltaica creada con CZTS es del 10 % (Barkhouse et al, 2011) usando una solución basada en hidracina para un recubrimiento por centrifugación en un sustrato de recubierto de molibdeno. El proceso actual para el CZTS es caro o perjudicial para el medio ambiente (Barkhouse et al, 2011), requiriendo fuertes solventes orgánicos y/o grandes cantidades de energía para el proceso. En técnicas de nanocompositos, la síntesis de un material deseado usando como precursores nanopartículas, presentan una única alternativa para explorar el crecimiento de cristales en aleaciones complejas de calcogenuros (Wang, Gong, 2011) y podrían permitir el desarrollo a gran escala de películas delgadas basadas en CZTS para la generación de energía.

2.3.2 Sulfuro de hierro

El sulfuro de hierro o pirita FeS_2 es un material no tóxico y de gran abundancia terrestre puede ser usado como un material semiconductor para celdas solares fotovoltaicas con prometedora alta eficiencia cuántica para la generación de fotocorriente (al menos un 33% con luz visible). Presenta una banda prohibida de $0.95 \pm 0.15 \text{ eV}$ significativamente menos que el silicio que es muy utilizado para la generación de celdas solares las cuales tienen una banda prohibida de 1.1 eV. Otra de las propiedades de la pirita es que como bien se sabe este compuesto puede

existir como material tipo n y también como tipo p además de que puede ser dopado fácilmente (Ennaoui, Tributsch, 1984).

Se han realizado experimentos y cálculos para aumentar la banda prohibida de este compuesto y se ha descubierto que al formar capas finas de compuestos ternarios como Fe_2SiS_4 y FeGeS_4 se presentan bandas prohibidas de 1.4 – 1.5 eV (Yu et al, 2011).

Una de las técnicas que promete una banda prohibida de 1.85 eV es la de deposición por baño químico sobre sustratos de vidrio en los que se depositó este compuesto (Kassim et al, 2010).

2.3.3 Sulfuro de estaño

El sulfuro de estaño es un compuesto que se encuentra en el grupo de semiconductores de IV-VI, las capas delgadas de sulfuro de estaño SnS presentan una banda prohibida dependiendo de la técnica de deposición y condiciones, variando entre 1.1 y 1.7 eV. Es un compuesto que puede ser utilizado para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos, electrópticos, debido a su alto coeficiente de absorción y adecuada banda prohibida aunado a su alta conductividad eléctrica (Devika et al, 2006).

2.3.4 Estannita

Es un semiconductor formado cuaternario por $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (CFTS), que son elementos abundantes en la corteza terrestre, basado en las calcopiritas, de gran fotoestabilidad, presenta un E_g ideal de 1.28 eV (Ozel et al., 2015), indicando que puede ser un material conveniente para aplicaciones de celdas solares. La estructura del CFTS es similar al del CZTS pero las aplicaciones de los nanocristales aún siguen siendo escasas (Yan et al., 2012). Este semiconductor recientemente ha reportado una eficiencia del 8.03%. Sin embargo, la mayoría de los trabajos reportados solo se han concentrado en el método para sintetizarlo. (Zhou et al., 2015). Su identificación se ha vuelto un problema para los

investigadores, ya que es muy difícil diferenciar experimentalmente contra la Kesterita debido a su similitud en la forma cristalográfica (Fontané et al., 2012).

2.4 Métodos para la caracterización de películas delgadas

En este trabajo de investigación se utilizaron diversas técnicas para la caracterización del nuevo compuesto, que es parte de una celda solar, cabe destacar que cada una de las técnicas proporciona información detallada respecto a alguna propiedad del material, de acuerdo a su aplicación. Es en esta sección se presentan los principios fundamentales de dichas técnicas.

2.4.1 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)

Dentro de la gama general de radiación electromagnética que es de interés para los químicos, la espectroscopia UV-Vis ocupa sólo una frecuencia muy estrecha o de la región de número de onda. Sin embargo, este intervalo es de extrema importancia, ya que las diferencias de energía corresponden a las de los estados electrónicos de los átomos y moléculas; por lo tanto, el concepto de "espectroscopia electrónica". Por otra parte, en la región espectral visible las interacciones entre la materia y la radiación electromagnética se manifiestan como color. Esto llevó a los investigadores a principios de los métodos de medida, los principios básicos de los cuales todavía se aplican hoy en día (Perkampus, 1992).

La espectroscopia UV-Vis se basa en el principio de la transición electrónica en los átomos o moléculas, en la absorción de energía adecuada a partir de una luz incidente sobre la muestra que permite a los electrones excitarse desde un estado de energía más bajo a estado de energía excitado superior. Mientras que, la interacción con la luz infrarroja provoca que las moléculas se sometan a las transiciones vibratorias, la longitud de onda más corta con altas radiaciones de energía en el UV (200-400nm) y el intervalo visible (400-700nm) del espectro electromagnético hace que muchos átomos y/o moléculas se sometan a transiciones electrónicas. Dado que el espectro de absorción de revela información sobre transición electrónica, el inicio de la absorción es considerado como el

intervalo de banda semiconductor de o polímeros conjugados. Muchos también consideran que el pico del espectro de absorción como el ancho de banda prohibida (UV-vis spectroscopy).

2.4.2 Espectroscopia Raman

Actualmente existe una gran variedad de técnicas espectroscópicas muy utilizadas cotidianamente en el quehacer científico. La espectroscopia Raman convencional mide la intensidad de la radiación como una función de la frecuencia (o del número de onda). Por otro lado, los instrumentos FT miden la intensidad de la luz de muchas longitudes de onda simultáneamente. Este espectro se convierte en uno convencional por medio de una transformada de Fourier. La forma de la onda en el experimento FT-Raman se ilustra en la Figura 9. La Figura 9 b muestra la transformada de Fourier, la cual produce un pico a una frecuencia ω . En la Figura 9 c se representa la suma de dos ondas de diferente frecuencia. El resultado de la transformada de Fourier da (Figura 9 d) un espectro con dos picos: uno en ω_0 y el otro en $10 \omega_0$, donde la frecuencia más baja es la misma que la de la Figura 9 b y la otra es diez veces más grande. La característica esencial de la técnica FT es que se detectan todas las longitudes de onda al mismo tiempo. Esto proporciona una mejora en la resolución, en el tiempo de adquisición del espectro y en la razón señal-ruido (S/R) sobre la espectroscopia Raman convencional (Pérez et al).

Tanto los instrumentos Raman por transformada de Fourier (FT-R) como los instrumentos infrarrojos por transformada de Fourier (FT-IR) miden luz absorbida o emitida por una muestra; esta medida provee información valiosa acerca de la composición química del material estudiado.

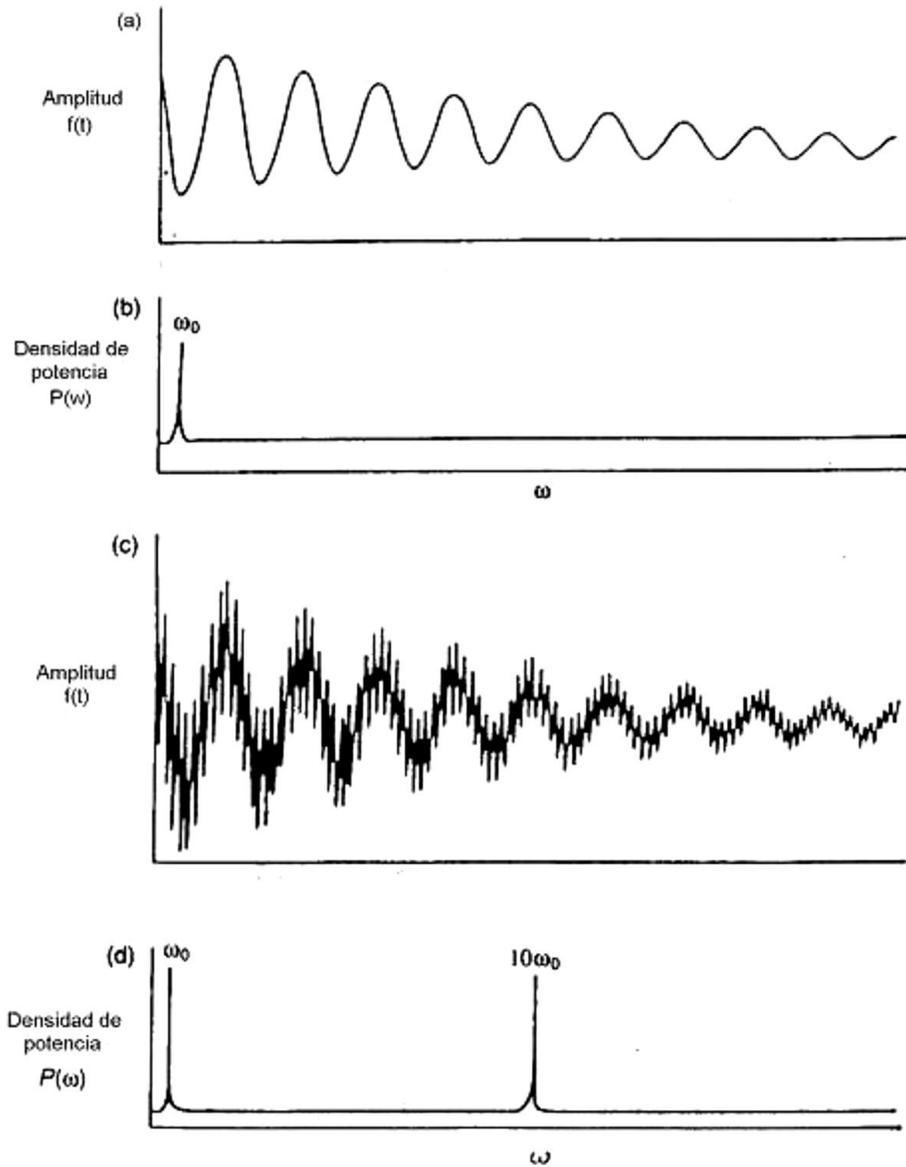


Figura 9. Ilustración del funcionamiento de la espectroscopia Raman por transformada de Fourier.

2.4.3 Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La XPS se interesa en una forma especial de fotoemisión, esto es, la expulsión de un electrón de un nivel de núcleo por un fotón de Rayos X de energía $h\nu$. La energía de los fotoelectrones emitidos es analizada, por el espectrómetro de electrones y los datos son presentados como una gráfica de intensidad (generalmente se expresa como cuentas o cuentas/s) frente a la energía del electrón los rayos X inducidos por el espectro de fotoelectrones. El proceso de fotoemisión se muestra esquemáticamente en la Figura 10 donde un electrón de la capa K es expulsado del átomo (un fotoelectrón 1s) debido a la fotoionización. El espectro de fotoelectrones reproducirá la estructura electrónica de un elemento con bastante precisión, ya que todos los electrones con una energía de enlace inferior a la energía del fotón se presentarán en el espectro (Watts and Wolstenholme, 2003). **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**

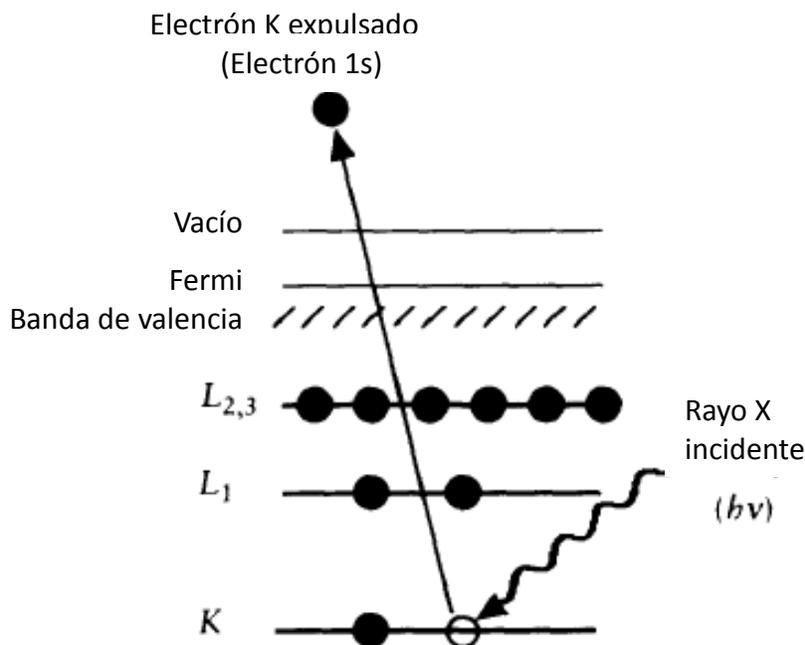


Figura 10 Diagrama esquemático del proceso XPS

2.4.4 Difracción de Rayos X

El método de difracción de rayos X en general y en particular de polvo cristalino es el único método analítico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único llamado patrón de difracción. Así, pueden compararse un diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra patrón, y determinar su identidad y composición química (Skoog and West, 1980).

Un patrón de difracción contiene una gran cantidad de información de las cuales tres parámetros son de especial interés:

- La posición de la difracción máxima.
- Las intensidades de los picos.
- La distribución de intensidad como una función del ángulo de difracción.

Las tres piezas de información pueden, en principio, ser utilizados para identificar y cuantificar el contenido de la muestra, así como para calcular el tamaño de los cristalitas del material y la distribución, la cristalinidad, el estrés y la tensión. (Jenkins, 2006).

Los rayos X se llevan a cabo generalmente bombardeando un metal con electrones de menor energía y producen son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. Poseen una energía mayor que la radiación UV y menor que la de los rayos gama, el intervalo de longitudes de onda de los Rayos X comprende desde aproximadamente 10^{-6} nm hasta 10nm.

La técnica consiste en hacer incidir un haz de Rayos X sobre el sólido sujeto a estudio. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg. La misma postula que cuando un haz de Rayos X incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo θ una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie; la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, nuevamente una fracción es dispersada y así sucesivamente con cada capa hasta la profundidad de aproximadamente 1000nm, lo que lo hace una técnica másica, todo esto se representa en la Figura 11(Jenkins, 2006).

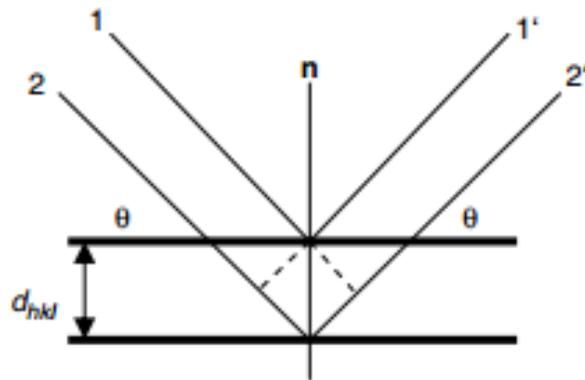


Figura 11. Representación esquemática de la difracción de ondas de los diferentes planos. El vector n es la normal del plano y θ representa la dirección del ángulo de Bragg.

Figura 11

2.4.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido permite la observación directa de todo tipo de superficies además extiende el rango de resolución de las imágenes hasta una escala manométrica. Además de esto, también proporciona información sobre la topografía y la estructura cristalográfica de todo tipo de materiales estructurales. Si a este microscopio está equipado con un espectrómetro de Rayos X, este podrá obtener información cualitativa y cuantitativa. La Figura 12 muestra un esquema del microscopio electrónico de barrido, el cual dirige un haz de electrones enfocado a

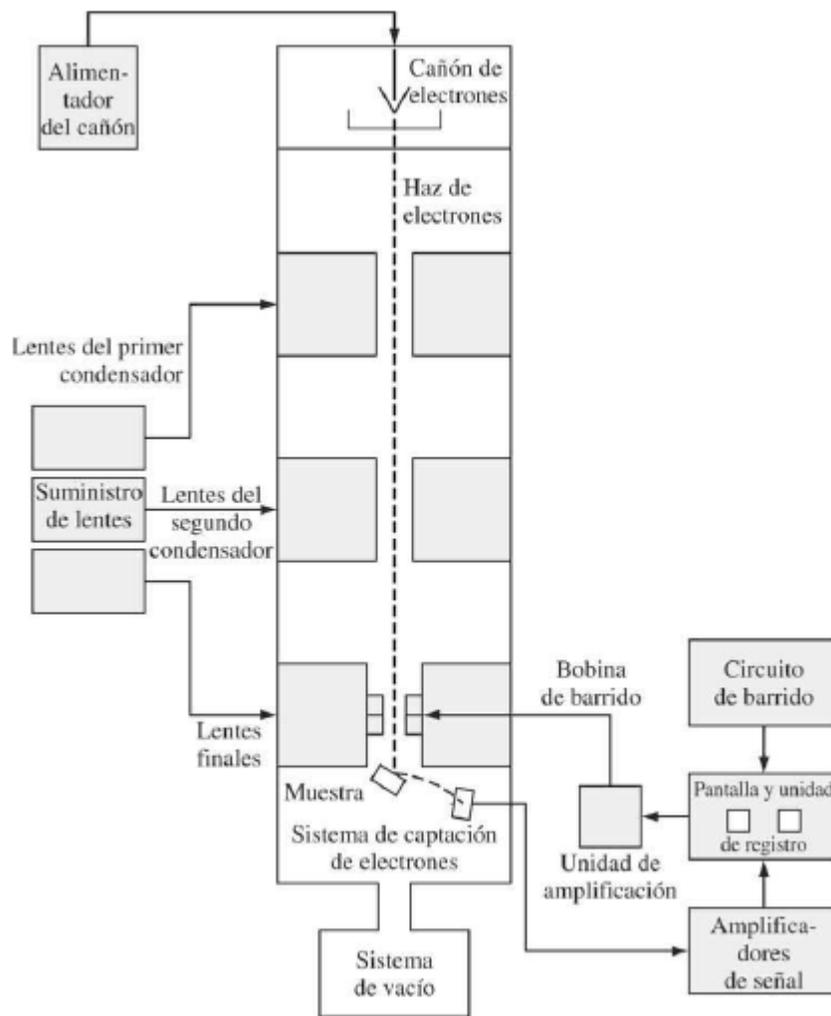


Figura 12. Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido.

un punto de la superficie de una muestra a analizar y recoge y muestra las señales electrónicas emitidas por la muestra (Smith et al., 2006).

Con la incorporación de un detector de estado sólido de Si (Li) al microscopio electrónico de barrido se abre la posibilidad de realizar análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos presentes en la muestra por medio de la espectroscopia en energía, EDS (Energy-Dispersive Spectroscopy). De esta manera puede obtenerse información topográfica y composicional rápida, eficiente y simultáneamente de la misma área. La señal que se estudia es la correspondiente al espectro de emisión de rayos X. Los rayos X generados por bombardeo electrónico, pueden ser utilizados para identificar los elementos presentes en la muestra.

3. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

El desarrollo celdas solares para el aprovechamiento de la energía generada por el sol es uno de los temas más importantes y de gran estudio en la actualidad, ya que es una solución a la obtención de energía sin depender de los combustibles fósiles. Sin embargo, uno de los problemas que presenta la actual tecnología de las celdas solares es que las de mayor porcentaje de eficiencia utilizan elementos tóxicos y/o escasos en la corteza terrestre lo cual eleva el costo de las mismas siendo utilizadas en aplicaciones no comerciales.

