

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

UNIDAD ZACATENCO
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ELÉCTRICA
SECCIÓN DE ELECTRÓNICA DEL ESTADO SÓLIDO

“Estudio de la formación de fases en el sistema $\text{Cu}_2\text{S-ZnS-SnS}_2$ usando coprecipitación”

TESIS

Que presenta

RODRIGO EDUARDO GÓMEZ SOLANO

para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS

EN LA ESPECIALIDAD DE

INGENIERÍA ELÉCTRICA

Director de la Tesis:

DR. MAURICIO ORTEGA LÓPEZ

Ciudad de México

Mayo, 2017

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo financiero brindado para la realización de la maestría en ciencias y posteriormente la elaboración del presente trabajo de tesis.

No. becario: 336583

Agradecimientos:

Agradezco al Dr. Mauricio Ortega López por haberme brindado la confianza para la realización del presente trabajo, así como por sus conocimientos y sus consejos.

A mis sinodales:

- Dr. José Saúl Arias Cerón
- Dr. Yasuhiro Matsumoto Kuwabara

A los técnicos y ayudantes de investigación por la realización de las caracterizaciones en especial:

- Técnico. Álvaro Guzmán Campuzano.
- Técnico. Ing. Rosa María Nava Sánchez.
- M.C. Adolfo Tavira Fuentes: mediciones de Rayos X.
- M.C. Miguel Galván Arellano: mediciones de Raman.
- Dr. Gaspar Casados Cruz: mediciones de EDS.
- Jorge Roque: mediciones de EDS.
- Ing. Ángela Gabriela López Fabián: Espectrofotómetro.

A mis amigos:

- Mario Gutiérrez.
- Daniel Ortiz.
- Víctor González.
- Armando Acevedo.

Al personal de la Sección de Electrónica del Estado Sólido:

- Yesenia Cervantes Aguirre.
- Erika Diana Serrano Andrade.
- Beatriz Urrutia Bohorquez.

A mis profesores:

- Dr. Arturo Escobosa Echavarría
- Dr. Alejandro Ávila García
- Dr. Arturo Maldonado Álvarez
- Dr. Yasuhiro Matsumoto Kuwabara
- Dr. Arturo Morales Acevedo
- Dra. María de la Luz Olvera Amador
- Dr. Ramón Peña Sierra
- Dr. Alfredo Reyes Barranca
- Dr. Gabriel Romero Paredes
- Dr. Víctor Sánchez Reséndiz

Índice

Glosario de términos.....	4
Lista de figuras.....	5
Lista de tablas.....	9
Lista de ecuaciones.....	11
Resumen y Abstract.....	12
Objetivos Generales y Específicos.....	14
1. INTRODUCCIÓN	
1.1 Estado del arte del material CZTS	
1.1.1 Materiales y estructuras fotovoltaicas líderes y prospectos.....	15
1.1.2 Técnicas usadas en la fabricación de los materiales activos.....	16
1.1.3 Métodos de preparación de películas delgadas de CZTS para celdas solares	
1.1.3.1 Métodos físicos.....	18
1.1.3.2 Métodos químicos.....	19
1.1.4 Propiedades físicas relevantes de los materiales fotovoltaicos.....	24
1.1.5 Propiedades físicas relevantes del CZTS preparado por diferentes métodos.....	25
1.1.5.1 Métodos físicos.....	25
1.1.5.2 Métodos químicos.....	26
1.1.6 Estudio de las fases presentes por Difracción de Rayos-X y Raman.....	27
1.1.7 Estudio de los efectos de la composición sobre las propiedades ópticas y eléctricas..	29
1.2 Las celdas solares	
1.2.1 El efecto fotovoltaico.....	31
1.2.2 Estructuras fotovoltaicas y materiales.....	33
1.2.3 Importancia del CZTS como material fotovoltaico.....	36
Referencias	
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	
2.1 Proceso de síntesis.....	48
2.1.1 Termodinámica de las Deposiciones químicas.....	49
2.1.2 Diagramas de Fases.....	51
2.2 Técnica de preparación de películas delgadas.....	57
2.2.1 Deposición por Rocío Químico.....	58
2.3 Técnicas de caracterización	
2.3.1 Difracción de Rayos-X	59
2.3.2 Espectroscopia Raman.....	61
2.3.3 Microscopio Electrónico de Barrido-(SEM)	62
2.3.4 Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS).....	63
2.3.5 UV-Visible.....	64
Referencias	
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
3.1 Resultados de Rayos-X, Raman, UV-Visible y EDS.....	68
3.2 Discusión de Resultados.....	105
Referencias	
4. CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO.....	124
Anexo A (Tablas).....	128
Anexo B (Teoría del crecimiento de cristales).....	131
Referencias	

Glosario de términos

CZTS: Material cuaternario formado por cobre-zinc-estaño-azufre, en composición estequiométrica $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Refiriéndose a los elementos en inglés: Copper, Zinc, Tin, Sulfur.

SLG: Acrónimo en inglés para el tipo de vidrio, Soda Lime Glass.

XRD: Acrónimo en inglés para X-Ray Diffraction.

EDS: Acrónimo en inglés para Energy Dispersive Spectroscopy.

Voc: Voltaje de circuito abierto o por sus siglas en inglés, open circuit.

Jsc: Densidad de corriente en corto circuito o por sus siglas en inglés, short circuit.

CVD: Acrónimo en inglés para Chemical Vapor Deposition.

MBE: Acrónimo en inglés para Molecular Beam Epitaxy.

CSS: Acrónimo en inglés para Close Space Sublimation.

CSVV: Acrónimo en inglés para Close Space Vapor Transport.

ET: Siglas de Evaporación Térmica.

UAV: Siglas para Ultra Alto Vacío.

Rpm: Siglas de Revoluciones por Minuto.

CIGS: Material cuaternario formado por cobre-indio-galio-selenio, en composición estequiométrica CuInGaS_2 . Refiriéndose a los elementos en inglés: Copper, Indium, Gallium, Selenium.

KWH: Siglas para Kilowatt-Hora.

GW: GigaWatts.

MEB: Siglas para Microscópio Electrónico de Barrido.

ml: mililitros.

mmol: milimol.

RS: Siglas para Recién Sintetizado.

R300°: Refiriéndose a Rociado a 300 °C.

R400°: Refiriéndose a Rociado a 400 °C.

Lista de Figuras

1. Sistema básico de la técnica de Rocío Químico.
2. Sistema básico de la técnica de Deposición Electroquímica.
3. Sistema básico de la técnica de Baño Químico.
4. Sistema básico de la técnica de Goteo.
5. Resistividad de las películas con respecto a la razón de Cu/(Zn+Sn).
6. Estructura esquemática de una celda solar a base de CIGS.
7. Estructura esquemática de una celda solar a base de CdTe.
8. Estructura esquemática de una celda solar a base de CZTS.
9. Contenido y precio de los materiales utilizados en fotovoltaicos.
10. Costo de las diferentes tecnologías de película delgada.
11. Estructuras de CZTS.
12. Eficiencia máxima en función del ancho de banda teórico.
13. Diagrama de fases pseudo-ternario de $\text{SnS}_2\text{-Cu}_2\text{S-ZnS}$.
14. Diagrama de fases del sistema Zn-S.
15. Diagrama de fases del sistema Cu-S.
16. Ampliación del diagrama de fases del sistema Cu-S.
17. Diagrama de fases del sistema Sn-S.
18. Diagrama de fases del sistema $\text{Cu}_2\text{S-SnS}_2$.
19. Diagrama de fases del sistema $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-ZnS}$.
20. Esquema del sistema de Rocío Químico utilizado.
21. Diagrama esquemático de la difracción de rayos x.

22. Diagrama esquemático del difractómetro.
23. Diagrama esquemático de un sistema de micro-Raman.
24. Diagrama esquemático de un MEB [Imagen obtenida del manual de entrenamiento del Hitachi S-4700].
25. Diagrama de generación de los rayos-x.
26. Difractogramas de rayos x correspondientes a las muestras de ZnS: recién sintetizado, rociado a temperatura de sustrato de 300 °C y 400 °C. Datos XRD estándar para las diferentes fases.
27. Espectros de Raman correspondientes a las muestras de ZnS: recién sintetizado, rociado a temperatura de sustrato de 300 °C y 400 °C.
28. Espectros de absorbancia de Zn-S a) Rociado a 300 °C y b) Rociado a 400 °C.
29. Curvas de Energía contra $(\alpha.d)^2$ y ajuste lineal de Zn-S a) Rociado a 300 °C y b) Rociado a 400 °C.
30. Gráfico de cuentas, con respecto a la energía del haz de rayos x (KeV) y porcentaje en masa de cada elemento en Zn-S rociado a 400 °C.
31. Gráfico de cuentas, con respecto a la energía del haz de rayos x (KeV) y porcentaje en masa de cada elemento en Zn-S recién sintetizado.
32. Difractogramas de rayos x correspondientes a las muestras de Cu₂S: recién sintetizado, rociado a temperatura de sustrato de 300 °C y 400 °C. Datos XRD estándar para las diferentes fases.
33. Espectros de Raman correspondientes a las muestras de Cu₂S: recién sintetizado, rociado a temperatura de sustrato de 300 °C y 400 °C.
34. Espectros de absorbancia de Cu-S a) Rociado a 300 °C y b) Rociado a 400 °C.
35. Curvas de Energía contra $(\alpha.d)^2$ y ajuste lineal de Cu-S a) Rociado a 300 °C y b) Rociado a 400 °C.
36. Curvas de Energía contra $(\alpha.d)^{1/2}$ y ajuste lineal de Cu-S a) Rociado a 300 °C y b) Rociado a 400 °C.
37. Gráfico de cuentas, con respecto a la energía del haz de rayos x (KeV) y porcentaje en masa de cada elemento en Cu-S rociado a 400 °C.

38. Gráfico de cuentas, con respecto a la energía del haz de rayos x (KeV) y porcentaje en masa de cada elemento en Cu-S recién sintetizado.
39. Difractogramas de rayos x correspondientes a las muestras de SnS₂: recién sintetizado, rociado a temperatura de sustrato de 300 °C y 400 °C. Datos XRD estándar para las diferentes fases.
40. Espectros de Raman correspondientes a las muestras de SnS₂: recién sintetizado, rociado a temperatura de sustrato de 300 °C y 400 °C.
41. Espectros de absorbanza de Sn-S a) Rociado a 300 °C y b) Rociado a 400 °C.
42. Curvas de Energía contra $(\alpha.d)^2$ y ajuste lineal de Sn-S a) Rociado a 300 °C y b) Rociado a 400 °C.
43. Curvas de Energía contra $(\alpha.d)^{1/2}$ y ajuste lineal de Sn-S a) Rociado a 300 °C y b) Rociado a 400 °C.
44. Gráfico de cuentas, con respecto a la energía del haz de rayos x (KeV) y porcentaje en masa de cada elemento en Sn-S rociado a 400 °C.
45. Gráfico de cuentas, con respecto a la energía del haz de rayos x (KeV) y porcentaje en masa de cada elemento en Sn-S recién sintetizado.
46. Difractogramas de rayos x correspondientes a las muestras de Cu-Sn-S: recién sintetizado, rociado a temperatura de sustrato de 300 °C y 400 °C. Datos XRD estándar para las diferentes fases.
47. Difractogramas de rayos x correspondientes a las muestras de Cu-Sn-S: recién sintetizado, rociado a temperatura de sustrato de 300 °C y 400 °C. Datos XRD estándar para las diferentes fases.
48. Espectros de Raman correspondientes a las muestras de Cu-Sn-S: recién sintetizado, rociado a temperatura de sustrato de 300 °C y 400 °C.
49. Espectros de absorbanza de Cu-Sn-S a) Rociado a 300 °C y b) Rociado a 400 °C.
50. Curvas de Energía contra $(\alpha.d)^2$ de dos porciones y ajuste lineal de Cu-Sn-S a) Rociado a 300 °C y b) Rociado a 400 °C.

51. Gráfico de cuentas, con respecto a la energía del haz de rayos x (KeV) y porcentaje en masa de cada elemento en Cu-Sn-S rociado a 400°C.
52. Gráfico de cuentas, con respecto a la energía del haz de rayos x (KeV) y porcentaje en masa de cada elemento en Cu-Sn-S recién sintetizado.
53. Difractogramas de rayos x correspondientes a las muestras de Cu-Zn-Sn-S: recién sintetizado, rociado a temperatura de sustrato de 300 °C y 400 °C. Datos XRD estándar para las diferentes fases.
54. Difractogramas de rayos x correspondientes a las muestras de Cu-Zn-Sn-S: recién sintetizado, rociado a temperatura de sustrato de 300 °C y 400 °C. Datos XRD estándar para las diferentes fases.
55. Espectros de Raman correspondientes a las muestras de Cu-Zn-Sn-S: recién sintetizado, rociado a temperatura de sustrato de 300 °C y 400 °C.
56. Espectros de absorbancia de Cu-Zn-Sn-S a) Rociado a 300 °C y b) Rociado a 400 °C.
57. Curvas de Energía contra $(\alpha.d)^2$ de dos porciones y ajuste lineal de Cu-Zn-Sn-S a) Rociado a 300 °C y b) Rociado a 400 °C.
58. Gráfico de cuentas, con respecto a la energía del haz de rayos x (KeV) y porcentaje en masa de cada elemento en Cu-Zn-Sn-S rociado a 400 °C.
59. Gráfico de cuentas, con respecto a la energía del haz de rayos x (KeV) y porcentaje en masa de cada elemento en Cu-Zn-Sn-S recién sintetizado posición uno.
60. Gráfico de cuentas, con respecto a la energía del haz de rayos x (KeV) y porcentaje en masa de cada elemento en Cu-Zn-Sn-S recién sintetizado posición dos.
61. Energía del proceso previo a la nucleación.
62. Modos de crecimiento con respecto al tiempo de deposición.
63. Gráfica de ritmo de nucleación, ritmo de crecimiento y tamaño de cristal en función de la súper saturación.
64. Concentración de soluto con respecto al tiempo.

65. Tamaño de núcleo crítico debido a la energía libre interfacial.
66. Adhesión orientada efectiva y adhesión orientada reversible.

Lista de tablas

1. Eficiencias de las diferentes tecnologías para celdas solares, medidas sobre un espectro global AM1.5 (1000W/m²) a 25°C.
2. Técnicas en la fabricación de los materiales activos para diferentes tecnologías de celdas solares.
3. Propiedades físicas de CZTS depositados por Pulverización Catódica por diferentes grupos de investigación.
4. Propiedades físicas de CZTS depositados por Evaporación Térmica por diferentes grupos de investigación.
5. Propiedades físicas de CZTS depositados por Centrifugado por diferentes grupos de investigación.
6. Materiales utilizados para la fabricación de una celda solar a base de CIGS de alta eficiencia.
7. Materiales utilizados para la fabricación de una celda solar a base de CdTe de alta eficiencia.
8. Materiales utilizados para la fabricación de una celda solar a base de CZTS de alta eficiencia.
9. Datos XRD de CZTS.
10. Clasificación de los coloides.
11. Valores de constantes de solubilidad.
12. Parámetros de red de las fases de equilibrio de Cu-S.
13. Parámetros de red de las fases de equilibrio de Sn-S.
14. Características de las sales utilizadas.
15. Ángulo e Índice de Miller correspondiente al patrón de difracción de rayos x para los diferentes compuestos en Zn-S.

16. Número de onda y modo vibracional correspondiente al espectro de Raman para los diferentes compuestos en Zn-S.
17. Ángulo e Índice de Miller correspondiente al patrón de difracción de rayos x para los diferentes compuestos en Cu-S.
18. Número de onda y modo vibracional correspondiente al espectro de Raman para los diferentes compuestos en Cu-S.
19. Ángulo e Índice de Miller correspondiente al patrón de difracción de rayos x para los diferentes compuestos en Sn-S.
20. Número de onda y modo vibracional correspondiente al espectro de Raman para los diferentes compuestos en Sn-S.
21. Ángulo e Índice de Miller correspondiente al patrón de difracción de rayos x para los diferentes compuestos en Cu-Sn-S.
22. Picos mas fuertes de XRD del material Rs, 300 °C, 400 °C y fases de los materiales binarios y ternarios en Cu-Sn-S.
23. Ángulo e Índice de Miller correspondiente al patrón de difracción de rayos x para: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (00-034-1246)
24. Picos más fuertes de XRD del material Rs, 300°, 400° y fases de los materiales binarios y ternarios en Cu-Zn-Sn-S.
25. Número de onda y modo vibracional correspondiente al espectro de Raman para CZTS.
26. Picos más fuertes de XRD del material Rs, 300 °C, 400 °C y fases de los materiales binarios posibles en el sistema Zn-S.
27. Picos más fuertes de XRD del material Rs, 300 °C, 400 °C y fases de los materiales binarios posibles en el sistema Cu-S.
28. Picos más fuertes de XRD del material Rs, 300 °C, 400 °C y fases de los materiales binarios posibles en el sistema Sn-S.
29. Correspondencia de los picos mas intensos de XRD con sus respectivas fases en Cu-Sn-S.

30. Correspondencia de los picos mas intensos de XRD con sus respectivas fases en Cu-Zn-Sn-S.

Lista de ecuaciones

1. Producto de la solubilidad.
2. Concentración del sólido.
3. Producto iónico.
4. Energía de una onda.
5. Concepto de longitud de onda.
6. Ley de Bragg.
7. Espaciamiento entre planos cristalográficos.
8. Ecuación de Scherrer para determinación de tamaño de cristal.
9. Teorema de Beer-Lambert.
10. Concepto de coeficiente de absorción.
11. Absorbancia en términos de transmitancia.
12. Ancho de banda.
13. Modelo del crecimiento de una partícula o LSW model.

Resumen

El semiconductor $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ es ideal para la fabricación de películas delgadas con una capa activa absorbente de bajo costo mediante el uso de precursores abundantes en la tierra. CZTS cristaliza bajo la estructura Estannita o Kesterita, siendo esta última la más estable termodinámicamente. Presenta una conductividad tipo p, un ancho de banda óptico que puede variar desde 1.4 eV a 1.5 eV y un coeficiente de absorción por encima de 10^4 cm^{-1} , por lo que es ideal para su utilización en celdas solares. Por otra parte, el diagrama de fases pseudoternario sugiere que la fase $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ se puede formar a partir de la mezcla estequiométrica de los sulfuros pseudo-binarios, Cu_2S , ZnS y SnS_2 , al igual que la fase ternaria de Cu_2SnS_3 . Estas predicciones han sido confirmadas en películas delgadas de CZTS preparada por diferentes técnicas en la cuales se han formado fases secundarias de Cu_xS , Sn_xS_y , ZnS y Cu_xSnS_y .

En este trabajo se presentan los resultados sobre la deposición de películas delgadas de CZTS por medio de la técnica de rocío químico a temperaturas de sustrato de 300 °C y 400 °C. Se prepararon nano-polvos de Cu_2S , SnS_2 y ZnS por el método de co-precipitación a temperatura ambiente partiendo de los diagramas de fases para cada compuesto. Una vez caracterizados los materiales binarios y ternarios, estos fueron dispersados para su consecutiva deposición en sustratos de vidrio. De esta manera se obtuvo un marco de referencia para la síntesis del material formado por Cu-Zn-Sn-S y su deposición igualmente en sustratos de vidrio. Se presentan las caracterizaciones estructurales y ópticas de las películas de los sulfuros binarios individuales, así como también los referentes a las mezclas de Cu_2S - SnS_2 y de Cu_2SnS_3 - ZnS . Todas las muestras fueron analizadas por XRD, Espectroscopia Raman, Absorbancia y EDS.

Abstract

The $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ semiconductor is ideal for the preparation of low cost absorbent active layer thin films, by using abundant precursors in the earth crust. CZTS crystallizes in the Stannite or Kesterite structure, being the latter thermodynamically more stable. It presents a p-type conductivity, a direct band gap which varies from 1.4 eV to 1.5 eV

and an absorption coefficient above 10^4 cm^{-1} , for that reason, it is ideal for the usage in solar cells. Moreover, the pseudo-ternary phase diagram suggest that $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ could be formed by the stoichiometric mix of binary sulfurs such as Cu_2S , ZnS , SnS_2 and the ternary phase Cu_2SnS_3 . Those predictions have been confirmed in CZTS thin films prepared by different methods in which are present the Cu_xS , Sn_xS_y , ZnS y Cu_xSnS_y as secondary phases.

In this work are presented the results of the deposition of CZTS thin films by the Spray Pyrolysis technique at substrate temperatures of $300 \text{ }^\circ\text{C}$ and $400 \text{ }^\circ\text{C}$. We prepared room temperature Cu_2S , SnS_2 y ZnS nano powders by the co-precipitation method starting off the individual phase diagrams. Once the binary and ternary materials were characterized, they were dispersed for their consecutive spray pyrolysis deposition onto SLG substrates. So, we got a framework to make the last synthesis of Cu-Zn-Sn-S material and its deposition. We present optical and structural characterizations of the binary's and the ones referred to the mix of Cu_2S - SnS_2 and Cu_2SnS_3 - ZnS . XRD, Raman Spectroscopy, Absorbance, and EDS were made.

Objetivos generales

- Sintetizar el cuaternario $\text{Cu}_2\text{SnZnS}_4$ por el método de co-precipitación mediante la mezcla de los binarios: SnS_2 , ZnS y Cu_2S , a temperatura ambiente.
- Depositar los polvos de CZTS sobre un sustrato de vidrio por medio de la técnica de Rocío Químico.
- Identificar las fases presentes en los binarios: Sn-S , Zn-S y Cu-S .
- Identificar las fases presentes en el ternario: Cu-Sn-S .
- Identificación de las fases presentes en la película de CZSTS.

Objetivos específicos

- Síntesis de los compuestos binarios de Sn-S , Zn-S y Cu-S .
- Síntesis del ternario Cu-Sn-S .
- Caracterización de los polvos de Sn-S , Zn-S y Cu-S con Difracción de Rayos-X, análisis de Raman, Absorbancia y EDS.
- Caracterización de los polvos de Cu-Sn-S con Difracción de Rayos-X, análisis de Raman, Absorbancia y EDS.
- Caracterización de los polvos de Cu-Zn-Sn-S con Difracción de Rayos-X, análisis de Raman, Absorbancia y EDS

1. Introducción

1.1 Estado del arte del material CZTS

1.1.1 Materiales y estructuras fotovoltaicas líderes y prospectos

La revista científica “Progress in Photovoltaics” ha publicado desde 1993, las eficiencias de diferentes tecnologías fotovoltaicas. Cada una de estas estructuras está compuesta por diferentes materiales las cuales son verificadas y aprobadas por la International Electrotechnical Commission por sus siglas en ingles IEC. En su más reciente publicación, la cual se llevó a cabo el pasado 24 de noviembre de 2015, muestra los siguientes resultados (Tabla 1):

Eficiencias de conversión de las diferentes tecnologías para celdas solares medidos sobre un espectro global AM1.5 (1000 W/m ²) a 25 °C							
Clasificación	Eficiencia %	Área cm ²	Voc (V)	Jsc mA/cm ²	Factor de llenado %	Centro de prueba (fecha)	Descripción
Silicio							
Si-cristalino	25.6±0.5	143.7(da)	0.74	41.8	82.7	AIST(2/14)	Panasonic HIT, rear junction
Si-multicristalino	21.25±0.4	242.74(t)	0.6678	39.8	80	FhG-ISE(11/15)	Trina Solar
Celdas III-V							
GaAs-película delgada	28.8±0.9	0.9927(ap)	1.122	29.68	86.5	NREL (5/12)	Alta Devices
GaAs-multicristalino	18.4±0.5	4.011(t)	0.994	23.2	79.7	NREL (11/95)	RTI, Ge-sustrato
InP-cristalino	22.1±0.7	4.02(t)	0.878	29.5	85.4	NREL (4/90)	Spire, epitaxial
Películas Delgadas de Calcogenuros							
CIGS-celda	21.0±0.6	0.9927(ap)	0.757	35.7	77.6	FhG-ISE (4/14)	Solibro, sobre vidrio
CIGS-minimódulo	18.7±0.6	15.892(da)	0.701	35.29	75.6	FhG-ISE (9/13)	Solibro, 4 celdas en serie
CdTe-celda	21.0±0.4	1.0623(ap)	0.8759	30.25	79.4	Newport (8/14)	First Solar, sobre vidrio
CZTSSe-película delgada	12.6±0.3	0.4209(ap)	0.5134	35.21	69.8	Newport (7/13)	IBM solution grown

CZTS-película delgada	9.1±0.2	0.2409(da)	0.701	20.84	62.5	AIST (12/14)	Toyota Central R&D Labs
Silicio Microcristalino/Amorfo							
Si-amorfo	10.2±0.3	1.001(da)	0.896	16.36	69.8	AIST (7/14)	AIST
Si-microcristalino	11.8±0.3	1.044(da)	0.548	29.39	73.1	AIST(10/14)	AIST
Dye Sensitized							
Tinte	11.9±0.4	1.005(da)	0.744	22.47	71.2	AIST (9/12)	Sharp
Tinte-minimódulo	10.7±0.4	26.55(da)	0.754	20.19	69.9	AIST (2/15)	Sharp, 7celdas en serie
Tinte-submódulo	8.8±0.3	398.8(da)	0.697	18.42	68.7	AIST (9/12)	Sharp, 26 celdas en serie
Orgánicas							
Película delgada orgánica	11.0±0.3	0.993(da)	0.793	19.4	71.4	AIST (9/14)	Toshiba
Minimódulo orgánico	9.7±0.3	26.14(da)	0.806	16.47	73.2	AIST (2/15)	Toshiba, 8 celdas en serie
Perovskita							
Película delgada de perovskita	15.6±0.6	1.020(da)	1.074	19.29	75.1	AIST (6/15)	NIMS
Multiunión							
Celda de 5 uniones (2.17/1.68/1.40/1.06/0.73eV)	38.8±1.2	1.021(ap)	4.767	9.564	85.2	NREL (7/13)	Spectrolab
InGaP/Ga/As/InGaAs	37.9±1.2	1.047(ap)	3.065	14.27	86.7	AIST (2/13)	Sharp
Si-a/Si-nc/Si-nc (película delgada)	13.6±0.4	1.043(da)	1.901	9.92	72.1	AIST (1/15)	AIST

Tabla 1: Eficiencias de las diferentes tecnologías para celdas solares, medidas sobre un espectro global AM1.5 (1000W/m²) a 25°C [1].

En la tabla I se muestran las características de las tecnologías de vanguardia que existen hoy en día. El significado propio de los índices es: (da)- área designada de iluminación, (ap)- área de apertura y (t)- área total. De esta manera se especifica el lugar donde se le hizo incidir la radiación.

De acuerdo al interés de nuestro trabajo, podemos observar que la mayor eficiencia alcanzada para una celda CZTS es de 9.1 ± 0.2 , la cual fue realizada por Toyota Central R&D Labs sobre un área de 0.2409 cm^2 .

1.1.2 Técnicas usadas en la fabricación de los materiales activos

En esta sección se describen brevemente los materiales activos que funcionan como capa absorbente para la fabricación de celdas solares. En la tabla 2, se puede observar tanto el material, como su técnica de fabricación y unas características propias para métodos físicos y químicos.

Tipo de Celda Referencia	Método de Fabricación del Material activo	Características
Si-Cristalino [2]	Oblea de silicio cristalino tipo N, crecidas por Czochralski	Capa pasivadora Tipo N, c-Si Tipo-i, a-Si:H Tipo-N, a-Si:H Tipo-P, a-Si:H Electrodo de rejilla
Si-Multicristalino [3]	-Colado, en moldes de grafito -Deposición química en fase vapor (CVD)	Se utiliza el método de CVD asistida por láser
Película delgada de GaAs [4]	-Epitaxia por haces moleculares (MBE) -Deposición química en fase vapor por metales orgánicos (MOCVD)	
Cobre-Indio-Galio- Selenio CIGS [5]	Co-evaporación	
Teluro de Cadmio CdTe [6]	-Sublimación en espacio cerrado (CSS) -Transporte de vapor en espacio cerrado (CSVT) -Roció químico -Electrodeposición	
Si-Amorfo [7]	-Tipo Triodo PECVD -Tipo Diodo PECVD	
Sensibilizado por tintas (Dye synthesized solar cells) [8]	Mezcla de polvos en disolución acuosa	Se deposita por: -Doctor Blade -Spin Coating -Screen Printing
Película delgada orgánica [9]	Co-polimerización	Polímeros: -2,1,3-benzothiazole -diketopyrrolopyrrole -isoindigo -thieno[3,4-c]pyrrole- 4,6-dione
Perovskitas [10]	Precipitación en disolución acuosa	Se deposita por: -Doctor Blade -Spin Coating -Screen Printing
Multiunión [11]	Epitaxia en fase vapor por metales orgánicos (MOVPE)	

CZTSSe [12]	-Físicos: Pulverización catódica y evaporación -Químicos: Disoluciones acuosas a base de hidrazina y selenizados	
CZTS [13]	-Físicos: Pulverización catódica y evaporación -Químicos: Disoluciones acuosas a base de hidrazina y sulfurizados	

Tabla 2: Técnicas en la fabricación de los materiales activos para diferentes tecnologías de celdas solares.