En la actualidad uno de los compuestos que se estudia y que tiene amplio uso en la fabricación de celdas solares comerciales es el $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, el cual ha demostrado tener una eficiencia de hasta 10.1 % (Delbos, 2012). Sin embargo, el estaño (Sn) aunque no es tan escaso en la corteza terrestre como el Indio que también se utiliza en la producción de celdas solares puede ser sustituido por otro elemento más abundante en la corteza terrestre (Figura 13 [Winter, 2012]), no tóxico y que puede alcanzar una eficiencia similar lo cual ocasionaría una disminución en el costo de una celda solar que la haría competitiva con los costos actuales de generación de energía a través de combustibles.

4. JUSTIFICACIÓN

La creciente demanda de energía eléctrica debida al aumento de los dispositivos electrónicos de uso diario hace que se provoquen más contaminaciones hacia la atmósfera, ya que gran parte de esta energía eléctrica es generada por medio de combustibles fósiles que no son renovables y están en proceso de agotarse.

Se han buscado soluciones para no depender de los combustibles fósiles en la generación de energía eléctrica y se han encontrado soluciones como es el caso de las energías renovables en las que se provecha el viento, aguas termales, mareas marítimas y el sol. Bajo este contexto, con el sol podemos generar energía eléctrica por medio de paneles fotovoltaicos que aprovechan la energía de la luz. Sin embargo, para no depender de combustibles fósiles es necesario que los costos de generación de energía a través de dispositivos fotovoltaicos sean menores.

Se han desarrollado diferentes materiales fotovoltaicos los cuales involucran el uso de elementos tóxicos y poco abundantes en la corteza terrestre lo cual hace que su uso solo sea en aplicaciones muy limitadas, ya que el costo de fabricación es muy elevado.

Uno de los materiales utilizados para los módulos fotovoltaicos es el $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ el cual ha demostrado tener eficiencias del 10.1%, sin embargo, el estaño (Sn) es un material que, aunque esta en gran proporción en la corteza terrestre no supera al FeS_2 que es uno de los compuestos más abundantes en la corteza terrestre.

Tomando en cuenta las propiedades eléctricas en aplicaciones fotovoltaicas del FeS_2 , es necesario investigar más sobre sus propiedades al ser combinado con otros elementos como el zinc o cobre. Puede formar $\text{Cu}_2\text{ZnFeS}_3$ un nuevo compuesto que será más económico que el $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ y probablemente con mejores características para ser usado como material fotovoltaico.

5. OBJETIVOS

Objetivo general

Desarrollar y caracterizar óptica y estructuralmente el material $\text{Cu}_2\text{ZnFeS}_3$ para ser utilizado como material tipo-p en una celda solar $\text{Mo/Cu}_2\text{ZnFeS}_3/\text{CdS/Cu-Au}$.

Objetivos particulares

- Optimizar la obtención de los compuestos binarios: CuS, FeS y ZnS, mediante curvas de calibración en el sistema de co-evaporación al alto vacío.
- Obtener el compuesto cuaternario sobre sustratos de molibdeno a partir de las curvas de calibración anteriores.
- Realizar tratamientos térmicos de sulfurización-vacío y vacío a las películas delgadas del compuesto cuaternario, a temperaturas de 450 a 575°C en pasos de 50°C durante tiempos de 5 min.
- Realizar el estudio óptico de las películas cuaternarias, mediante espectroscopia UV-Vis, antes y después de los tratamientos térmicos.
- Realizar el estudio estructural de las películas cuaternarias mediante difracción de rayos X y espectroscopia Raman, antes y después de los tratamientos térmicos.
- Realizar el estudio morfológico de las películas cuaternarias mediante microscopia electrónica de barrido, antes y después de los tratamientos térmicos.
- Determinar las características eléctricas de las películas cuaternarias por el método de las cuatro puntas (resistividad) y curvas I-V, antes y después de los tratamientos térmicos.

6. MÉTODOS Y MATERIALES

En este trabajo se desarrollaron y caracterizaron las propiedades ópticas, estructurales y eléctricas del material $\text{Cu}_2\text{ZnFeS}_3$, el presente trabajo se dividió en 5 etapas:

- En la primera se prepararon los sulfuros binarios (CuS, FeS y ZnS).
- En la segunda etapa se realizaron curvas de calibración de los materiales binarios.
- En la tercera etapa se formó la película de material cuaternario $\text{Cu}_2\text{ZnFeS}_3$ y se aplicaron tratamientos térmicos.
- Durante la cuarta etapa se realizó la caracterización óptica, estructural, morfológica y eléctrica del material cuaternario.
- Por último, se creó de la celda solar y se midió su eficiencia.

El depósito de los sulfuros sobre vidrio se llevó a cabo utilizando la técnica de co-evaporación al alto vacío y posteriormente se trataron térmicamente en atmósferas de azufre y nitrógeno a diferentes temperaturas. Se realizó la caracterización estructural, morfológica, de composición, óptica y eléctrica, después de los tratamientos térmicos.

La caracterización estructural se realizó con ayuda de un difractómetro de Rayos X y espectroscopia Raman, la morfología por medio de un SEM, la composición por la técnica de XPS y en la parte óptica se realizarán espectroscopias UV-Vis. Para la caracterización eléctrica se prepararon películas con contactos de pintura de plata en la superficie y se les midió la resistividad por la técnica de 4 puntas.

Al finalizar las caracterizaciones se formó una celda solar, utilizando el material cuaternario y una capa de CdTe a través de evaporación térmica y se colocaron contactos de oro recubiertos de pintura de plata

6.1 Síntesis de materiales usados en la fabricación de celdas solares basadas en CZTS y CFST

Diferentes técnicas han sido usadas para obtener películas delgadas de $\text{Cu}_2(\text{FeZn})\text{SnS}_4$ (CZTS) para capas absorbentes; tales como: evaporación térmica (Katagiri et al., 2001; Tanaka et al., 2006; Weber et al., 2009), erosión catódica (Seol et al., 2003; Kobayashi et al., 2005), método de síntesis química (Todorov et al., 2009), deposición por la técnica sol-gel con post-sulfurización (Tanaka et al., 2007), técnica de deposición por spray pirolítico (Kishore Kumar et al., 2009), deposición por láser pulsado (Pawar et al., 2010a) y deposición electroquímica (Pawar et al., 2010b). Uno de los métodos más baratos para el depósito de las películas, es el de depósito electroquímico, sin embargo, este método no garantiza que la película se contamine, por eso es que la evaporación térmica o el de erosión catódica son los que mejores resultados presentan en cuanto a pureza y homogeneidad de la muestra. Las celdas solares que se desarrollaron dentro de este proyecto el compuesto $\text{Cu}_2\text{FeZnS}_3$ se empleó como capa absorbente, el CdTe, vidrio FTO como contacto eléctrico interior, siendo una configuración como la siguiente: FTO/ $\text{Cu}_2\text{ZnFeS}_3$ /CdTe/Cu-Au.

6.1.1 Co-evaporación

El proceso de co-evaporación de metales se desarrolla en una cámara de alto vacío. El sistema consta de tres evaporadores térmicos que permiten producir aleaciones sobre una superficie de un sustrato directamente desde la fase de vapor. El resultado es un gradiente de las concentraciones de los diferentes materiales en dos dimensiones.

Esta configuración es un método rápido y fiable para la producción de muestras de aleación en fase de vapor que pueden ser utilizados para algunas pruebas de corrosión y el análisis de películas delgadas. El proceso de co-evaporación está automatizado mediante el uso de un sistema de retroalimentación que consta de cuatro microbalanzas de cristal de cuarzo que miden el espesor y dan una señal de control a las tres fuentes de alimentación.

Un portaobjetos de microscopio de sílice se utiliza como sustrato para la co-evaporación térmica de metal A y B y la formación de películas delgadas. La cámara de vacío para la co-evaporación tiene una presión base de 2×10^{-4} Pa, que se aumenta a 3.3×10^{-4} Pa durante la deposición. Dos fuentes de evaporación térmica se utilizan simultáneamente para la evaporación de metales de alta pureza A y B a temperatura ambiente para obtener una fase mixta de vapor AB. La Figura 14 muestra el esquema de la configuración de un proceso de co-evaporación. La distancia entre las fuentes y el sustrato es 16 cm. Dos monitores de cristal de cuarzo se utilizan para la determinación de las tasas de deposición de los metales y el poder de las fuentes de evaporación se ajusta en consecuencia para obtener las tasas de evaporación deseados.

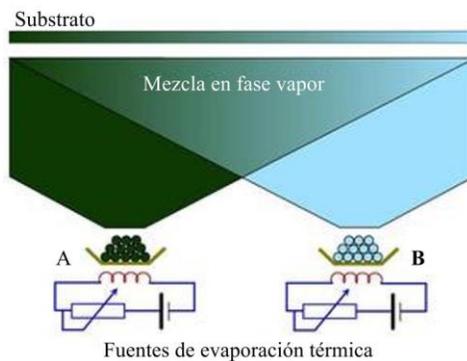


Figura 14. Esquema de un sistema de co-evaporación (Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, 2014).

El espesor puede determinarse directamente de las micro balanzas de cristales de cuarzo adyacentes puestos en el sistema de vacío, lo que permite el seguimiento no sólo de las fuentes de evaporación, sino también el espesor en la parte central de la muestra mixta donde la deposición tiene lugar. La cantidad absoluta de ambos metales se determina por espectrometría de emisión óptica (ICP-OES) acoplada inductivamente. Después de la deposición de la muestra de

aleación graduada, la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX) se utiliza para la cartografía de las concentraciones de los componentes a lo largo de la muestra (Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, 2014).

6.1.2 Sublimación en Espacio Cerrado (CSS)

El crecimiento de películas delgadas por medio de la técnica de CSS es un método popularmente usado. El método de CSS con la mezcla de gases a presión atmosférica ha sido desarrollado como un proceso eficiente y reproducible en la formación de películas delgadas usadas en dispositivos fotovoltaicos (Gómez et al.). Uno de los usos de esta técnica es para el depósito de películas de CdS y CdTe.

Esta técnica consiste en el calentamiento de una chalupa de grafito con el material a sublimar, sobre esta chalupa a no más de 0.25 milímetros se coloca el sustrato sobre el cual se va a depositar el material sublimado. Este sistema de chalupa y sustrato son calentados por dos bloques de grafito a través de lámparas incandescentes dentro de estos bloques y en un sistema cerrado con vacío.

Debido al proceso anterior el gradiente de aproximadamente 10 grados de temperatura y con temperaturas superior a la del CdTe propician que el vapor sublimado se adhiera de forma uniforme sobre el sustrato de vidrio.

6.2 Preparación de los sulfuros binarios (CuS, FeS y ZnS)

6.2.1 Materiales y condiciones de crecimiento

Las películas de sulfuros binarios que se desarrollaron como precursores para la preparación del material cuaternario $\text{Cu}_2\text{ZnFeS}_3$ (CZIS) en este trabajo se desarrollaron en un sistema de depósito físico al alto vacío del Laboratorio de Materiales Avanzados del Área de Ingeniero Químico en Materiales de la Universidad Autónoma de Querétaro, utilizando CuS en polvo con 99.99 %, ZnS con 99.99 % y FeS con 99.99 %, de pureza, todas las películas fueron crecidas sobre un sustrato de vidrio con un vacío del orden de 1×10^{-5} mbar y tiempos de depósito

de 3 a 15 minutos, variando la corriente de la fuente en el intervalo de 100-200 amperes en pasos de 20 amperes cada 10 segundos.

6.2.2 Sustrato

El sustrato que se utilizó para el crecimiento de las películas de sulfuros binarios es de vidrio (portaobjeto) en forma rectangular de aproximadamente 1 mm de espesor, con un ancho de 2.5 cm por 7.5 cm de largo. El proceso de limpieza de los sustratos se realizó como se describe a continuación:

1. Se lavaron con jabón neutro dextran con ayuda de una esponja.
2. Se lavaron con agua corriente, posteriormente se enjuagaron con agua destilada.
3. Los sustratos se colocaron una caja coplin donde fueron tratados con mezcla crómica por 24 horas.
4. Se retiró la mezcla crómica y el residuo se enjuagó con agua desionizada.
5. Se acomodaron en un vaso de precipitados y se adicionó una solución 1:3 de ácido nítrico que los cubrió por completo.
6. Se inició el calentamiento hasta llegar a la ebullición por periodo de tres horas.
7. Se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente, se enjuagaron con agua destilada y se guardaron en recipiente con tapa inmersos en agua desionizada.
8. Antes de ser utilizados, cada sustrato se secó con nitrógeno gaseoso.

Los primeros pasos sirven para eliminar los compuestos orgánicos procedentes de la fase de manufactura, esencialmente las grasas y polvo. La ebullición en solución acida, sirve para generar una superficie rugosa y lograr una mejor adherencia de las películas.

6.2.3. Proceso de evaporación térmica

Para el proceso de depósito de las películas de sulfuros binarios por co-evaporación, se utilizó un sistema de evaporación en vacío. El sistema está constituido por una cámara de acero inoxidable, en su interior se encuentran dos fuentes en las cuales se colocan las chalupas de tungsteno (marca Kurt-Lesker) para colocar el material a depositar. En este estudio se emplearon: CuS, FeS, ZnS todos con una pureza del 99.99 % (Aldrich). El sustrato fue montado en un soporte localizado en la parte superior de la cámara del equipo. La Figura 15 muestra una vista general del sistema que fue utilizado.

El sistema opera de una forma muy simple, antes de iniciar se coloca el material a evaporar en las chalupas y se fija el sustrato en el porta muestras, hecho esto se inicia el vacío. Para esto el sistema cuenta con una combinación de bombas, una mecánica (Combivac Transmitter ITR 90) y una turbomolecular (TURBOVAC 361C); con dicho arreglo se alcanza un vacío residual alrededor de los 5×10^{-5} mbar. Posteriormente se hace pasar una corriente directa a través de la chalupa de tungsteno por medio de una fuente, esto produce que la chalupa se caliente y debido a un incremento de temperatura los materiales (sulfuros) se funden hasta llegar a su punto de evaporación. Para determinar las condiciones óptimas de depósito, se modificaron uno por uno parámetros como el tiempo de depósito, cantidad de material y distancia material-sustrato.



Figura 15. Sistema de crecimiento de películas en el laboratorio de materiales avanzados UAQ (Oerlikon Leybold Vacuum Solutions).

Se depositó en un vidrio diferente cada sulfuro utilizado en este trabajo en un vidrio diferente, en el cual se midió el espesor de cada sulfuro y se realizó una curva de calibración para cada uno de ellos.

6.3 Curvas de calibración de los materiales binarios

Se utilizó el programa de análisis estadístico Origin, para generar las gráficas de los factores que afectan en el crecimiento de las películas de los sulfuros, además se generaron las ecuaciones que representan el espesor de la película de acuerdo al tiempo de depósito. La Figura 16 muestra una captura de pantalla del programa Origin en el cálculo del coeficiente de correlación.

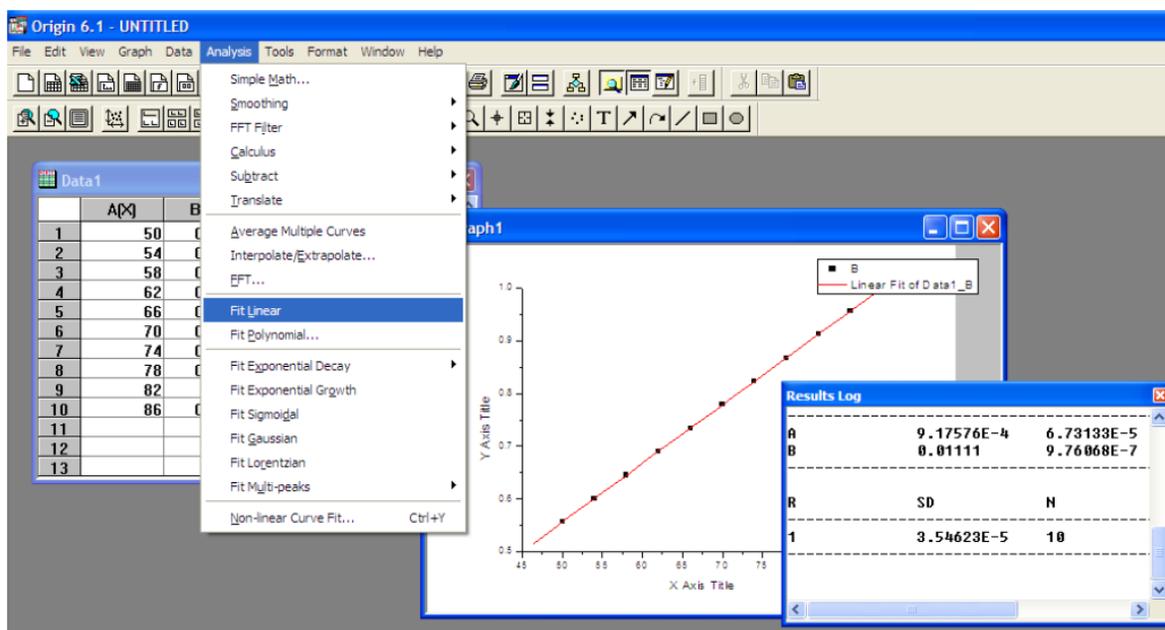


Figura 16. Ejemplo del cálculo de coeficiente de correlación.

6.4 Formación de la película de material cuaternario $\text{Cu}_2\text{ZnFeS}_3$ y aplicación de tratamientos térmicos

El material CZIS se formó a partir del depósito de los sulfuros precursores por la técnica de co-evaporación y hasta obtener un espesor de $1\mu\text{m}$. Inicialmente se depositaron capas de sulfuros de acuerdo a cuatro secuencias, ZnS/FeS/CuS, FeS/ZnS/CuS, CuS/ZnS/FeS y ZnS/CuS/FeS, sobre sustratos de vidrio conductor, variando concentraciones y tiempo de depósito. En el Tabla II se muestran las condiciones de depósito para las primeras muestras.

Tabla II. Condiciones de depósito.

Material	Cantidad de material (g)	Tiempo de depósito (min)
ZnS	0.2	0.4 – 3
Cu ₂ S	0.4	0.4 – 3
Fe ₂ S	0.3	1 – 3

En la Figura 17 se muestra un esquema interno de la cámara de vacío, del arreglo de materiales y sustrato utilizado para el depósito de los sulfuros binarios.