1.1.3 Métodos de preparación de películas delgadas de CZTS para celdas solares

1.1.3.1 Métodos físicos

En general, estos métodos son buenos para controlar la composición química (estequiometría) y la fase del material, debido a que se depositan los átomos constituyentes directamente sobre el sustrato, también, poseen buen control del espesor de la película, recubrimiento homogéneo sobre el sustrato y permiten la deposición de materiales con alto punto de fusión [14]. Algunas de las desventajas que presentan estos métodos son: altos costos de producción y mantenimiento, alto consumo de energía y tiempos de producción lentos.

Araki y colaboradores, estudiaron el efecto que tiene el orden de apilamiento de los componentes metálicos sobre la eficiencia solar de la celda solar [15]. Situación que es importante considerar en la deposición por métodos físicos.

Pulverización catódica (Sputtering)

Se basa en el bombardeo intenso de iones de alta energía a un material conocido como blanco. Cuando la energía de los iones incidentes es suficientemente elevada, la interacción con la superficie del material (a través del intercambio del momento cinético) hace que los átomos de la superficie sean arrancados, para pasar a la fase vapor.

La técnica principalmente presenta las siguientes etapas: “*Descarga eléctrica entre dos electrodos (cátodo (-) = blanco) → Bombardeo de iones (+) sobre el blanco (material a pulverizar) → Transferencia del momento → Pulverización del blanco (átomos superficiales) → Condensación y depósito en capa delgada*” [16].

Una de las ventajas que presenta esta técnica, radica en que algunos compuestos pueden ser depositados mediante pulverización catódica reactiva, en donde se encuentra presente un gas en la cámara de reacción. Sin embargo, para el caso de nuestro material de estudio, se ha obtenido CZTS por medio de una sulfurización de los precursores posterior a la deposición de Cu, Zn y Sn [17].

Evaporación térmica

El material se calienta a temperaturas elevadas hasta alcanzar una presión de vapor suficientemente elevada, de forma que una fracción apreciable de átomos o moléculas de la superficie pasa al estado vapor antes de condensarse en capa delgada. La versatilidad de la técnica depende principalmente del sistema evaporador: calentamiento resistivo, células de efusión (Knudsen), bombardeo de electrones, arco catódico, láser pulsado y por antorchas de proyección. Al igual que pulverización catódica, en esta técnica es posible tener un gas reactivo para formar compuestos. Para este caso existen técnicas de evaporación mediante descarga eléctrica. [18]

Friedlmeier y colaboradores, mostraron que existe una fuerte dependencia del tamaño de grano del material, con respecto a la temperatura del sustrato, característica que es muy importante en la realización de esta técnica [19].

1.1.3.2 Métodos químicos

Algunas de las ventajas que presentan las técnicas de depósito químicas son:

- No es necesaria la utilización de cámaras de UAV.
- Costos bajos de producción.
- Es posible su aplicación a nivel industrial.

- El tiempo de deposición bajos.
- Pequeño gasto energético.
- Sustratos con geometrías complejas pueden ser recubiertos.
- Se pueden depositar materiales de cualquier tipo:
 - Metales
 - Compuestos binarios, ternarios y cuaternarios
 - Materiales orgánicos

Entre las desventajas de estas técnicas se encuentran: baja reproducibilidad, baja calidad cristalina comparada, incorporación de impurezas no deseadas en el sustrato o directamente en la solución.

Rocío químico o por sus siglas en inglés TSP (Thermal Spray Pyrolysis)

La técnica consta básicamente de 6 pasos: La atomización de la solución con el precursor → Transporte de las gotas en el aerosol → Evaporación de las gotas → Esparcimiento en el sustrato → Secado y descomposición del precursor para iniciar el crecimiento de la película, (Figura 1) [20].

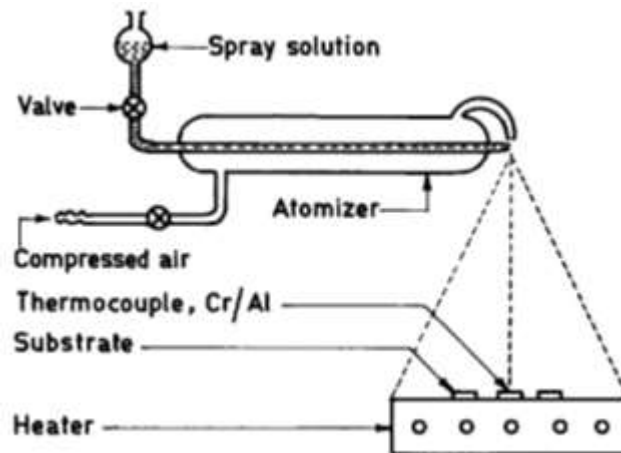


Figura 1: Sistema básico de la técnica de Rocío Químico [Imagen obtenida de 20].

Es importante el control de la temperatura del sustrato, el valor de PH, así como también la composición de la solución de precursores para obtener el compuesto de CZTS, tal como lo estudió Kumar y colaboradores. [21]

Deposición electroquímica por sus siglas en ingles EQD (Electrochemical Deposition)

EQD se utiliza básicamente para la deposición de metales y aleaciones sobre superficies metálicas por medio de una reacción oxidación-reducción de iones presentes en una solución electrolítica (Figura 2) [22].

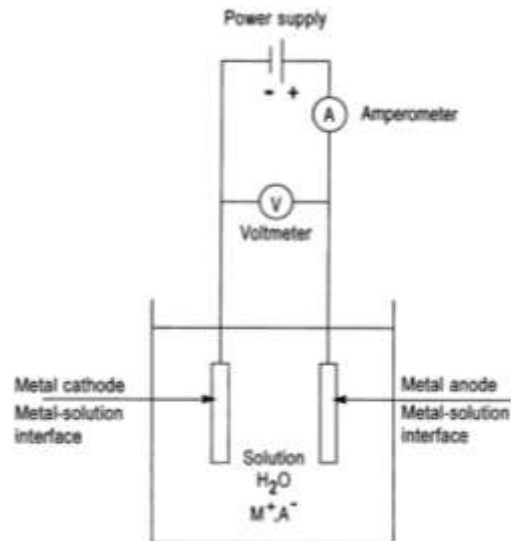


Figura 2: Sistema básico de la técnica de Deposición Electroquímica [Imagen obtenida de 22].

Debido a que la deposición se lleva a cabo dentro de una solución electrolítica, esta técnica reduce las reacciones secundarias no deseadas mediante el control del potencial electroquímico que se le suministra a la celda [23]. Como se dijo con anterioridad, el orden de apilamiento de los metales es importante para definir la morfología y la uniformidad de la película de CZTS de acuerdo a estudios realizados por Scragg y colaboradores [24].

Centrifugado de las soluciones precursoras o por sus siglas en ingles SC (Spin-Coating)

La técnica consta principalmente de 3 pasos: *“Preparación de la solución precursora la cual contiene los iones de interés → Centrifugado de la solución precursora sobre el sustrato → Recocido de la película delgada en una atmósfera adecuada”* [14].

Dependiendo de la naturaleza y el tipo de las soluciones precursoras que se han investigado ampliamente, se explicarán brevemente tres casos de interés:

-Tanaka y colaboradores, utilizó soluciones precursoras sintetizadas por sol-gel que contenían sales de acetato de cobre (II) y de zinc (II), así como cloruro de estaño (II) en un solvente de 2-metoxietanol. Se agregó una solución de monoetanolamina para prevenir la formación de precipitados. El equipo encontró que las soluciones precursoras ricas en cobre presentan un ancho de banda menor que aquellas con concentraciones pobres en cobre [25,26]. El proceso conocido como sol-gel presenta las siguientes etapas: Mezclado → Gelificación → Envejecimiento → Secado → Sinterizado.

-Todorov y colaboradores, utilizaron una solución precursora a base de calcogenuros metálicos, Cu_2S , ZnS y SnS_2 con hidrazina, el cual es un solvente altamente reactivo y altamente tóxico. El proceso consta en disolver cada metal con hidrazina, dentro de un ambiente neutro, de manera que se tenga un buen control sobre la composición final de la solución [27]. En este método se tiene gran control sobre la estequiometría del compuesto final.

-Fischereder y colaboradores, utilizaron una solución precursora a base de sales metálicas: acetato de zinc (II), yoduro de cobre (I) y cloruro de estaño (II), las cuales fueron disueltas en otra solución de tioacetamida y piridina. La diferencia entre la utilización de tiourea con respecto a la tioacetamida, es que la primera genera fases de sulfuros adicionales en el compuesto final, así como subproductos orgánicos que se presentan a temperaturas elevadas de recocido. Se concluyó que, a bajas temperaturas de recocido, existen otras fases presentes (ZnS y Cu_2SnS_3) diferentes a la $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Por otro lado, a mayor cantidad de azufre, las películas eran más rugosas. [28]

Baño químico

En general la técnica de baño químico se refiere a la transformación de los componentes en estado sólido sobre un sustrato, a partir de solución acuosa. La deposición de los componentes presenta las siguientes etapas: a) la creación de especies iónicas (atómicas o moleculares), b) transporte de las especies hasta el sustrato y c) condensación de las especies en el sustrato [29].

El siguiente diagrama, muestra la técnica (Figura 3):

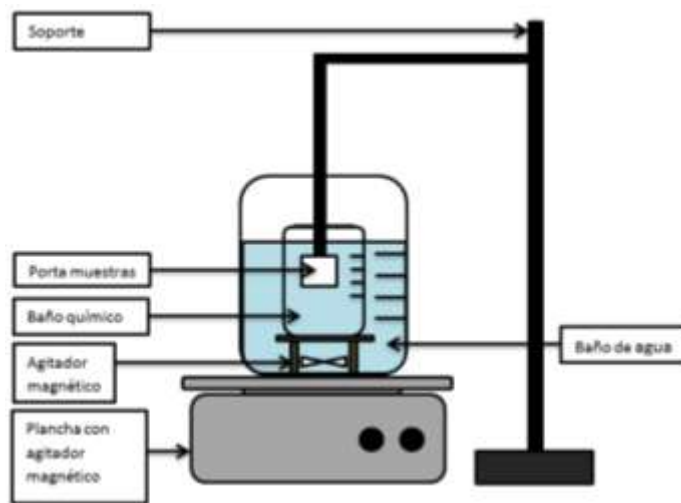


Figura 3: Sistema básico de la técnica de Baño Químico.

Goteo (Drop Casting)

La técnica de goteo o en ingles drop-casting, se basa en la transformación en estado sólido del elemento o compuesto sobre el sustrato, por medio de la evaporación del solvente.

Consta de tres principales pasos: a) preparación de la solución con los precursores, b) mojado del sustrato por medio de la solución, c) secado. La siguiente imagen, muestra un diagrama de la técnica en cuestión (figura 4).

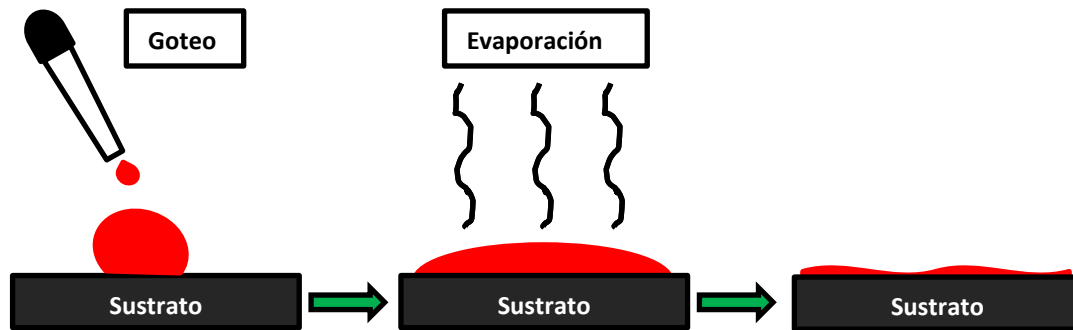


Figura 4: Sistema básico de la técnica de Goteo.

Es posible controlar el espesor de las películas, así como la homogeneidad por medio de la concentración de la partícula o compuesto en el solvente, así como también el volumen de dispersión, la naturaleza del solvente y finalmente la temperatura del sustrato.

Método de inyección en caliente para síntesis de nano cristales

Este método consiste en inyectar en una solución surfactante caliente, una solución fría de precursores, de manera que al entrar en contacto éstas reaccionen casi inmediatamente formando nano cristales. Esta técnica es óptima para la formación de nano estructuras debido a que se puede controlar tanto el tamaño como la forma del cristal. [23]

1.1.4 Propiedades físicas relevantes de los materiales fotovoltaicos

Las propiedades físicas de materiales fotovoltaicos dependen del tipo de tecnología que se utiliza. Por lo cual, para el caso de celdas solares de primera generación que están elaboradas a base de silicio, las propiedades más importantes son: cristalinidad, pureza, alto coeficiente de absorción, alto índice de refracción, baja resistividad. Por otro lado, para el caso de celdas solares de segunda generación o de película delgada se podrían enunciar: cristalinidad, pureza, semiconductor de bandas directas, ancho

de banda entre 1.4 y 1.5 eV, alto coeficiente de absorción, alto índice de refracción, baja resistividad, y baja probabilidad de recombinación de portadores.

1.1.5 Propiedades físicas relevantes del CZTS preparado por diferentes métodos

Las propiedades de la celda solar a base de CZTS, depende directamente del método de deposición de la película, por lo que se puede dividir en dos grandes grupos; métodos físicos, los cuales utilizan sistemas de vacío y métodos químicos o sin vacío como se abordó en la sección 1.1.3.

1.1.5.1 Métodos Físicos

Pulverización catódica

En esta técnica se bombardean iones de alta energía sobre un “blanco” o material para vaporizar sus elementos y que posteriormente se depositen sobre un sustrato dentro de una cámara de alto vacío, para mayor información sobre la técnica, revisar la sección 1.1.3.1

Diferentes grupos de investigación han utilizado esta técnica para la síntesis de películas de CZTS, los cuales han obtenido altos coeficientes de absorción, anchos de banda que varían entre 1.4 eV y 1.5 eV y fase estequiometría $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ tanto en estructura Estannita como Kesterita, de lo anterior, las propiedades son ideales para la utilización en celdas solares de película delgada. En la tabla 3 ubicada en el anexo A, se puede ver un resumen de los datos específicos que posee el material absorbente [30,31,32,33,34.

Evaporación térmica

En esta técnica se evapora el material a depositar en una región cerca del sustrato. Para mayor información, revisar la sección 1.1.3.1. Gran cantidad de grupos de investigación han logrado sintetizar CZTS mediante el uso de evaporación térmica. En

primera instancia, se depositan los metales en el sustrato por medio de ET, posteriormente se somete a un proceso de sulfurado para incorporar el azufre en la red. Cabe mencionar que en comparación con la técnica de pulverización catódica el gasto energético utilizado, es menor. Sin embargo, es más difícil controlar la concentración de los elementos. Las capas absorbentes obtenidas son de naturaleza policristalina con orientación cristalina preferencial en (112), anchos de banda entre 1.4 eV y 1.5 eV, [35,36,37,38]. En la tabla 4, ubicada en el anexo A, se encuentra un resumen sobre las propiedades físicas relevantes de la capa absorbente obtenida por diferentes grupos de investigación.

1.1.5.2 Métodos Químicos

Rocío químico o por sus siglas en inglés TSP (Thermal Spray Pyrolysis)

Grupos importantes de investigación como Kumar y colaboradores, han depositado películas de CZTS de estructura kesterita mediante el uso de precursores de Cloruro de cobre II, Acetato de Zinc, Cloruro de Estaño IV y Tiourea. Sus muestras, presentan diferentes anchos de banda que varían desde 1.40 eV hasta 1.45 eV, coeficientes de absorción por encima de 10^4 cm^{-1} y propiedades eléctricas como resistividades entre 0.02-2.00 Ωcm [39]. Por otro lado, el grupo de Nakayama y colaboradores, depositaron películas policristalinas con orientaciones preferenciales en (112), (004) / (200), (220) / (204) y (312) / (116) de acuerdo a resultados en mediciones de rayos x. Utilizaron precursores a base de sales de Cloruro de cobre I, Cloruro de Zinc, Cloruro de Estaño IV y Tiourea. Sus películas presentan estructura Estannita, ancho de banda de 1.46 eV y resistividades altas de $2 \times 10^2 \Omega\text{cm}$ en comparación con el grupo de Kumar [40].

Centrifugado de las soluciones precursoras o por sus siglas en ingles SC (Spin-Coating)

Tanaka y colaboradores sintetizaron muestras policristalinas con orientaciones preferenciales en (112), (220), (200), (312) / (303), (101) y (332) de acuerdo a mediciones de rayos x. Sus películas mostraban ancho de banda de 1.55 eV y

coeficientes de absorción mayor a 10^4 cm^{-1} [41]. El grupo de Fischereder y colaboradores sintetiza películas policristalinas de estructura Kesterita con orientaciones preferenciales en (112), (220), (312) y (200), ancho de banda que varía entre 1.41 eV – 1.81 eV y coeficiente de absorción mayor a $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Lo anterior lo logran por medio de la deposición de los metales con concentraciones pobres en cobre y ricas en zinc [28]. Otro grupo de interés que sintetiza CZTS por medio de SC es Liu y colaboradores obteniendo películas de 1.5 eV [42]. Para mayor información sobre precursores utilizados, razón de elementos y rpm utilizados por los grupos de investigación mencionados, revisar la tabla 5 ubicada en el anexo A.

Baño químico

Wangperawong y colaboradores sintetizan películas policristalinas de CZTS con estructura kesterita, orientaciones preferenciales en (112), (200), (220), (312) y ancho de banda de 1.45 eV. Utilizan precursores como cloruro de estaño II, Acetato de Zinc, Tioacetamida, Trietanol, Amonia, Acetona y Citrato de sodio [43].

Goteo o (drop casting)

Para la técnica en cuestión, Xin y su grupo de colaboradores sintetizan CZTS en concentración $\text{Cu}_{1.51}\text{Zn}_{1.00}\text{Sn}_{1.45}\text{S}_{3.61}$ utilizando Acetilacetato de cobre II, Acetilacetato de Zinc, Dibromuro de bis (acetilacetato) de Estaño IV y Oleilamina como precursores [44].

1.1.6 Estudios de fases presentes por difracción de rayos X y Raman

En ésta sección se describen algunos estudios realizados por diferentes grupos de investigación referente a las fases que se encuentran presentes en películas de CZTS por medio de caracterizaciones realizadas por difracción de rayos x y espectroscopía raman.

- a) Caracterizaciones realizadas por Tanaka y colaboradores a muestras de CZTS crecidas por pulverización catódica, revelan la presencia de fases secundarias de Cu_xS para temperaturas de sustrato de 300 °C y 350 °C ($\text{Cu}_{1.96}\text{S}$, $\text{Cu}_{1.97}\text{S}$ y $\text{Cu}_{1.97}\text{S}$ respectivamente), sin embargo, para aquellas a temperatura de 400 °C se obtiene el compuesto puro de CZTS en fase estannita [32].
- b) Estudios sobre la composición y estequiometría en muestras de CZTS, Yoo y Kim reportan fases secundarias para diferentes casos: CR (muestras ricas en cobre), CP (muestras pobres en cobre) y CC (cobre correcto) a temperatura de sulfurización 570 °C.
- Para el caso de las CR ($\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 1.13$ y $\text{Zn}/\text{Sn} = 1.3$), los difractogramas de rayos X muestran la presencia de Cu_{2-x}S en $2\theta=32^\circ$, lo anterior se confirma con el pico en $\approx 474 \text{ cm}^{-1}$ en el espectro de Raman. De la misma manera para el caso de CC ($\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 1$ y $\text{Zn}/\text{Sn}=0.9$), se puede apreciar la misma fase correspondiente a Cu_{2-x}S en $2\theta=32^\circ$ y su correspondiente pico en $\approx 475 \text{ cm}^{-1}$. La formación de esta fase se explica por la alta movilidad que presenta el cobre durante la sulfurización y su migración hacia la superficie de la película.
- Finalmente, para el caso de CP ($\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 0.75$ y $\text{Zn}/\text{Sn} = 1$), no se muestra la presencia de fases secundarias provenientes de Cu_{2-x}S . Por otro lado, fases de Cu_2SnS_3 , ZnS y SnS_2 se pueden presentar a temperaturas bajas [33].
- c) Estudios sobre caracterización estructural de películas de CZTS realizadas por Fernandes y colaboradores hacia muestras crecidas por DC magnetron sputtering con razón de $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 0.87$ y $\text{Zn}/\text{Sn} = 0.40$, reportan fases secundarias de SnS y SnS_2 para temperatura de sulfurización de 330 °C en 160 cm^{-1} , 190 cm^{-1} y 220 cm^{-1} y 315 cm^{-1} respectivamente. En 370 °C fases de SnS_2 en 315 cm^{-1} . En 425 °C se presentan fases de Cu_{2-x}S en 264 cm^{-1} , Sn_2S_3 en 304 cm^{-1} y ZnS cúbica en 356 cm^{-1} . A 505 °C, se presenta la fase sola de CZTS con pico en 338 cm^{-1} . Al realizar un ajuste de la composición de los precursores ($\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 0.90$ y $\text{Zn}/\text{Sn} = 0.87$) y fijando una temperatura de sulfurización a 525 °C se muestran fases de esfalerita ZnS y covelita Cu_{2-x}S [45].

- d) Estudios realizados por Nakayama y colaboradores, en películas depositadas por rocío químico donde los precursores fueron disueltos en una solución de agua y etanol, mostraron una fase de ZnSnO_3 formada por la presencia de etanol. Las que no fueron disueltas en esta solución, no presentaron fases secundarias, solamente las correspondientes a sola fase de CZTS. Para fines de estudio de composición de las películas se realizaron experimentos donde variaban la cantidad de Zn manteniendo constante Cu, Sn y S. A concentraciones menores de 0.006M de Zn, se presentan fases de Cu_2SnS_3 [40].

Como se pudo observar en el listado anterior, estudios de rayos x y raman confirman la presencia de fases binarias y ternarias en muestras de CZTS a pesar de que algunos grupos utilizaron sistemas físicos de crecimiento. La mayoría de estos trabajos centraron su investigación en el efecto que tiene o la concentración de precursores, o las temperaturas de deposición, o las temperaturas y tiempos de sulfurización sobre la formación de fases secundarias al momento de sintetizar el cuaternario.

1.1.7 Estudios de los efectos de la composición sobre las propiedades ópticas y eléctricas

En esta sección se revisan brevemente tres casos donde la variación de la composición de los precursores afecta las propiedades ópticas y eléctricas de la capa absorbente de CZTS, los cuales posteriormente tienen efecto en su eficiencia de conversión de la celda solar.

- a) Estudios realizados por Katagiri y colaboradores, sobre las propiedades ópticas y eléctricas hacia películas crecidas por el método de evaporación por haz de electrones y posteriormente sulfuradas, muestran una conductividad tipo-p, debido los defectos intersticiales y a las vacancias tal como se revisará en la sección 1.2.3 sobre propiedades eléctricas de CZTS.

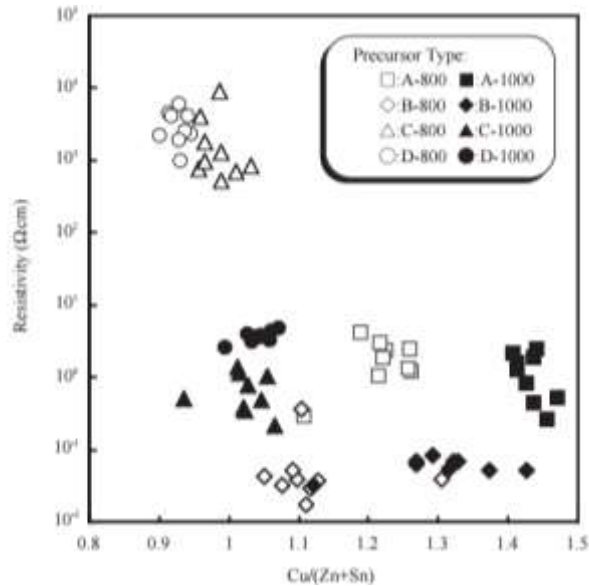


Figura 5: Resistividad de las películas con respecto a la razón de Cu/(Zn+Sn) [Imagen obtenida de 35].

Como se puede observar en la figura 5, las letras A y B se refieren a películas con composiciones no-estequiometrias, C y D, por el contrario, a estequiometrias. Los números 800 y 1000 al espesor del precursor de cobre en el sustrato en Å. La resistividad de las películas se reduce a medida que se incrementa el radio de Cu/(Zn+Sn). Es importante notar que las muestras correspondientes a los círculos y triángulos blancos (estequiométricos) presentan la resistividad que se eleva desde $\approx 5 \times 10^2 \Omega\text{cm}$ hasta $10^4 \Omega\text{cm}$ [35].

- b) De acuerdo a estudios realizados por Kumar y colaboradores, sobre las propiedades ópticas en películas estequiometrias de CZTS depositadas por rocío químico, muestran diferentes anchos de banda para diferentes temperaturas del sustrato. A $T_s = 563 \text{ K}$ se llevan a cabo dos anchos de bandas características, la correspondiente a Cu_2SnS_3 con 0.92 eV y la del CZTS con 1.40 , en la cual presenta una razón de $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 0.90$. Por otro lado, a $T_s = 603 \text{ K}$, aparecen las correspondientes a CZTS en 1.39 eV y en 1.9 eV a Cu_xS con una razón de $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 0.84$. En películas con $T_s = 643 \text{ K}$ y 683 K , muestran una fase sola de CZTS con una razón de $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 0.92$ en ambos casos. En

cuanto a las propiedades eléctricas, las películas mostraron una conductividad tipo-p y una resistividad que varía desde $0.02 \Omega\text{cm}$ hasta $2 \Omega\text{cm}$ [39].

- c) Estudios realizados por Nakayama y colaboradores, en películas depositadas por rocío químico donde la concentración de los precursores fue variada, se puede notar que la resistividad de la película se reduce a medida que la razón de cobre con otro metal se incrementa [40].

Como se puede observar en el resumen anterior, tanto la composición de los precursores como la temperatura del sustrato tienen efecto en el ancho de banda y en la resistividad de las películas.

1.2 Las celdas solares:

1.2.1 Descripción del efecto fotovoltaico

Una celda solar transforma directamente la energía luminosa en energía eléctrica mediante procesos físicos, que en conjunto son llamados efecto fotovoltaico. El resultado del efecto fotovoltaico es la aparición de una corriente y un voltaje en las terminales de la celda solar. El trabajo necesario para separar los portadores de carga fotogenerados lo realiza un campo eléctrico interno que se desarrolla en una homounión n-p. Una descripción general de dicho efecto, tomando en cuenta una celda solar de película delgada típica, es como se describe a continuación: las celdas solares de película delgada consisten de varias capas semiconductoras ensambladas como se esquematiza en la figura 6 (observar en sección 1.2.2 correspondiente a las estructuras fotovoltaicas). El campo eléctrico que realiza el trabajo se desarrolla entre las partes activas n y p. Al incidir la radiación solar sobre la superficie del dispositivo, la porción del haz que es absorbida y que contiene fotones con la energía suficiente para producir pares electrón-hueco en ambas regiones, es la porción realmente aprovechada. El resto de la radiación incidente se puede reflejar en la superficie o transmitirse a través del dispositivo, estos fenómenos se consideran pérdidas para la celda solar.

En estas celdas solares, el material activo es el semiconductor que absorbe la mayor cantidad de la radiación incidente y sus propiedades ópticas (energía de banda prohibida, índice de refracción y coeficiente de absorción) se definen para que absorba la mayor cantidad de radiación para un espectro luminoso dado. La radiación solar puede ser absorbida por los materiales componentes de la celda solar, pero cada uno de ellos absorberá fotones de diferente energía dado que la energía de su banda prohibida es diferente.

Considerando los pares electrón-hueco fotogenerados en el material activo, se desplazan hacia la unión n-p en donde existe un campo eléctrico que los separa: los huecos hacia el semiconductor tipo p y los electrones hacia el semiconductor tipo n. En estas regiones, los portadores de carga son mayoritarios y la probabilidad de que se recombinen disminuye, incrementándose la posibilidad de llegar a los contactos colectores para ser parte de la corriente generada por el dispositivo. No obstante, no todos los pares electrón-hueco se difundirán hacia la región de campo eléctrico y tenderán a recombinarse. Estos portadores, junto con aquellos separados por el campo eléctrico pero que no alcancen los contactos colectores, significan pérdidas en una celda solar. La energía de los portadores libres que se recombinan se transforma en calor.

La separación de los pares electrón-hueco por campo eléctrico de la heterounión y su subsecuente movimiento hacia los contactos da origen a la fotocorriente o corriente de iluminación que está compuesta por una corriente de huecos y electrones que fluyen en sentidos opuestos, pero que su suma algebraica da una corriente neta I_L . La condición de circuito abierto ($I=0$), implica la existencia de corrientes de electrones y huecos en sentido opuesto a sus contrapartes producidas por la foto generación. Estas corrientes son similares a las se produce al polarizar en directo una unión en oscuridad, por esta razón, la respuesta I-V de una celda solar es no lineal. Es decir, $I = I_d - I_L$, donde I_d representa la corriente de una unión n-p en oscuridad, $I_d \propto \exp\left(\frac{eV}{kT}\right)$ siendo V el voltaje que se desarrolla en la unión n-p.

Para aplicaciones terrestres, la energía de banda prohibida o ancho de banda óptico óptimo de los materiales activos se encuentra entre 1.4-1.5 eV. Las propiedades ópticas de los materiales restantes se determinan de forma tal que sean transparentes al espectro de radiación que absorberá el material activo. Esto determina que el ancho de banda óptico sea mayor según nos movemos del contacto transparente (contacto frontal en la figura) a capa ventana (denotada por capa activa n, en la figura) y que su espesor sea pequeño.

En cuanto a las propiedades eléctricas, se prefieren semiconductores tipo p para el material activo y n para el resto de las capas. El contacto frontal es normalmente un óxido semiconductor de alta conductividad (10^4 S/cm) y banda prohibida > 3 eV. Como su nombre lo sugiere, la capa antirreflejante tiene como función minimizar las pérdidas por reflexión de la luz. En algunos diseños el contacto posterior hace las veces de un reflector óptico a fin de minimizar las pérdidas por transmisión.

1.2.2 Diferentes estructuras fotovoltaicas y materiales

Como se revisó en la sección 1.1, las tecnologías de fotovoltaicos incluyen celdas de primera, segunda y tercera generación. En esta parte se abordarán las estructuras y materiales para sistemas de segunda generación, que al mismo tiempo pertenecen a la rama de los materiales compuestos y poli cristalinos. Estas tecnologías se desarrollaron con el fin de disminuir el costo de KWH por medio de la reducción del volumen de los materiales usados en la fabricación de las celdas solares.

La primera tecnología que se utiliza como material absorbente en celdas solares de película delgada es el cuaternario CIGS, el cual toma su nombre por la presencia de los elementos Cobre-Indio-Galio-Selenio. En la figura 6 se puede ver la estructura de ensamble de capas para este tipo de celda solar.

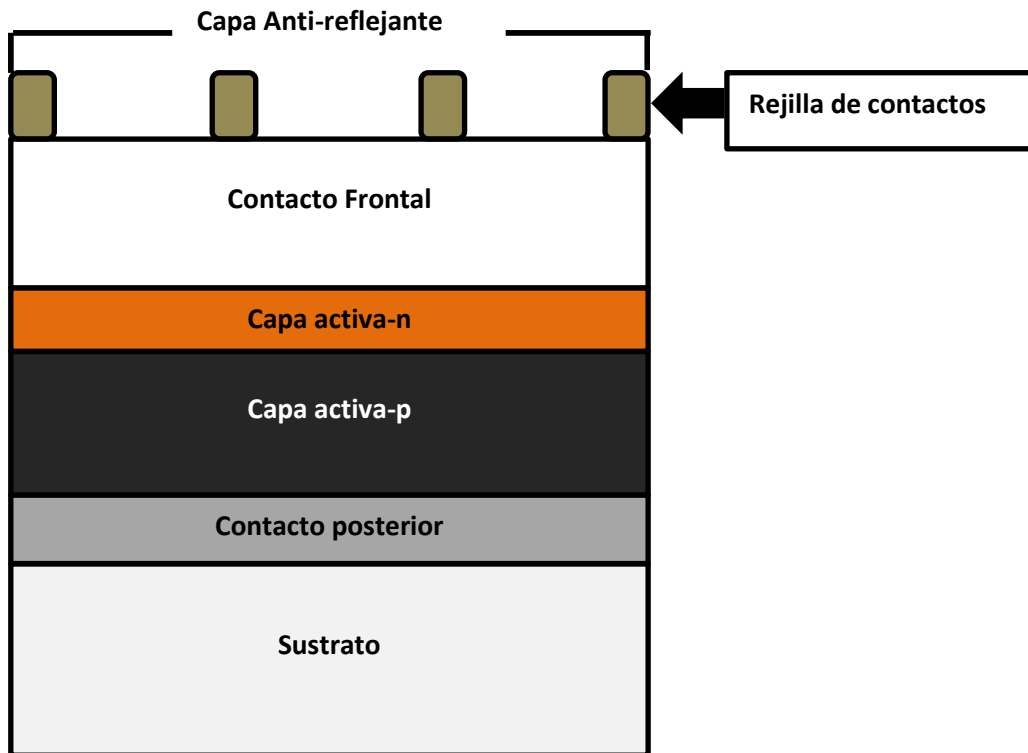


Figura 6: Estructura esquemática de una celda solar a base de CIGS [46].

Por brindar mayor detalle sobre las especificaciones de la celda solar realizada por el autor, se puede consultar la tabla 6 ubicada en el anexo A.

Otro tipo de material importante utilizado como capa absorbente para celdas solares de película es el CdTe, el cual de manera general tiene una estructura como se muestra en la figura 7. En el anexo A se muestra la tabla 7 con los datos específicos que posee cada capa, como el método de deposición y el espesor promedio.

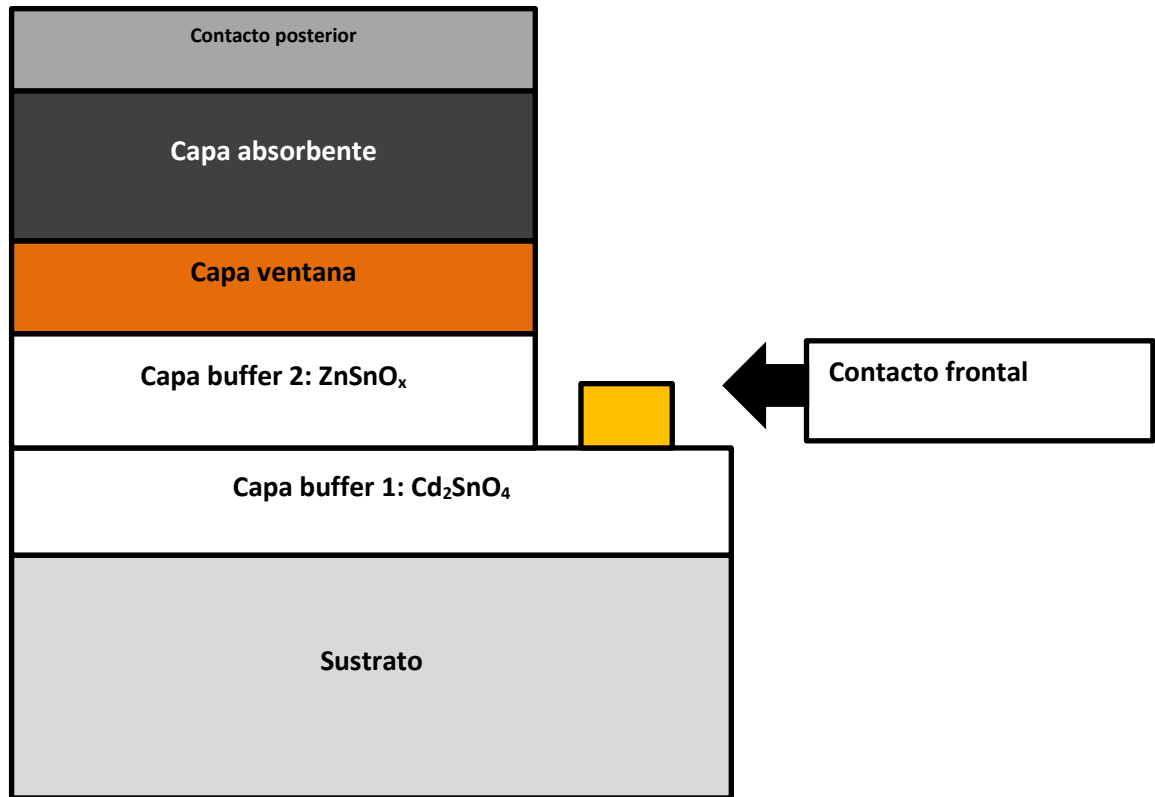


Figura 7: Estructura esquemática de una celda solar a base de CdTe [47].

El último caso de estudio es el referente al material CZTS, el cual está formado por 6 capas. Normalmente se utiliza molibdeno para contacto posterior, seguida de una capa de Cu_2ZnSnS_4 , que funge como material absorbente tipo-p y sulfuro de cadmio (CdS) como material tipo-n. Finalmente se deposita un óxido transparente semiconductor como ZnO y una rejilla de contactos. En la figura 8 se puede observar la configuración previamente mencionada, así como su tabla de especificaciones en el anexo A.

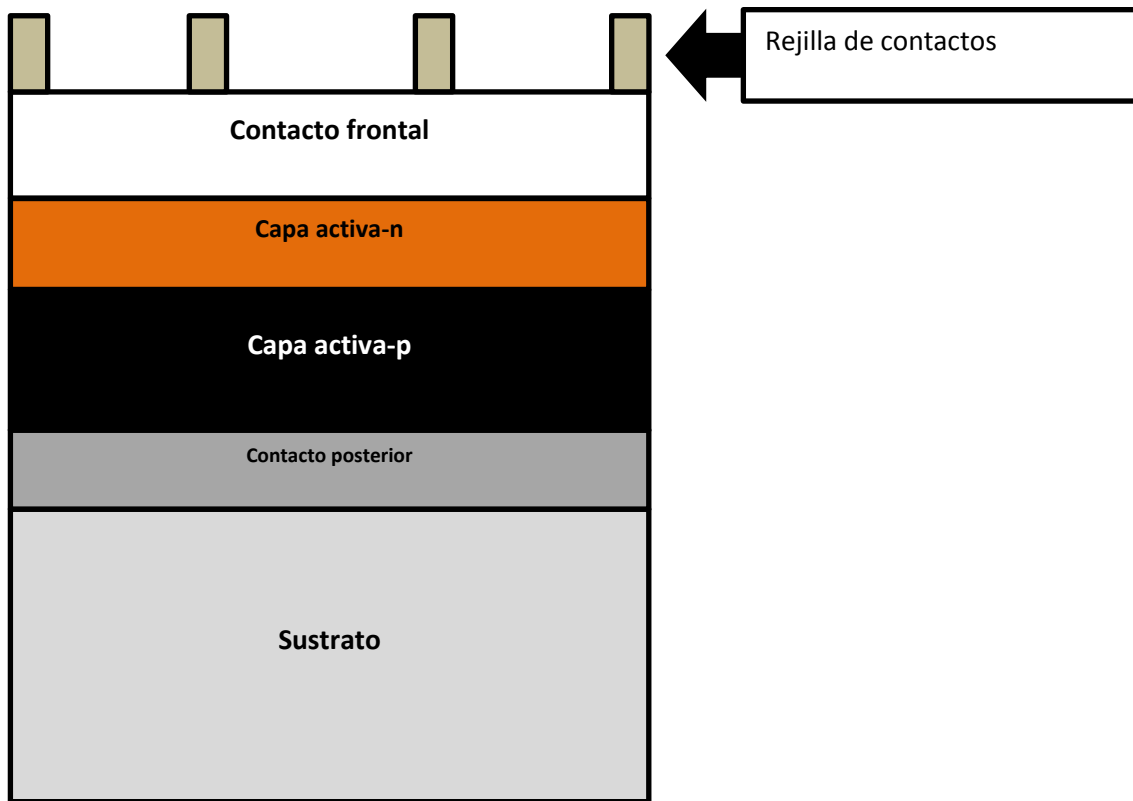


Figura 8: Estructura esquemática de una celda solar a base de CZTS [13].

1.2.3 Importancia del CZTS como material fotovoltaico

La eficiencia de conversión teórica proveniente del sol, mediante módulos fotovoltaicos es mayor que otros generadores de energía.

Las celdas solares de segunda generación o de película delgada CdTe, CIGS, Silicio y Silicio Amorfo, que han sido implementadas al año 2011, han alcanzado un consumo anual de ≈ 11 GW. Últimamente, existen restricciones debido al uso de metales pesados como el caso de Indio y Teluro. Además, los costos de estos materiales son altos y se encuentran en proporciones limitadas en la tierra [48]. (Figura 9) [23].

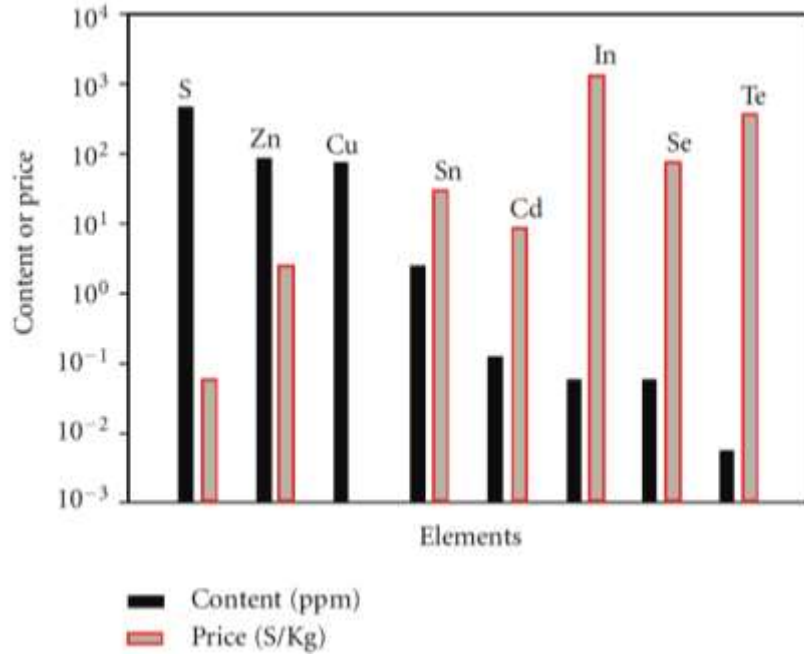


Figura 9: Contenido y precio de los materiales utilizados en fotovoltaicos [Imagen obtenida de 23].

De igual manera se ha calculado el costo total mínimo de cada tecnología, de acuerdo a una investigación realizada por Wadia y colaboradores, (Figura 10) [49]:

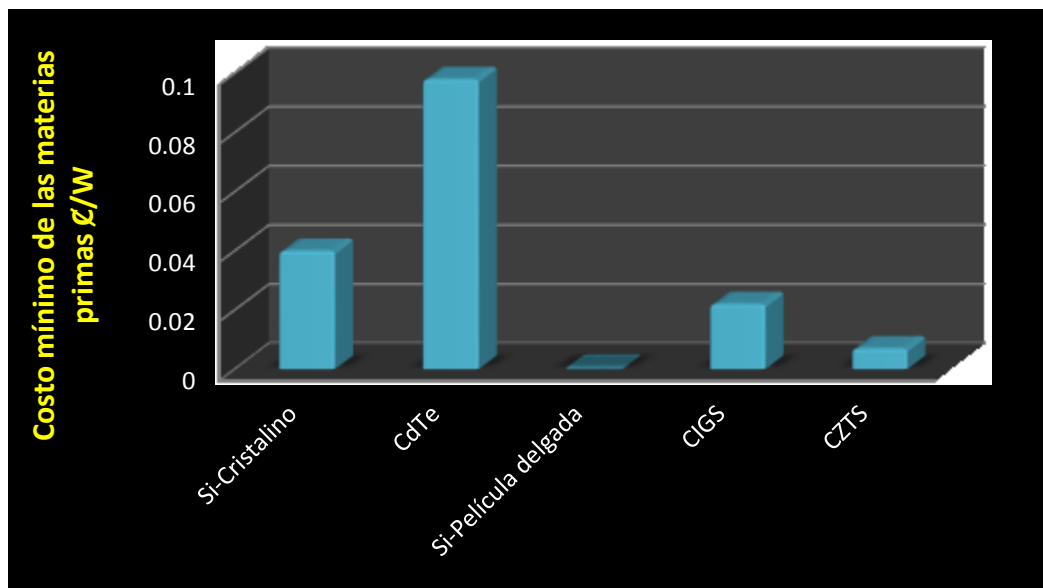


Figura 10: Costo de las diferentes tecnologías de película delgada [49].

A continuación, se describe de manera detallada la importancia que tiene la capa absorbente formada por el cuaternario CZTS en celdas solares:

Estructura cristalina

De acuerdo al arreglo atómico de los componentes, el CZTS puede cristalizar en tres estructuras diferentes: Kesterita, Estannita y Wurtzita. Las cuales tienen similitud con la estructura de la calcopirita de CIGS (Figura 11) [50].



Figura 11: Estructuras de CZTS [Imagen obtenida de 50].

Chen y colaboradores, demostraron que la estructura kesterita es la más estable termodinámicamente debido a que tiene menor energía, por lo tanto, la mayor cantidad de muestras de CZTS cristalizan en esta estructura [51].

De acuerdo a los experimentos de Schäfer y Nitsche sobre un cristal de CZTS, reportaron los datos de red por medio del espectro de difracción de rayos x (Tabla 13) [52].

(hkl)	2θ (grados)	I/I ₀ (%)	d(Å)
002	16.338	1	5.421
101	18.205	6	4.869
110	23.101	2	3.847
112	28.530	100	3.126
103	29.675	2	3.008
200	32.989	9	2.713
202	37.025	1	2.426
211	37.966	3	2.368
114	40.758	1	2.212
105	44.996	2	2.013
220	47.331	90	1.919
312	56.177	25	1.636
303	56.858	3	1.618
224	58.969	10	1.565
314	64.177	1	1.45
008	69.229	2	1.356
332	76.442	10	1.245

Tabla 9: Datos XRD de CZTS [52].

Propiedades Ópticas

Es importante mencionar que el ancho de banda óptimo para fotovoltaicos se encuentra entre 1.4–1.5 eV de acuerdo con Morales, (Figura 12) [53].

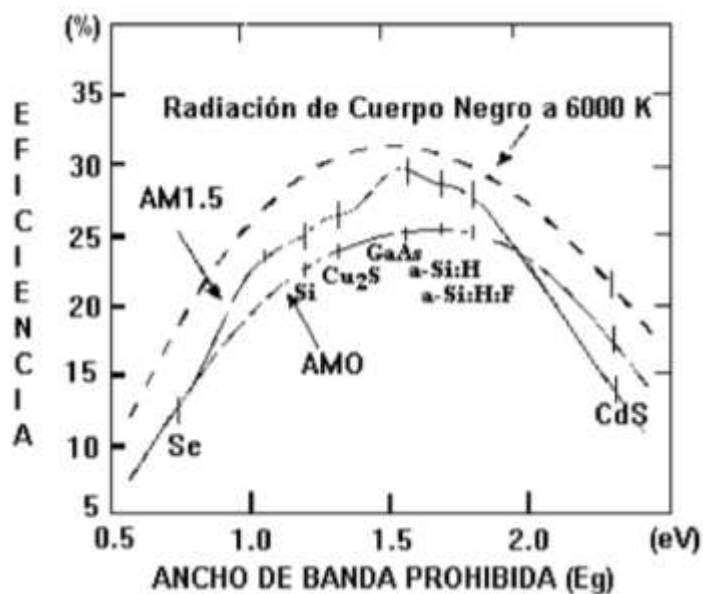


Figura 12: Eficiencia máxima en función del ancho de banda teórico [Imagen obtenida de 53].

Teóricamente, el ancho de banda óptico de la estructura kesterita de CZTS estequiométrica es de 1.5 eV, debido a que es un semiconductor que presenta transiciones directas [51]. Sin embargo, gran cantidad de grupos de investigación han reportado anchos de banda de entre 1.4 - 1.5 eV [30, 32, 34, 35, 38-40, 42, 43]. Así como también anchos de banda por encima de 1.5 eV [28, 31, 37, 41]. En cuanto al coeficiente de absorción las muestras de CZTS reportadas, presentan valores por encima de 10^4 cm^{-1} [28, 30, 31, 32, 34, 35, 38, 39, 41]. Seol y colaboradores, reportaron un índice de refracción de 2.07 [31]. Finalmente, por medio de la técnica de TR-PL, el tiempo de vida de los portadores libres es menor a 1 ns de acuerdo a Shin y colaboradores [54].

Propiedades Eléctricas

El CZTS presenta en la mayoría de los casos conductividad tipo p, debido a los defectos que se forman durante la nucleación y el crecimiento. Los defectos más importantes que se llevan a cabo en el material son: vacancias (V_{Cu} , V_{Zn} , V_{Sn} y V_{S}), anti-sitios (Cu_{Zn} , Zn_{Cu} , Cu_{Sn} , Sn_{Cu} , Zn_{Sn} y Sn_{Zn}), e intersticiales (Cu_i , Zn_i y Sn_i). La naturaleza del tipo de conductividad tipo p, es generado mayormente por los anti-sitios de Cu_{Zn} , lo que explica mayormente el motivo por el cual es necesario que la composición sea con Cu_{pobre} y Zn_{rico} [48]. Por otro lado, de acuerdo a los cálculos realizados por Chen y colaboradores sobre los defectos intrínsecos puntuales en CZTS, se menciona que la energía de formación de defectos aceptores es menor a los de defectos donadores [55].

Como se dijo en la sección anterior sobre las influencias de la composición en la resistividad de la película de CZTS, Katagiri y colaboradores, muestran un gráfico de resistividad en función de la composición de cationes $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$, por lo cual existe una variación grande que va desde 10^{-2} hasta $10^4 \text{ } \Omega\text{cm}$ [35]. De acuerdo a diferentes grupos de investigación, presentan valores pequeños de resistividad para la

estructura kesterita [31, 39] y de estannita [30, 32], así como también valores grandes para estannita [30, 40].

En cuanto a la concentración de portadores que reportan Liu y colaboradores en sus muestras crecidas por pulverización catódica es de 10^{18} cm^{-3} [34]. Por otro lado, Ito y Nakazawa obtienen un valor de $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ en muestras poli cristalinas de estructura estannita. De igual manera calculan la movilidad de los huecos mediante el método de Van der Pauw el cual tiene un valor que es menor a $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [30]. Es importante considerar la movilidad de los portadores en el material, debido a que es necesaria la extracción de los huecos en el lado p de la unión.

Otro parámetro importante es el índice de refracción, el cual es la relación de la velocidad de la luz en el medio y la velocidad de la luz en el vacío. Seol y colaboradores, reportan un valor de 2.07 para muestras amorfas de tipo kesterita crecidas por pulverización catódica [31].

Referencias

1. Green MA, Emery K, Hishikawa Y, Warta W, Dunlop ED. Solar cell efficiency tables (version 47). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*; 24: 3–11, 2016.
2. Masuko K, Shigematsu M, Hashiguchi T, Fujishima D, Kai M, Yoshimura N, Yamaguchi T, Ichihashi Y, Yamanishi T, Takahama T, Taguchi M, Maruyama E, Okamoto S. Achievement of more than 25% conversion efficiency with crystalline silicon heterojunction solar cell. *IEEE Journal of Photovoltaics*; 4: 1433–1435, 2014.
3. Deng W, Chen D, Xiong Z, Verlinden PJ, Dong JW, Ye F, Li H, Zhu HJ, Zhong M, Yang Y, Chen YF, Feng ZQ, Altermatt P. 20.8% PERC Solar Cell on 156 mm x 156 mm P-Type Multicrystalline Silicon Substrate. *IEEE J. Photovoltaics 2015*, available in early view.
4. Kayes BM, Nie H, Twist R, Spruytte SG, Reinhardt F, Kizilyalli IC, Higashi GS. 27.6% conversion efficiency, a new record for single-junction solar cells under 1 sun illumination. *Proceedings of the 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 2011.
5. Solibro Press Release, “Solibro beats world record for solar cells”, dated 12 June 2014. URL: <http://solibro-solar.com/en/product/production-prozess00/>
6. Green Martin A. Thin-film solar cells: review of materials, technologies and commercial status. *J Mater Sci: Mater Electron*; 18: 15-19, 2007.
7. Matsui T, Sai H, Suezaki T, Matsumoto M, Saito K, Yoshida I, Kondo M. Development of highly stable and efficient amorphous silicon based solar cells. *Proc. 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference*; 2213–2217, 2013.
8. Vesce Luigi, Riccitelli R, Grirolamo M, Orabona A, Soscia G, Brown TM, Di Carlo A, Member, IEEE, Reale A. Fabrication of Spacer and Catalytic Layers in Monolithic Dye-Sensitized Solar Cells. *IEEE JOURNAL OF PHOTOVOLTAICS, VOL.3, NO. 3, JULY 2013*.

9. Jung J W, Jo J W, Jung E H, Jo H W. Recent progress in high efficiency polymer solar cells by rational design and energy level tuning of low bandgap copolymers with various electron-withdrawing units. *Organic Electronics*; 31:149-170, 2016.
10. Hao Q, Chu Y, Zheng X, Liu Z, Liang L, Qi J, Zhang X, Liu G, Chen H, Liu C. Preparation of planar $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ thin films with controlled size using 1-ethyl-2-pyrrolidone as solvent. *Journal of Alloys and Compounds*; 671: 11-16, 2016.
11. Chiu PT, Law DL, Woo RL, Singer S, Hong WD, Zakaria A, Boisvert JC, Mesropian S, King RR, Karam NH. Continued progress on direct bonded 5J space and terrestrial cells. *Proc. 40th IEEE PVSC 2014*.
12. Wang W, Winkler MT, Gunawan O, Gokmen T, Todorov TK, Zhu Y, Mitzi DB. Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency. *Advanced Energy Materials*. 2013 (DOI: 0.1002/aenm.201301465).
13. Tajima S, Asahi R, Isheim D, Seidman DN, Itoh T, Hasegawa M, Ohishi K. Atom-probe tomographic study of interfaces of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ photovoltaic cells. Citation: *Applied Physics Letters* 2014; 105: 093901(DOI: 10.1063/1.4894858).
14. Wang Hongxia. *Review Article: Progress in Thin Film Solar Cells Based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$* . *International Journal of Photoenergy* 2011, Special section p1-10. 10p.
15. H. Araki, A. Mikaduki, Y. Kubo et al., "Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of stacked metallic layers," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 4, pp. 1457–1460, 2008.
16. S.L. Rohde & W.D. Munz: "Sputter Deposition of Thin Films", *Advanced Surface Coatings*, cap. 5.
17. N. Momose, M. T. Htay, T. Yudasaka et al., " $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells utilizing sulfurization of metallic precursor prepared by simultaneous sputtering of metal targets," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 50, no. 1, part 3, Article ID 01BG09, 4 pages, 2011.

18. Glang: "Vacuum Evaporation", Handbook of Thin Film Technology, cap. 1. Ed. por L.I.Maisel y R. Glang. Mc. Graw Hill, 1970.
19. T. M. Friedlmeier, N. Wieser, T. Walter, H. Dittrich, and H. W. Schock, "Heterojunctions based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films," in Proceedings of the 14th European Conference of Photovoltaic Science and Engineering and Exhibition, p. 1242, Bedford, UK, 1997.
20. R.KRISHNAKUMAR, V. SUBRAMANIAN, Y. RAMPRAKASH and A.S.LAKSHMANAN. Review Paper: Thin Film Preparation by Spray Pyrolysis for Solar Cells. Materials Chemistry and Physics; 15: 385-395, 1987.
21. Y. B. K. Kumar, G. S. Babu, P. U. Bhaskar, and V. S. Raja, "Effect of starting-solution pH on the growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited by spray pyrolysis," Physica Status Solidi A, vol. 206, no. 7, pp. 1525–1530, 2009.
22. P. Milan, Fundamentals of Electrochemical Deposition, Yorktown Heights: Wiley, pp. 1,8, 2006.
23. Wang Hongxia. Progress in Thin Film Solar Cells Based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. International Journal of Photoenergy 2011 (DOI: 10.115/2011/801292).
24. J. J. Scragg, D. M. Berg, and P. J. Dale, "A 3.2% efficient Kesterite device from electrodeposited stacked elemental layers," Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 646, no. 1-2, pp. 52–59, 2010.
25. K. Tanaka, N. Moritake, and H. Uchiki, "Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurizing sol-gel deposited precursors," Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 91, no. 13, pp. 1199–1201, 2007.
26. K. Tanaka, Y. Fukui, N. Moritake, and H. Uchiki, "Chemical composition dependence of morphological and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited by sol-gel sulfurization and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cell efficiency," Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 95, no. 3, pp. 838–842, 2011.
27. K. Todorov, K. B. Reuter, and D. B. Mitzi, "High-efficiency solar cell with earth-abundant liquid-processed absorber," Advanced Materials, vol. 22, no. 20, pp. E156–E159, 2010.

28. A. Fischereeder, T. Rath, W. Haas et al., "Investigation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ formation from metal salts and thioacetamide," *Chemistry of Materials*, vol. 22, no. 11, pp. 3399–3406, 2010.
29. Ezekoye. B. A, Offor. P. O, Ezekoye. V. A, Ezema. F. I, «Chemical Bath Deposition Technique of Thin Films: Review,» *International Journal of Scientific Research*, vol. 2, n° 8, p. 8179, 2013.
30. K. Ito and T. Nakazawa, "Electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin films," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 27, no. 11, pp. 2094–2097, 1988.
31. J. S. Seol, S. Y. Lee, J. C. Lee, H. D. Nam, and K. H. Kim, "Electrical and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by rf magnetron sputtering process," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 75, no. 1-2, pp. 155–162, 2003.
32. T. Tanaka, T. Nagatomo, D. Kawasaki et al., "Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by hybrid sputtering," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 66, no. 11, pp. 1978–1981, 2005.
33. H. Yoo and J. Kim, "Growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films using sulfurization of stacked metallic films," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 22, pp. 6567–6572, 2010.
34. F. Y. Liu, K. Zhang, Y. Q. Lai, J. Li, Z. A. Zhang, and Y. X. Liu, "Growth and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by dc reactive magnetron sputtering for photovoltaic applications," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 13, no. 11, pp. H379–H381, 2010.
35. H. Katagiri, N. Ishigaki, T. Ishida, and K. Saito, "Characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by vapor phase sulfurization," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 40, no. 2, pp. 500–504, 2001.
36. T. Tanaka, D. Kawasaki, M. Nishio, Q. Guo, and H. Ogawa, "Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by co-evaporation," *Physica Status Solidi C*, vol. 3, no. 8, pp. 2844–2847, 2006.