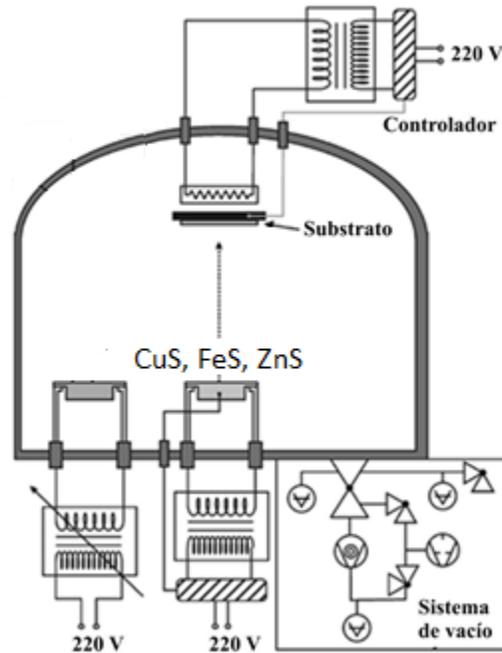


Figura 17. Esquema interno de la cámara de vacío y del arreglo utilizado para el depósito de los sulfuros binarios por evaporación (Cifuentes, 2006).

6.4.1 Sustrato de vidrio conductor

El sustrato que se utilizó para la generación del material cuaternario CZIS fue vidrio conductor con un ancho de 2.5 cm por 7.5 cm de largo y 3 milímetros de espesor, este tipo de vidrio está recubierto de láminas delgadas de FTO (óxido de estaño dopado con flúor) que funciona como un conductor eléctrico transparente y pueden reflejar una porción del espectro infrarrojo.

6.4.2 Tratamientos térmicos

Las películas de CZIS que se obtuvieron del proceso de co-evaporación fueron sometidas a un tratamiento térmico en un horno horizontal (Lindberg Blue M)

con atmósfera controlada, vacío y vacío-azufre. Se realizaron diferentes tratamientos variando las temperaturas desde 450 hasta 575°C, con un calentamiento controlado como se muestra en la Tabla III. Siempre manteniendo la condición de atmósfera controlada en la cual se hacía pasar un flujo constante de nitrógeno, y se calentó al mismo tiempo que la película delgada una porción de 2g de azufre para añadirlo a la película de CZIS. En la Figura 18 se muestra el equipo que se utilizó para el tratamiento térmico.

Tabla III. Condiciones de temperatura para el tratamiento térmico.

Temperatura °C	Velocidad de calentamiento
Temp. ambiente - 200	10°C/min
200- Temp. de tratamiento térmico	2°C/min
Temp. de tratamiento térmico	10 min
Temp. de tratamiento térmico - 200	2°C/min
200 - Temp. ambiente	10°C/min



Figura 18. Horno horizontal (Lindberg Blue M).

6.5 Caracterización óptica y eléctrica del material cuaternario

Una vez obtenidas las películas del material CZIS se analizaron sus propiedades físicas y químicas. Entre los análisis que se hicieron fueron: espectroscopia UV-Vis, difracción de rayos x, espectroscopia Raman, microscopia electrónica de barrido, análisis de resistividad y curvas de I-V.

6.6 Formación de la celda solar

Dadas las mejores condiciones de las películas delgadas del material CZIS se procedió a formar una celda solar, bajo la siguiente configuración FTO/CZIS/CdTe/Cu-Au. La película de CdTe se depositó sobre la película de CZIS tratada térmicamente, este depósito se hizo a través de la técnica sublimación en espacio cerrado, posteriormente al depósito de CdTe se realizó un depósito de cobre y oro (Cu-Au) como contactos, lo cual se realizó por medio de la técnica de erosión catódica (sputtering) y finalmente un tratamiento térmico al vacío a 110°C.

7. RESULTADOS

7.1 Determinación de condiciones de crecimiento

En esta sección de la investigación se presentan los resultados correspondientes a la primera etapa del trabajo, la cual consiste en encontrar las mejores condiciones de depósito de los sulfuros precursores para la posterior formación del material cuaternario.

7.1.1 Curvas de calibración para sulfuros binarios

Se realizaron las curvas de calibración para los sulfuros de Fe, Cu, y Zn. La corriente de depósito de todos los sulfuros se mantuvo constante en 200 A, y se inició el proceso de evaporación del sulfuro sobre el sustrato cuando la cámara de evaporación alcanzó una presión del orden de 5×10^{-5} mbar. En la Figura 19 a), b) y c) se presentan las gráficas de tiempo de depósito vs espesor obtenido sobre el sustrato, de los sulfuros de Zn, Fe y Cu respectivamente, sobre estas gráficas se realizó una regresión lineal para obtener la ecuación para determinar el tiempo de depósito de acuerdo al espesor requerido del material CZIS.

Utilizando la ecuación (1) de la recta, y tomando en cuenta los datos de las regresiones lineales aplicadas a las gráficas de crecimiento de los sulfuros, se pueden obtener las ecuaciones que predicen el crecimiento del sulfuro respecto al tiempo sobre un sustrato de vidrio. En la Tabla IV se muestran los valores necesarios para construir las ecuaciones.

$$y = mx + b \quad (1)$$

Donde:

y = el espesor en nanómetros

x = el tiempo en minutos

m = la pendiente (nm/min)

b = la ordenada al origen (nm)

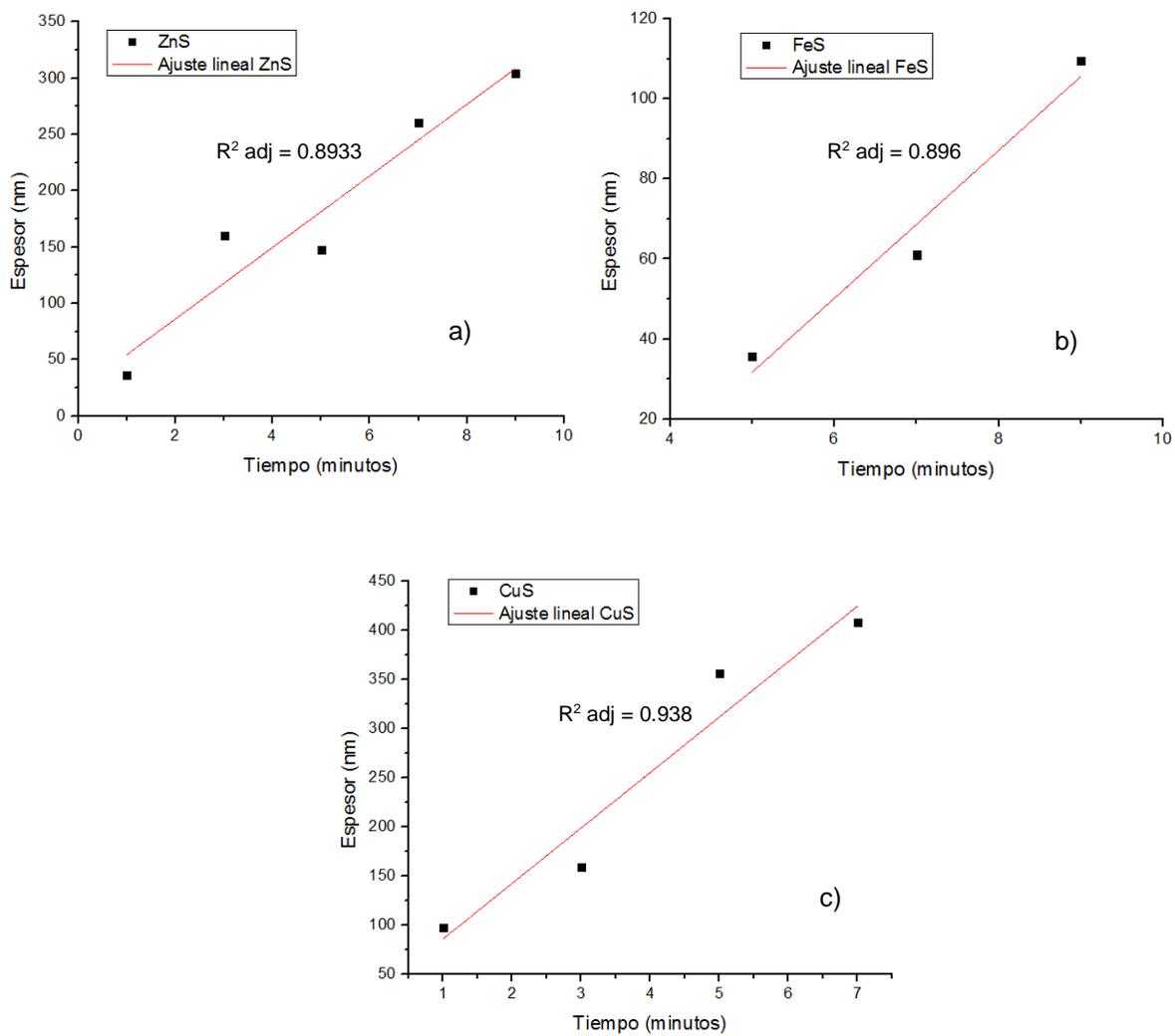


Figura 19. Gráficas de espesor vs tiempo de depósito y curvas de calibración de a) ZnS, b) FeS, c) CuS

Tabla IV. Datos estadísticos de regresiones lineales.

Sulfuro	m	b	R² adj.
ZnS	13.09	22.68	0.8933
FeS	28.4948	-284.6	0.896
CuS	56.5	29.2	0.938

Con los datos de la Tabla , las ecuaciones resultantes que predicen el crecimiento de la película de sulfuro son las siguientes:

Para ZnS

$$y = 13.09x + 22.68 \quad (2)$$

Para FeS

$$y = 29.4928x - 284.6 \quad (3)$$

Para CuS

$$y = 56.5x + 29.2 \quad (4)$$

De acuerdo a la estequiometria del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnFeS}_3$ por cada mol de Zn y de Fe se deben tener 3 de S y 2 de Cu, por lo que se consideró la siguiente relación de la ecuación (5):

$$\frac{n_{\text{CuS}}}{2} = n_{\text{FeS}} = n_{\text{ZnS}} \quad (5)$$

Teniendo en cuenta la relación del número de moles, se determinó el espesor teórico necesario para cumplir con la estequiometria deseada, se utilizaron las densidades de cada sulfuro y se consideró un espesor de 200 nm de la película de CuS como base. Los cálculos se presentan a continuación (6):

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{n * PM}{A * h} \quad (6)$$

$$n = \frac{\rho * A * h}{PM} \quad (7)$$

Donde:

ρ = densidad
 m = masa
 V = volumen
 n = moles
 PM = peso molecular
 A = área
 h = altura o espesor

Al realizar los depósitos sobre el vidrio porta objetos, en todos los casos se mantiene igual el área sobre la que se depositó, independientemente del sulfuro utilizado. Sustituyendo la relación molar en la fórmula del número de moles, se pueden igualar las ecuaciones para los diferentes sulfuros con respecto al CuS, obteniéndose la ecuación (8):

$$\frac{\rho_{CuS} * A * h_{CuS}}{2 * PM_{CuS}} = \frac{\rho_{XS} * A * h_{XS}}{PM_{XS}} \quad (8)$$

Donde X representa al Fe o al Zn, el área al ser iguales se puede simplificar de la ecuación de la siguiente manera:

$$\frac{\rho_{CuS} * h_{CuS}}{2 * PM_{CuS}} = \frac{\rho_{XS} * h_{XS}}{PM_{XS}} \quad (9)$$

$$h_{XS} = \frac{\rho_{CuS} * h_{CuS} * PM_{XS}}{2 * PM_{CuS} * \rho_{XS}} \quad (10)$$

A partir de la ecuación (10) se calcularon los valores de espesor necesarios de los sulfuros de Fe y Zn necesarios para la estequiometría, las densidades que se utilizaron para estos cálculos fueron 4.6, 4.1 y 4.8 g/cm³ para los sulfuros de Cu, Zn y Fe respectivamente. Los cálculos para los espesores se presentan a continuación:

$$h_{ZnS} = \frac{(4.6 \text{ gcm}^{-3}) * (200 \text{ nm}) * (97.46 \text{ gmol}^{-1})}{2 * (4.1 \text{ gcm}^{-3}) * (95.61 \text{ gmol}^{-1})} = 114.36 \text{ nm de ZnS} \quad (11)$$

$$h_{FeS} = \frac{(4.6 \text{ gcm}^{-3}) * (200 \text{ nm}) * (97.91 \text{ gmol}^{-1})}{2 * (4.8 \text{ gcm}^{-3}) * (95.61 \text{ gmol}^{-1})} = 88.11 \text{ nm de FeS} \quad (12)$$

De acuerdo a los resultados de las ecuaciones (11) y (12) que son los espesores necesarios para cumplir con la estequiometria, y utilizando las ecuaciones (2), (3) y (4) que relacionan el tiempo de depósito con el espesor para cada sulfuro, se establecieron tiempos de crecimiento de 3, 7 y 13 min. para los sulfuros de Cu, Zn y Fe respectivamente en el proceso de crecimiento del material CZIS.

7.1.2 Crecimiento de material cuaternario

Una vez establecidos los tiempos de depósito de los sulfuros precursores se realizaron varios crecimientos bajo la secuencia CuS/FeS/Zn y CuS/ZnS/FeS para formar el compuesto CZIS, con diferentes espesores de sulfuros iniciales y después se realizaron tratamientos térmicos a diferentes temperaturas y atmosferas, como se muestra en la Tabla V. Todas estas combinaciones se realizaron porque se podían presentar desviaciones en el espesor de los modelos calculados, esto debido a la porosidad del material, el uso de las chalupas, y diferencia del espesor de la película. Los factores como cantidad de sulfuro binario sobre la chalupa y la corriente (200 A) fueron constante.

Tabla V. Condiciones de crecimiento del material cuaternario

Muestra	Espesor teórico esperado (nm)			Tratamiento térmico
	FeS	ZnS	CuS	
1	87.13	116.33	200	Vacío 550°C
2	87.13	106.7	200	
3	58.53	116.33	200	
4	58.53	96	200	
5	58.53	106.7	200	Atmósfera de azufre, 550°C
6	87.13	116.33	200	
7	87.13	96	200	
8	87.13	106.7	200	
9	115.72	106.7	200	
10	87.13	106.7	200	
11	115.72	106.7	200	Atmósfera de azufre, 580°C

Ya preparadas las diferentes muestras con las condiciones mencionadas en la Tabla V. se realizaron diversos análisis para obtener la información necesaria, respecto a las fases presentes, la estructura de cristalización, composición química, propiedades ópticas y eléctricas, los cuales se describen a continuación.

7.1.3 Caracterización química

7.1.3.1 Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)

La caracterización química se realizó por medio de la técnica de Espectroscopia de Energía de Dispersiva (EDS). En la Tabla VI se muestran los resultados de las películas que no presentaban huecos o desprendimientos de película del sustrato, depositadas sobre vidrio de acuerdo a las condiciones de la Tabla V.

Tabla VI Porcentaje atómico del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnFeS}_3$ de las diferentes muestras

Muestra	% S	% Fe	% Cu	% Zn
1	40	10	21	29
3	47	9	18	26
5	45	8	18	29
7	39	11	11	40
8	44	2	33	21
10	49	9	28	14

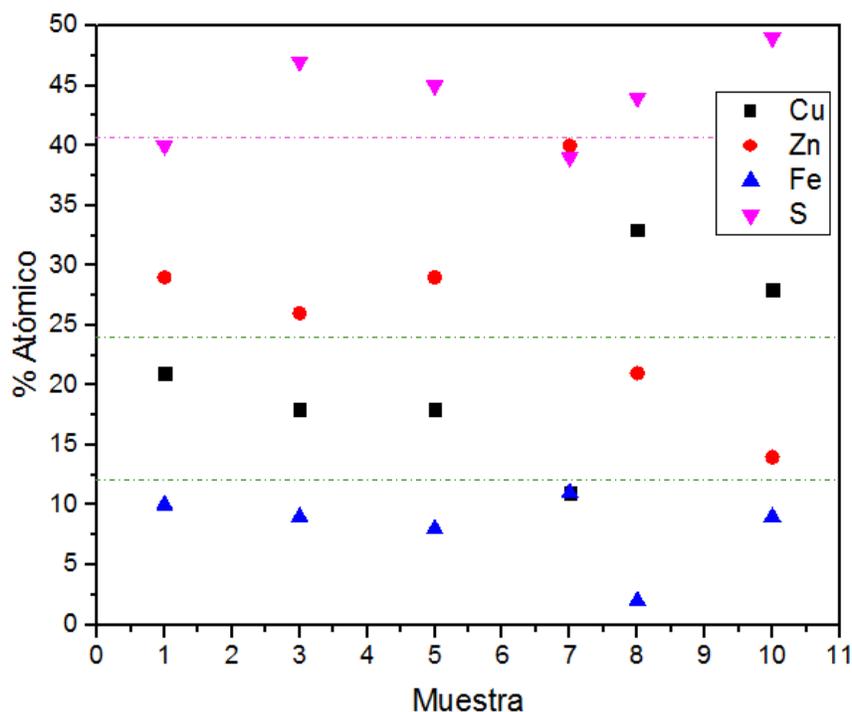
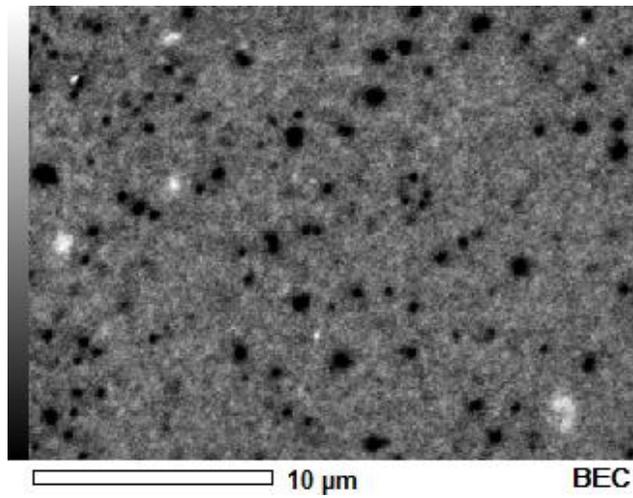
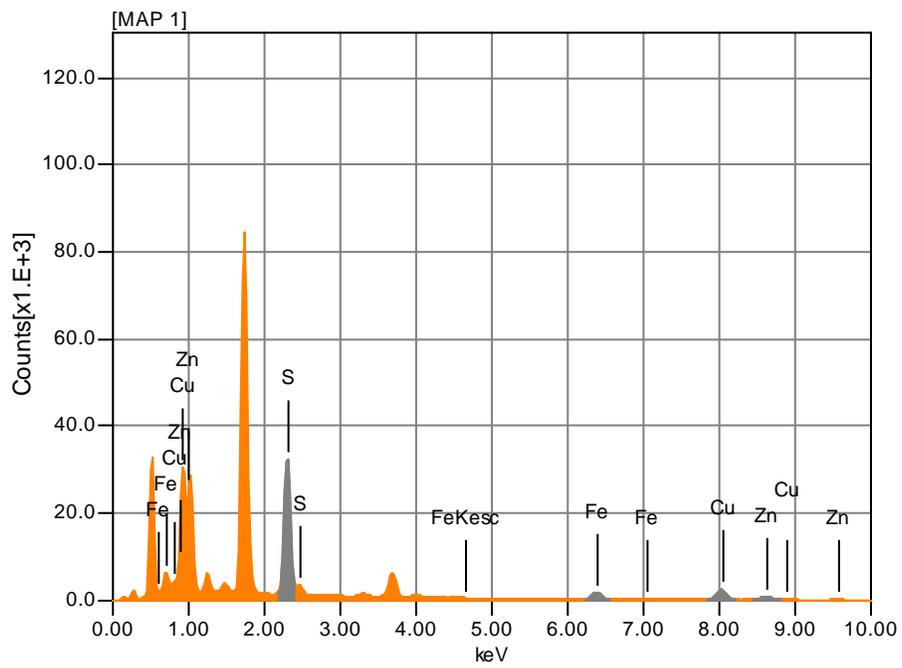


Figura 20 Porcentajes atómicos de los elementos Cu, Zn, Fe y S para las diferentes muestras.