37. B. A. Schubert, B. Marsen, S. Cinque et al., "Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells by fast coevaporation," *Progress in Photovoltaics*, vol. 19, no. 1, pp. 93–96, 2011.
38. S. M. Pawar, A. V. Moholkar, I. K. Kim et al., "Effect of laser incident energy on the structural, morphological and optical properties of Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin films," *Current Applied Physics*, vol. 10, no. 2, pp. 565–569, 2010.
39. Y. B. K. Kumar, G. S. Babu, P. U. Bhaskar, and V. S. Raja, "Preparation and characterization of spray-deposited Cu₂ZnSnS₄ thin films," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, no. 8, pp. 1230–1237, 2009.
40. N. Nakayama and K. Ito, "Sprayed films of stannite Cu₂ZnSnS₄," *Applied Surface Science*, vol. 92, pp. 171–175, 1996.
41. K. Tanaka, M. Oonuki, N. Moritake, and H. Uchiki, "Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells prepared by non-vacuum processing," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, no. 5, pp. 583–587, 2009.
42. Y. F. Liu, M. Y. Ge, Y. Yue et al., "Colloidal Cu₂ZnSnS₄ nanocrystals generated by a facile route using ethylxanthate molecular precursors," *Physica Status Solidi*, vol. 5, no. 3, pp. 113–115, 2011.
43. A. Wangperawong, J. S. King, S. M. Herron, B. P. Tran, K. Pangan-Okimoto, and S. F. Bent, "Aqueous bath process for deposition of Cu₂ZnSnS₄ photovoltaic absorbers," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 8, pp. 2488–2492, 2011.
44. Lin.Z, Xin.X, He.M, Han.W, Jung.J, «Low-Cost Copper Zinc Tin Sulfide Counter Electrodes for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells,» *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, nº 49, pp. 11739-11742, 2011.
45. P.A. Fernandes, P.M.P. Salomé, A.F. da Cunha, "Growth and Raman Scattering Characterization of Cu₂ZnSnS₄ Thin Films," *Thin Solid Films*, 517, 2519, 2009.
46. E. Wallin, U. Malm, T. Jarmar, O. Lundberg, M. Edoff y L. Stolt, «World-record Cu(In,Ga)Se₂-based thin-film sub-module with 17.4% efficiency,» *Progress in Potovoltaics: Research and Application*, vol. 20, nº 7, pp. 851-854, 2012.

47. A. Morales Acevedo, «Can we improve the record efficiency of CdS/CdTe solar cells?,» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 90, nº 15, pp. 2213-2220, 2006.
48. Morales. A., “Solar Cells Research and Application Perspectives”, Croatia: INTECH, 2013.
49. Wadia, C., Alivastos, A. P., & Kammen, D. *Environmental Science & Technology*. 43, 2072-2077, 2009.
50. Paier, J., Asahi, R., Nagoya, A., & Kresse, G. *Physical Review B*, 115-126, 2009.
51. Chen, S., Gong, X. G., Walsh, A., & Wei, S. *Applied Physics Letters*, 041-903, 2009.
52. Schäfer, W., & Nitsche, R. “Tetrahedral Quaternary Chalcogenides of the type $Cu_2/II/IV/S_4 (Se_4)$ ”. *Materials Research Bulletin*, 9, 645-654, 1974.
53. Morales. A., “La electricidad que viene del sol: una fuente de energía limpia”, DF: Grupo Editorial Iberoamericana, 1996.
54. Shin, B., Wang, K., Gunawan, O., Reuter, K. B., Chevy, S. J., Bojarczuk, N. A., Todorov, T., Mitzi, D. B., & Guha, S. “High Efficiency $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$ Thin Film Solar Cells by Thermal Co-Evaporation”. *Proceedings 37th IEEE PVSC2011 (Seattle, USA)*.
55. Chen, S., Yang, J., Gong, X., Walsh, A., & Wei, S. “Intrinsic Point Defects and Complexes in the Quaternary Kesterite Semiconductor Cu_2ZnSnS_4 ”. *Physical Review B*, 245204, 2010.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y TECNICAS DE CARACTERIZACION

2.1 Proceso de síntesis

La técnica de precipitación química puede tener tres variantes, dependiendo de la cantidad de cationes presentes en la solución: Precipitación directa, co-precipitación y precipitación homogénea. En precipitación directa, solo un catión se encuentra presente en la solución. En co-precipitación, 2 o más cationes se encuentran presentes en la solución. Finalmente, en precipitación homogénea se utiliza mayormente urea como precipitante, debido a que presenta ventajas de buena homogeneidad en la nucleación y precipitación, en comparación con los dos métodos [1].

Definiendo formalmente el método de co-precipitación, se basa en la preparación de cerámicos multi-compuestos mediante la reacción de precipitación de compuestos intermedios. En otras palabras, se lleva a cabo la formación de un compuesto insoluble; el cual precipita; por medio de la reacción de dos o más disoluciones iónicas. Para su óptima realización, es necesario el control de las condiciones de la solución: composición de los precursores, pH, energía de activación y tiempo de reacción [2]. La composición de la reacción, será el resultado tanto de la solubilidad de cada tipo de metal, como de la naturaleza del anión [1].

Algunas de las ventajas que presenta la reacción de precipitación de sulfuros metálicos son:

- Potencial para la remoción de metales de manera selectiva
- Baja solubilidad de los sulfuros metálicos
- Ritmos rápidos de reacción
- Buenas propiedades de deposición
- Potencial para la re utilización de los sulfuros precipitados

Sin embargo, no es altamente utilizado debido a la dificultad para controlar las dosis de sulfuro provocado por su naturaleza de baja solubilidad [3]. Para la preparación de materiales multi-compuestos a base de la precipitación de sulfuros metálicos, es posible la utilización de diferentes fuentes de azufre: fuentes sólidas (FeS, CaS etc.), fuentes líquidas (Na₂S, NH₄S, etc.) y fuentes gaseosas (H₂S). Específicamente para nano cristales, se puede utilizar tiourea, tioacetamida y sulfuro de polifenileno [3].

2.1.1 Termodinámica de las deposiciones químicas

El concepto de solubilidad se puede definir por medio de una constante termodinámica conocida como producto de la solubilidad K_s (la cual se refiere a que la reacción se encontrará en equilibrio bajo esas concentraciones) y se encuentra definida por:



Donde A⁺ y B⁻ son los iones presentes en la solución y AB(S) corresponde fase sólida. Al aplicar la ley de acción de masas tenemos:

$$K = \frac{C_A^+ C_B^-}{C_{AB}} \quad (2)$$

Donde C_A⁺, C_B⁻ y C_{AB} son las concentraciones de A⁺, B⁻ y AB en la solución.

La concentración del sólido puro es una constante K', por lo tanto, la ley de acción de masas se modifica a:

$$K = \frac{C_A^+ C_B^-}{K'} \text{ o } KK' = C_A^+ C_B^- \text{ por lo tanto, } K_s = C_A^+ C_B^- \quad (3)$$

Al ser K y K' constantes. C_A⁺ y C_B⁻ se le conocen como producto iónico. Cuando el producto de la solubilidad y el producto iónico son iguales, se puede decir que la solución se encuentra saturada [4]. Sin embargo, cuando la relación $\frac{\text{Producto Iónico}}{\text{Producto de la solubilidad}} = S > 1$, la solución se encuentra sobresaturada por lo que algunas fases sólidas precipitarán (S se le conoce como el grado de supersaturación).

De acuerdo a estudios realizados por Licht y colaboradores, reportan las siguientes constantes de solubilidad para los sulfuros metálicos de nuestro interés (Tabla 11) [5]:

Compuestos	PKsp
CuS	22.9
Cu _x S	35.1
SnS	16.3
SnS ₂	36.2
ZnS (S)	11.5
ZnS (W)	8.7
ZnS precipitado	8.0

Tabla 11: Valores de constantes de solubilidad [5].

2.1.2 Diagramas de Fases

La formación de compuesto cuaternario $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ se puede explicar por medio del diagrama de fases pseudo-ternario de la figura 13. El cual esta compuesto por la mezcla de tres compuestos: SnS_2 , Cu_2S y ZnS .

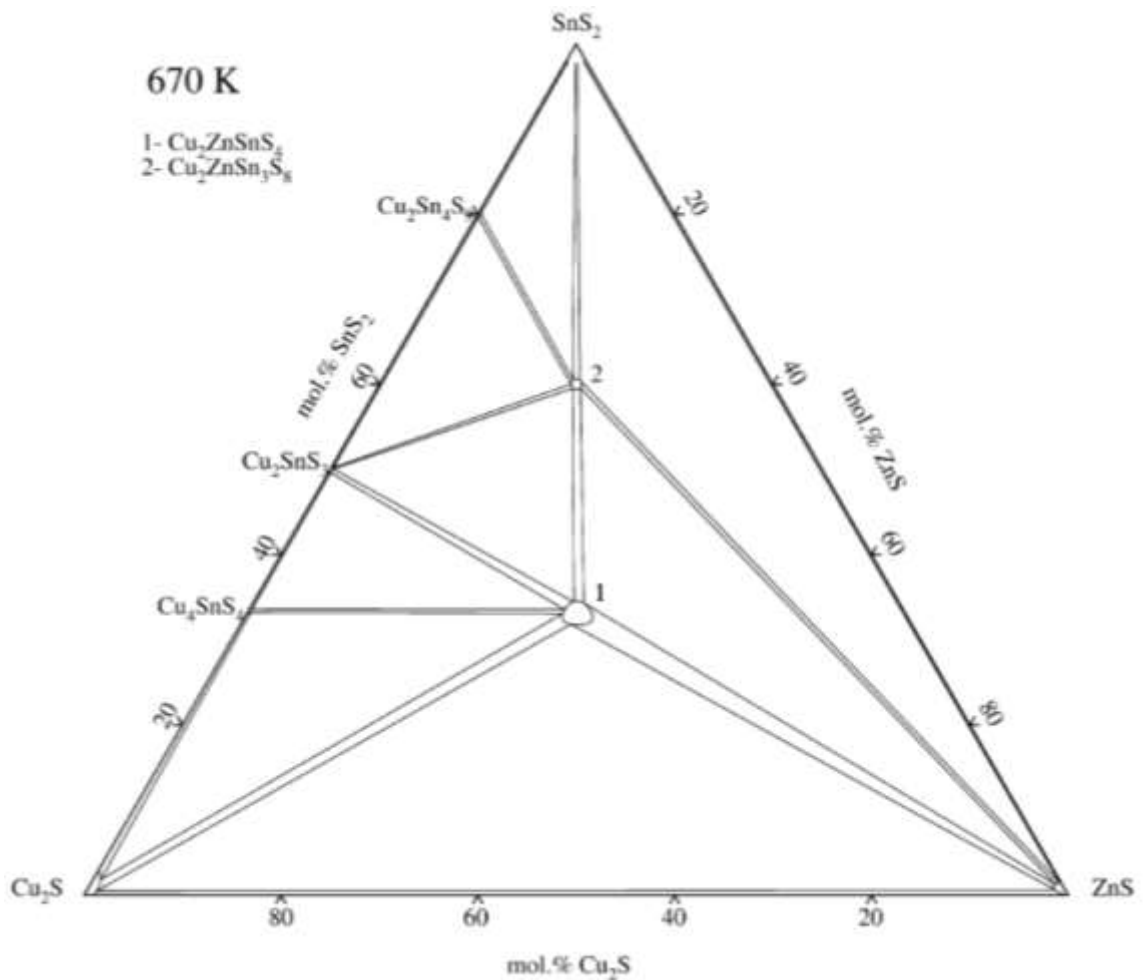


Figura 13: Diagrama de fases pseudo-ternario de SnS_2 - Cu_2S - ZnS [Imagen obtenida de 6].

Sistema Sulfuro de Zinc: Zn-S

De acuerdo al diagrama de fases, existe una transformación congruente en 50% atómico de S, la cual coexiste en dos formas alotrópicas y son esencialmente estequiométricas: αZnS (Esfalerita) y βZnS (Wurtzita) a partir de la temperatura de $1020\text{ }^\circ\text{C}$ hasta su congruente fundición a $1716\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 14) [7].

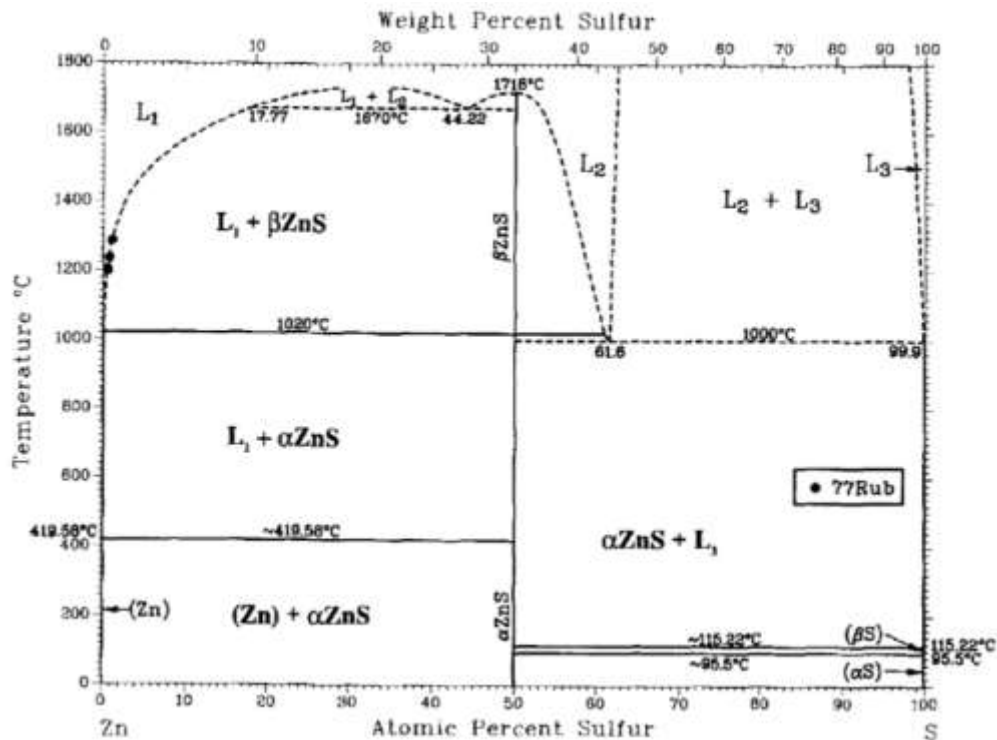


Figura 14: Diagrama de fases del sistema Zn-S [Imagen obtenida de 7].

La fase αZnS presenta un valor del parámetro de red $a = 0.542 \text{ nm}$, mientras que la fase βZnS tiene $a = 0.38225 \text{ nm}$ y $c = 0.62610 \text{ nm}$.

La constante de equilibrio termodinámico K , para el compuesto ZnS en fase líquida se encuentra dado por la ecuación 2 [7]:

$$\ln K = -2.2292 + \frac{20515.3}{T}, \text{ donde } T \text{ es la Temperatura del sistema en grados Kelvin.}$$

Sistema Sulfuro de Cobre: Cu-S

El sistema presenta la existencia de 6 fases: 1) una fase monoclinica estable conocida como low-Chalcocite (αCh), a partir de la composición estequiométrica de Cu_2S hasta 33.41% atómico de S, en una temperatura de $103.5 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ y $90 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente. 2) Una fase estable hexagonal conocida como high-Chalcocite (βCh) situada a partir de la composición estequiométrica de Cu_2S en $103.5 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ y 33.44% atómico de S en $90 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta 33.34% de S en $435 \text{ }^\circ\text{C}$. 3) Una fase fcc conocida como digenita (Dg) la cual presenta un amplio rango de estabilidad y se funde congruentemente a $1130 \text{ }^\circ\text{C}$,

(Figura 15 y 16) [8]. 4) Otra fase ortorrómbica, djurleita (Dj) a partir de una composición de $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ hasta $\text{Cu}_{1.934}\text{S}$ a temperaturas bajas. 5) La fase ortorrómbica conocida como anillita (An) solamente en la composición estequiométrica de $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$ (36.36% atómico de S) a bajas temperaturas hasta 75 ± 3 °C. 6) Finalmente una fase hexagonal conocida como covelita (Cv) a la composición estequiométrica de CuS (50% atómico de S) hasta 507 ± 2 °C [8].

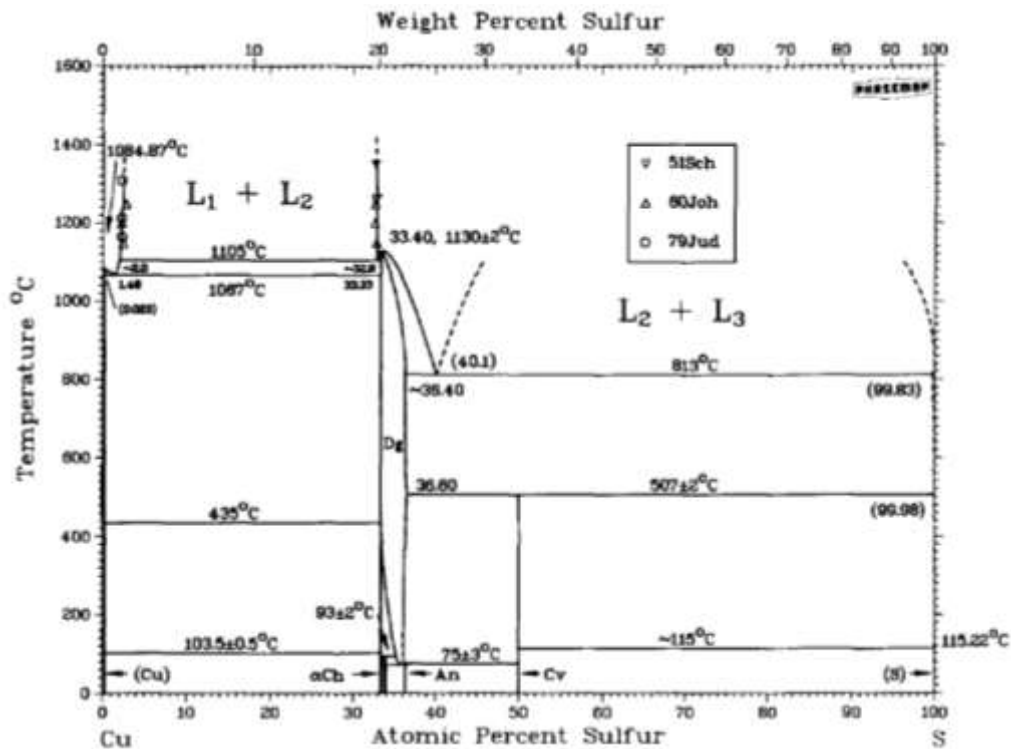


Figura 15: Diagrama de fases del sistema Cu-S [Imagen obtenida de 8].

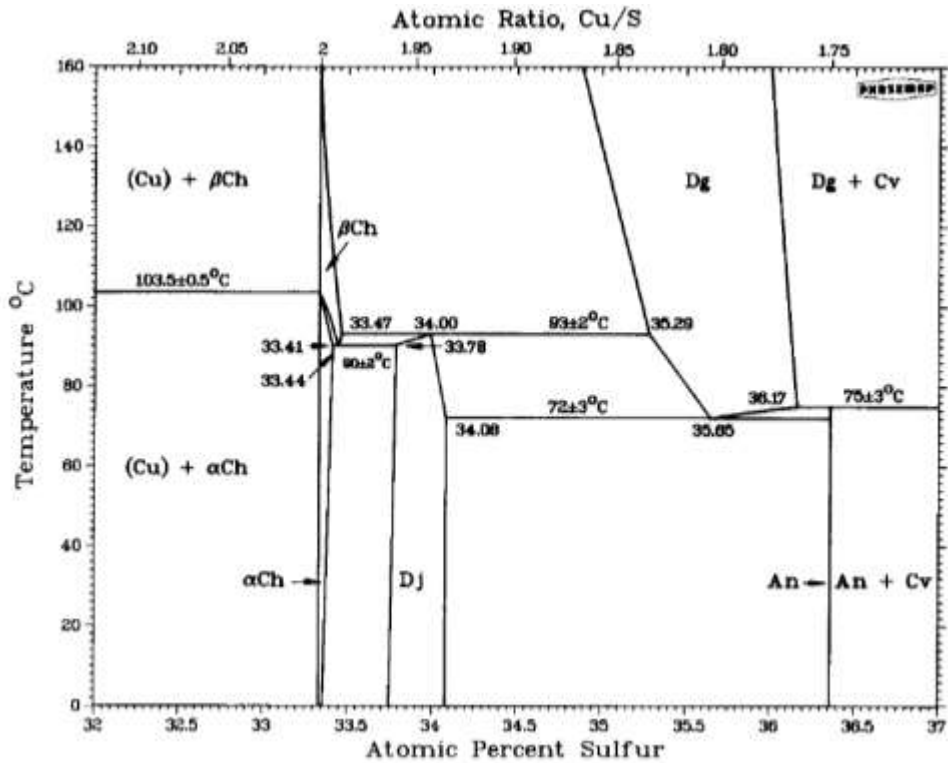


Figura 16: Ampliación del diagrama de fases del sistema Cu-S [Imagen obtenida de 8].

Fase	Nomenclatura	Parámetros de red en nm		
		a	b	c
α Chalcocita	αCu_2S	1.5246	1.1884	1.3494
β Chalcocita	βCu_2S	0.395	-	0.675
Djurleita	$Cu_{1.96}S$	2.695	1.571	1.356
Digenita	$Cu_{2-8}S$	0.5567	-	-
Anilita	$Cu_{1.75}S$	0.789	0.784	1.101
Covellita	CuS	0.3794	-	1.6332

Tabla 12: Parámetros de red de las fases de equilibrio de Cu-S [8].

Sistema Sulfuro de Estaño: Sn-S

Existe la formación de tres fases intermedias en equilibrio y cada una de ellas presenta transformaciones polimorfas. αSnS se forma estequiométricamente en 50% atómico de S, y presenta una transformaciones de fase a βSnS a partir de 602 °C hasta su fundición congruente en 880 °C. αSn_2S_3 se forma en 60% atómico de S y de igual manera presenta tres transformaciones de fase, βSn_2S_3 en el rango de 680-715 °C, γSn_2S_3 desde 715 °C hasta 744 °C y δSn_2S_3 desde 744 °C hasta su transformación

peritética en $L+SnS_2$ en $760^\circ C$. Finalmente αSnS_2 se forma estequiométricamente en 66.6% atómico de S y se transforma a βSnS_2 a $680^\circ C$ hasta su congruente fundición en $865^\circ C$ (Figura 17) [9].

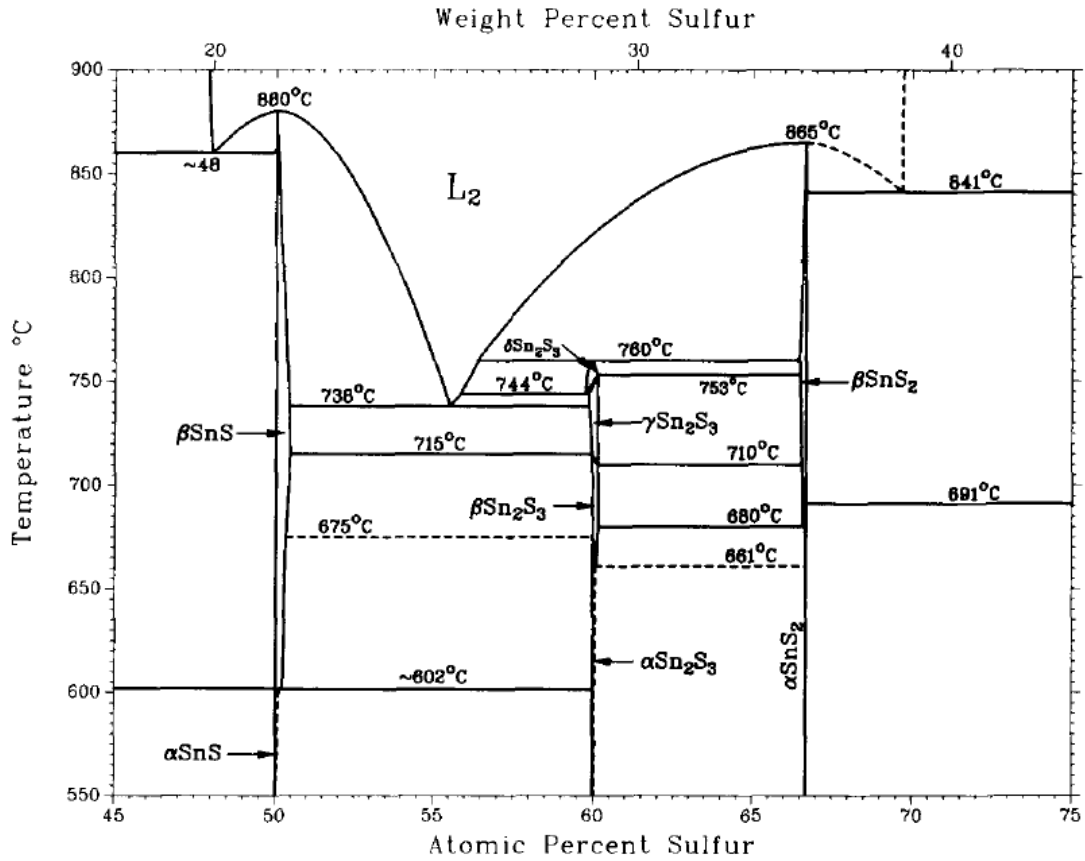


Figura 17: Diagrama de fases del sistema Sn-S [Imagen obtenida de 9].

Parámetros de red en nm			
Compuesto	a	b	c
αSnS	1.12	0.399	0.434
αSn_2S_3	0.8864	1.402	0.3747
αSnS_2	0.3639	-	0.5868

Tabla 13: Parámetros de red de las fases de equilibrio de Sn-S [9].

Sistema Sulfuro de Cobre-Estano: Cu_2S-SnS_2

De acuerdo a estudios realizados por Fiechter y colaboradores, sobre los compuestos formados en el sistema pseudobinario de Cu_2S-SnS_2 , muestran la formación de 3 fases

a temperatura ambiente que pueden coexistir mutuamente. La fase Cu_4SnS_4 se lleva a cabo a 33% molar de SnS_2 y presenta una fundición congruente a $833\text{ }^\circ\text{C}$. A una concentración estequiométrica de 50% molar de SnS_2 se forma la fase Cu_2SnS_3 , la cual al igual que la anterior presenta una fundición congruente a $856\text{ }^\circ\text{C}$. Por otro lado, el compuesto $\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$ presenta un rango de estabilidad a altas temperaturas, sin embargo, a temperatura ambiente, éste se forma a 72-73% molar de SnS_2 (Figura 18) [10].

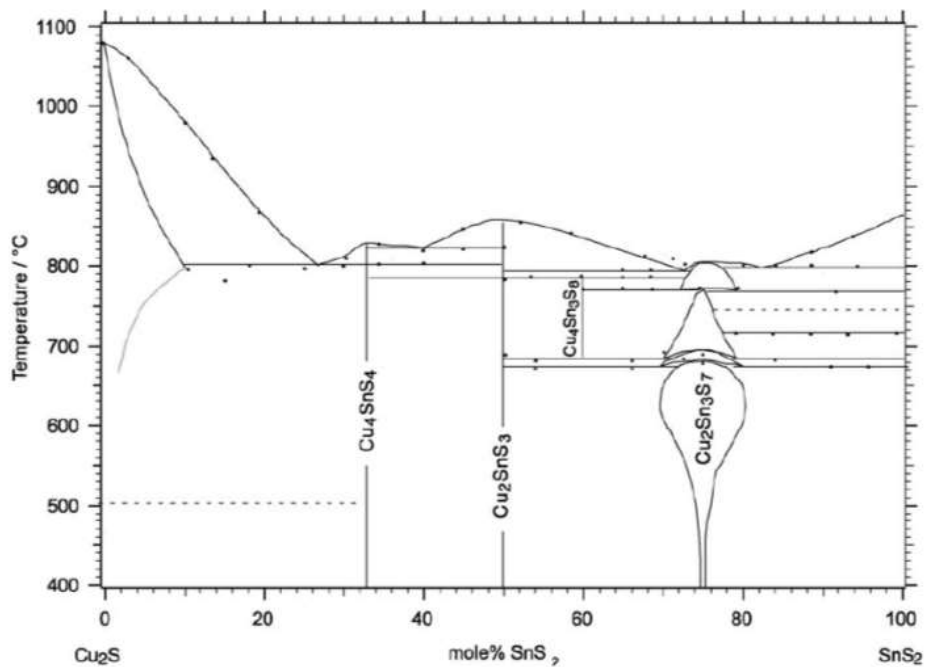


Figura 18: Diagrama de fases del sistema $\text{Cu}_2\text{S-SnS}_2$ [Imagen obtenida de 10].

Sistema Sulfuro de Cobre-Zinc-Estaño: $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-ZnS}$

El diagrama de fases (figura 19) presenta la formación del cuaternario $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ a una composición estequiométrica de 50% molar de ZnS mediante la reacción peritética de $\text{L}+\beta' \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, hasta temperatura baja, donde β' corresponde a la fase wurtzita de ZnS y L a la fase líquida [6].

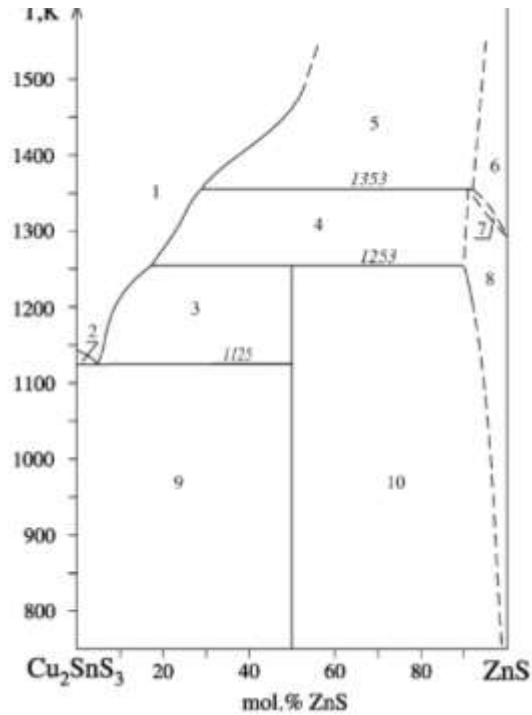


Figura 19: Diagrama de fases del sistema Cu_2SnS_3 - ZnS [Imagen obtenida de 6].

2.2 Técnica de preparación de películas delgadas

La metodología de preparación de las películas se resume a continuación: Muestreo → Preservación de la muestra → Preparación de la muestra → Análisis.

Una vez realizada la síntesis del material, es necesario el muestreo mediante la definición de cantidad de material a analizar, naturaleza química y medio de transporte hacia el contenedor. Posteriormente, la preservación de la muestra mediante la determinación de 2 tipos de variables: tipo de contenedor, tipo del medio donde va a estar contenida la muestra y por otro lado la variable propia de la muestra como tiempo de vida útil. De acuerdo al diagrama de flujo anterior, hay que tener pleno cuidado en la preparación de la muestra, puesto que en este paso es común la perturbación del material y por lo tanto la variación en la calidad de las mediciones. Para análisis estructural, eléctrico y óptico en películas delgadas, es necesario la determinación de variables como: tipo de sustrato o tipo de contenedor, temperatura

del sustrato, tipos de cintas adhesivas y métodos de limpieza de los utensilios y sustratos. Un método riguroso de limpieza del sustrato reportado por Rothschild y colaboradores, para la deposición $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ dopado con Titanio, en la cual la calidad del material fuera reproducible es el siguiente: Baño ultrasónico en una solución de jabón seguida de enjuague en agua DI, enjuague en acetona, enjuague en isopropanol, enjuague en una solución alcalina y finalmente enjuague en agua DI [11].

2.2.1 Deposición de películas por Rocío Químico

El proceso general de rocío químico se explicó en la sección 1.1.3.2 del capítulo 1.

Una variante al sistema propuesto (Figura 1) [12] es el que se muestra a continuación (Figura 20):

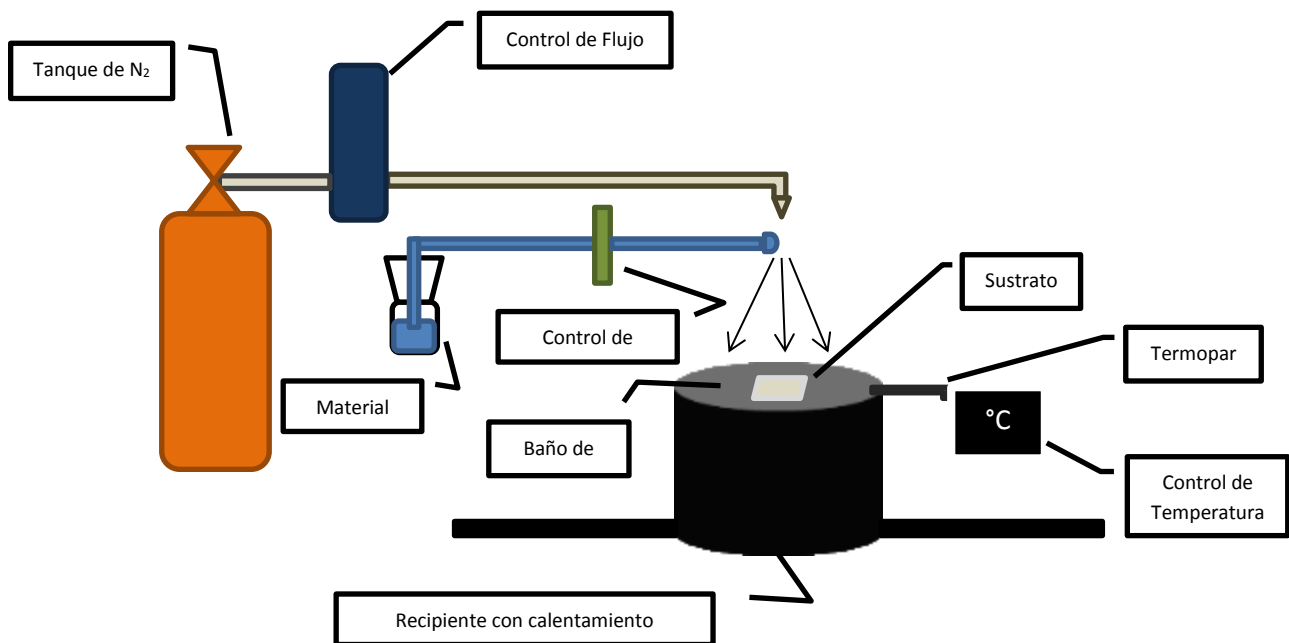


Figura 20: Esquema del sistema de Rocío Químico utilizado.

El sistema está compuesto de un tanque de gas Nitrógeno de grado cromatográfico (99.9997%). El cual está conectado a un sistema de control de flujo y finalmente a una boquilla de vidrio donde se expulsa el gas con dirección al sustrato. Por otro lado, la solución previamente dispersada es goteada (justo por debajo de la boquilla de vidrio) por medio de un sistema de sifón igualmente regulada por un control de flujo. El

recipiente contiene un baño de estaño calentado resistivamente en donde es posible el control de temperatura medida por el termopar. El sistema puede alcanzar temperaturas de hasta 500 °C. En ese lugar se deposita el sustrato el cual recibe el material rociado por el gas portador. El sistema difiere al presentado en la figura 1 debido a que este no contiene el aparato de atomización el cual es necesario para el control del tamaño de gota.

2.3 Técnicas de Caracterización

2.3.1 Difracción de Rayos X

La producción de un haz coherente de rayos se forma por medio de la transición desde un estado excitado a un estado estable de los átomos de un metal (ánodo) que salieron eyectados del electrodo (cátodo) con suficiente energía cinética, debido a una alta diferencia de potencial. La menor longitud de onda del rayo X, debido a la pérdida de energía de un electrón por medio de la colisión está dada por la relación:

$$eV = h\nu_{max} \quad (4)$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu_{max}} = \frac{hc}{eV} \quad (5)$$

La base de RXD es la ley de Bragg, la cual se refiere al ángulo del haz óptimo para producir interferencias constructivas en la superficie de un material cristalino (figura 21) [13]. La condición para interferencia constructiva es:

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (6)$$

Donde d es el espaciamiento entre planos cristalinos ($d=d'/n$), θ es el ángulo de incidencia del haz, n se refiere al orden de la reflexión y λ es la longitud de onda del haz, para $K\alpha$ (Cu), $\lambda= 1.54051 \text{ \AA}$.

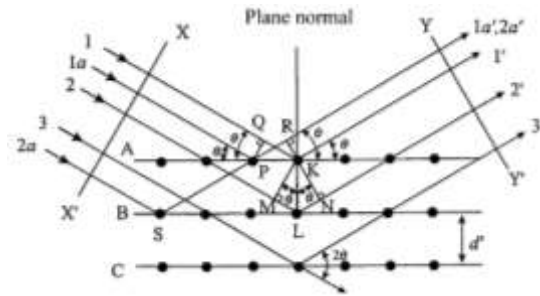


Figura 21: Diagrama esquemático de la difracción de rayos x [Imagen obtenida de 13].

El difractómetro usado para las mediciones de muestras poli cristalinas consta de un porta muestras giratorio y un detector móvil (Figura 22).

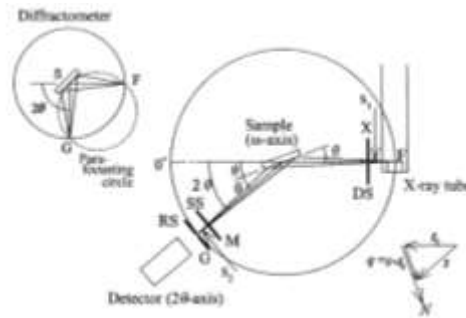


Figura 22: Diagrama esquemático del difractómetro [Imagen obtenida de 13].

El espaciamiento entre planos de acuerdo a sus índices de Miller (h k l), depende de los valores de los parámetros de red del cristal (a, b, c). Para un sistema tetragonal d, es calculado por la relación:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \tag{7}$$

Para las estimaciones de tamaño de cristal a partir de un perfil de difracción se puede utilizar la ecuación de Scherrer:

$$t = \frac{0.9\lambda}{B_{1/2} \cos \theta_B} \tag{8}$$

Donde t es el valor del tamaño de cristal, $B_{1/2}$ de FWHM (full width at half its maximum intensity) es el ancho total a la mitad de la intensidad máxima del pico, θ_B es el ángulo de Bragg y λ es la longitud de onda de los rayos X [13].

2.3.2 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica utilizada para determinar la configuración molecular, por medio del estudio de los modos vibracionales y rotatorios de los átomos cuando interactúan con la luz. Al hacer incidir un haz de luz monocromática con la muestra, gran cantidad de la luz es dispersada con la misma frecuencia, sin embargo, otra pequeña porción es absorbida por la materia al interactuar con los fonones (generando niveles virtuales de excitación en los átomos), cuando la luz es dispersada nuevamente, ésta presenta una variación en la frecuencia, la cual da información sobre los modos vibracionales. A la luz dispersada elásticamente y sin variación de la frecuencia incidente, se le conoce como dispersión Rayleigh. Mientras que la que presenta una interacción inelástica por medio de la variación en la frecuencia, se le conoce como dispersión Raman. La luz dispersada elásticamente es removida por un filtro, la luz inelásticamente dispersada es direccionada hacia un detector para la generación del espectro (Figura 23) [14]. Un espectro de Raman es expresado en número de cuentas o intensidad con respecto a número de onda o cm^{-1} . Finalmente, a los picos situados a los costados del respectivo de Rayleigh, se les conocen de Stokes y anti-Stokes.

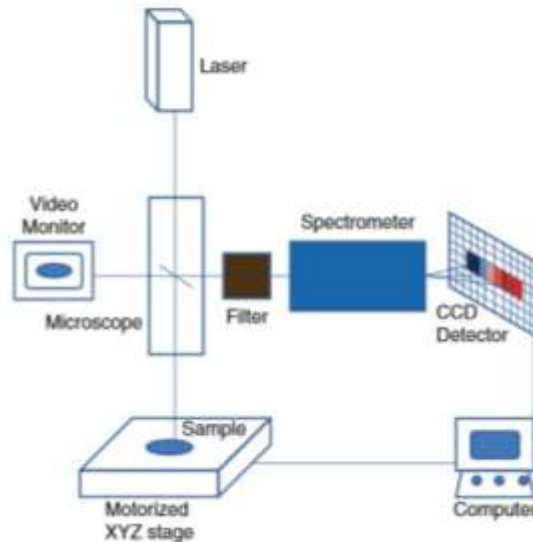


Figura 23: Diagrama esquemático de un sistema de micro-Raman [Imagen obtenida de 14].

2.3.3 Microscopio Electrónico de Barrido

Debido a que las características físicas y químicas de los materiales dependen principalmente de su estructura cristalina y superficial, es necesario el uso de una herramienta que realice mediciones exactas con resolución atómica, de ahí radica la importancia del microscopio electrónico de transmisión. El microscopio electrónico se puede dividir en tres sistemas: de barrido (SEM), de transmisión (TEM) y el analítico (AEM) [15]. La idea básica del microscopio electrónico es la producción de un haz de electrones que atraviesa la muestra y al interactuar con los átomos del cristal, éstos electrones son recolectados por unos detectores para la interpretación de la señal y la posterior generación de la imagen. El diagrama esquemático de un sistema SEM se muestra en la figura 24. El sistema está compuesto básicamente por seis partes:

- Un cañón de electrones (fuente): el cual produce el haz de electrones y posteriormente los acelera por la columna.
- Sistema de vacío: cámaras de vacío están incorporadas tanto a la columna del cañón de electrones, como la cámara donde se encuentra la muestra.
- Lentes condensadores y objetivos: sistemas electromagnéticos que se encargan de controlar el ancho del haz, así como el enfoque del haz sobre un punto de la muestra.
- Aperturas: sistemas para permitir o evitar el paso del haz de electrones.
- Sistema de control de la muestra: se utiliza para controlar la posición y la orientación de la muestra.

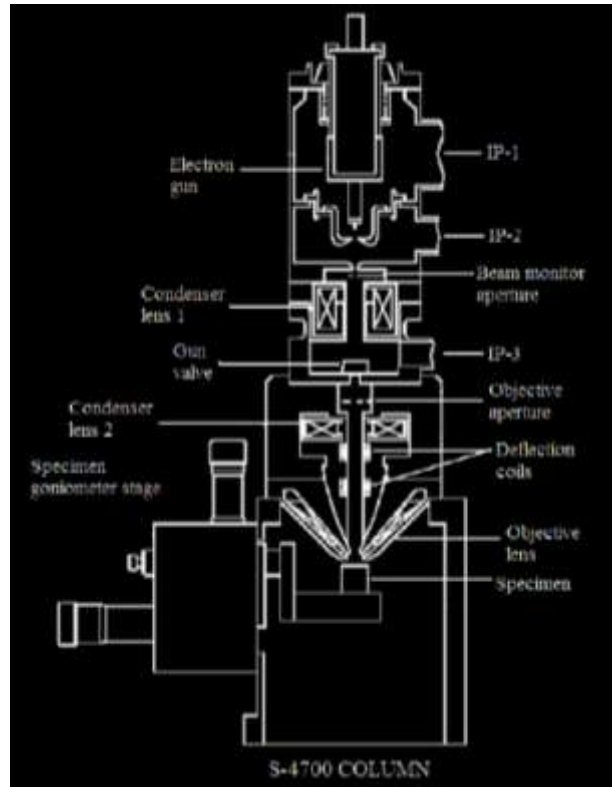


Figura 24: Diagrama esquemático de un MEB [Imagen obtenida del manual de entrenamiento del Hitachi S-4700].

2.3.4 Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)

La espectroscopia de Energía Dispersiva por sus siglas en inglés (EDS), es utilizada para el análisis de los elementos que componen una muestra, así como también para la caracterización química de esta, lo último refiriéndose a la cantidad de composición relativa de cada elemento que se tiene en un lugar específico o sobre un barrido de la muestra. Esta técnica de análisis se lleva a cabo por medio de unos detectores de rayos-x colocados dentro de un Microscopio Electrónico de Barrido. Este estudio se ejemplifica en el esquema mostrado a continuación (Figura 25):

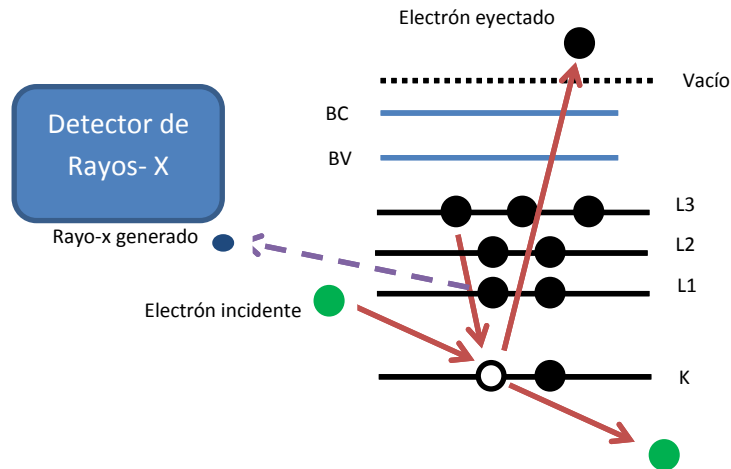


Figura 25: Diagrama de generación de los rayos-x.

Los electrones que inciden sobre el átomo transfieren la energía a los electrones de las capas internas, arrancándolo y generando un hueco, el cual es ocupado por otro electrón de capas más exteriores, provocando un rayo-x característico de cada átomo de elemento químico [16].

2.3.5 UV-visible

Comúnmente conocida como espectroscopia ultravioleta-visible debido a que un espectrofotómetro barre un rango de longitudes que van desde el ultravioleta cercano (300-400 nm), visible (400-700 nm) e infrarrojo cercano (700-1400 nm) sobre una muestra generando espectrografías de transmitancia, reflectancia o absorbancia por medio de un patrón de referencia. La técnica tiene fundamento en el teorema de Beer-Lambert [17]:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (9)$$

Donde I es la intensidad transmitida sobre la interfaz aire-material-sustrato-aire, I_0 es la intensidad incidente, α se refiere al coeficiente de absorción en (cm^{-1}), y d es el espesor de la muestra. El coeficiente de absorción se obtiene despejando la ecuación 9 teniendo a $T = I/I_0$:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \quad (10)$$

La absorbancia en términos de la transmitancia se puede expresar de la siguiente manera:

$$A = -\log_{10}(T) \quad (11)$$

Esta técnica es muy útil, debido a que se pueden realizar aproximaciones del ancho de banda de los materiales por medio de:

$$(\alpha h\nu)^p = A(h\nu - E_g) \quad (12)$$

Donde $h\nu$ es la energía del haz incidente, E_g corresponde al ancho de banda, A es una constante de proporcionalidad de cada material y p es un coeficiente que toma diferente valor para cada caso de transiciones: $p=2 \rightarrow$ Directas Permitidas, $p=2/3 \rightarrow$ Directas Prohibidas, $p=1/2 \rightarrow$ Indirectas Permitidas, y $p=1/3 \rightarrow$ Indirectas Prohibidas.

Referencias

1. D. Segal, «Chemical synthesis of ceramic materials,» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 8, pp. 1297-1305, 1997.
2. A. E. Lewis , «Review of metal sulphide precipitation,» *Hydrometallurgy*, vol. 104, pp. 222-234, 2010.
3. J. Guo, J. Li y H. Kou, «Chapter 19. Chemical Preparation of Advanced Ceramic Materials,» *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, pp. 429-454, 2011.
4. C. D. Lokhande y R. S. Mane, «Review: Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 65, pp. 1-31, 2000.
5. S. Licht, «Aqueous Solubilities, Solubility Products and Standard Oxidation-Reduction Potentials of the Metal Sulfides,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 135, nº 12, pp. 2971-2975, 1988.
6. I. D. Olekseyuk, I. V. Dudchak y L. V. Piskach, «Phase equilibria in the Cu₂S-ZnS-SnS₂ system,» *Journal of Alloys and Compounds* , vol. 368, pp. 135-143, 2004.
7. R. C. Sharma y Y. A. Chang, «The S-Zn (Sulfur-Zinc) System,» *Journal of Phase Equilibria*, vol. 17, nº 3, 1996.
8. D. J. Chakabarti y D. E. Laughlin, «The Cu-S (Copper-Sulfur) System,» *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 4, nº 3, 1983.
9. R. C. Sharma y Y. A. Chang, «The S-Sn (Sulfur-Tin) System,» *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 7, nº 3, 1986.
10. S. Fiechter, M. Martinez, G. Schmidt, W. Henrion y Y. Tomm, «Phase relations and optical properties of semiconducting ternary sulfides in the system Cu-Sn-S,» *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 64, pp. 1859-1862, 2003.

11. A. Rothschild, D. M. Kirtiman , H. Dotan, R. K. Yoon y I.-D. Kim, «Rigorous substrate cleaning process for reproducible thin film hematite (α -Fe₂O₃) photoanodes,» *Journal of Materials Research*, vol. First View Articles, n^o <http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2015.300>, 2015.
12. R.KRISHNAKUMAR, V. SUBRAMANIAN, Y. RAMPRAKASH and A.S.LAKSHMANAN. Review Paper: Thin Film Preparation by Spray Pyrolysis for Solar Cells. *Materials Chemistry and Physics* 1987; 15: 385-395.
13. Y. Waseda, E. Matsubara y K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography*, Sendai: Springer, 2011.
14. R. Kattumenu, C. H. Lee, V. N. Bliznyuk y S. Singamaneni, «Micro-Raman Spectroscopy of Nanostructures,» de *Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization*, Washington, Springer, 2012, p. 417.
15. R. F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy: An introduction to TEM, SEM, and AEM*, New York: Springer, 2005.
16. B. Hafner, «Energy Dispersive Spectroscopy on the SEM: A Primer,» University of Minnesota.
17. S. Baco, A. Chik y F. M. Yassin, «Study on the Optical Properties of Tin Oxide Thin Films at Different Annealing Temperature,» *Journal of Science and Technology*, vol. 4, n^o 1, 2012.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Resultados de Rayos-X, Raman, UV-Visible y EDS

En este capítulo se presentan los resultados de las caracterizaciones realizadas a los compuestos binarios, ternarios y cuaternarios. Como se discutió en el capítulo 2, la síntesis de polvos se llevó a cabo por el método de co-precipitación en donde la única variable de estudio para el cuaternario es la composición de los precursores, debido a que la temperatura y el tiempo de agitación se mantienen constantes durante todos los experimentos. En la primera parte de este capítulo, se mostrarán los resultados de Rayos X y Raman de los materiales recién sintetizados. En la segunda parte, se mostrarán las caracterizaciones (Rayos-X, Raman, UV-vis, y EDS) sobre los diferentes materiales al ser depositados por el método de Rocío Químico. Para las mediciones de rayos x, se utilizó un equipo XPERT-PRO con un material de ánodo de Cu, $\lambda_{\alpha_1}=1.540598 \text{ \AA}$, con eje de escaneo de 2θ en un rango de 20° - 100° . De igual manera los resultados se buscaron similitudes con las bases de datos de dos programas, el HighScore Plus y Match 3. Las mediciones de Raman fueron realizadas con un equipo Horiba Jobin Yvon modelo HR800 con un láser de He-Ne de 632.8nm en un rango de número de onda de 50 - 2000 cm^{-1} . Para las mediciones de absorbancia se utilizó un espectrofotómetro SHIMADZU modelo UV-2401PC en un rango de longitud de onda de 300 - 1100 nm . Finalmente el sistema de EDS se realizó con un HRSEM-AURIGA de Carl Zeiss, para las muestras recién sintetizadas y las rociadas a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ únicamente.

Para la síntesis de los compuestos, se realizaron todos a base de agua y a composiciones tales que se obtuvieran las fases buscadas de acuerdo a las figuras 14 (Zn-S), 15 (Cu-S) y 17 (Sn-S) mostradas en el capítulo 2 para cada diagrama de fases, los cuales se resumen en la tabla 14; estableciendo a la concentración de Na_2S constante a 2 mmol . Las cantidades dadas en miligramos se obtuvieron haciendo corrección por la pureza, el cual consistía en la adición de un porcentaje extra de precursor para compensar la cantidad de material faltante debido a su correspondiente pureza.

Sales precursoras	Pureza	Hidratación	PM (g/mol)	Cant (mmol)	Cant (mgr)
CuCl ₂	98%	2H ₂ O	170.48	4	695.83
SnCl ₂	98%	-	189.6	1	96.73
SnCl ₄	98%	5H ₂ O	350.58	1	357.73
ZnCl ₂	97%	-	136.3	2	278.16
Na ₂ S	98%	-	240.18	2.0	490.16

Tabla 14: Características de las sales utilizadas.

Para la síntesis de todos los compuestos, se preparaba previamente la solución iónica de Na₂S en 50 ml de agua deionizada y se agitaba por medio de un baño ultrasónico por 10 minutos. Las síntesis se realizaron en matraces Erlenmeyer de 150 ml los cuales contenían las sales precursoras metálicas que se muestran en la tabla 14 y agitadores magnéticos. Para la síntesis de ZnS, se adicionó 2 mmoles de sal de ZnCl₂ en el matraz y posteriormente se le añadió la solución iónica de 2 mmoles de Na₂S. Para el Cu₂S, se añadieron 4 mmoles de CuCl₂ y de igual manera la solución de Na₂S la cual contenía 2 mmoles de este precursor. En el caso de SnS₂ se utilizaron 1 mmol de SnCl₄ y 2 mmoles de Na₂S. Para el caso del ternario Cu₂SnS₃ se añadieron en un matraz 4 mmoles de CuCl₂ y 1 mmol de SnCl₄ con 4 mmoles de solución de Na₂S. Finalmente para el caso de la síntesis del cuaternario Cu₂ZnSnS₄ se agregaron nuevamente 4 mmoles de CuCl₂, 1 mmol de SnCl₄, y 2 mmoles de ZnCl₂ con 6 mmoles de Na₂S.

Durante todas las síntesis, las soluciones se dejaron agitar magnéticamente por dos horas. A continuación, se obtuvo una pequeña muestra de disolución, con el fin de obtener los polvos de precipitado mediante un sistema de centrifugado a 10000 rpm durante 10 minutos. Se realizaron dos limpiezas subsecuentes con el fin de eliminar los residuos mediante la adición de agua deionizada y centrifugado a la misma velocidad y tiempo. Por medio un proceso de decantado, se retiraron 30 ml de solución transparente mediante una pipeta, para obtener un volumen de material-agua de 20 ml. Para la obtención de las películas, se realizó una previa limpieza del sustrato (vidrio sódico-cálcico o SLG) mediante lavado con jabón y enjuagado con agua deionizada, posteriormente una limpieza con isopropanol. Para la deposición de las películas, se utilizó el sistema de Rocío Químico que se muestra en la figura 20 del

capítulo 2. Se ajustó el sistema para tener un flujo de solución de 5 ml por minuto. Se realizaron dos deposiciones, la primera a 300 °C en baño de estaño por 15 minutos, y la segunda a 400 °C por 15 minutos. Para evitar la ruptura de los sustratos de vidrio debido al choque térmico, éstos se precalentaban a una temperatura de 200 °C en una parrilla eléctrica por 10 minutos antes de realizar el rocío.

Sulfuro de Zinc

Para la realización de la síntesis del material ZnS, de acuerdo al diagrama de fases de la figura 14, se forma la fase estable de ZnS a 50 % atómico de S con respecto al Zinc y a temperatura ambiente. Se preparó una solución iónica compuesta por 50 ml agua deionizada y 2 mmol de Na₂S (Sigma-Aldrich de grado analítico), posteriormente se le adicionaron 2 mmol de ZnCl₂ (J.T. Baker, 98%) bajo una concentración estequiométrica de 1:1. El precipitado formado mostraba un color blanco, característico de los polvos de ZnS [1].