En la Figura 20 se puede apreciar que la muestra 10 es la que mejor coincide con los porcentajes ideales de composición atómica del compuesto CZIS (42% S, 28.57% Cu, 14.28% Fe y 14.28% Zn), esta es la primera evidencia de la formación de este compuesto. La Figura 21 a) muestra el área analizada para la muestra 10, y b) muestra el espectro de EDS para la misma muestra. En los picos que no están reconocidos se hace referencia al sustrato sobre el cual está depositada la muestra, que es vidrio.



a)

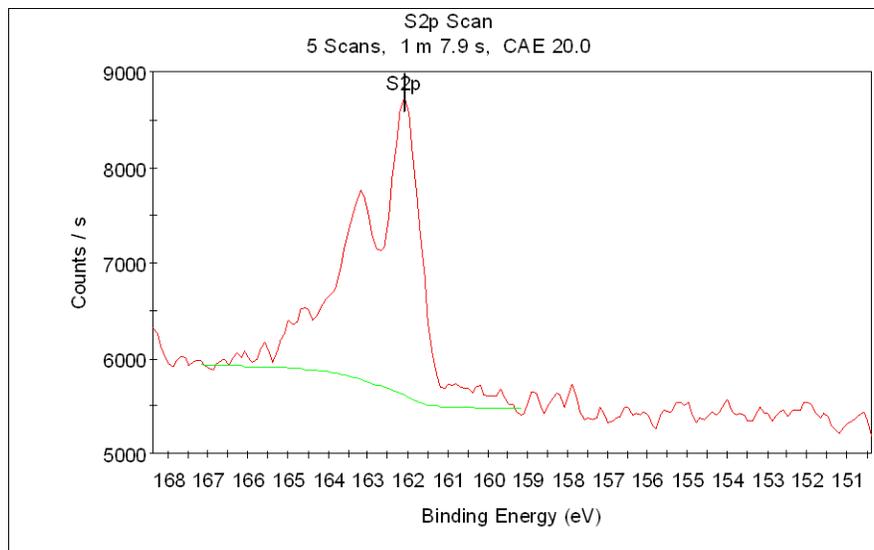


b)

Figura 21. Imágenes de la muestra 10 a) área de análisis EDS, b) espectro EDS

7.1.3.2 Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

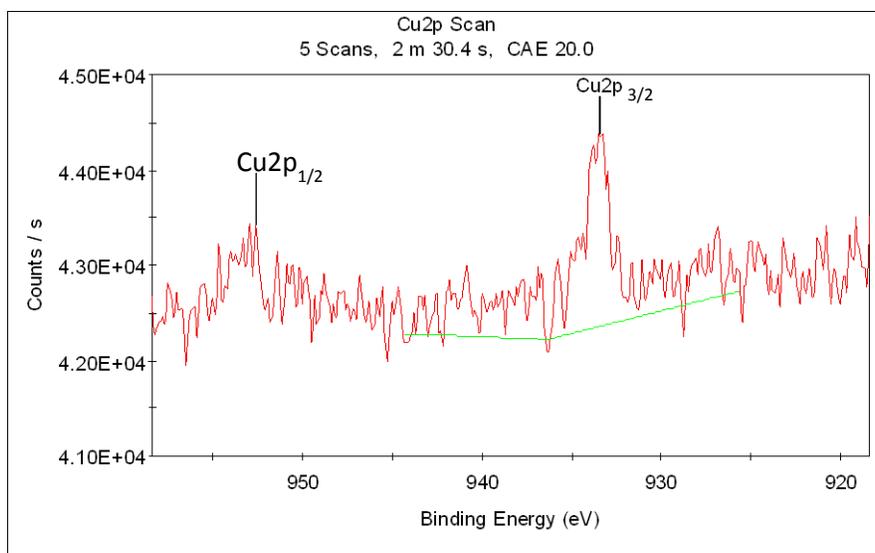
Se realizó una Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) para analizar la composición química de la superficie de la película número 10, ya que con el análisis de EDS se comprobó que solo ésta contenía las proporciones casi ideales de elementos, necesarios para la formación del compuesto CZIS. En la Figura 22 a) muestra un doblete con picos $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ del azufre en el espectro, que están localizados a alrededor de 162.1 y 163 eV, lo cual es consistente con el rango de 160 – 164 eV para fases de sulfuros (Das and Mandal, 2014). En b) muestra los dos picos separados del Cu, con una energía de unión de 933 y 952 eV que pueden ser adscritos a los niveles básicos de Cu $2p_{3/2}$ y Cu $2p_{1/2}$, la separación de estos picos es de 19 eV e indica la presencia de Cu^+ (Xie et al., 2013), c) muestra el pico simple del Fe $2p_{3/2}$ localizado aproximadamente a 712 eV que es característico de ion Fe^{2+} (Grosvenor et al., 2004), sin embargo una pequeña capa de óxido opaca la señal del Fe. d) muestra el espectro de nivel básico para el Zn, las energías de enlace correspondiente a Zn $2P_{3/2}$ y Zn $2P_{1/2}$ son 1021.5eV y 1044.4eV, respectivamente, revelando que el zinc está en estado de Zn^{2+} (Xie et al., 2013) en el compuesto CZIS. En resumen, tenemos caracterizados los siguientes iones $\text{Cu}^+\text{Zn}^{+2}\text{Fe}^{+2}\text{S}^{-2}$, estos iones deben estar presentes en el



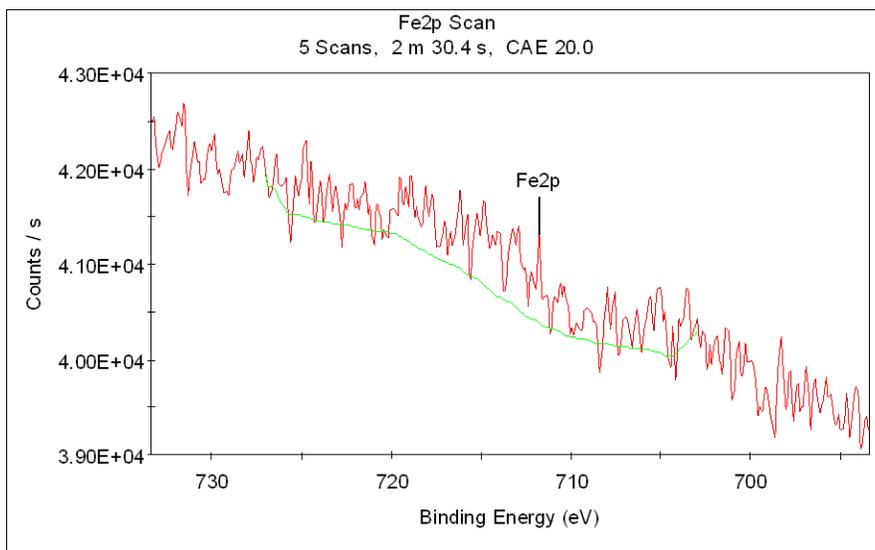
a)

compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnFeS}_3$ para que este sea estable y no presente carga eléctrica.

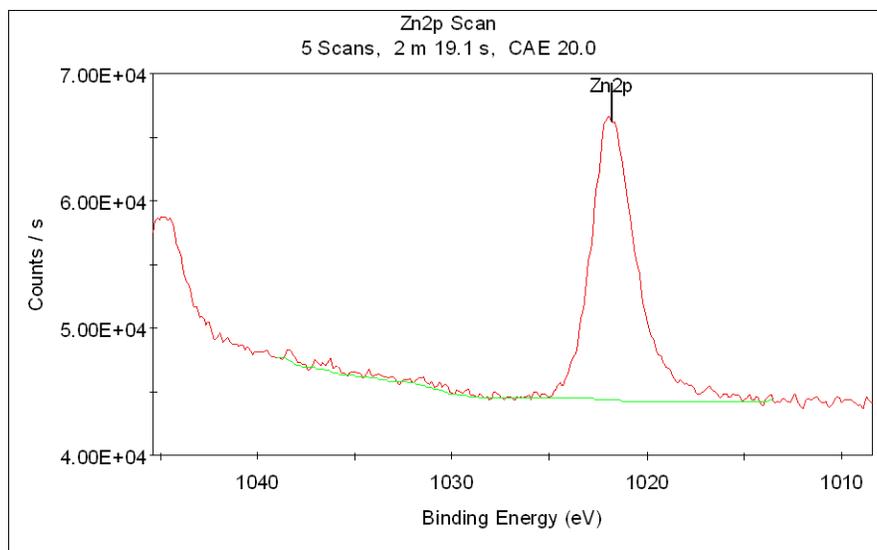
Tomando en cuenta estos resultados obtenemos otra evidencia de la posible formación del compuesto CZIS.



b)



c)



d)

Figura 22. Espectro de a) azufre, b) cobre, c) hierro, d) zinc del análisis XPS al material CZIS.

7.1.4 Caracterización estructural

En esta primera etapa parte del presente trabajo, se enfocaron los resultados a la muestra 10, ya que el resultado del análisis EDS muestra que es la película con las mejores proporciones para la formación del compuesto CZIS.

7.1.4.1 Rayos X

Se realizó la caracterización estructural de la película de la muestra 10, para ello se hizo un análisis de Rayos X sin embargo, al ser un compuesto totalmente nuevo, no se cuenta con un patrón para afirmar que se obtuvo ese compuesto, lo que se hizo fue identificar si había algún precursor que no hubiera reaccionado con los otros, en la Figura 23 se observa el difractograma de la muestra 10 comparado con los picos de los sulfuros precursores de CuS, FeS, Zn, en todos los casos hay picos que corresponden para dos o más sulfuros, por lo que no se puede asegurar que hayan quedado remanentes de algún sulfuro en específico.

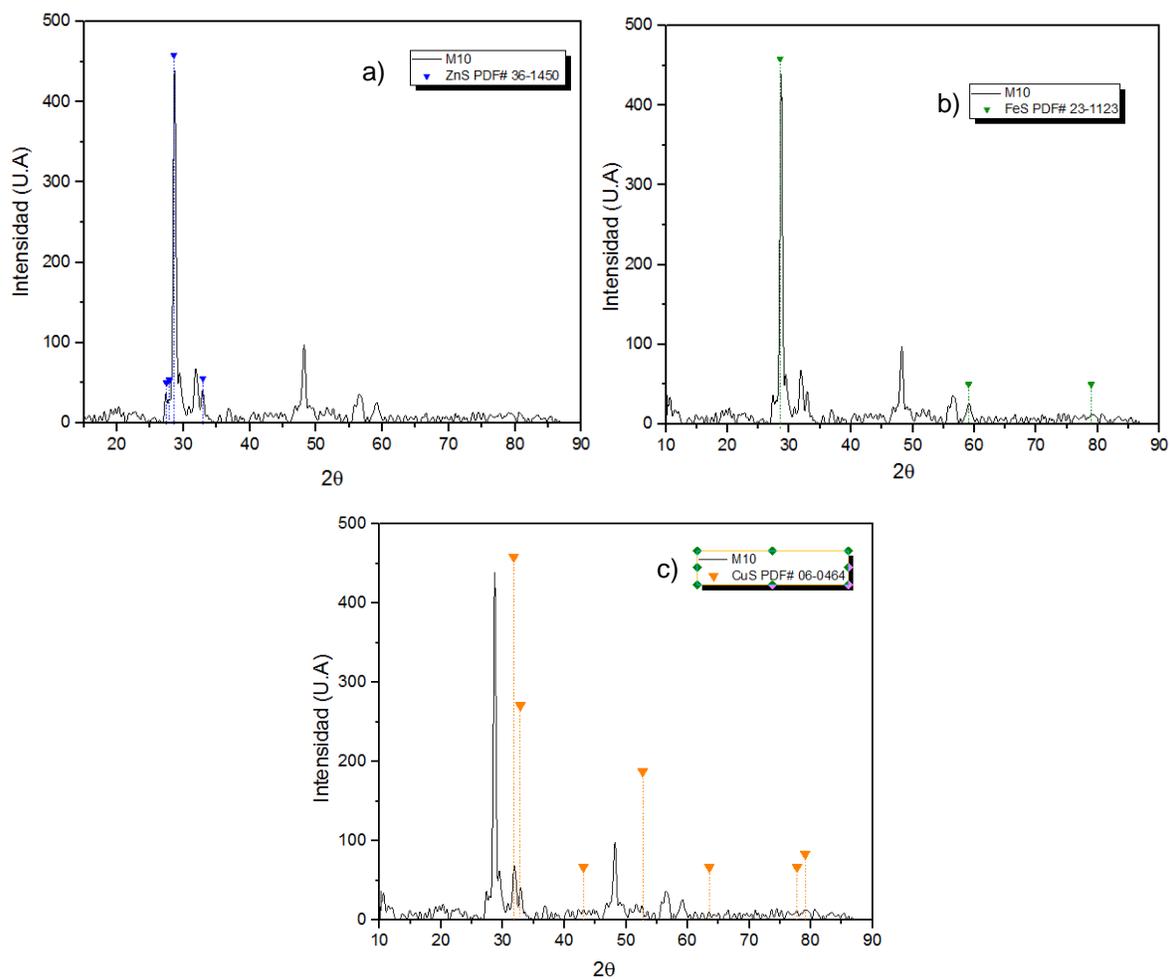


Figura 23 Difractograma de la muestra 10 comparado contra a) ZnS, b) FeS y c) CuS

Por otra parte, en la Figura 24 muestra de forma individual el difractograma de la película 10 con el de compuestos cuaternarios $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ y $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ debido a que este es un nuevo compuesto y está formado por la combinación de estos dos, si solo sustituimos el Sn de cada uno de los compuestos por el Zn o Fe dependiendo el caso obtendremos $\text{Cu}_2\text{ZnFeS}_3$. Tomando esa consideración podemos observar que hay picos muy similares para las dos estructuras, sin

embargo, todos los picos quedan desfasados para las dos estructuras, esto puede ser causado por el hecho de que se elimina un S y el radio atómico del Fe es diferente al de Sn.

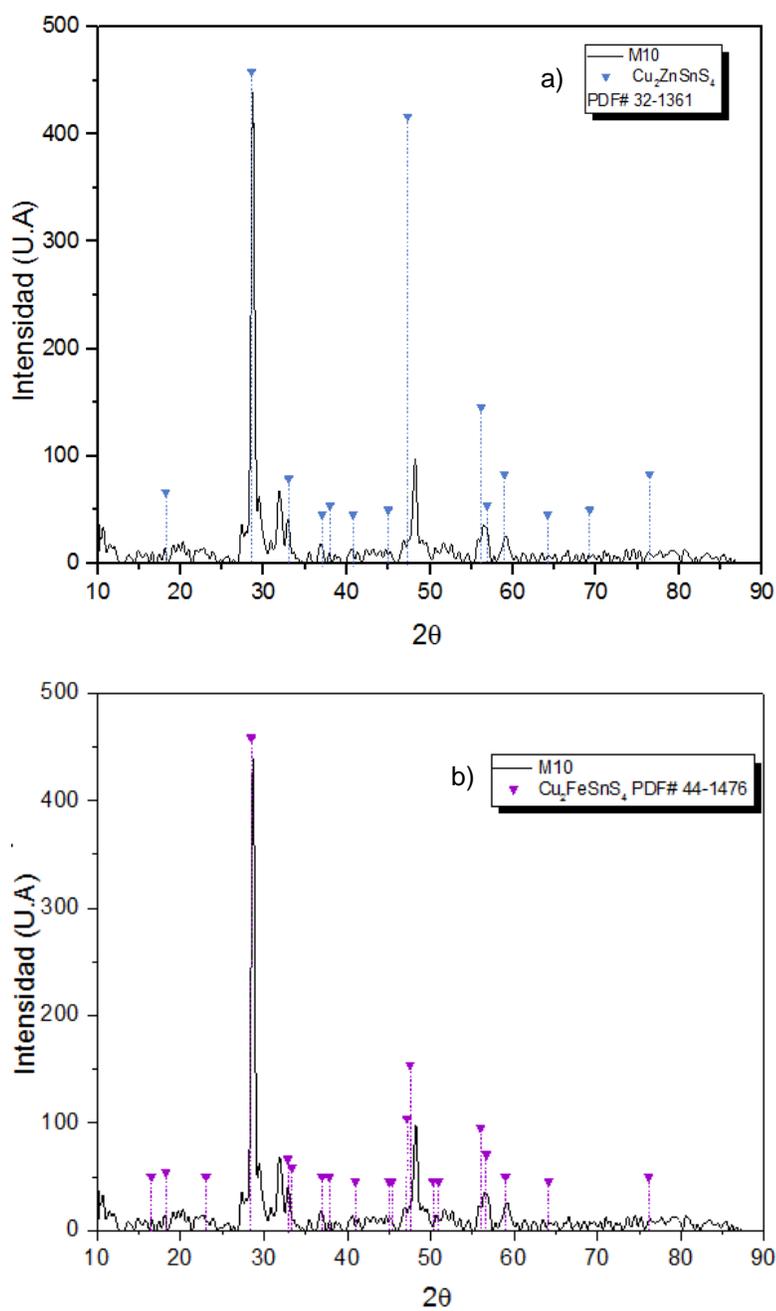


Figura 24 Difractograma de la muestra 10 comparado con el de a)Cu₂ZnSnS₄ y b)Cu₂FeSnS₄

Finalmente, en la Figura 25 se observan las similitudes entre los dos compuestos cuaternarios, a partir de los cuales se supone la formación de este

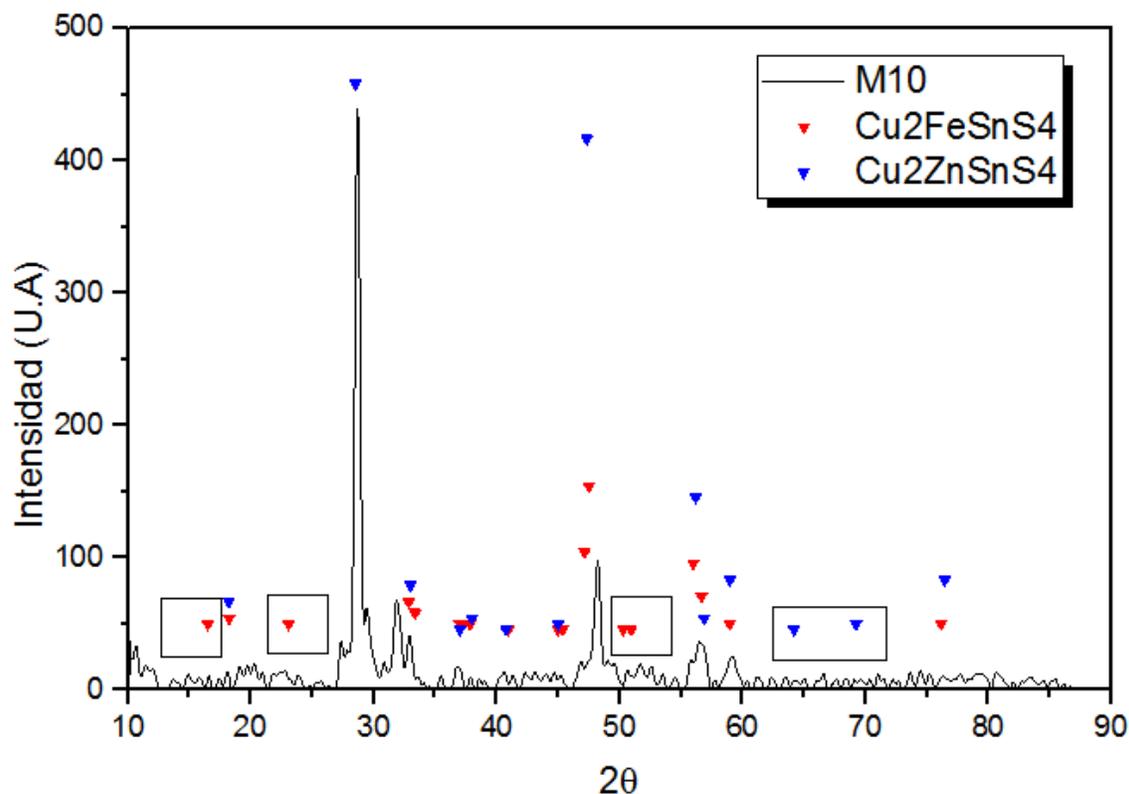


Figura 25 Difractograma de la muestra 10 mostrando picos similares de los compuestos cuaternarios

nuevo compuesto, aunque, existen picos que están mostrados dentro de un cuadro, estos picos pueden ser causados por el Fe o el Zn, dependiendo el compuesto del que se trate. O ser de baja intensidad que no se observarían en nuestro compuesto. El difractograma de la muestra 10 es parecido a cualquiera de los dos compuestos cuaternarios, además, tiene los picos característicos para el Zn y el Fe, por lo que se puede predecir que se ha formado exitosamente el compuesto Cu₂ZnFeS₃ buscado.