Para la preparación de la dispersión, debido a que el material es insoluble en agua, se tomaron 2 ml de la solución de 20 ml compuesta por ZnS material-agua y se añadieron a una solución de 100 ml compuesta por 95 ml de agua y 5 ml de HCl, posteriormente la mezcla se puso en un baño de agua ultrasónico para fomentar la dispersión. Los resultados de rayos X para las películas recién sintetizadas y posterior a la deposición se muestran a continuación:

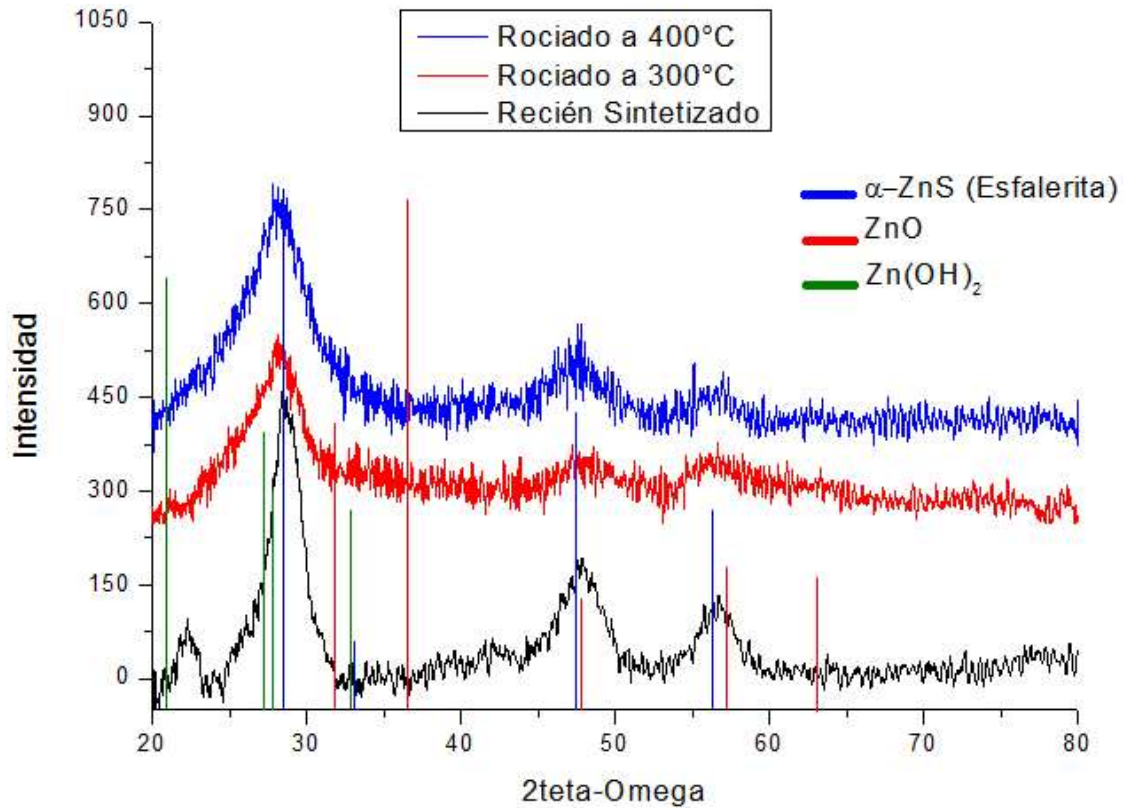


Figura 26: Difractogramas de rayos x correspondientes a las muestras de ZnS: recién sintetizado, rociado a temperatura de sustrato de 300 °C y 400 °C. Datos XRD estándar para las diferentes fases.

ZnS	Ángulo	28.53°[2]	33.06°[2]	47.46°[2]	56.31°[2]
	Índice Miller	111	200	220	311
ZnO	Ángulo	36.53°[3]	47.79°[3]	57.17°[3]	63.10°[3]
	Índice Miller	101	102	110	103
Zn(OH)₂	Ángulo	20.89°[4]	27.19°[4]	27.77°[4]	32.85°[4]
	Índice Miller	110	111	201	211

Tabla 15: Ángulo e Índice de Miller correspondiente al patrón de difracción de rayos x para los diferentes compuestos en Zn-S. ZnS(00-001-0792), ZnO(00-001-1136), Zn(OH)₂(00-001-0360)

Los resultados de Raman se muestran a continuación:

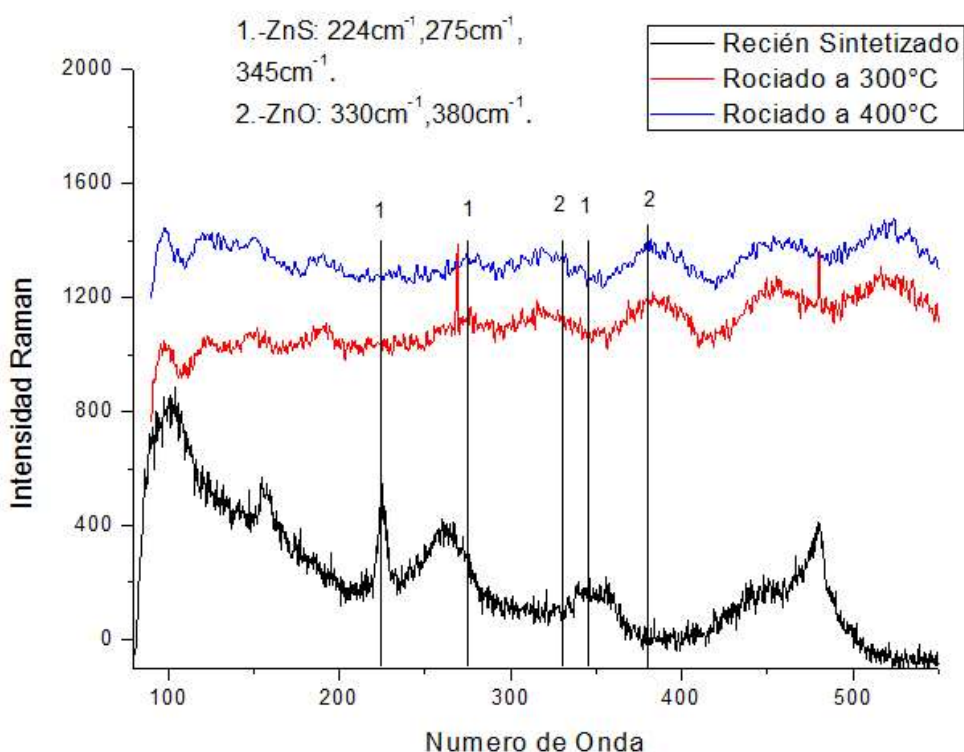


Figura 27: Espectros de Raman correspondientes a las muestras de ZnS: recién sintetizado, rociado a temperatura de sustrato de 300 °C y 400 °C.

ZnS	Número de Onda	275[5]	350[5]
	Modo Vibracional	A_1/E_1 TO	A_1/E_1 LO
ZnO	Número de Onda	330[6]	380[6,7]
	Modo Vibracional		A_1 TO
Zn(OH)₂	Número de Onda	385[8]	
	Modo Vibracional		

Tabla 16: Número de onda y modo vibracional correspondiente al espectro de Raman para los diferentes compuestos en Zn-S.

Los modos vibracionales correspondientes al compuesto ZnS se encuentran determinados por la representación irreducible siguiente: $\Gamma_{opt} = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$, de los cuales los modos E_2 son activos únicamente por Raman, A_1 y E_1 son activos tanto en Raman como en IR, mientras que los B_1 son inactivos en ambos [9].

De igual manera para corroborar los resultados tanto de rayos x y los de raman con el material presente, se hicieron estudios en UV-vis para determinar el ancho de banda de los compuestos.

Se realizaron mediciones de absorbancia, sin embargo para el cálculo del ancho de banda se partió del uso de las ecuaciones 10, y 11, por medio de los datos de transmitancia como se muestra en 10 para obtener el valor del coeficiente de absorción. Los espectros de absorbancia son los siguientes:

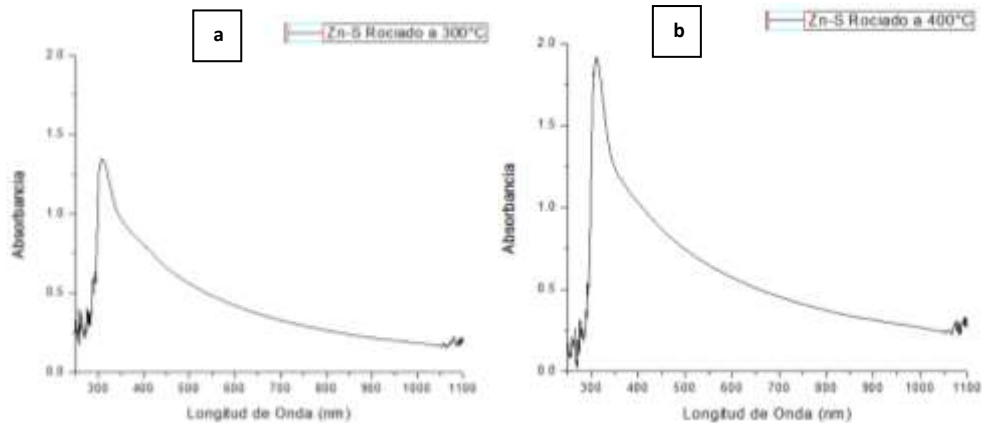


Figura 28: Espectros de absorbancia de Zn-S a) Rociado a 300 °C y b) Rociado a 400 °C.

Para hacer el cálculo de ancho de banda se realizó un gráfico de coeficiente de absorción elevado a la potencia p con respecto a la energía por medio de la ecuación 12. El coeficiente p es 2, debido a que el ZnS presenta transiciones de bandas directas permitidas. Por lo tanto el valor del coeficiente de absorción queda normalizada en terminos de $(\alpha d)^2$.

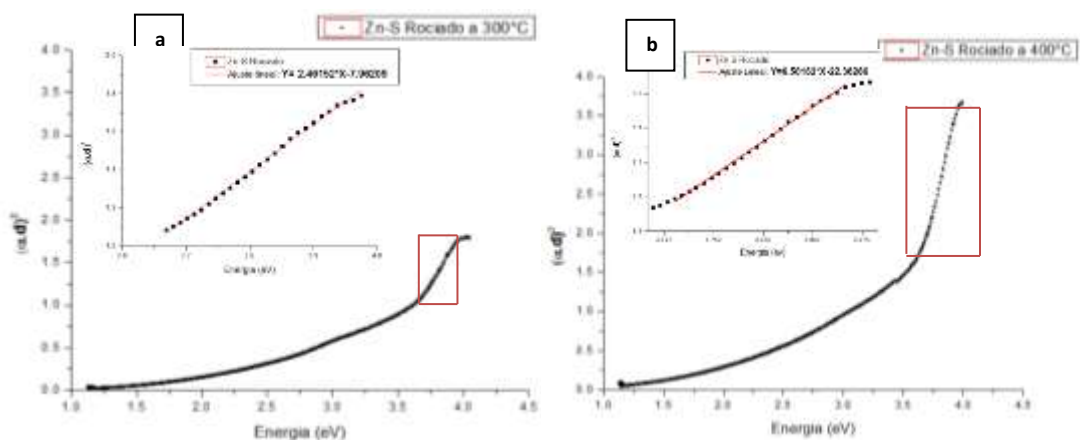


Figura 29: Curvas de Energía contra $(\alpha \cdot d)^2$ y ajuste lineal de Zn-S a) Rociado a 300 °C y b) Rociado a 400 °C.

Las figuras pequeñas corresponden a un ajuste lineal de una porción “recta” de toda la curva (indicada por cuadrados rojos) que va desde 3.66 - 3.97 eV y 3.69 - 3.94 eV para 300 °C y 400 °C respectivamente. Las rectas generadas tienen ecuación de $Y = 2.46152 * X - 7.96209$ para 300 °C y $Y = 6.58162 * X - 22.36286$ para 400 °C las cuales fueron utilizadas para calcular el valor de energía cuando intersectaban el eje Y igual a cero. Los valores de ancho de banda son $E_{g300} = 3.234$ eV y $E_{g400} = 3.397$ eV.

Mediante estudios de EDS se presentan las cantidades relativas de los elementos que contiene la película.

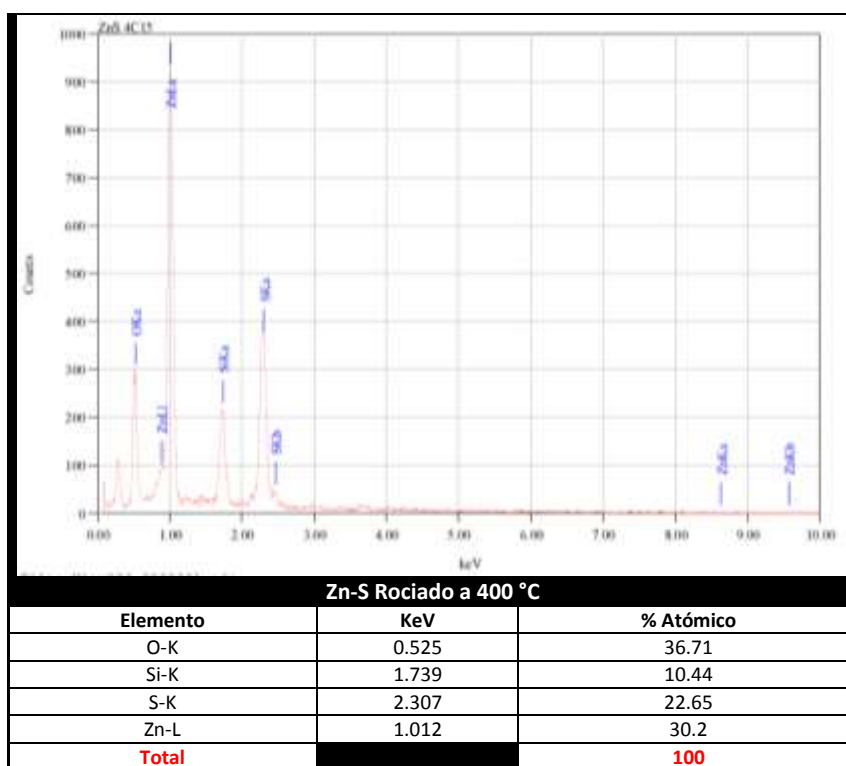


Figura 30: Gráfico de cuentas, con respecto a la energía del haz de rayos x (KeV) y porcentaje en masa de cada elemento en Zn-S rociado a 400 °C.

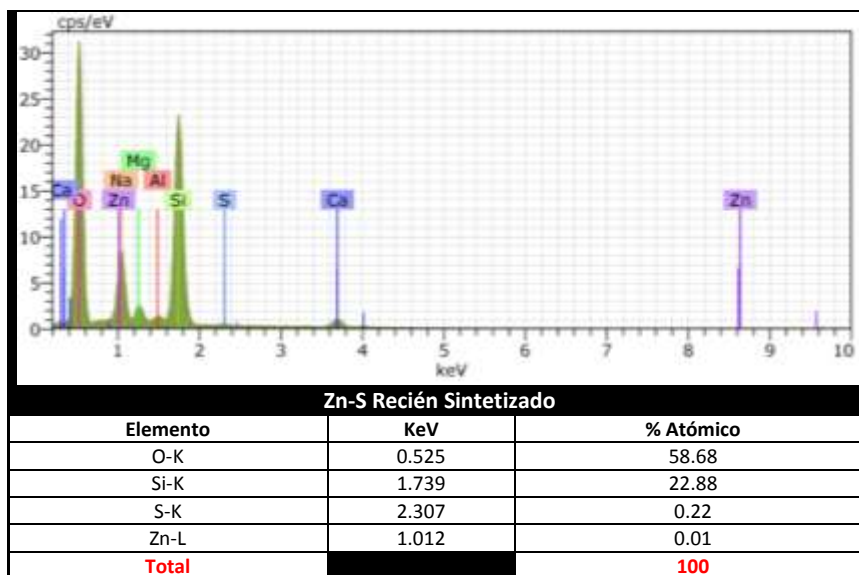


Figura 31: Gráfico de cuentas, con respecto a la energía del haz de rayos x (KeV) y porcentaje en masa de cada elemento en Zn-S recién sintetizado.

Tanto la figura 30 como 31 muestran el porcentaje atómico de la película rociada a 400 °C, así como también la recién sintetizado respectivamente. En el primer caso, la medición muestra valores cercanos tanto de zinc como de azufre, mientras que, en la segunda, no se encuentra la presencia del material ZnS, lo anterior pudo haber surgido debido a que el material no se adhiere al vidrio sin algún tratamiento térmico el cual fue el caso para recién sintetizado.

Sulfuro de Cobre

Para la realización de la síntesis del material Cu_2S , de acuerdo al diagrama de fases de las figuras 15 y 16, existe la formación del compuesto a 33.3% atómico de S con respecto al cobre a temperatura ambiente. Se preparó una solución iónica compuesta por 50 ml agua deionizada y 2 mmol de Na_2S (Sigma-Aldrich de grado analítico), posteriormente se le adicionaron 4 mmol de CuCl_2 dihidratado (SIGMA-ALDRICH, 98%) bajo una concentración estequiométrica de 2:1. El precipitado formado mostraba un color café-negro, característico de los polvos de Cu_2S . [10]

Para la preparación de la dispersión, debido a que el material es insoluble en agua, se tomaron 2 ml de la solución de 20 ml compuesta por Cu_2S material-agua y se añadieron 100 ml de agua de ionizada, posteriormente la mezcla se puso en un baño

de agua ultrasónico para fomentar la dispersión. En este material se realizó de esta manera, debido a que el coloide tardaba alrededor de 30 minutos para precipitar y las deposiciones se realizaron por 15 minutos. Los resultados de rayos X para las películas recién sintetizadas y posterior a la deposición se muestran a continuación:

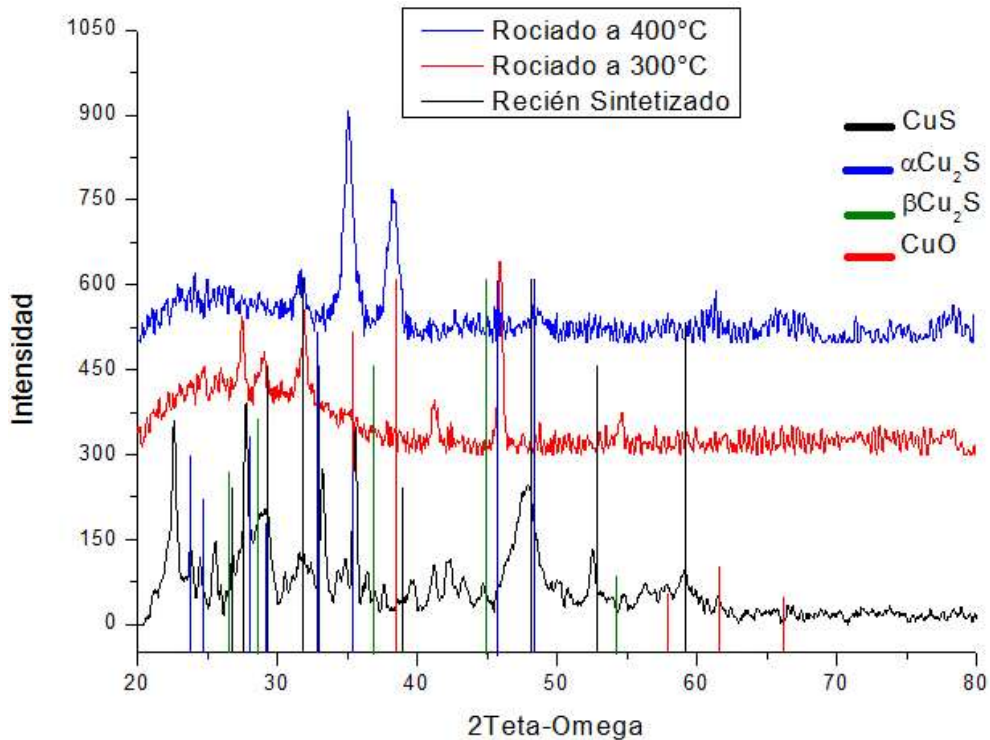


Figura 32: Difractogramas de rayos x correspondientes a las muestras de Cu_2S : recién sintetizado, rociado a temperatura de sustrato de 300°C y 400°C . Datos XRD estándar para las diferentes fases.

CuS	Ángulo	23.9°	27.3°	29.4°	31.8°	33.02°	38.9°	48.1°	52.8°	59.1°
	Índice Miller	100	101	102	103	006	105	110	114	116
β-Cu₂S	Ángulo	26.38°	29.2°	37.3°	45.9°	54.32°				
	Índice Miller	002	101	102	110	004				
α-Cu₂S	Ángulo	23.82°	24.74°	28°	29.21°	32.85°	35.40°	45.54°	48.39°	
	Índice Miller	320	260	104	342	362	451	600	346	
CuO	Ángulo	35.7°	38.28°	58.7°	61.7°	66.2°				
	Índice Miller	111	111	202	113	022				

Tabla 17: Ángulo e Índice de Miller correspondiente al patrón de difracción de rayos x para los diferentes compuestos en Cu-S. CuS (00-002-0820), $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$ (00-009-0328), $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ (00-024-0057), CuO (00-001-1117).

Como ya se dijo anteriormente en el capítulo 2, el sistema Cu-S esta formado por 5 fases estables: Cu_2S (chalcocita) que a su vez es polimorfa, $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ (djurleita), $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ (digenita), $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$ (anilita) y CuS (Covelita). Sin embargo para el objetivo de nuestro

estudio, es de interés la formación de la fase chalcocita, de acuerdo a la figura 13 mostrada en la parte de diagramas de fase.

Los resultados de Raman se muestran a continuación:

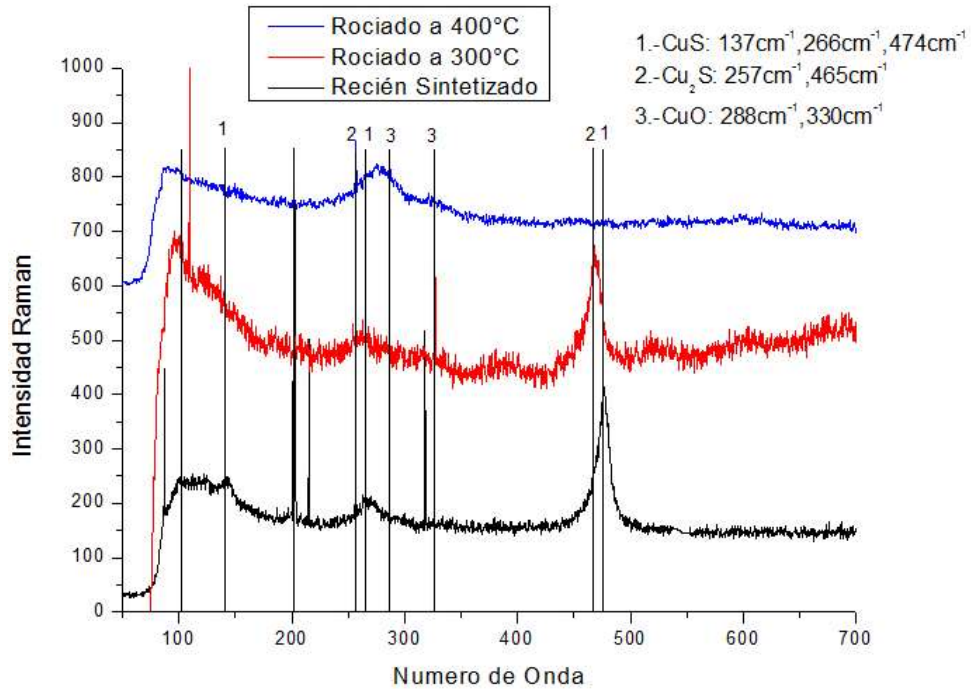


Figura 33: Espectros de Raman correspondientes a las muestras de Cu₂S: recién sintetizado, rociado a temperatura de sustrato de 300 °C y 400 °C.

CuS	Número de Onda	137 [11]	266 [11]	474 [11]
	Modo Vibracional		A _{1g} TO	A _{1g} LO
α-Cu ₂ S	Número de Onda		257 [12]	465 [12]
	Modo Vibracional		A _{1g} TO	A _{1g} LO
CuO	Número de Onda	288 [13]	330 [13]	
	Modo Vibracional	Ag	Bg	

Tabla 18: Número de onda y modo vibracional correspondiente al espectro de Raman para los diferentes compuestos en Cu-S.

El material sulfuro de cobre contiene 22 modos vibracionales, los cuales se encuentran determinados por la representación irreducible de:

$\Gamma_{tot} = 2A_{1g} \oplus 4B_{2g} \oplus 2E_{1g} \oplus 4E_{2g} \oplus 3A_{2u} \oplus 2B_{1u} \oplus 3E_{1u} \oplus 2E_{2u}$, de los cuales A_{1g}, E_{1g} y E_{2g} son activos en Raman es decir, contiene 8 modos que son activos para mediciones de Raman [9].

Mediciones de micro raman con una excitación de láser de 514.5 nm en covelita natural, solamente fue posible observar cuatro de los ocho modos de vibración previamente mencionados: 116, 139, 263 y 471 cm^{-1} [11].

De igual manera para corroborar los resultados tanto de rayos x y los de raman con el material presente, se hicieron estudios en UV-vis para determinar el ancho de banda de los compuestos.

Se realizaron mediciones de absorbancia, sin embargo para el cálculo del ancho de banda se partió del uso de las ecuaciones 10, y 11, por medio de los datos de transmitancia como se muestra en 10 para obtener el valor del coeficiente de absorción. Los espectros de absorbancia son los siguientes:

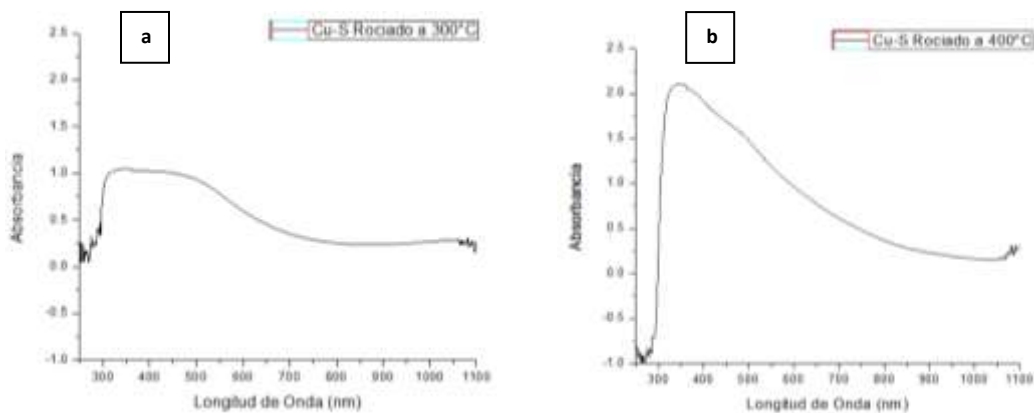


Figura 34: Espectros de absorbancia de Cu-S a) Rociado a 300 °C y b) Rociado a 400 °C.

Para hacer el cálculo de ancho de banda se realizó un gráfico de coeficiente de absorción elevado a la potencia p con respecto a la Energía por medio de la ecuación 12. El coeficiente p es 2, debido a que tanto el CuS como el CuO presentan transiciones de bandas directas. Por lo tanto el valor del coeficiente de absorción queda normalizada en terminos de $(\alpha d)^2$. Sin embargo el material Cu_2S presenta transiciones de banda indirectas, por lo tanto para el análisis es necesario utilizar el coeficiente p igual a $\frac{1}{2}$.

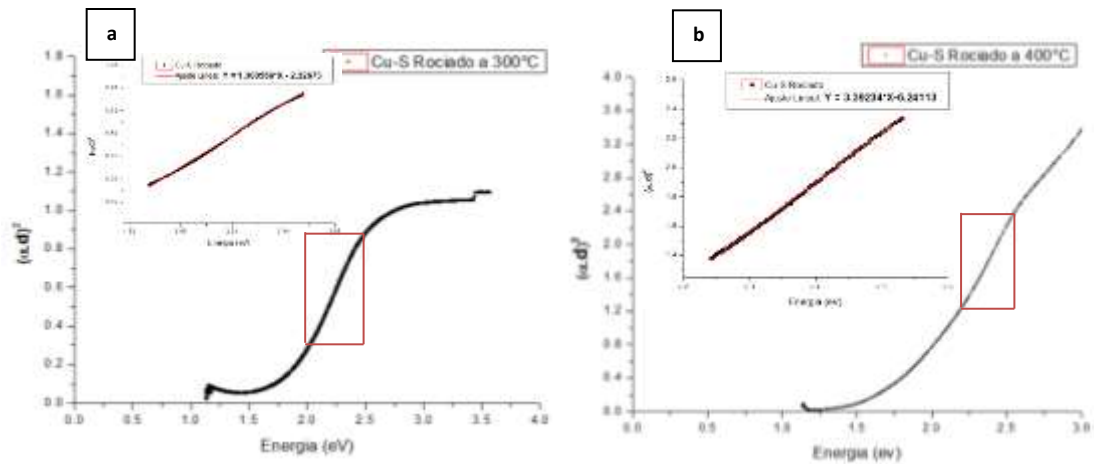


Figura 35: Curvas de Energía contra $(\alpha.d)^2$ y ajuste lineal de Cu-S a) Rociado a 300 °C y b) Rociado a 400 °C.

Las figuras pequeñas corresponden a un ajuste lineal de una porción “recta” de toda la curva (indicada por cuadrados rojos) que va desde 2.04 – 2.44 eV y 2.23 – 2.54 eV para 300 °C y 400 °C respectivamente. Las rectas generadas tienen ecuación de $Y = 1.300566 * X - 2.32673$ para 300 °C y $Y = 3.39234 * X - 6.24113$ para 400 °C las cuales fueron utilizadas para calcular el valor de energía cuando intersectaban el eje Y igual a cero. Los valores de ancho de banda son $E_{g300} = 1.789$ eV y $E_{g400} = 1.8397$ eV.

Por otro lado es necesario realizar el mismo análisis con un coeficiente p igual a $\frac{1}{2}$ debido a que la fase chalcocita presenta transiciones de banda indirecta.

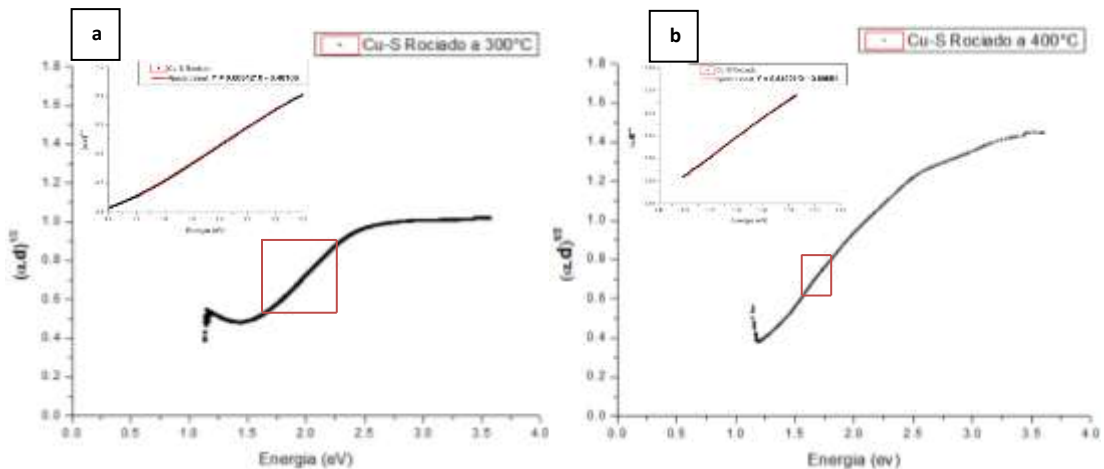


Figura 36: Curvas de Energía contra $(\alpha.d)^{1/2}$ y ajuste lineal de Cu-S a) Rociado a 300 °C y b) Rociado a 400 °C.

Las figuras pequeñas corresponden a un ajuste lineal de una porción “recta” de toda la curva (indicada por cuadrados rojos) que va desde 1.69 – 2.24 eV y 1.49 – 1.71 eV para 300 °C y 400 °C respectivamente. Las rectas generadas tienen ecuación de $Y = 0.60612 * X - 0.48106$ para 300 °C y $Y = 0.84021 * X - 0.69651$ para 400 °C las cuales fueron utilizadas para calcular el valor de energía cuando intersectaban el eje Y igual a cero. Los valores de ancho de banda son $E_{g300} = 0.7936$ eV y $E_{g400} = 0.8289$ eV.

Mediante estudios de EDS se presentan las cantidades relativas de los elementos que contiene la película.

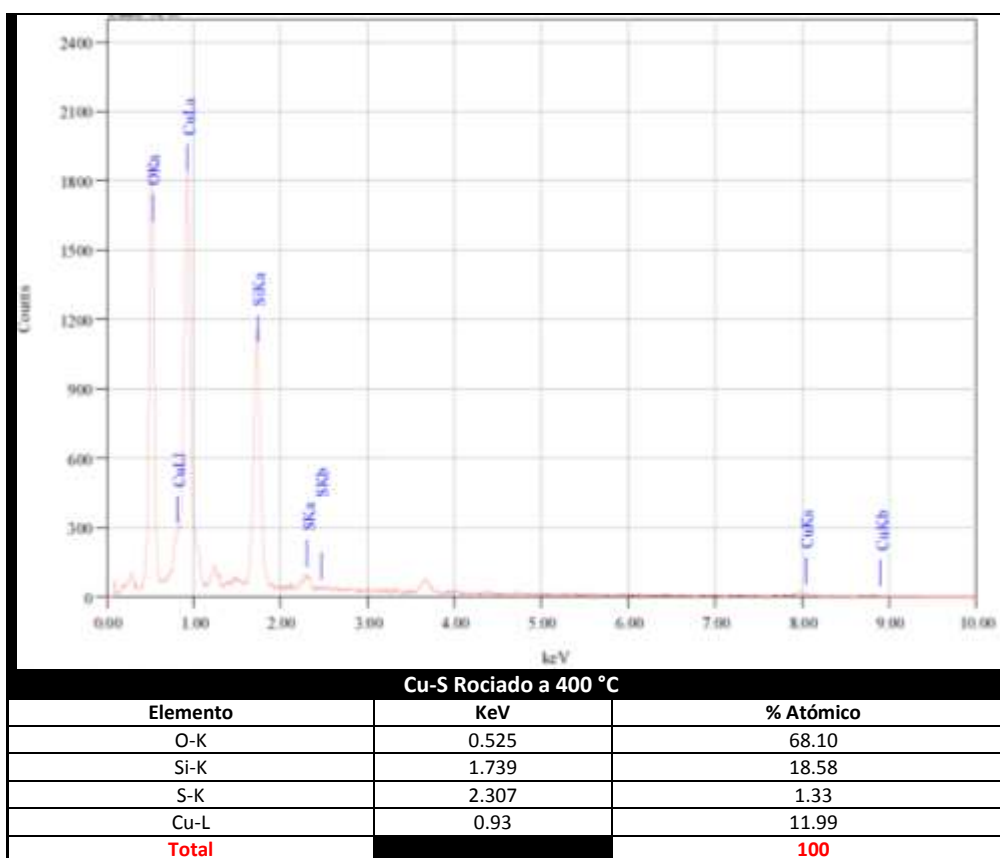


Figura 37: Gráfico de cuentas, con respecto a la energía del haz de rayos x (KeV) y porcentaje en masa de cada elemento en Zn-S rociado a 400 °C.

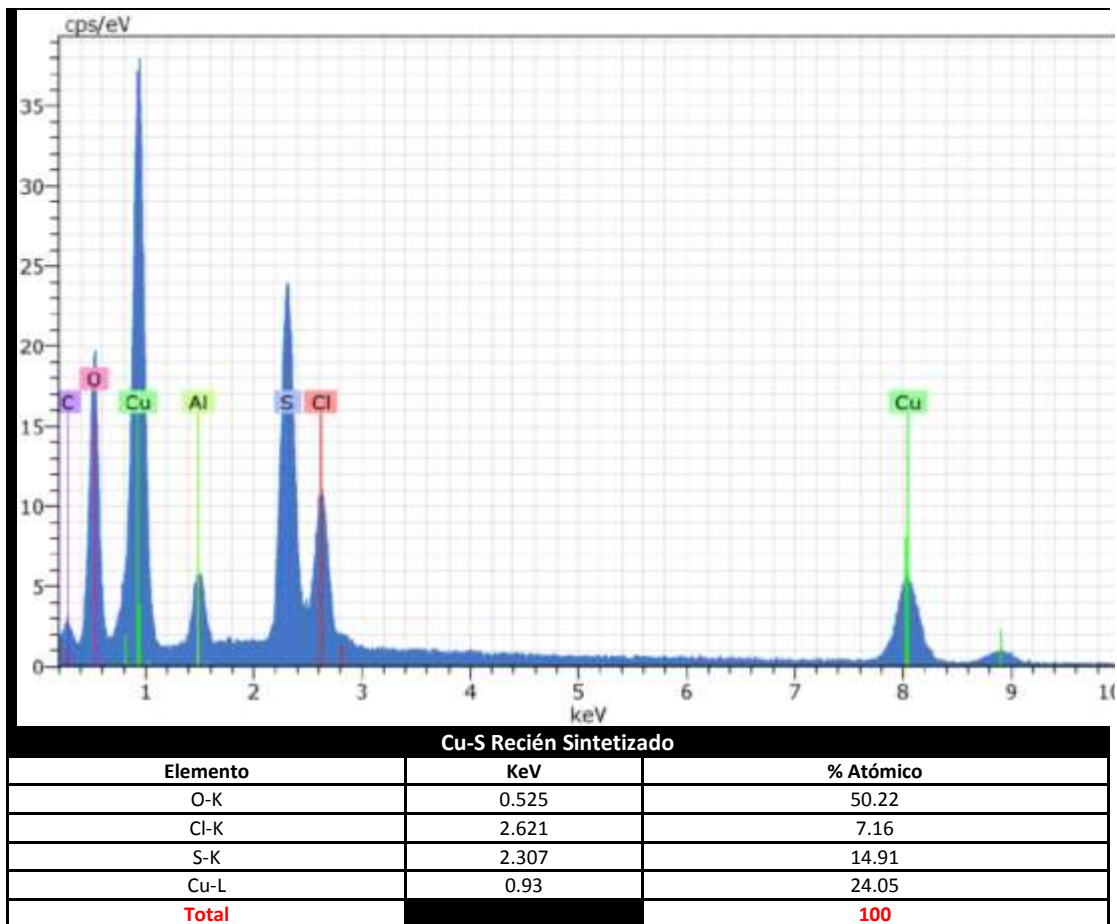


Figura 38: Gráfico de cuentas, con respecto a la energía del haz de rayos x (KeV) y porcentaje en masa de cada elemento en Cu-S recién sintetizado.

En la figura 37 y 38, se muestran los porcentajes atómicos del material rociado a 400 °C y del material recién sintetizado. En el primer caso, se muestra un porcentaje atómico de cobre de 11.99%, mientras que el porcentaje de azufre llega a 1.33%. De igual manera se encuentra el oxígeno que puede estar ligado al silicio para formar el vidrio, como al cobre para formarse el material que se busca. En el segundo caso del material RS, se puede notar un porcentaje atómico de cobre de 24.05%, así como de azufre de 14.91%, lo cual era de esperarse debido a las condiciones de síntesis del material.

Sulfuro de Estaño

Para la realización de la síntesis del material SnS_2 , de acuerdo al diagrama de fases de la figura 17, existe la formación del compuesto a 66.6% atómico de S con respecto al estaño a temperatura ambiente. Se preparó una solución iónica compuesta por 50 ml agua deionizada y 2 mmol de Na_2S (Sigma-Aldrich de grado analítico), posteriormente se le adicionaron 1 mmol de SnCl_4 pentahidratado (J.T. Baker, 98%) bajo una concentración estequiométrica de 1:2. El precipitado formado mostraba un color amarillo-dorado, característico de los polvos de SnS_2 [14].

Para la preparación de la dispersión, debido a que el material es insoluble en agua, se tomaron 2 ml de la solución de 20 ml compuesta por SnS_2 material-agua y se añadieron 100 ml compuesta por 95 ml de agua deionizada y 5 ml de NH_4OH , posteriormente la mezcla se puso en un baño de agua ultrasónico para fomentar la dispersión. Los resultados de rayos X para las películas recién sintetizadas y posterior a la deposición se muestran a continuación:

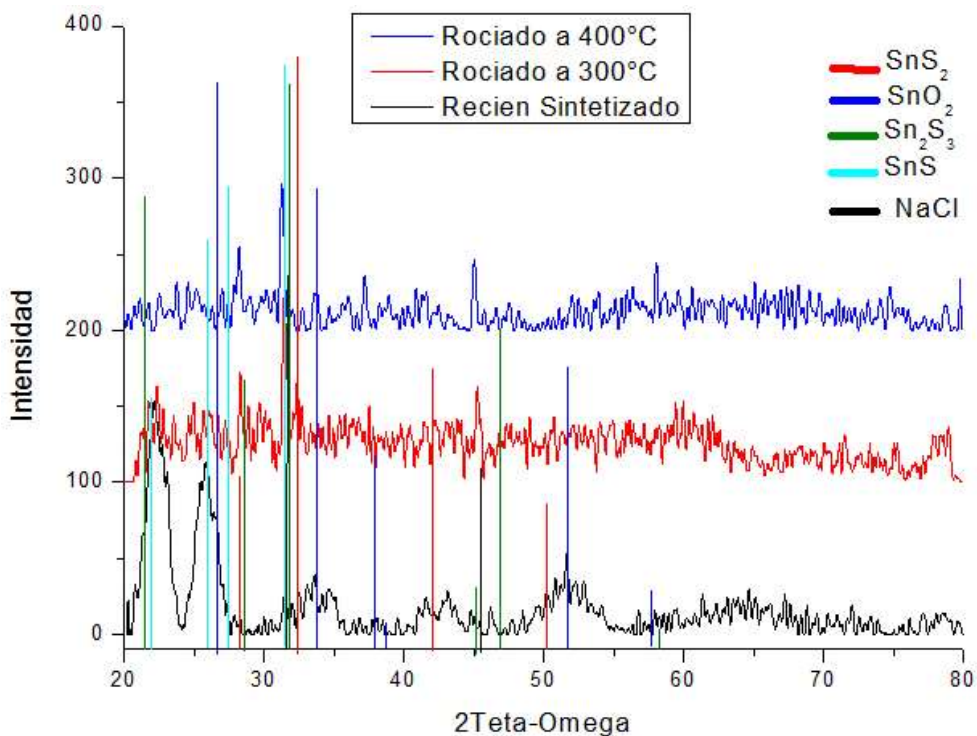


Figura 39: Difractogramas de rayos x correspondientes a las muestras de SnS₂: recién sintetizado, rociado a temperatura de sustrato de 300 °C y 400 °C. Datos XRD estándar para las diferentes fases.

SnS ₂	Ángulo	28.45°	32.37°	42.22°	50.38°	52.5°	
	Índice Miller	100	101	102	110	111	
SnO ₂	Ángulo	26.58°	33.87°	37.95°	38.98°	51.77°	57.83°
	Índice Miller	110	101	200	111	211	002
Sn ₂ S ₃	Ángulo	21.47°	28.78°	31.85°	45.19°	46.88°	58.20°
	Índice Miller	130	121	211	430	341	540
SnS	Ángulo	22°	26.01°	27.49°	31.54°	45.5°	
	Índice Miller	011	012	102	013	015	
NaCl	Ángulo	31.82°	45.6°	75.3°			
	Índice Miller	200	220	420			

Tabla 19: Ángulo e Índice de Miller correspondiente al patrón de difracción de rayos x para los diferentes compuestos en Sn-S. SnS₂(00-001-1010), SnS(00-001-0984), Sn₂S₃(00-014-0619), SnO₂(00-002-1340), NaCl(00-001-0993).

Como se dijo en el capítulo 2, el sistema Sn-S presenta tres fases estables a bajas temperaturas: la fase SnS (Herzerbergita), Sn₂S₃ (ottemannita) y la SnS₂ (berndtita), de las cuales, las primeras dos cristalizan en la estructura ortorrómbica, mientras que la SnS₂ en la estructura hexagonal, por otro lado, todas presentan polimorfismo a diferentes temperaturas. Sin embargo, siguiendo el diagrama de pseudo-ternario de la figura 13, la fase de interés de nuestro estudio es el SnS₂.

Los resultados de Raman se muestran a continuación:

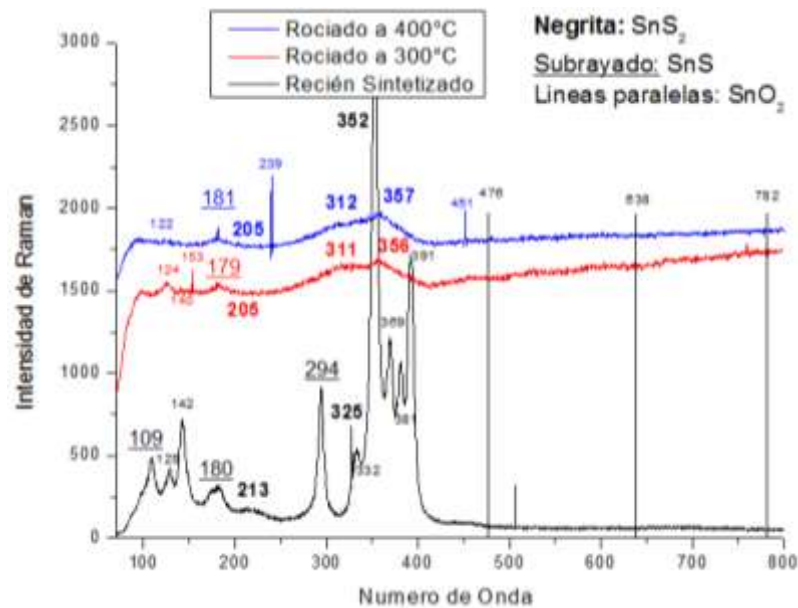


Figura 40: Espectros de Raman correspondientes a las muestras de SnS₂: recién sintetizado, rociado a temperatura de sustrato de 300 °C y 400 °C.

SnS ₂	Número de Onda	205[9]	312[9]	350[9]
	Modo Vibracional	E _g	A _{1g}	A _{2g}
SnO ₂	Número de Onda	476[14]	638[14]	782[14]
	Modo Vibracional	E _g	A _{1g}	B _{2g}
Sn ₂ S ₃	Número de Onda	183 [15]	307 [15]	
	Modo Vibracional			
SnS	Número de Onda	109 [16]	189 [16]	292 [16]
	Modo Vibracional	A _g	B _{2g}	B _{2g}
NaCl	Número de Onda	346		
	Modo Vibracional			

Tabla 20: Número de onda y modo vibracional correspondiente al espectro de Raman para los diferentes compuestos en Sn-S.

Como se dijo con anterioridad, tanto la fase SnS como la Sn₂S₃ presentan estructura ortorrómbica, por lo que el movimiento de los fonones se encuentra determinada por la representación irreducible la cual posee 21 modos vibracionales y se encuentran expresados en la siguiente ecuación: $\Gamma_{tot} = 4A_{1g} \oplus 2B_{1g} \oplus 4B_{2g} \oplus 2B_{3g} \oplus 2A_{1u} \oplus 3B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus 3B_{3u}$, de los cuáles los modos A_{1g}, B_{1g}, B_{2g} y B_{3g} son activos en Raman, mientras que todos los demás son activos en IR. La representación irreducible de la fase SnS₂ que tiene estructura hexagonal contiene 6 modos vibracionales y se encuentra dado por $\Gamma_{tot} = A_{1g} \oplus E_g \oplus 2A_u \oplus 2E_u$, donde A_{1g} y E_g son activos en Raman, mientras que los A_u y E_u son activos en IR [9]. En cuanto a la correspondiente al material óxido estánico SnO₂ tenemos: $\Gamma_{tot} = A_{1g} \oplus A_{2g} \oplus A_{2u} \oplus B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus 2B_{1u} \oplus E_g \oplus 3E_u$, donde A_{1g}, B_{1g}, B_{2g} y E_g son activos en Raman y tiene estructura rutilo [14].

De igual manera para corroborar los resultados tanto de rayos x y los de raman con el material presente, se hicieron estudios en UV-vis para determinar el ancho de banda de los compuestos.

Se realizaron mediciones de absorbancia, sin embargo para el cálculo del ancho de banda se partió del uso de las ecuaciones 10, y 11, por medio de los datos de transmitancia como se muestra en 10 para obtener el valor del coeficiente de absorción. Los espectros de absorbancia son los siguientes:

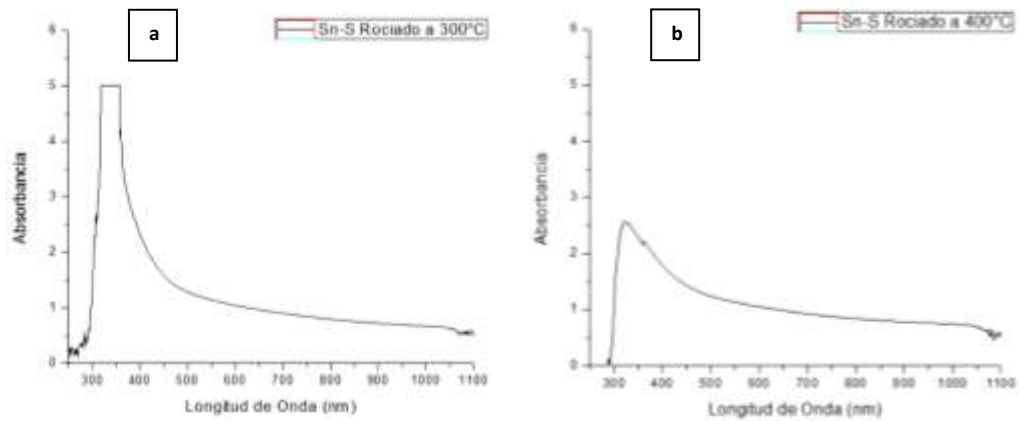


Figura 41: Espectros de absorbancia de Sn-S a) Rociado a 300 °C y b) Rociado a 400 °C.

Para hacer el cálculo de ancho de banda se realizó un gráfico de coeficiente de absorción elevado a la potencia p con respecto a la Energía por medio de la ecuación 12. El coeficiente p es 2, debido a que el SnS_2 presenta transiciones de bandas directas permitidas. Por lo tanto el valor del coeficiente de absorción queda normalizada en terminos de $(\alpha d)^2$.

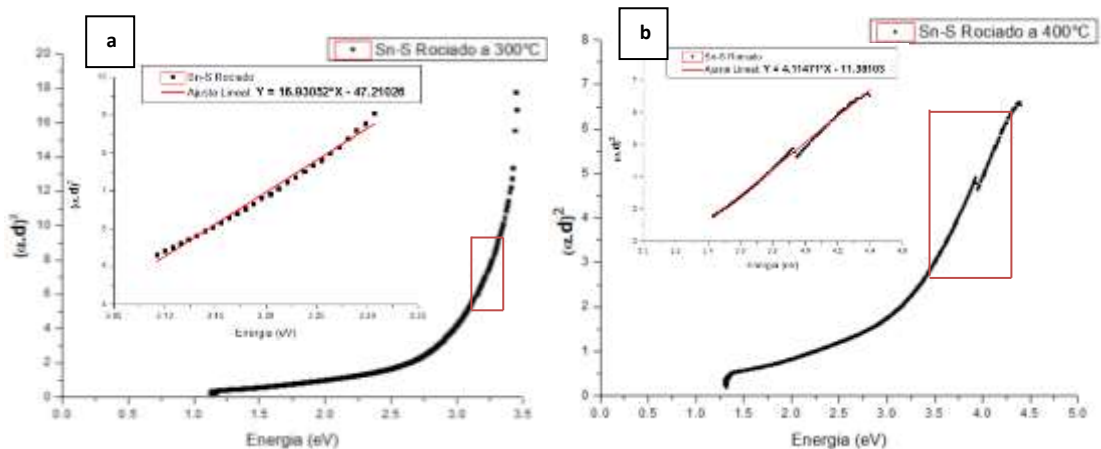


Figura 42: Curvas de Energía contra $(\alpha \cdot d)^2$ y ajuste lineal de Sn-S a) Rociado a 300 °C y b) Rociado a 400 °C.

Las figuras pequeñas corresponden a un ajuste lineal de una porción “recta” de toda la curva (indicada por cuadrados rojos) que va desde 3.1 – 3.30 eV y 3.42 – 4.38 eV para 300 °C y 400 °C respectivamente. Las rectas generadas tienen ecuación de $Y = 16.93052 \cdot X - 47.21026$ para 300 °C y $Y = 4.11471 \cdot X - 11.38103$ para 400 °C las cuales fueron utilizadas para calcular el valor de energía cuando intersectaban el eje Y igual a cero. Los valores de ancho de banda son $E_{g300} = 2.788$ eV y $E_{g400} = 2.765$ eV.

Es necesario realizar el mismo análisis pero utilizando un coeficiente p igual a ½ debido a que la fase SnS, es un semiconductor de bandas indirectas.

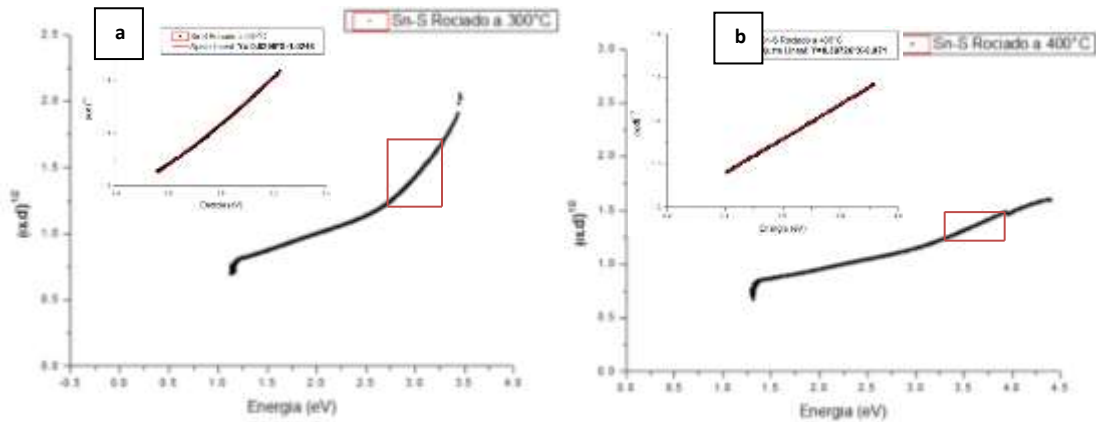


Figura 43: Curvas de Energía contra $(\alpha.d)^{1/2}$ y ajuste lineal de Sn-S a) Rociado a 300 °C y b) Rociado a 400 °C.

Las figuras pequeñas corresponden a un ajuste lineal de una porción “recta” de toda la curva (indicada por cuadrados rojos) que va desde 2.75 - 3.22 eV y 3.407 – 3.912 eV para 300 °C y 400 °C respectivamente. Las rectas generadas tienen ecuación de $Y = 0.8229 \cdot X - 1.0248$ para 300 °C y $Y = 0.39726 \cdot X - 0.071$ para 400 °C las cuales fueron utilizadas para calcular el valor de energía cuando intersectaban el eje Y igual a cero. Los valores de ancho de banda son $E_{g300} = 1.245$ eV y $E_{g400} = 0.178$ eV.

Se realizó el mismo análisis, con un coeficiente p de 2/3 debido a que el material SnO₂ presenta transiciones directas prohibidas. Los valores de ancho de bandas obtenidos son: $E_{g300} = 2.005$ eV y $E_{g400} = 0.9748$ eV.

Mediante estudios de EDS se presentan las cantidades relativas de los elementos que contiene la película.

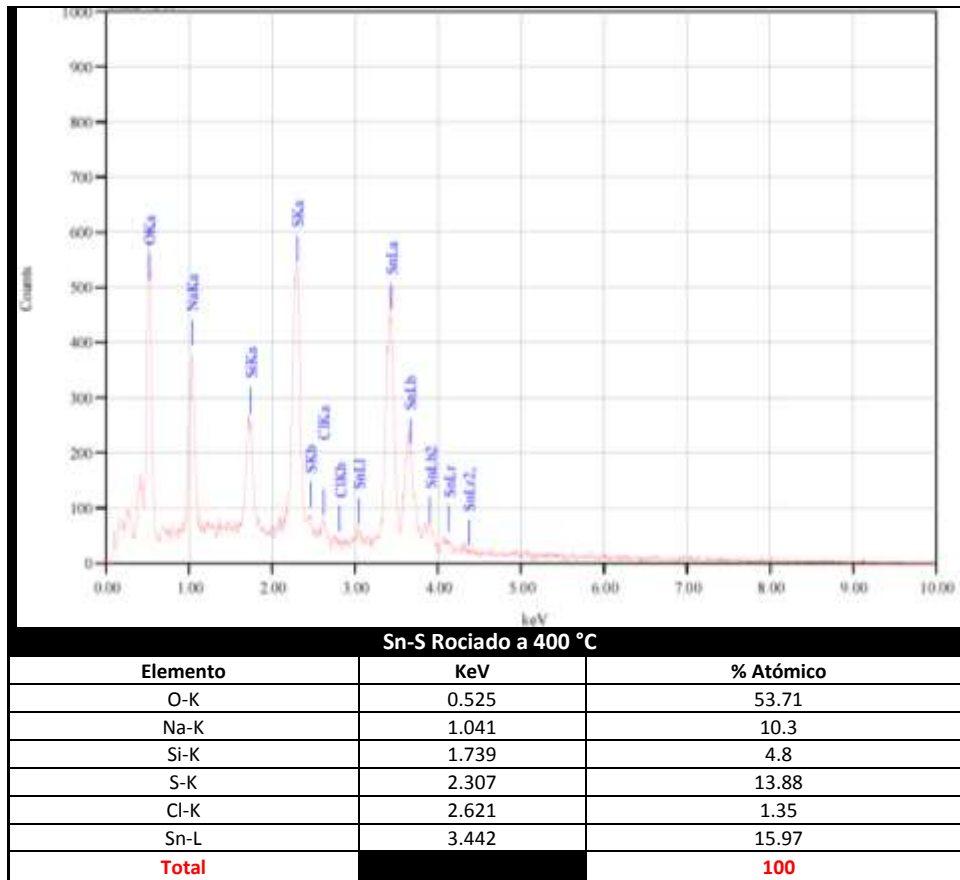
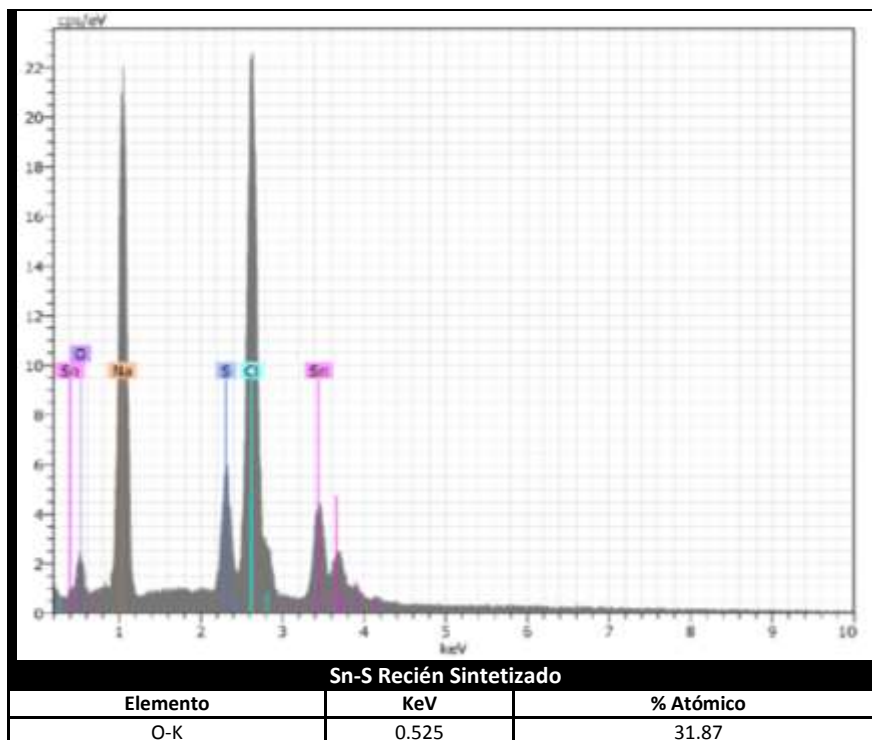


Figura 44: Gráfico de cuentas, con respecto a la energía del haz de rayos x (KeV) y porcentaje en masa de cada elemento en Sn-S rociado a 400 °C.