7.1.4.2 Tamaño de Cristal

Aunque la muestra 10 es de principal interés debido a que presenta la proporción atómica más cercana a la del compuesto CZIS, se calculó el tamaño de cristal de todas las muestras, para corroborar que éste sea similar al de los otros

compuestos, la realización de estos cálculos se hizo empleando la ecuación de Debye-Scherrer, la cual establece que el tamaño de cristal es inversamente proporcional al ancho, a la altura media del pico principal de difracción y al coseno del ángulo del pico de acuerdo a la ecuación (13).

$$\tau = \frac{K\lambda}{B\cos(\theta_B)} \quad (13)$$

Donde:

τ = tamaño de cristal

K= factor de forma (0.9)

λ = longitud de onda incidente de los rayos de CuK α (1.5406 Å)

B= ancho, a la altura media del pico principal de difracción (FWHM por sus siglas en inglés)

θ = ángulo de Bragg

Los resultados de los tamaños de cristal calculados con la ecuación de Scherrer se muestran en la Tabla VII, en los cuales se observa que la muestra 10, 7 y 3 tienen un tamaño aproximado de 28nm, este tamaño de grano está dentro de los parámetros reportados para Kesterita y Estannita (Moholkar et al., 2011; Li et al., 2012; Mali et al., 2012).

Tabla VII. Tamaño de cristal calculado a partir de la ecuación de Scherrer

Muestra	Tamaño de cristal (nm)
1	35.68
3	28.55
5	35.68
7	28.54
8	23.79
10	28.54

Debido a que el tamaño de cristal de la muestra 10 es de 28.54nm y se encuentra dentro del rango de los compuestos cuaternarios, se puede afirmar que es otra evidencia de la creación del compuesto CZIS.

7.1.4.3 Espectroscopia Raman

Se realizó el análisis de espectroscopia Raman para la identificación de algunas fases que pueden estar presentes en el compuesto que se obtuvo, este análisis complementa con el estudio de Rayos X, porque en estos, debido a la similitud de los patrones no es fácil identificar las fases presentes. El resultado del espectro Raman Figura 26 comparado con los picos estándar para los sulfuros primarios incluyendo el Sulfuro de estaño que no debe estar presente porque en ningún momento se agregó este compuesto, muestra que no hay SnS, FeS, ZnS, sin embargo, si se encontró CuS presente en la muestra, es posible que parte de este sulfuro precursor no haya alcanzado a reaccionar con los demás sulfuros en el tratamiento térmico, o sea una microfase, por lo que en una segunda etapa de esta investigación se realizaron otros tratamientos térmicos para mejorar esta condición, y de igual forma se analizaron por separado, a través de la espectroscopia Raman el efecto de la temperatura de tratamiento térmico en la película. Por otra parte, al comprar con los materiales cuaternarios ya existentes, se observó que algunos de los picos corresponden a las posiciones de referencia, sin embargo, como es de esperarse no coincide exactamente para estos ya que este es un nuevo material y por lo tanto no debe tener esos mismos picos. En la Tabla VIII se muestran los valores de los desplazamientos de referencia Raman para los sulfuros precursores y los materiales cuaternarios.

Tabla VIII Picos principales para la caracterización por medio de espectroscopia Raman

Fase	Desplazamiento o Raman (cm^{-1})	Referencia
SnS	160, 190, 219	(Zhou et al., 2015)
ZnS	350, 695	(Fontané et al., 2012)
FeS	339, 376, 425	(Bi et al., 2011)
Cu_{2-x}S	264, 289, 475	(Altoaar et al., 2008; Sun et al., 2011; Zhou et al., 2015)
CuFeS₂	288, 344, 471	(Wang et al., 2009)
Cu₂FeSnS₄	286, 318, 350	(Himmrich and Haeuseler, 1991; Khadka and Kim, 2014)
Cu₂ZnSnS₄	285, 336, 362	(Himmrich and Haeuseler, 1991; Khadka and Kim, 2014; Guc et al., 2016)

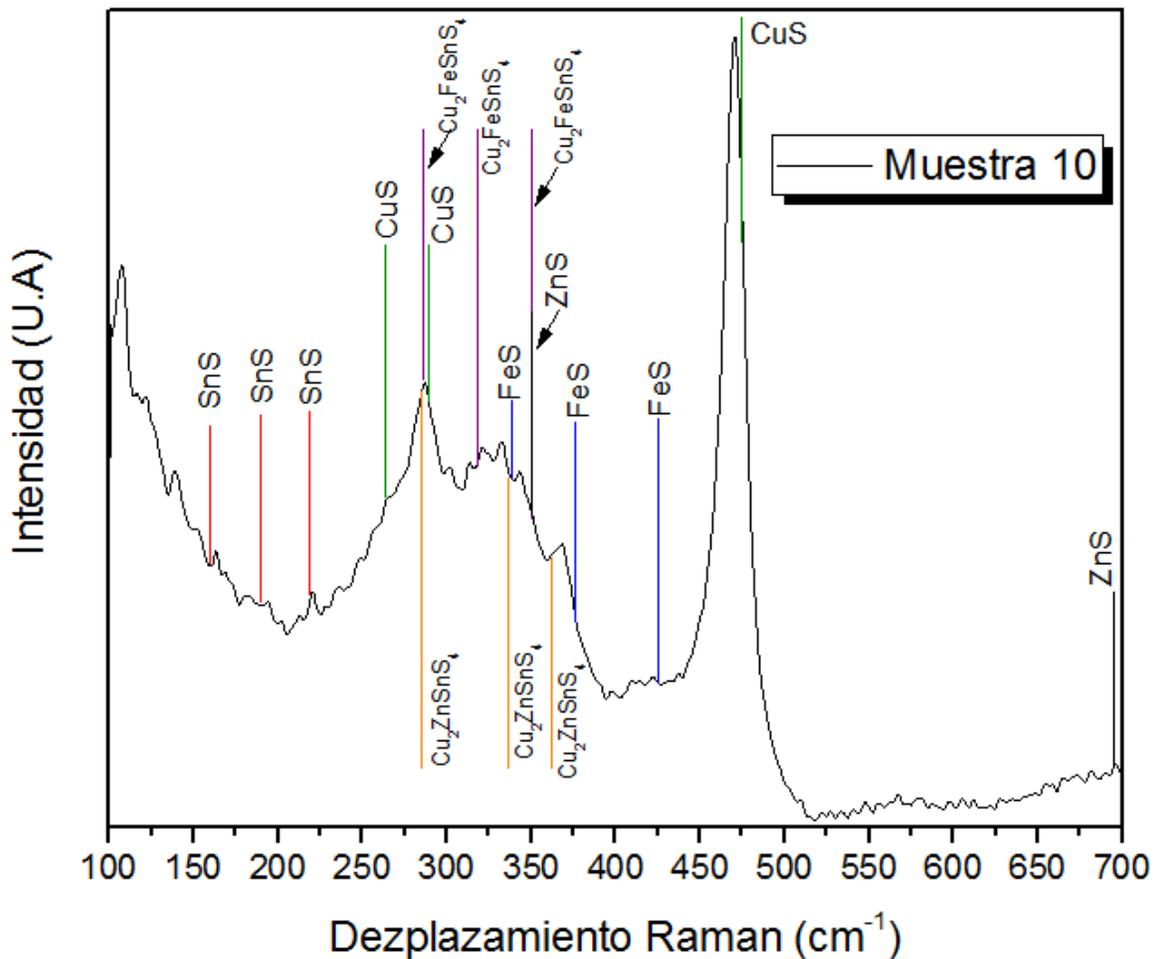


Figura 26 Espectro Raman de la muestra 10 comparado con los picos estándar de los sulfuros precursores y material cuaternario

7.1.5 Caracterización Morfológica

Se realizó el análisis morfológico de la muestra 10 mediante microscopia electrónica de barrido (MEB), posteriormente se mostrará la comparación entre muestras tratada térmicamente en diferentes atmosferas y temperaturas, de esta muestra se obtuvieron imágenes superficiales y transversales, con el fin de observar si el material presentaba una fase homogénea en toda la superficie o si, por el contrario, era posible observar diferentes granos y por lo tanto una mala difusión del

material después del tratamiento térmico. Adicionalmente partiendo de las imágenes transversales, se realizó el cálculo del espesor de la película, todo esto de manera gráfica utilizando el software ImgeJ, analizando directamente sobre las imágenes y haciendo la relación de acuerdo a la barra de dimensiones incluida en cada imagen.

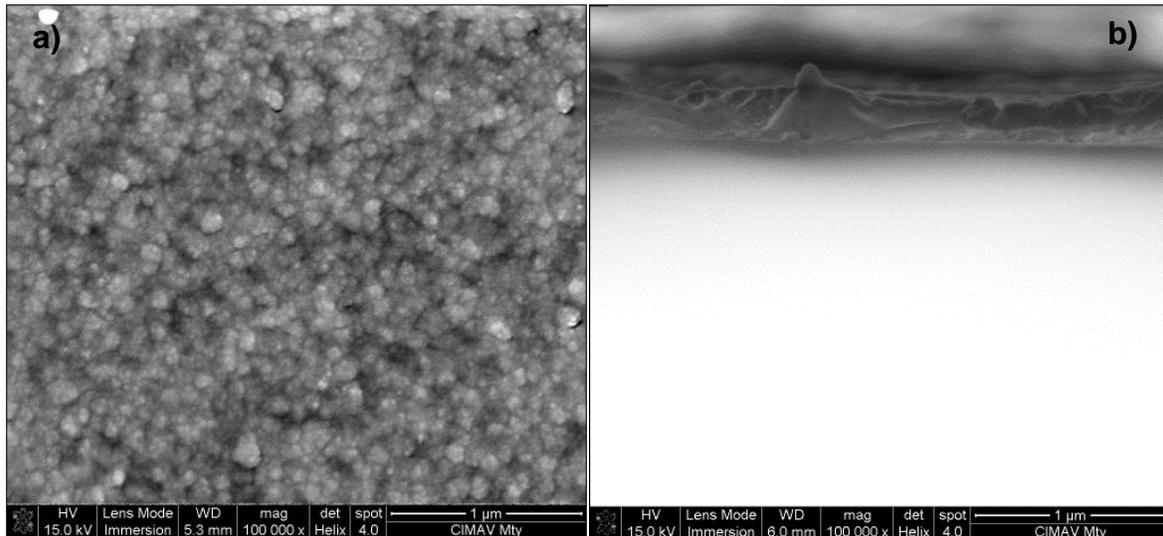


Figura 27 Análisis por MEB de la muestra 10, a) imagen superficial, b) sección transversal

En la Figura 27 a) se muestra una imagen de la superficie de la película, la cual muestra un material policristalino, granos pequeños de tamaño promedio de 116nm, además, no se observan huecos ni, esto nos dice que el deposito está bien realizado y el tratamiento térmico permite una correcta difusión de los elementos para formar una sola capa, en b) se observa una estructura transversal continua densa, adherente al sustrato que no está compuesta por diferentes capas. El espesor medido en la sección transversal de la película con el software ImageJ fue en promedio de 258 nm con una desviación estándar de 16 nm. En una segunda etapa de la investigación se modificaron las temperaturas de tratamiento térmico y la atmosfera para observar la variación del espesor respecto a éstos factores.

7.1.6 Caracterización eléctrica

El análisis de efecto Hall se llevó a cabo a temperatura ambiente, utilizando muestras de dimensiones 1 cm², provenientes de la muestra original, utilizando contactos de indio puro en las cuatro esquinas, el análisis de la muestra 10 dio como resultado un material tipo n, lo reportado para la Kesterita es material tipo p, debido a esto se revisaron las otras muestras para corroborar este dato y de este análisis se obtuvieron los siguientes datos mostrados en la Tabla IX:

Tabla IX Resultado del análisis de efecto Hall

Muestra		Concentración de portadores (cm ⁻³)	Movilidad (cm ² /Vs)	Resistividad (Ω cm)
1		-9.12x10 ²⁰	5.46x10 ⁻¹	1.27x10 ⁻²
	σ	1.20x10 ²⁰	7.63x10 ⁻²	0
3		-9.43x10 ²⁰	2.19x10 ⁻¹	4.94x10 ⁻²
	σ	5.99x10 ²⁰	0.20	1.29x10 ⁻⁵
5		-2.90x10 ²¹	3.96x10 ⁻¹	5.48x10 ⁻³
	σ	2.82x10 ²⁰	3.93x10 ⁻²	1.91x10 ⁻⁶
7		-3.30x10 ²⁰	4.45	1.89x10 ⁻²
	σ	6.95x10 ²⁰	4.23	1.67 x10 ⁻⁵
8		-4.60x10 ²¹	5.34x10 ⁻¹	2.56 x10 ⁻³
	σ	5.11x10 ²⁰	5.90x10 ⁻²	5x10 ⁻⁷
10		-1.53x10 ²¹	2.58	1.68x10 ⁻³
	σ	3.64x10 ²⁰	0.81	1.26x10 ⁻⁶

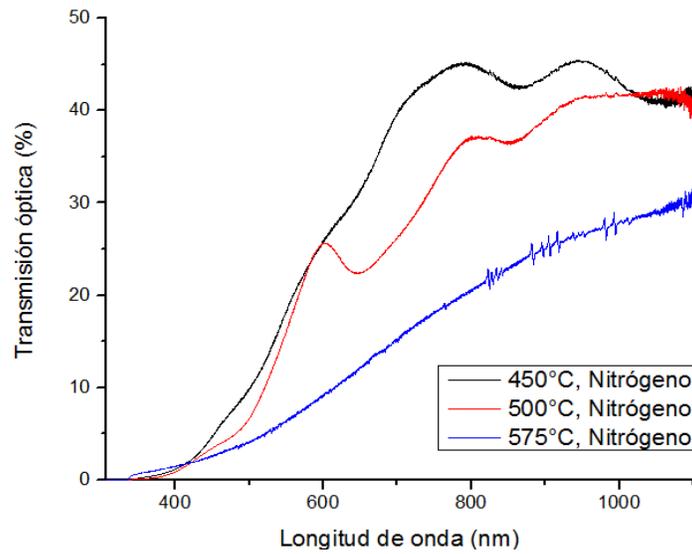
La concentración de portadores como se puede observar presenta valores negativos, lo que confirma que es un material tipo n, sin embargo la cantidad de portadores es mayor a la reportada por varios autores (~3-8x10¹⁸/cm³) en todas las muestras, la máxima movilidad encontrada es de 4.45 cm²/Vs, en la literatura se reportan valores de 6-12 cm²/Vs, finalmente la resistividad de la muestra 10 que es de 1.68x10⁻³ Ωcm, es buena resistividad comparada con otros lo reportado en otros trabajos 0.16-1.3 Ωcm (Mitzi et al., 2011). De todos estos resultados cabe destacar que la concentración de portadores se encuentra por encima del valor reportado.

7.2 Caracterización de películas de $\text{Cu}_2\text{ZnFeS}_3$

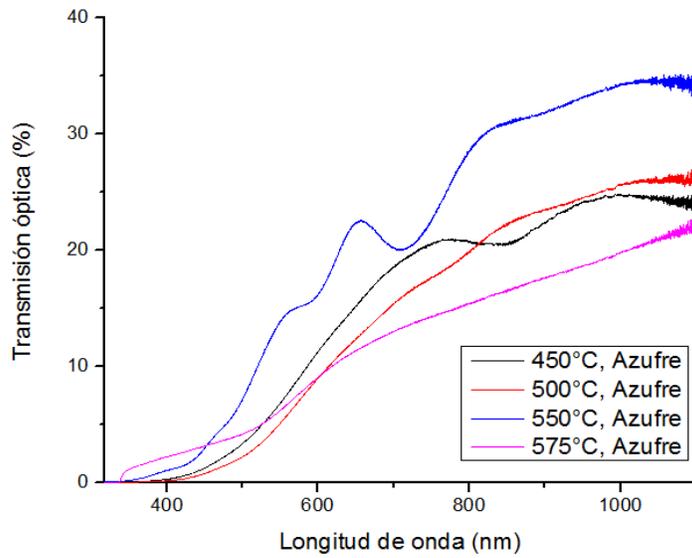
Ya que se obtuvo una película con características que suponen la formación del material CZIS, se realizaron tratamientos térmicos en atmósfera de nitrógeno y azufre desde los 400°C , hasta los 575°C , sin variar el tiempo de depósito de cada sulfuro para la formación de material cuaternario. Ahora se analizarán los efectos de la temperatura de tratamiento térmico sobre las películas.

7.2.1 Caracterización óptica

La caracterización óptica se realizó en muestras del material cuaternario depositado sobre sustratos de vidrio, el análisis se hizo mediante espectroscopia UV-Vis. En la Figura 28 se muestran los espectros de transmisión óptica que se registraron desde una longitud de onda de 300 hasta 1100 nm, para todas las muestras tratadas en a) atmósfera de nitrógeno y b) en atmósfera de azufre. En los resultados obtenidos se observa que en las muestras tratadas en atmósfera de nitrógeno al disminuir la temperatura de tratamiento térmico, la transmitancia aumenta y por lo tanto permite el paso de una cantidad considerable de luz, que es una característica deseada en un material tipo n, por otra parte en las muestras tratadas con azufre, no se observa un efecto directo de la temperatura de tratamiento térmico con la transmitancia, finalmente se puede decir que a una mayor temperatura de tratamiento térmico, para cualquiera de las dos atmósferas, se obtiene una transmitancia aproximada del 30 – 35 % que es un poco baja.



a)



b)

Figura 28. Espectros de transmissão óptica com tratamento térmico em atmosfera de a) nitrogênio, b) azufre a diferentes temperaturas

Posteriormente los datos ópticos fueron analizados usando la ecuación clásica de absorción (Mali et al., 2012):

$$\alpha = \frac{C(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (14)$$

Donde

α = el coeficiente de absorción

$h\nu$ = la energía del fotón incidente

E_g = la separación entre la parte inferior de la banda de conducción y la parte superior de la banda de valencia (ancho de banda prohibida).

n = una constante, que para transiciones permitidas $n=1/2$ y para transiciones permitidas indirectas $n=2$

Para el compuesto cuaternario CZIS no se conoce si es una transición directa o indirecta, sin embargo, para el compuesto CZTS, la naturaleza del ancho de banda prohibida presenta una transición directa (Khadka and Kim, 2014), por lo tanto se tomó el valor de referencia $n=1/2$.

Graficando $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ para todas las muestras con los diferentes tipos de atmósfera, se puede hacer una estimación del E_g si extrapolamos trazando una línea recta sobre la parte lineal de la gráfica hasta la intersección con el eje x ($(\alpha h\nu)^2 = 0$). La Figura 29 muestra las gráficas de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ para las muestras tratadas térmicamente con a) nitrógeno, b) con azufre a diferentes temperaturas.

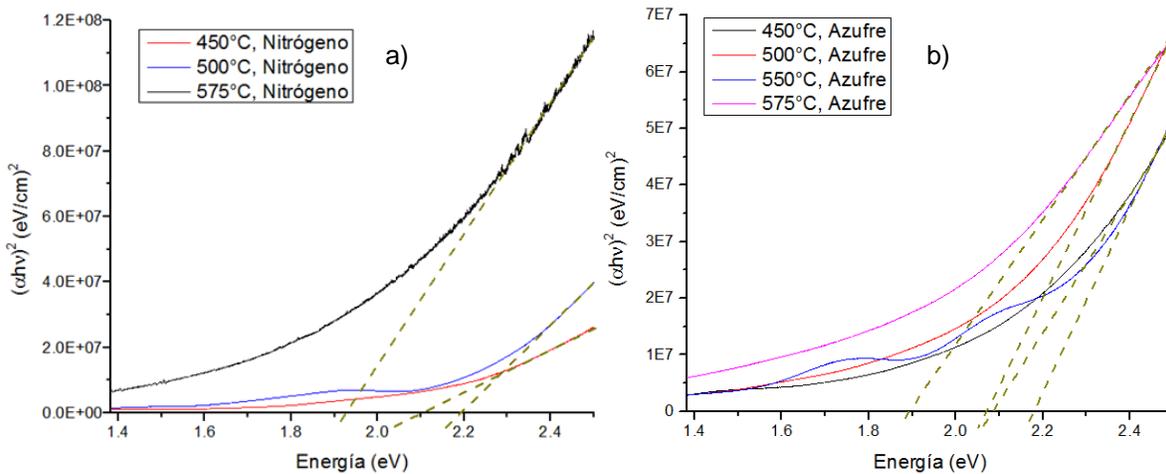


Figura 29. Ancho de banda prohibida para las películas tratadas térmicamente a diferente temperatura en atmosfera de a) nitrógeno, b) azufre.

Los valores exactos calculados del E_g para cada tipo de tratamiento, que se le dio a las películas se muestran en la Tabla X, donde se puede observar que

las muestras con tratamiento térmico a 575°C para ambos tipos de atmosfera, son los que presentan un valor de E_g más cercano al de la Kesterita, el cual es de 1.45-1.6 eV (Li et al., 2015), sin embargo, debido a que el material cuaternario que se desarrolló no presenta Sn en su composición porque fue sustituido por el Fe, el valor de E_g no será exactamente igual al de la Kesterita.

Tabla X. Valores de E_g obtenidos para las diferentes películas desarrolladas

Tipo de atmosfera	Temperatura de tratamiento térmico (°C)	E_g (eV)
Nitrógeno	450	2.1
	500	2.19
	575	1.92
Azufre	450	2.09
	500	2.06
	550	2.18
	575	1.89

7.2.2 Caracterización estructural

7.2.2.1 Rayos X

La caracterización estructural se realizó por medio del análisis de Rayos X para todas las muestras tratadas térmicamente, se compararon, respecto a los estándares (líneas punteadas) de CFTS, CZST y Fe_2O_3 , la Figura 30 muestra los difractogramas de las muestras tratadas en nitrógeno comparadas con a) CFTS, b) CZST y c) Fe_2O_3 , al analizar la comparación entre a) CFTS y b) CZST, se observa que para los dos casos el pico de mayor intensidad es el del plano (112) el cual es característico para los dos compuestos cuaternarios, posteriormente se observa un ligero pico entre los planos (004) del CFTS y el (200) del CZST, en el caso del pico para el plano (204) se observa que está definido para CFTS, porque para el CZTS el plano (220) queda un poco desfasado, el pico para del plano (312) corresponde

para ambas estructuras, y finalmente un pico para el plano (316) correspondiente a la estructura CFTS el cual queda bien definido.

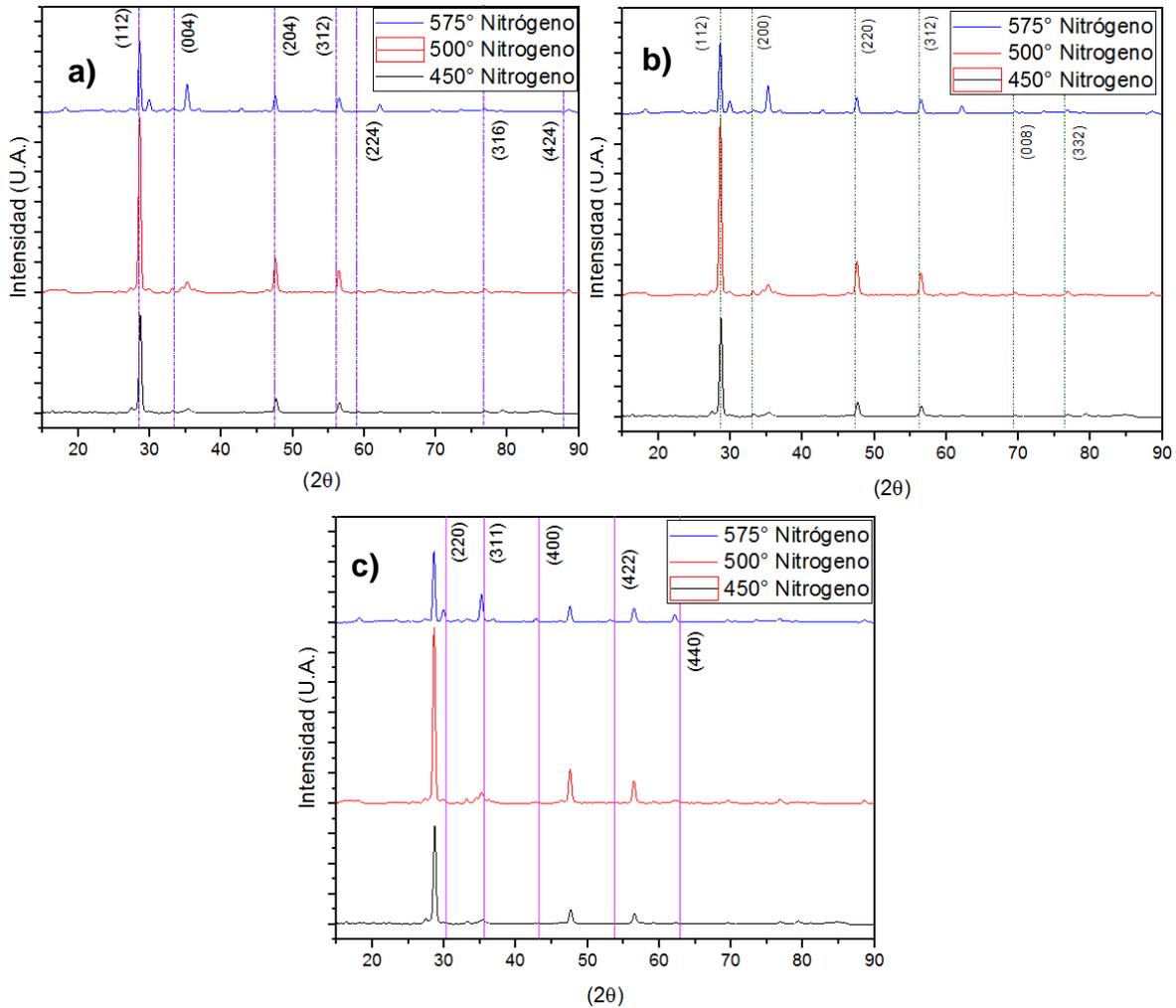


Figura 30 Difractograma de las muestras tratadas térmicamente en atmosfera de nitrógeno comparadas con el estándar de a) CFTS (PDF# 02-1361), b) CZTS (PDF# 44-1476) y c) Fe_2O_3 (PDF# 39-1346)

En los difractogramas también se puede observar que, al aumentar la temperatura de tratamiento térmico se intensifica un pico en aproximadamente 35° , este pico se comparó con el estándar de Fe_2O_3 y presenta coincidencias en los planos (220), (311), (400), (422) y ligeramente desfasado (440), por lo que se puede

decir que además del compuesto cuaternario, también se encuentra una cantidad de Fe_2O_3 la cual se forma al incrementar la temperatura de tratamiento térmico.

La Figura 31 muestra los difractogramas de las muestras tratadas térmicamente en una atmosfera de azufre comparados con a) CFTS, b) CZST y c) Fe_2O_3 , en este caso se puede observar que los difractogramas comparten picos para los dos compuestos cuaternarios CFTS y CZTS, sin embargo la intensidad de los picos secundarios no es muy grande comparada con la de las muestras tratadas en nitrógeno, otro factor interesante de observar es que en este caso también hay formación de Fe_2O_3 , pero al aumentar la temperatura de tratamiento térmico, este va desapareciendo, ya que los picos disminuyen.

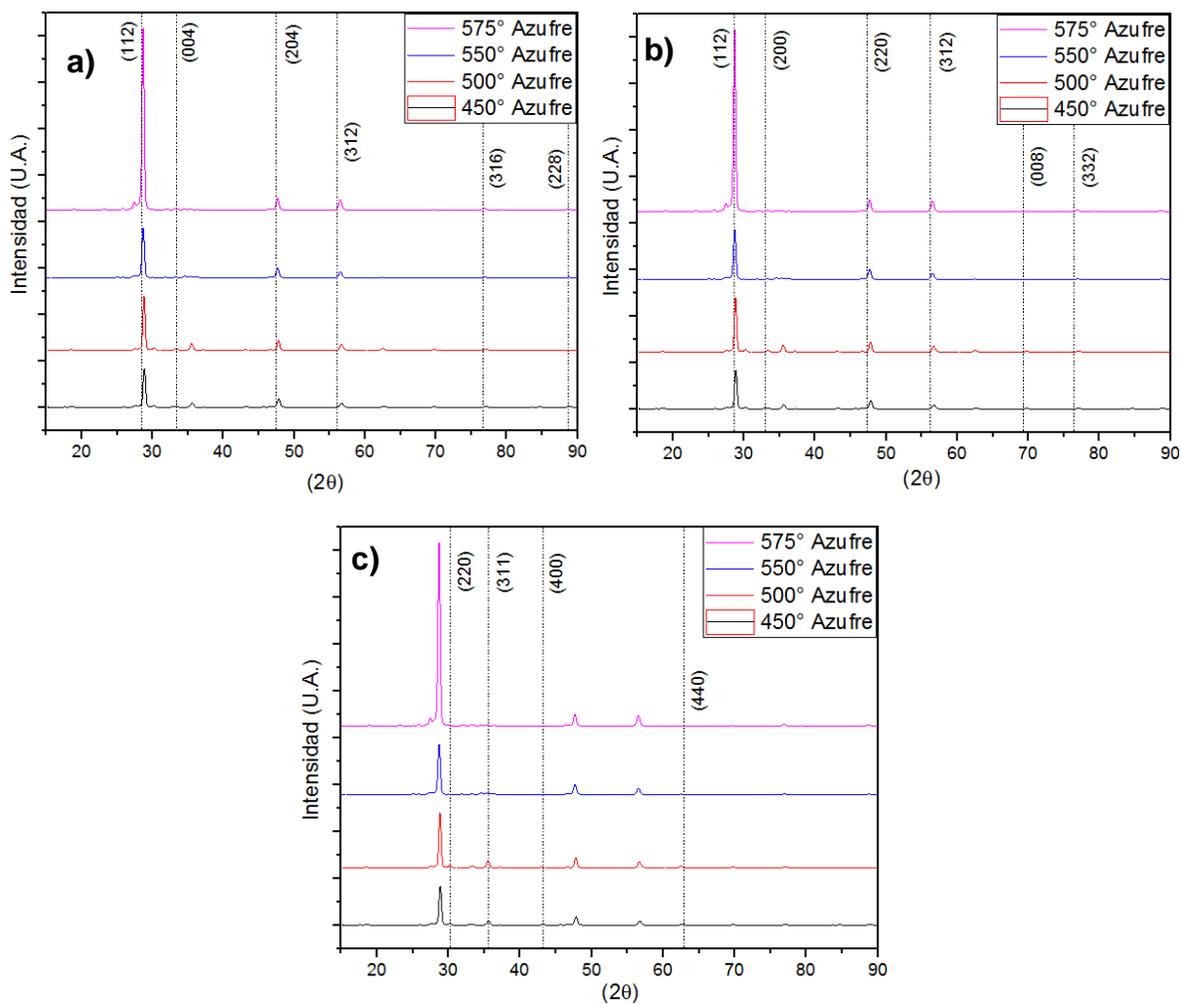


Figura 31 Difractograma de las muestras tratadas térmicamente en atmosfera de azufre comparadas con el estándar de a) CFTS (PDF# 02-1361), b) CZTS (PDF# 44-1476) y c) Fe_2O_3 (PDF# 39-1346)

En ambos casos hay que recordar que no se cuenta con un patrón de difracción para este compuesto, por lo que se comprara con el de compuestos cuaternarios de similar composición, y debido a esto es de esperarse un difractograma similar a los dos compuestos cuaternarios mencionados, lo cual se está presentando ya que hay picos de los planos que corresponden a los dos compuestos, por esta razón se puede decir que el nuevo compuesto CZIS se formó satisfactoriamente.

7.2.2.1 Espectroscopia Raman

Para complementar el análisis de Rayos X, se realizó la espectroscopia Raman, en la cual de igual forma se analizaron de forma separada los tratamientos térmicos aplicados. La Figura 32 a) muestra el espectro de las muestras tratadas térmicamente en atmosfera de nitrógeno, como se puede apreciar, hay un pico de gran intensidad aproximadamente a 342 cm^{-1} , recordando lo visto en la Tabla VIII esta posición es cercana al pico característico para los compuestos cuaternarios CFTS 318 cm^{-1} y CZTS 336 cm^{-1} , sin embargo, el desplazamiento puede variar debido a la distancia de enlace y las fuerzas de atracción dentro del compuesto.

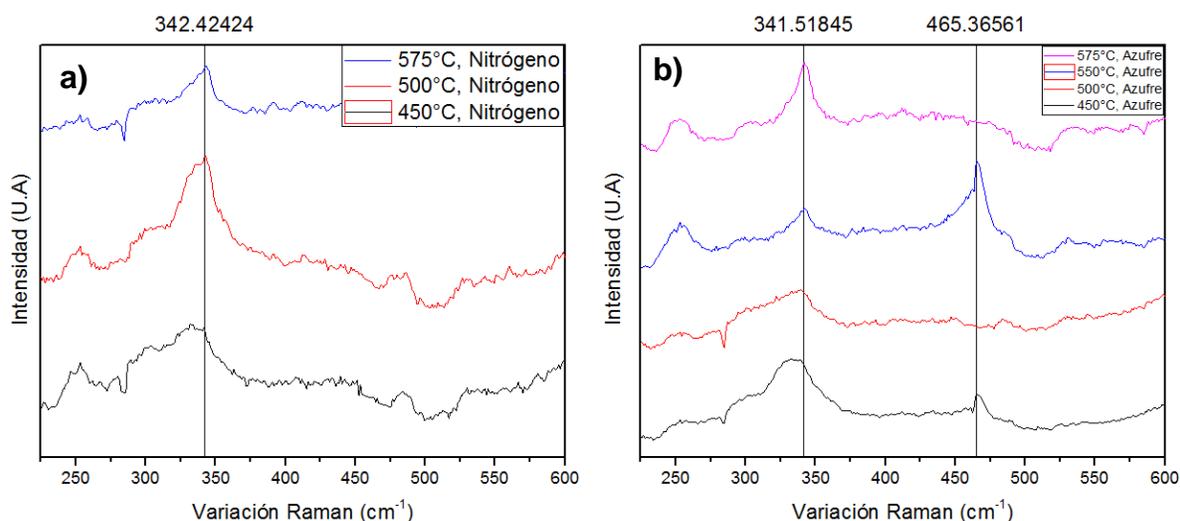


Figura 32 Espectros Raman de las muestras tratadas térmicamente en atmosfera de a) nitrógeno y b) azufre

La Figura 32 b) muestra el espectro para las muestras tratadas en una atmosfera de azufre, en este espectro también se presenta un pico de alta intensidad aproximadamente a 341 cm^{-1} , que sería característico para un compuesto cuaternario, sin embargo, en las muestras tratadas a 550°C y 450°C se presenta un pico aproximadamente a 465 cm^{-1} , este pico representa a un compuesto de Cu_2S , sin embargo también está desfasado, ya que el característico es a 475 cm^{-1} , pero debido a la nueva estructura que se formó se considera este pico.

No se pudo analizar si realmente había Fe_2O_3 en la muestra por espectroscopia Raman, debido a que el pico característico de este compuesto es a 1318 cm^{-1} , sin embargo, el pico característico de un material cuaternario confirma presencia del mismo, con propiedades estructurales similares a las de los compuestos CFTS y CZTS, se descartan otros compuestos ternarios o debido a la ausencia de más picos.

7.2.3 Caracterización química

7.2.3.1 Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)

La caracterización química se realizó por la técnica de EDS, en la cual se observan resultados en donde en ninguna de las muestras está presente el elemento Cu, aun cuando se colocó la capa de CuS como primer capa, sin embargo en esta ocasión si se detectó O en grandes porcentajes, como se muestra en la Tabla XI.. Se concluye que el espesor fue muy pequeño y por lo tanto no existió una difusión adecuada para formar el compuesto buscado.

Tabla .11 Porcentaje atómico de las muestras tratadas térmicamente en atmosfera de azufre y nitrógeno.

Muestra	% O	% S	% Fe	% Zn	% Cu
450° Azufre	38.27	28.17	8.02	25.55	0
500° Azufre	42.14	22.08	8.61	25.56	0
550° Azufre	41.7	24.78	2.3	29.84	0
575° Azufre	34.43	30.71	1.56	30.86	1.48
450° Nitrógeno	43.19	26.34	5.74	24.73	0
500° Nitrógeno	35.67	27.76	4.15	28.86	2.38
575° Nitrógeno	46.4	22.57	9.35	21.24	0

El resultado de la detección de oxígeno puede deberse a una ligera capa de óxido, la cual se confirma con análisis anteriores de XPS en las cuales esta capa interfería en las mediciones de esa técnica.

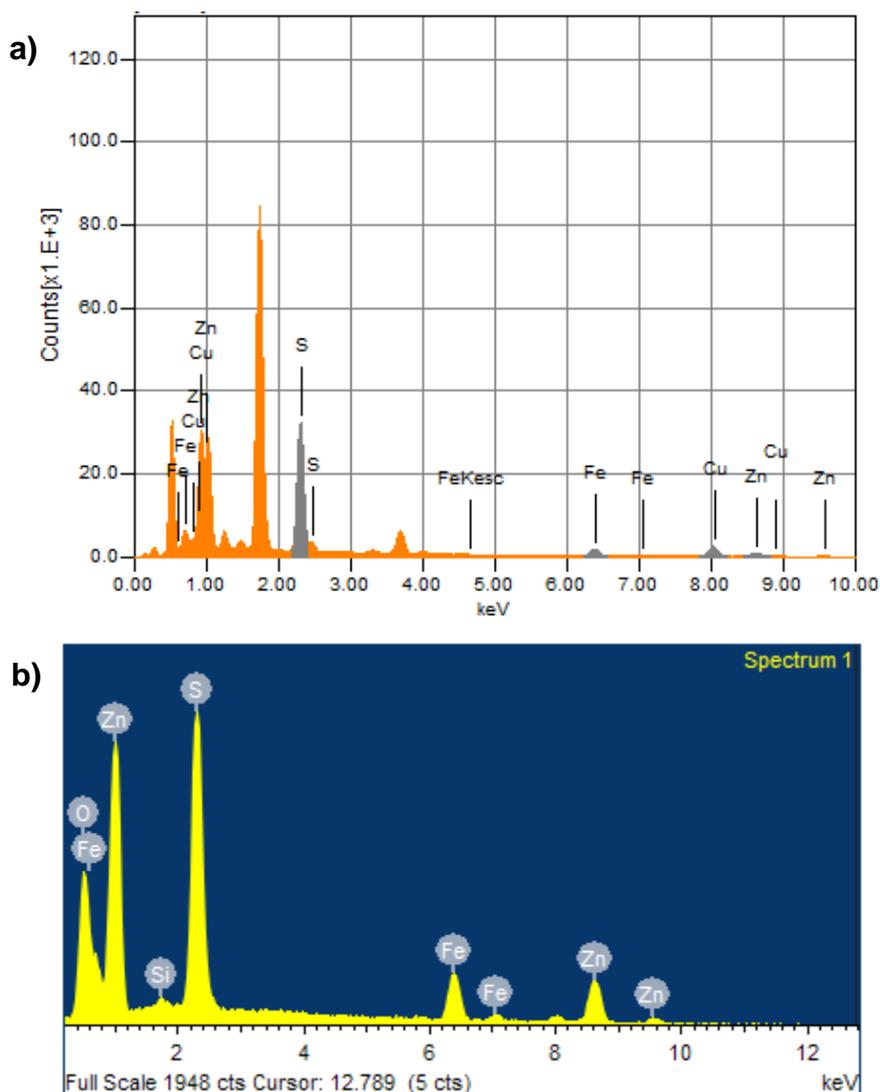


Figura 33 Espectros EDS de a) muestra 10 y b) muestra tratada en nitrógeno a 575°C

En la Figura 33 a) se muestra el espectro EDS de la muestra 10, esta muestra fue la base para la investigación ya que en los resultados de porcentaje atómico, contenía casi correctamente las cantidades necesarias de cada elemento para la formación del compuesto CZIS, se pueden observar los picos definidos para

el Cu, omitiendo el oxígeno en el análisis y también el silicio, cabe destacar que hay un pico de baja intensidad para el cobre en 8 keV, en b) se observa el espectro EDS para la muestra tratada térmicamente en nitrógeno a 575°C que las señales de O, Fe y Zn están muy cercanas y no hay una distinción entre picos de baja intensidad, al igual que el pico de 8 keV que no es detectado por el equipo, por estos motivos se descarta el resultado obtenido con esta técnica al no ser coherente con las caracterizaciones realizadas en Rayos X y Raman.

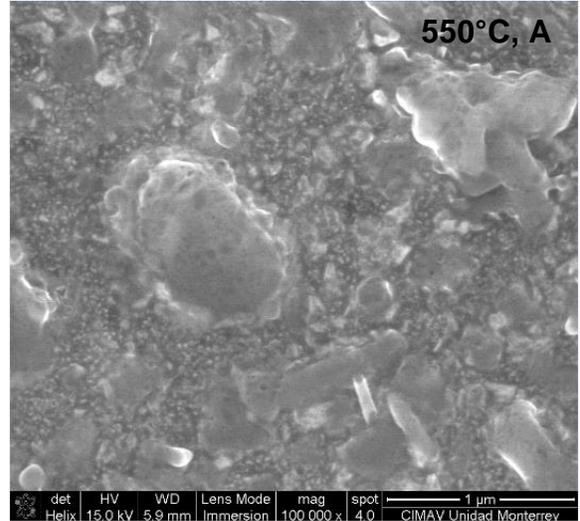
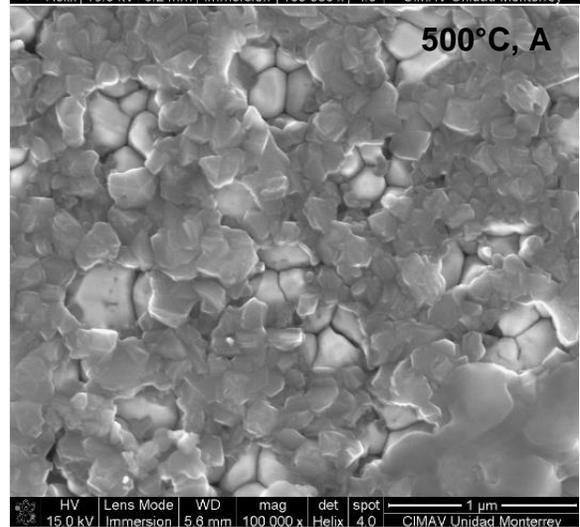
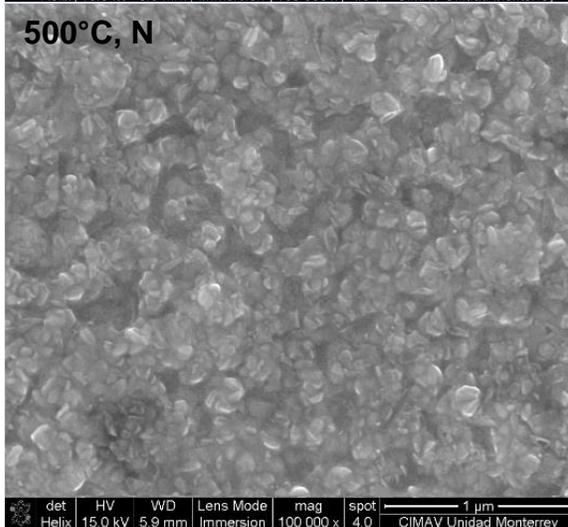
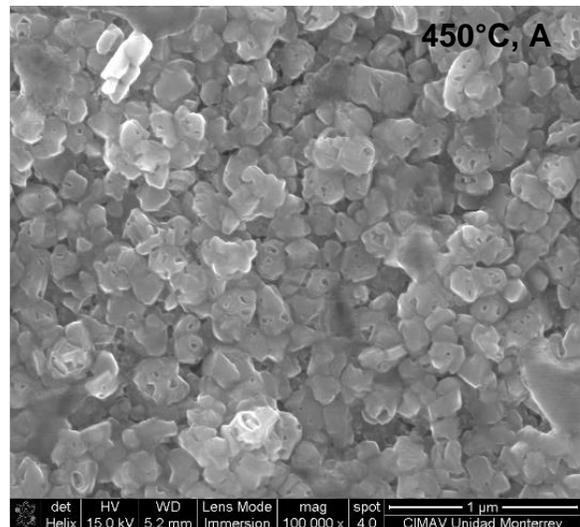
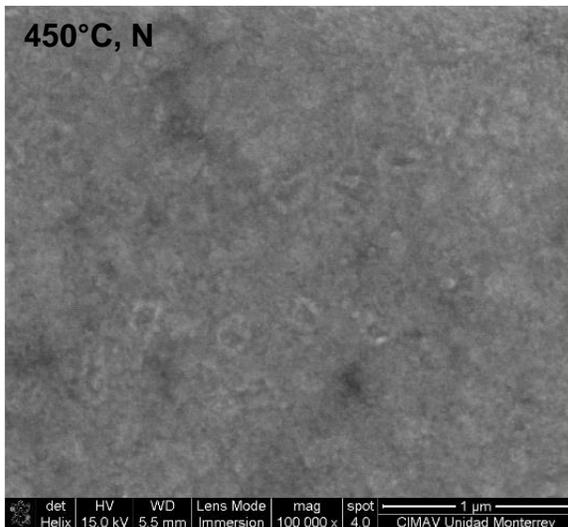
7.2.4 Caracterización morfológica

La caracterización morfológica se realizó por la técnica de MEB, se analizó la superficie de las muestras, ya que para el espesor se utilizó un perfilómetro para determinar este parámetro. En la Figura 34 se pueden observar las imágenes de la superficie para las muestras tratadas térmicamente en nitrógeno y azufre, el efecto de la temperatura en el crecimiento de granos es diferente en cada uno de los casos, mientras que en las muestras tratadas con nitrógeno, al aumentar la temperatura de tratamiento térmico se van formando cristales de tamaño regular, en las muestras tratadas con azufre, se observan poros, lo cual es indicativo de una recristalización no completa ya que no hay una formación completa de granos (Callister, 2002) y en la máxima temperatura de tratamiento térmico, se forma una capa en la que no se alcanzan a distinguir los nuevos cristales, recristalización completa.

En el caso del espesor de la película, al medir con el perfilómetro se obtuvieron los siguientes resultados que se muestran en la Tabla

Tabla XII. Espesor de las películas después de tratamiento térmico

Atmosfera/Temp. °C	Espesor nm			
	450	500	550	575
Azufre	1210	1177	929	983
Nitrógeno	1155	1098		750



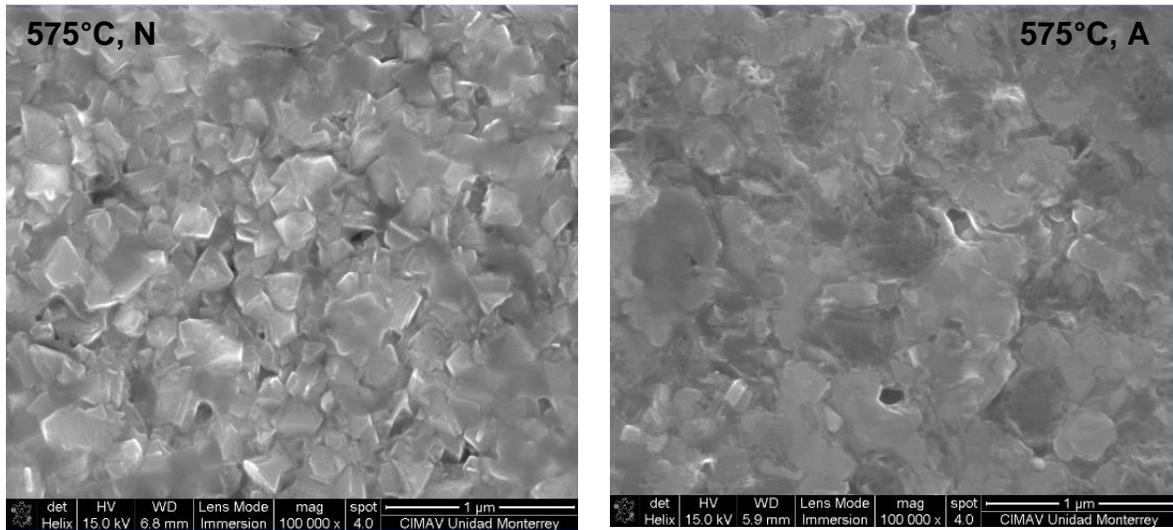


Figura 34 Imágenes MEB, izquierda muestras tratadas con nitrógeno, derecha muestras tratadas con azufre

De acuerdo a los resultados de espesor, se obtuvieron películas con las características deseadas de este parámetro, ya que se buscaban espesores mayores a 400 nm, también se puede observar que, a una mayor temperatura de tratamiento térmico, el espesor va disminuyendo, esto debido a la evaporación de los sulfuros precursores durante el proceso de combinación.

7.2.5 Caracterización eléctrica

El análisis de efecto Hall se llevó a cabo a temperatura ambiente, utilizando muestras provenientes de las películas originales con una dimensión de 1 cm², utilizando contactos de indio puro en las cuatro esquinas, la información de este análisis se muestra en la Tabla XIII, los datos marcados como nd, no se pudieron determinar ya que los contactos no adherían bien a la película.

Los datos obtenidos confirman que se obtuvo nuevamente un material tipo n, para estos tratamientos térmicos la concentración de portadores es diferente a lo reportado en otras publicaciones para materiales tipo p ($\sim 3\text{-}8 \times 10^{-18} \text{ cm}^{-3}$), el valor de la movilidad está por encima de lo reportado en la literatura 6-12 cm²/Vs la

resistividad de las películas es alta comparado con lo reportado en otros trabajos 0.16-1.3 Ω -cm (Mitzi et al., 2011). Recordando que nuestro material es tipo n, y es un material nuevo, era de esperarse que algunos de estos no estuvieran en el rango ideal.

Tabla XIII Resultado de análisis de efecto Hall

Muestra	Concentración de portadores (cm^{-3})	Movilidad (cm^2/Vs)	Resistividad (w cm)
450°C, Azufre	nd	nd	nd
500°C, Azufre	-2.15E+17	6.28E+01	9.65E-01
550°C, Azufre	nd	nd	nd
575°C, Azufre	-5.99E+15	2.67E+00	4.90E+04
450°C, Nitrógeno	-8.93E+15	2.88E+01	5.39E+01
500°C, Nitrógeno	-3.48E+13	6.69E+01	3.08E+03
575°C, Nitrógeno	nd	nd	nd

7.3 Formación de la celda solar

Debido a que el material que se obtuvo fue tipo n, la configuración de la celda fue la siguiente forma FTO/CZIS/CdTe/Cu-Au. El material cuaternario se depositó por co-evaporación, el CdTe por la técnica de sublimación en espacio cercano y finalmente los contactos de Cu-Au por Sputtering.

Se realizó el proceso de depósito del material cuaternario, usando un tratamiento térmico de azufre a 575°C.

7.3.1 Eficiencia de celda solar

Para conocer la eficiencia de las celdas solares generadas a lo largo del sustrato se utilizó la curva de Densidad vs Voltaje (J-V) en la cual se representan los valores de tensión y corriente medidos experimentalmente, de una celda típica sometida a unas determinadas condiciones constantes de insolación y temperatura.

El estándar internacionalmente aceptado para medir respuestas de paneles fotovoltaicos es una intensidad radiante de 1000 W/m², que se conoce como una intensidad de "un Sol" (AM1.5) y una temperatura de la celda de 25°C.

Se midieron 5 celdas solares presentes en una muestra del sustrato y los resultados de la gráfica J-V se presentan en la Figura 35.

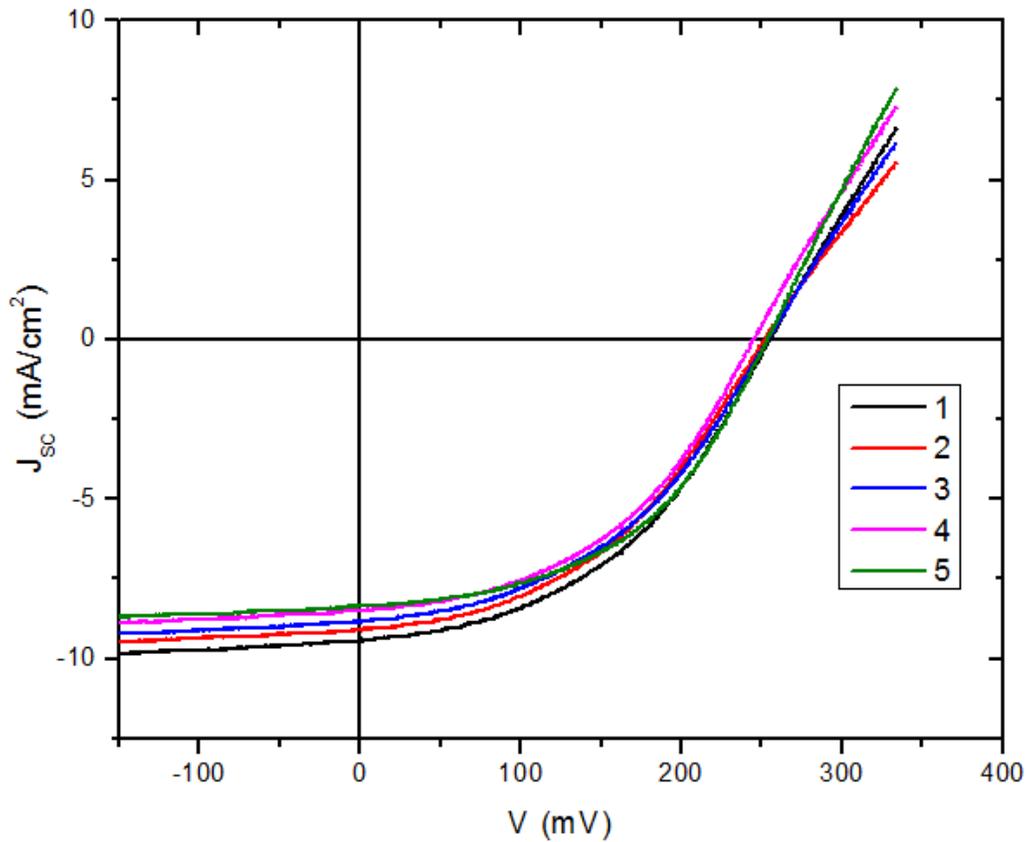


Figura 35 Gráfica J-V de las cinco celdas solares generadas

La eficiencia de la conversión eléctrica η fue calculada usando la ecuación (15):

$$\eta = \frac{J_{sc} V_{oc}}{P_{in}} \times FF \times 100 \quad (15)$$

Donde FF es el factor de forma y fue calculado usando

$$FF = \frac{J_{max} \times V_{max}}{J_{SC} \times V_{OC}} \quad (16)$$

Donde:

J_{max} = la máxima densidad de corriente

V_{max} = máximo voltaje

V_{OC} = voltaje en circuito abierto

J_{SC} = densidad de corriente en corto circuito

P_{in} = densidad de poder de la luz incidente

Los datos de la eficiencia calculada para cada una de las celdas se muestran en la Tabla

Tabla XIV Parámetros de las celdas fabricadas con el compuesto CZIS

Celda	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	Eficiencia %
1	254	9.43	0.44	1.07
2	251	9.6	0.41	0.99
3	253.1	8.8	0.43	0.97
4	244	8.4	0.45	0.93
5	443	11.89	0.45	2.3

Como se puede observar en la Tabla XIV la celda número 5, es la que obtuvo un mejor rendimiento, con una eficiencia de 2.3%. La gráfica de J-V se muestra en la Figura 36.

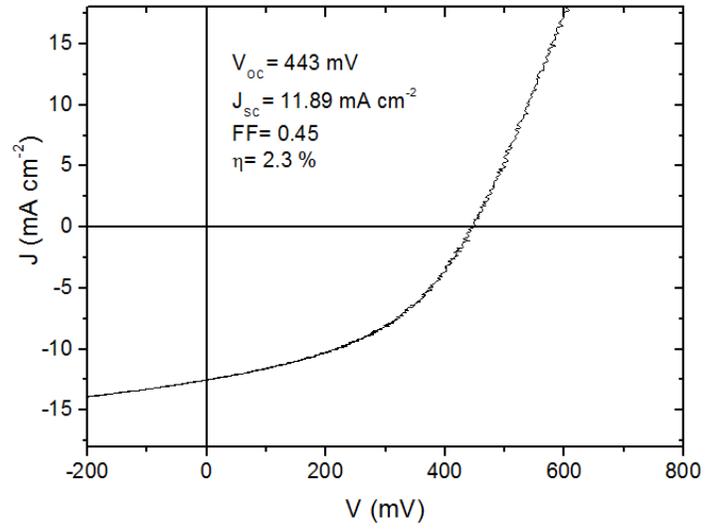


Figura 36 Curva J-V de la celda solar número 5

8. CONCLUSIONES

Se implementó el método de co-evaporación en alto vacío para la síntesis de $\text{Cu}_2\text{ZnFeS}_3$ (CZIS) como material fotovoltaico. Los elementos que componen este nuevo material son abundantes en la corteza terrestre y además no son tóxicos.

Se desarrollaron mecanismos para la fabricación de películas precursoras de CuS, ZnS y FeS, en las cuales, a partir del estudio analítico para la síntesis, se encontraron condiciones para el uso en la fabricación de un material cuaternario como el CZIS.

Se obtuvo el material cuaternario CZIS, estudiándose los efectos del tratamiento térmico en vacío y en atmósfera de azufre a temperaturas desde 450°C hasta 575°C , debido a que en este rango se han obtenido según lo reportado en la literatura los mejores resultados para los materiales base Kesterita. En todos los casos el tratamiento térmico juega un papel determinante para la correcta recristalización del material, que afecta todas las propiedades de la película.

Se realizó la caracterización óptica, estructural, morfológica y eléctrica de las películas obtenidas, con lo que, el material obtenido se pudo asociar con un estructura del tipo Kesterita, ésta se identificó a través de difracción de Rayos X, aun cuando no se ha reportado nada sobre este material, se relacionó a los difractogramas de los materiales $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ y $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$, que se tomaron como base debido a que presentan similitudes en su composición con el material buscado, y se encontraron similitudes en los patrones de difracción. Complementando con el estudio Raman, se lograron identificar picos característicos para los materiales base que permite establecer el desarrollo exitoso del nuevo compuesto CZIS.

En el análisis EDS se detectó Oxígeno, éste se asocia a una ligera capa de óxido encontrada durante el estudio XPS, sin embargo, se encontró en una muestra los porcentajes atómicos cercanos a la estequiometría del material CZIS.

En el estudio XPS se logró establecer que los numero de oxidación presentes en la película corresponden al del compuesto CZIS, los cuales con Cu^+ , Zn^{2+} , Fe^{2+} , y S^{-2} .

Con los resultados del análisis UV-Vis se obtuvieron valores del ancho de banda prohibida con valores entre 1.8-2.1 eV, sin embargo, el coeficiente de absorción obtenido se encuentra dentro del rango óptimo para los dispositivos fotovoltaicos.

Se determinó que el material obtenido es tipo n, a diferencia del $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ o $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ cuya naturaleza es de tipo p, desatacando que es un material nuevo, puede seguir siendo de utilidad para la unión p-n en una celda solar.

Se fabricaron varias celdas solares con la configuración FTO/ $\text{Cu}_2\text{ZnFeS}_3$ /CdTe/Cu-Au, sin embargo, la eficiencia máxima alcanzada por una de ellas fue de 2.3%, lo cual es bajo, según lo reportado para el material $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, pero teniendo en cuenta que es un material nuevo, se puede registra como base esta eficiencia y comenzar a seguir investigando en este tema para optimizar todos los procesos involucrados en la fabricación del dispositivo para mejorar esta eficiencia.

9. REFERENCIAS

- Altosaar, M., J. Raudoja, K. Timmo, M. Danilson, M. Grossberg, J. Krustok, and E. Mellikov. 2008. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Sn}(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_4$ solid solutions as absorber materials for solar cells. *physica status solidi (a)* 205:167–170.
- Barkhouse, D. A. R., Gunawan, O., Gokmen, T., Todorov, T. K., and Mitzi, D. B. (2012). Device characteristics of a 10.1% hydrazine-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se},\text{S})_4$ solar cell: Characteristics of a 10.1% efficient kesterite solar cell. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 20(1), 6–11. <http://doi.org/10.1002/pip.1160>
- Bi, Y., Yuan, C. L., Exstrom, S. A., Darveau, and J. Huang. 2011. Air Stable, Photosensitive, Phase Pure Iron Pyrite Nanocrystal Thin Films for Photovoltaic Application. *Nano Letters* 11:4953–4957.
- Blétry, J. 2009. Algunas aplicaciones de los Vidrios Calcogenuros a la Nano-Optoelectrónica. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica Y Vidrio*, 48(4), 195–198.
- Callister, W. D. 2002. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. Reverte.
- Candal, R., Bilmes, S. A., and Blesa, M. A. 2001. Semiconductores con actividad fotocatalítica. En *Eliminación de Contaminantes Por Fotocatálisis Heterogénea*. M. Blesa, Ed. La Plata (Argentina): CYTED, 79–101.
- Cifuentes, C., Botero, M., Romero, E., Calderon, C., and Gordillo, G. 2006. Optical and structural studies on SnS films grown by co-evaporation. *Brazilian Journal of Physics*, 36(3B), 1046–1049.
- Curia, M. V. 2010. Estudio fisicoquímico y catalítico del sistema Mn-OV. Facultad de Ciencias Exactas. Available from: <http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/2681>
- Cui, Y., Zuo, S., Jiang, J., Yuan, S., and Chu, J. 2011. Synthesis and characterization of co-electroplated $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films as potential photovoltaic material. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(8), 2136–2140. <http://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.03.013>

- Das, S., and K. C. Mandal. 2014. Growth and characterization of kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ crystals for photovoltaic applications. *Materials Research Bulletin* 57:135–139.
- Delbos, S. 2012. K esterite thin films for photovoltaics : a review. *EPJ Photovoltaics*, 3, 35004. <http://doi.org/10.1051/epjpv/2012008>
- Devika, M., Ramakrishna Reddy, K. T., Koteeswara Reddy, N., Ramesh, K., Ganesan, R., Gopal, E. S. R., and Gunasekhar, K. R. 2006. Microstructure dependent physical properties of evaporated tin sulfide films. *Journal of Applied Physics*, 100(2), 023518. <http://doi.org/10.1063/1.2216790>
- Ennaoui, A., and Tributsch, H. 1984. Iron sulphide solar cells. *Solar Cells*, 13(2), 197–200.
- Farrera, I. L. 2010. Conductores semiconductores y aislantes. Retrieved from http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/condsemicondais2_27505.pdf
- First Solar 2011, First Solar Corporate Overview: Q2 2011, First Solar, Tempe, AZ. http://www.firstsolar.com/~media/WWW/Files/Downloads/PDF/FSLR_CorpOverview.ashx
- Fontan e, X., V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, S. Schorr, V. O. Yukhymchuk, M. Y. Valakh, A. P erez-Rodríguez, and J. R. Morante. 2012. Vibrational properties of stannite and kesterite type compounds: Raman scattering analysis of $\text{Cu}_2(\text{Fe,Zn})\text{SnS}_4$. *Journal of Alloys and Compounds* 539:190–194.
- Gómez, O., M. Herrera-Salvador,  . Chay, and R. Castro-Rodríguez. Sistema de crecimiento de películas delgadas para celdas solares CdS/CdTe, con la técnica CSS combinando rotación simultánea de la fuente de evaporación y del sustrato. Available from: http://somim.org.mx/articulos2010/memorias/memorias2013/pdfs/A1/A1_26.pdf
- Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., and Warta, W. (2011). Solar cell efficiency tables (version 37). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 19(1), 84–92. <http://doi.org/10.1002/pip.1088>
- Grosvenor, A. P., B. A. Kobe, M. C. Biesinger, and N. S. McIntyre. 2004. Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds. *Surface and Interface Analysis* 36:1564–1574.

- Guc, M., S. Levchenko, I. V. Bodnar, V. Izquierdo-Roca, X. Fontane, L. V. Volkova, E. Arushanov, and A. Pérez-Rodríguez. 2016. Polarized Raman scattering study of kesterite type $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ single crystals. *Scientific Reports* 6:19414.
- Himmrich, M., and H. Haeuseler. 1991. Far infrared studies on stannite and wurtzstannite type compounds. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* 47:933–942.
- International Energy, S. P. 2014. Technology Roadmap. Retrieved from <http://solarbusiness.com.au/wp-content/uploads/2014/10/IEA-2014-TechnologyRoadmapSolarPhotovoltaicEnergy.pdf>
- IRENEA. 2012. Renewable energy technologies: Cost analysis series. *Solar Photovoltaics*. 1(4): 10/10/2014-4-7 from-
http://www.irena.org/DocumentDownloads/Publications/RE_Technologies_Cost_Analysis-SOLAR_PV.pdf
- Jenkins, R. 2006. X-Ray Techniques: Overview. In: R. A. Meyers, editor. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/9780470027318.a6801>
- Kassim, A., WeeTee, T., Abdullah, D. K., Sharif, A. M., SoonMin, H., Yong, G. S., and Nagalingam, S. 2010. Preparation and characterization of iron sulphide thin films by chemical bath deposition method. *Indonesian Journal of Chemistry*, 10(1), 8–11.
- Khadka, D. B., and J. Kim. 2014. Structural Transition and Band Gap Tuning of $\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{SnS}_4$ Chalcogenide for Photovoltaic Application. *The Journal of Physical Chemistry C* 118:14227–14237.
- Leung, Siu-fung 2011, Engineered Optical Absorption of Nano/Micro-pillar Arrays for Efficient Photovoltaics, presentation to the symposium “Third-Generation and Emerging Solar-Cell Technologies”, April 26 - 29, 2011, Golden, CO.
- Li, L., X. Liu, J. Huang, M. Cao, S. Chen, Y. Shen, and L. Wang. 2012. Solution-based synthesis and characterization of $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ nanocrystals. *Materials Chemistry and Physics* 133:688–691.

- Li, S., R. Ma, D. Li, F. Yang, X. Zhang, X. Li, and H. Zhu. 2015. Synthesis and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ from Cu_2SnS_3 and ZnS compounds. *Optoelectronics Letters* 11:277–280.
- Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH. 2014. Retrieved from <http://www.mpie.de/2281/en>
- Mali, S. S., P. S. Shinde, C. A. Betty, P. N. Bhosale, Y. W. Oh, and P. S. Patil. 2012. Synthesis and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by SILAR method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 73:735–740.
- Mehta, S. 2010, *PV Technology, Production and Cost Outlook: 2010-2015*, Greentech Media Research, October, Boston, MA.
- Michael, E. K., Norcini, D., Komarneni, S., and Brownson, J. R. S. 2013. Nanocomposite synthesis and characterization of Kesterite, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) for photovoltaic applications. *Ceramics International*, 39(7), 7935–7941. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.03.057>
- Mitzi, D. B., O. Gunawan, T. K. Todorov, K. Wang, and S. Guha. 2011. The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95:1421–1436.
- Moholkar, A. V., S. S. Shinde, A. R. Babar, K.-U. Sim, H. K. Lee, K. Y. Rajpure, P. S. Patil, C. H. Bhosale, and J. H. Kim. 2011. Synthesis and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films grown by PLD: Solar cells. *Journal of Alloys and Compounds* 509:7439–7446.
- Nature Photonics 2010, Future Perspectives of Photovoltaics, Proceedings of the Conference, Nature Publishing Group, Nature Asia-Pacific, Tokyo.
- Nozik, A. 2011, Multiple Exciton Generation in Colloidal Quantum Dots, Singlet Fission in Molecules, Quantum Dot Arrays, Quantum Dot Solar Cells, and Effects of Solar Concentration, Presentation to the symposium “Third-Generation and Emerging Solar-Cell Technologies”, April 26 - 29, 2011, Golden, Co.
- NREL National Renewable Energy Laboratory 2014. Solar photovoltaic technology basics. 2014(10/10): 1. http://www.nrel.gov/learning/re_photovoltaics.html

- O'Regan, B., and Grätzel, M. 1991. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353(6346), 737–740. <http://doi.org/10.1038/353737a0>
- OrgaPVnet 2009, Technology Roadmap Towards Stable and Low-cost Organic Based Solar Cells, OrgaPVnet, Brussels.
- Ozel, F., M. Kus, A. Yar, E. Arkan, M. Can, A. Aljabour, N. M. Varal, and M. Ersoz. 2015. Fabrication of quaternary Cu₂FeSnS₄ (CFTS) nanocrystalline fibers through electrospinning technique. *Journal of Materials Science* 50:777–783.
- Pérez, J. L., R. Murillo, and R. Gómez. Espectroscopías Infrarroja y Raman. Facultad de Ciencias, UNAM, México. Recurso Electrónico <http://sistemas.fciencias.unam.mx/~fam/EsRaman.pdf> (Revisado 1 agosto 2012). Available from: <http://sistemas.fciencias.unam.mx/~fam/EsRaman.pdf>
- Perkampus, H.-H. 1992. UV-VIS Spectroscopy and Its Applications. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-77477-5>
- Raffaella and R.P. Golden, “Next Generation Photovoltaics, presentation to the symposium”, Third-Generation and Emerging Solar-Cell Technologies, April 26 - 29, 2011.
- Schorr, S., C. Stephan, T. Törndahl, and R. Mainz. 2011. X-Ray and Neutron Diffraction on Materials for Thin-Film Solar Cells. In: D. Abou-Ras, T. Kirchartz, and U. Rau, editors. *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 347–363. Available from: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527636280.ch13/summary>
- SCHOTT Solar 2011, Crystalline Silicon Technology, http://www.us.schott.com/photovoltaic/english/about_pv/technologies/crystalline/
- Sells, Robert L.; Weidner, Richard T. 1980, *Elementary modern physics*, Boston: Allyn and Bacon, ISBN 978020506559-2.
- Shinde, N. M., Lokhande, C. D., Kim, J. H., and Moon, J. H. 2012. Low cost and large area novel chemical synthesis of Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 235, 14–20.

- <http://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.02.006>
- Skoog, D. A., and D. M. West. 1980. Principles of instrumental analysis. Saunders College Philadelphia. Available from:
http://www.just.edu.jo/CoursesAndLabs/INSTRUMENTAL%20ANALYSIS_CH EM336/chem336.doc
- Smith, W. F., J. Hashemi, G. Nagore Cázares, P. González Caver, L. Carrillo Avilés, and J. A. Bellido Velasco. 2006. Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales. McGraw-Hill Interamericana ; McGraw-Hill Interamericana, México; España.
- Sun, L., J. He, H. Kong, F. Yue, P. Yang, and J. Chu. 2011. Structure, composition and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited by Pulsed Laser Deposition method. Solar Energy Materials and Solar Cells 95:2907–2913. UV-vis spectroscopy. Available from:
<http://plasticphotovoltaics.org/lc/characterization/lc-advanced-c/lc-uvvis.html>
- Wang, C., S. Xue, J. Hu, and K. Tang. 2009. Raman, Far Infrared, and Mössbauer Spectroscopy of CuFeS_2 Nanocrystallites. Japanese Journal of Applied Physics 48:23003.
- Wang, Y., and Gong, H. 2011. Low Temperature Synthesized Quaternary Chalcogenide $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ from Nano-Crystallite Binary Sulfides. Journal of The Electrochemical Society, 158(8), H800. <http://doi.org/10.1149/1.3598168>
- Watts, J. F., and J. Wolstenholme. 2003. An introduction to surface analysis by XPS and AES. J. Wiley, Chichester, West Sussex, England; New York.
- Winter, M. 2012. Abundance in earth's crust: Periodicity.2015(05/23): 1. http://www.webelements.com/periodicity/abundance_crust/
- Xie, M., D. Zhuang, M. Zhao, Z. Zhuang, L. Ouyang, X. Li, and J. Song. 2013. Preparation and Characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films and Solar Cells Fabricated from Quaternary Cu-Zn-Sn-S Target. International Journal of Photoenergy 2013:1–9.
- Yan, C., C. Huang, J. Yang, F. Liu, J. Liu, Y. Lai, J. Li, and Y. Liu. 2012. Synthesis and characterizations of quaternary $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ nanocrystals. Chem. Commun. 48:2603–2605.

- Yu, L., Lany, S., Kykyneshi, R., Jieratum, V., Ravichandran, R., Pelatt, B., Zunger, A. 2011. Iron Chalcogenide Photovoltaic Absorbers. *Advanced Energy Materials*, 1(5), 748–753. <http://doi.org/10.1002/aenm.201100351>
- Zhou, B., X. Yan, P. Li, L. Yang, and D. Yu. 2015. Raman Spectroscopy as a Superior Tool To Understand the Synthetic Pathway of $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ Nanoparticles: The Synthetic Pathway of $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ Nanoparticles. *European Journal of Inorganic Chemistry* 2015:2690–2694.
- ZSW Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg 2010, ZSW Researchers Break Own CIGS Efficiency Record and Hit 20.3%, ZSW. <http://compoundsemiconductor.net/csc/news-details.php?id=19732311>