Na-K	1.041	36.86
S-K	2.307	4.48
Cl-K	2.621	22.55
Sn-L	3.442	4.24
Total		100

Figura 45: Gráfico de cuentas, con respecto a la energía del haz de rayos x (KeV) y porcentaje en masa de cada elemento en Sn-S recién sintetizado.

De acuerdo a los análisis de composición, el material recién sintetizado muestra un porcentaje atómico de estaño de 4.24%, el cual es muy cercano a correspondiente de azufre de 4.48%. Por otro lado, al igual que en los casos anteriores, se puede ver la presencia de varios elementos como por ejemplo el oxígeno y en este caso tanto sodio en 36.86% y cloro con 22.55%, lo que sugiere que podría encontrarse la sal debido a la falta de lavados. En el caso del material rociado a 400 °C, ambos elementos de interés presentan porcentajes similares; 15.97% de estaño y 13.88% de azufre. De la misma manera, tanto el sodio como el cloro se encuentran en la película pero ahora con un porcentaje de cloro (1.35%) muy por debajo del de sodio (10.3).

Sulfuro de Cobre-Estaño

Para la realización de la síntesis del material Cu_2SnS_3 , de acuerdo al diagrama de fases pseudobinario de la figura 18, existe la formación del compuesto a 50% atómico de SnS_2 con respecto al Cu_2S a temperatura ambiente. Se preparó una solución iónica compuesta por 50 ml agua deionizada y 4 mmol de Na_2S (Sigma-Aldrich de grado analítico), posteriormente se le adicionaron 4 mmol de CuCl_2 dihidratado (SIGMA-ALDRICH, 98%) y 1 mmol de SnCl_4 pentahidratado (J.T. Baker, 98%) bajo una concentración estequiométrica de 4:1:4.

Para la preparación de la dispersión, debido a que el material es insoluble en agua, se tomaron 2 ml de la solución de 20 ml compuesta por Cu_2SnS_3 material-agua y se añadieron 100 ml de agua deionizada, posteriormente la mezcla se puso en un baño de agua ultrasónico para fomentar la dispersión. Al igual que en la dispersión de Cu_2S , este material tarda un cierto tiempo en precipitar, por lo que es posible depositarlo con los tiempos de 15 minutos. Los resultados de rayos X para las películas recién sintetizadas y posteriores a la deposición se muestran a continuación:

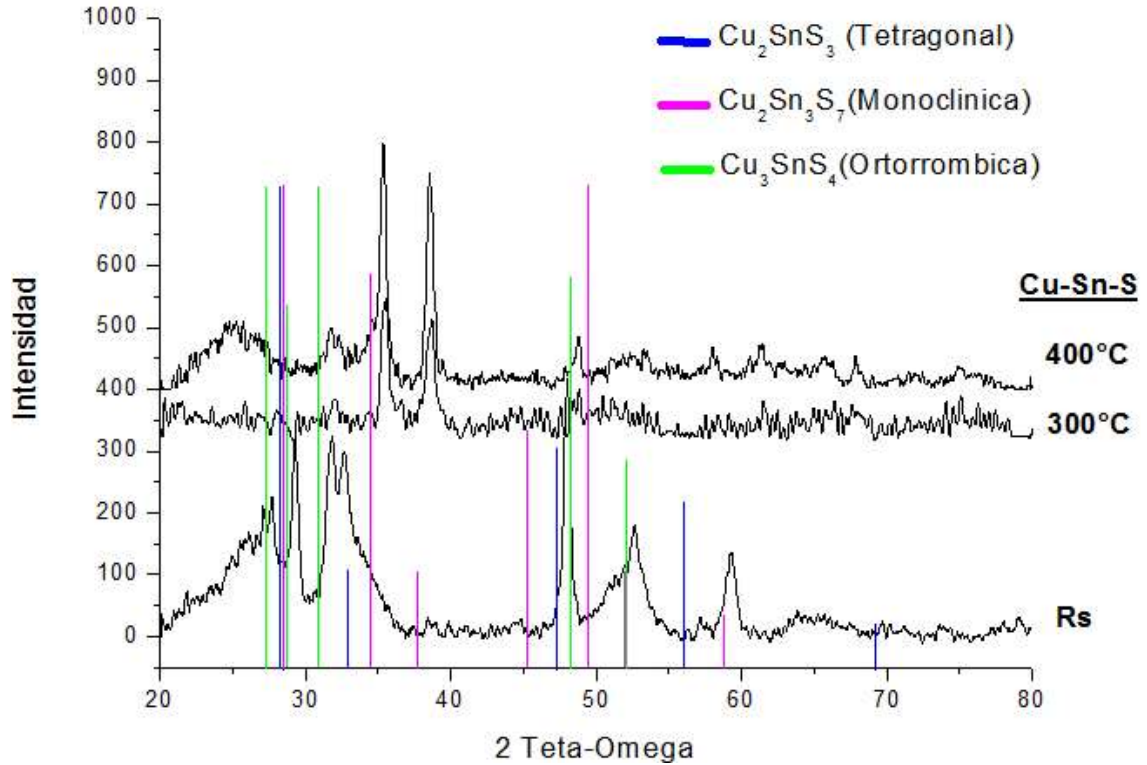


Figura 46: Difractogramas de rayos x correspondientes a las muestras de Cu-Sn-S: recién sintetizado, rociado a temperatura de sustrato de 300 °C y 400 °C. Datos XRD estándar para las diferentes fases.

Cu₂SnS₃	Ángulo	28.54°	33.07°	47.47°	56.32°	69.39	
	Índice Miller	112	200	220	312	400	
Cu₃SnS₄	Ángulo	27.318°	28.429	30.895°	48.294°	51.847°	
	Índice Miller	200	0012	126	0020	2018	
Cu₂Sn₃S₇	Ángulo	28.45°	34.46°	37.68°	45.23°	49.49°	51.91° 58.76
	Índice Miller	204	404	131	006	226	240 408

Tabla 21: Ángulo e Índice de Miller correspondiente al patrón de difracción de rayos x para los diferentes compuestos en Cu-Sn-S. Cu₂SnS₃ (01-089-4714), Cu₃SnS₄ (00-036-0217), Cu₂Sn₃S₇ (00-039-0970).

De acuerdo al diagrama de fases de la figura 18 del capítulo 2, el sistema Cu-Sn-S está compuesto por tres fases estables que se forman a bajas temperaturas. En primer lugar se encuentra la fase Cu₂SnS₃ con estructura tetragonal el cual a su vez presenta polimorfismo. A temperaturas de síntesis mayores a 550 °C se puede observar la estructura monoclinica. A concentraciones menores de estaño se forma la estructura ortorrómbica Cu₄SnS₄. Por último a concentraciones altas de estaño se encuentra la fase de estructura monoclinica Cu₂Sn₃S₇.

Para evitar tener la imagen llena de difracciones preferentes de las fases, se realizó otro cuadro donde se enmarcan las fases tanto del sistema Cu-S, como de Sn-S (figura 53).

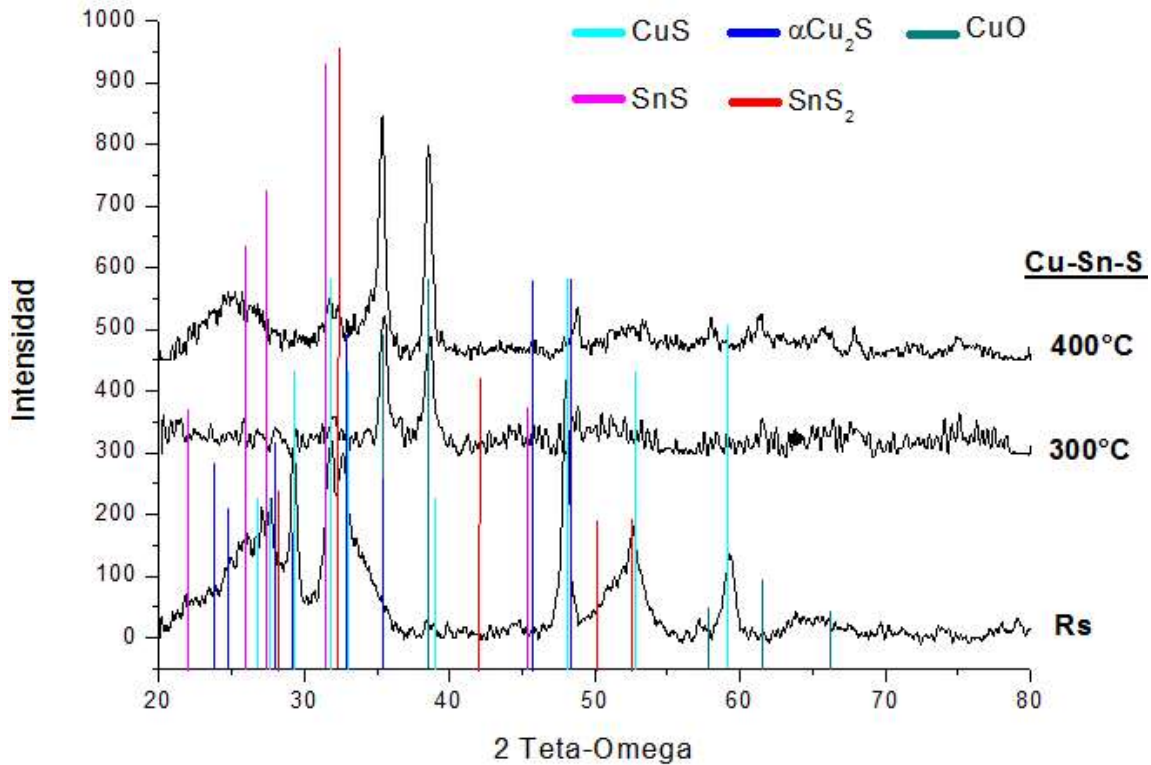


Figura 47: Difractogramas de rayos x correspondientes a las muestras de Cu-Sn-S: recién sintetizado, rociado a temperatura de sustrato de 300 °C y 400 °C. Datos XRD estándar para las diferentes fases.

Así mismo para simplificar el análisis, se realizó una tabla donde se muestran picos del material rs, rociado a 300 °C y 400 °C, así como también los correspondientes a las compuestos y cada fase. Ver tabla 22.

Rs	300°	400°	CuS	α -Cu ₂ S	CuO	SnS	SnS ₂	Cu ₂ SnS ₃	Cu ₃ SnS ₄
						22			
24.92			23.9	23.82					
				24.74					
		25.71							
27.06			27.3			26.01			
27.67						27.49			27.318
				28			28.45	28.54	28.42
29.27			29.4	29.21					
									30.89
31.82		31.77	31.8			31.54			

32	32.37		
32.69	32.85		
	33.02		33.07
35.38	35.4		
35.52		35.7	
38.4		38.28	
38.71 38.5	38.9		
		42.22	
	45.54	45.5	
			47.47
48.01	48.1	48.39	48.29
48.84 48.79			
		50.38	
52.63	52.8	52.5	51.84
			56.32
57.97			
59.23	59.1	58.7	
61.51 61.46			
		61.7	
65			
		66.2	
65.78			
67.84			
			69.39

Tabla 22: Picos mas fuertes de XRD del material Rs, 300 °C, 400 °C y fases de los materiales binarios y ternarios en Cu-Sn-S.

Aun con la tabla, es dificil asegurar la pertenencia de los picos a cada fase, por lo que se corroborará con los resultados de raman para poder realizar una conclusión.

Los resultados de Raman se muestran a continuación:

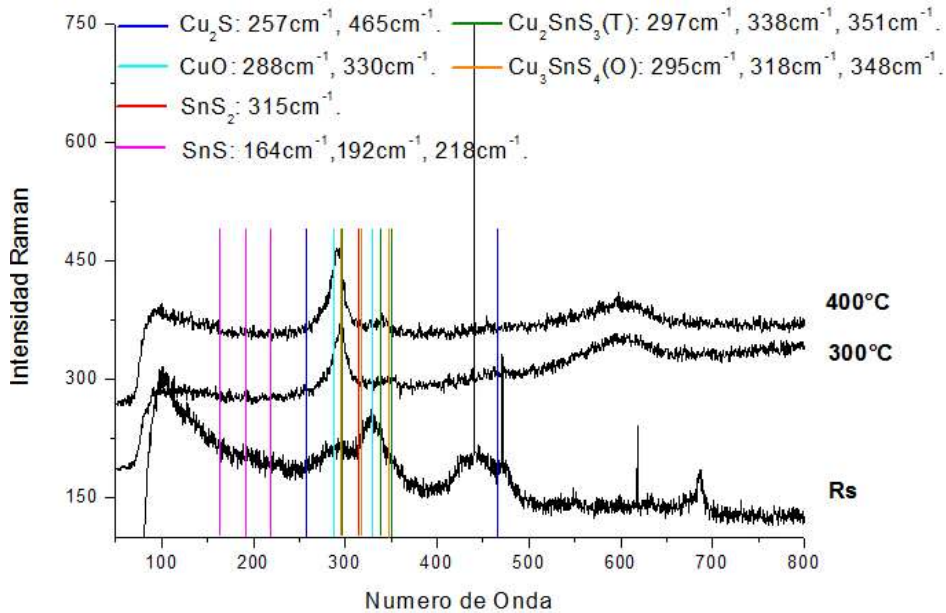


Figura 48: Espectros de Raman correspondientes a las muestras de Cu-Sn-S: recién sintetizado, rociado a temperatura de sustrato de 300 °C y 400 °C.

Las investigaciones sobre la formación de las diferentes fases del sistemas Cu-Sn-S son recientes y se concentran sobre la fase Cu_2SnS_3 de estructura monoclinica, debido a que a condiciones de síntesis del cuaternario $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, se presenta su formación como fase secundaria la cual impacta directamente sobre la eficiencia final de la celda solar. Por lo anterior se presenta en la mayor cantidad de artículos la representación irreducible del movimiento de los fonones: $\Gamma = 3A' \oplus 3A''$.

Para corroborar los resultados tanto de rayos x y los de raman con el material presente, se hicieron estudios en UV-vis para determinar el ancho de banda de los compuestos.

Se realizaron mediciones de absorbancia, sin embargo para el cálculo del ancho de banda se partió del uso de las ecuaciones 10, y 11, por medio de los datos de transmitancia como se muestra en 10 para obtener el valor del coeficiente de absorción. Los espectros de absorbancia son los siguientes:

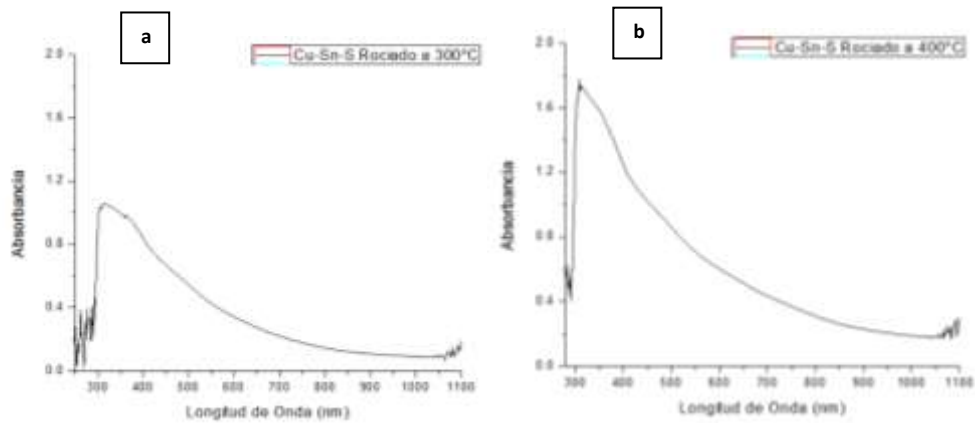
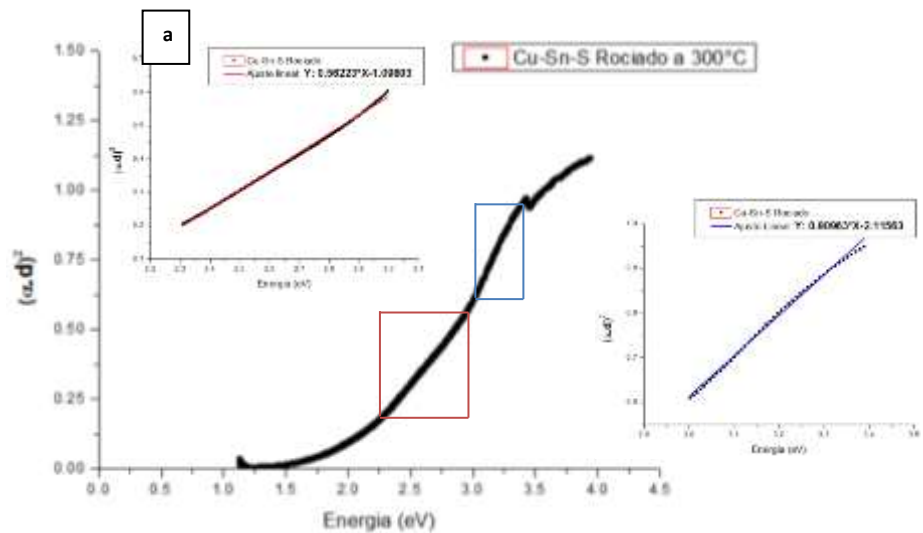


Figura 49: Espectros de absorbanca de Cu-Sn-S a) Rociado a 300 °C y b) Rociado a 400 °C.

Para hacer el cálculo de ancho de banda se realizó un gráfico de coeficiente de absorción elevado a la potencia p con respecto a la Energía por medio de la ecuación 12. El coeficiente p es 2, debido a que el Cu_2SnS_3 presenta transiciones de bandas directas permitidas. Por lo tanto el valor del coeficiente de absorción queda normalizada en terminos de $(\alpha d)^2$.



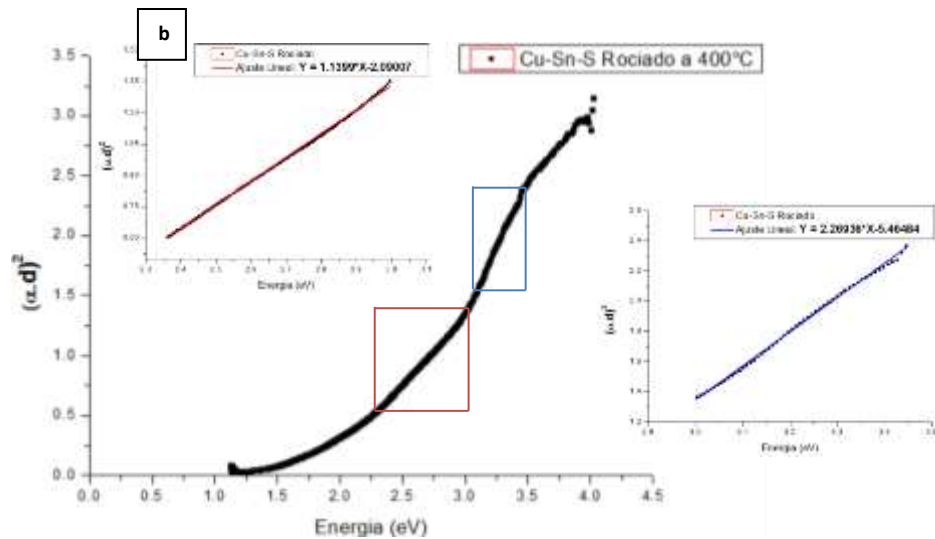
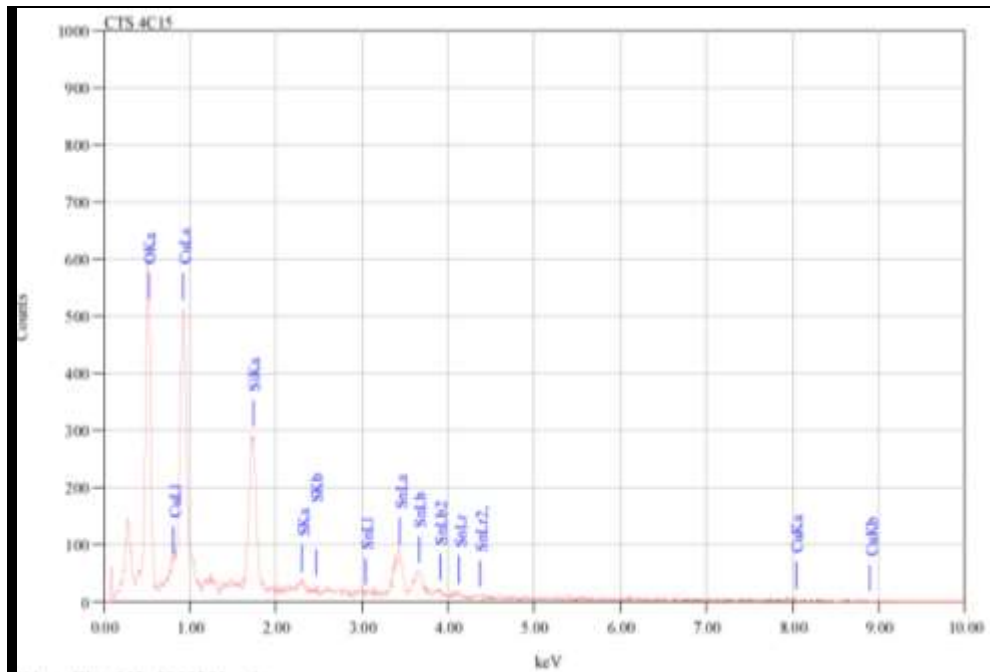


Figura 50: Curvas de Energía contra $(\alpha.d)^2$ de dos porciones y ajuste lineal de Cu-Sn-S a) Rociado a 300 °C y b) Rociado a 400 °C.

Las figuras pequeñas corresponden a un ajuste lineal de dos porciones “rectas” de toda la curva (indicada por cuadrados rojos y azules). En el primer caso, para la muestra depositada a 300 °C, el ajuste se realizó en el intervalo de 2.31 – 2.99 eV (rojo) y 3.01 – 3.38 eV (azul). Las rectas generadas tienen la ecuación de $Y = 0.56223 * X - 1.09803$ y $Y = 0.90963 * X - 2.11563$ respectivamente. Como en los casos anteriores, el valor del ancho de banda correspondiente es aquel valor de X que tenga un valor de Y igual a cero. Por lo tanto, los anchos de banda para la sección roja es de 1.952 eV y para la sección azul de 2.325 eV. De igual manera para el caso a 400 °C los intervalos fueron de 2.36 - 3.00 eV (rojo) y 3.01 – 3.44 eV (azul). Sus ecuaciones de recta son: $Y = 1.1399 * X - 2.09007$ y $Y = 2.26936 * X - 5.46484$ respectivamente. Por lo que los valores de ancho de banda que se obtuvieron son 1.833 eV y 2.408 eV.

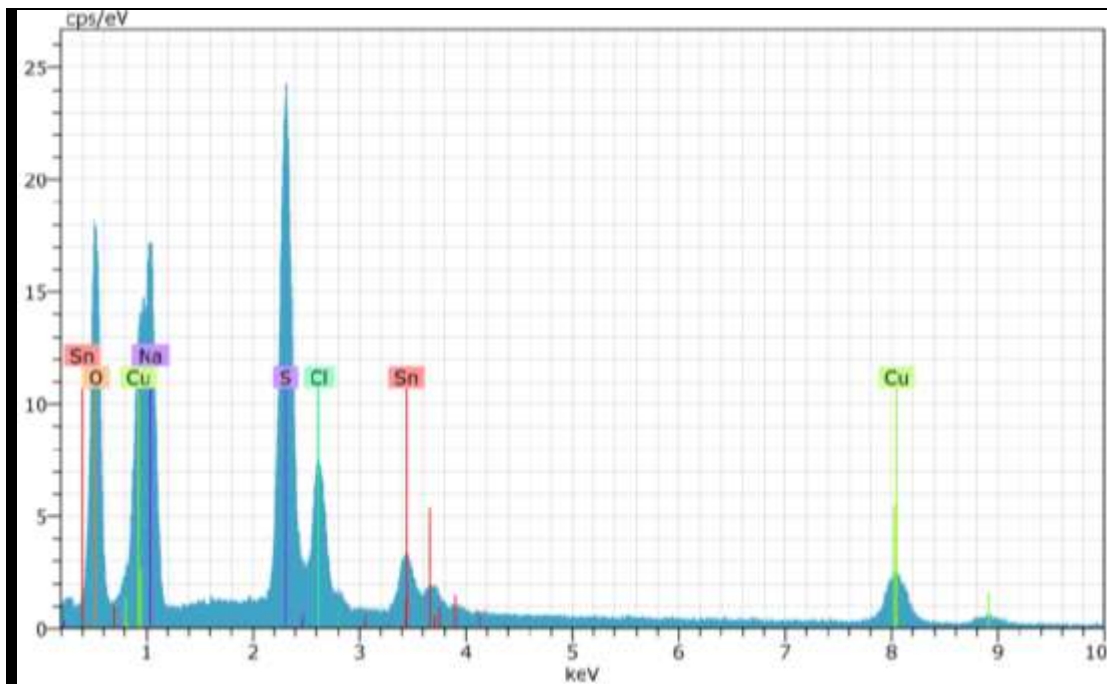
Mediante estudios de EDS se presentan las cantidades relativas de los elementos que contiene la película.



Cu-Sn-S Rociado a 400 °C

Elemento	KeV	% Atómico
O-K	0.525	72.94
Si-K	1.739	12.12
S-K	2.307	0.86
Cu-L	0.93	8.67
Sn-L	3.442	5.41
Total		100

Figura 51: Gráfico de cuentas, con respecto a la energía del haz de rayos x (KeV) y porcentaje en masa de cada elemento en Cu-Sn-S rociado a 400 °C.



Cu-Sn-S Recién Sintetizado

Elemento	KeV	% Atómico
----------	-----	-----------

O-K	0.525	50.88
S-K	2.307	13.34
Cu-L	0.93	8.34
Sn-L	3.442	1.61
Cl-K	2.621	4.13
Total		100

Figura 52: Gráfico de cuentas, con respecto a la energía del haz de rayos x (KeV) y porcentaje en masa de cada elemento en Cu-Sn-S recién sintetizado.

De acuerdo a los resultados de EDS para el material Rs, se puede observar un gran porcentaje atómico de cobre de 8.34%, con respecto a Sn es 1.61% y un porcentaje de azufre de 13.34%. Por otro lado, al igual que en los demás resultados de EDS, se puede notar una gran cantidad de oxígeno, el cual como ya se dijo se encuentra unido al silicio para formar el vidrio. En el caso del material rociado a 400 °C, los porcentajes atómicos varían considerablemente. En primera instancia se obtuvo 8.67% de cobre, 5.41% de estaño y una mínima cantidad de azufre de 0.86%.

Sulfuro de Cobre-Zinc-Estaño

Para la realización de la síntesis del material $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, de acuerdo al diagrama de fases pseudobinario de la figura 19, existe la formación del compuesto a 50% atómico de ZnS con respecto al ternario Cu_2SnS_3 a temperatura ambiente. Se preparó una solución iónica compuesta por 50 ml agua deionizada y 4 mmol de Na_2S (Sigma-Aldrich de grado analítico), posteriormente se le adicionaron 4 mmol de CuCl_2 dihidratado (SIGMA-ALDRICH, 98%), 2 mmol de ZnCl_2 (BAKER ANALYZED, 98%), 1 mmol de SnCl_4 pentahidratado (J.T. Baker, 98%) y bajo una concentración estequiométrica de 4:2:1:6.

Para la preparación de la dispersión, debido a que el material es insoluble en agua, se tomaron 2 ml de la solución de 20 ml compuesta por $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ material-agua y se añadieron 100 ml de agua deionizada, posteriormente la mezcla se puso en un baño de agua ultrasónico para fomentar la dispersión. Al igual que en la dispersión de Cu_2S y Cu_2SnS_3 este material tarda un cierto tiempo en precipitar, por lo que es posible depositarlo con los tiempos de 15 minutos. Los resultados de rayos X para las películas recién sintetizadas y posteriores a la deposición se muestran a continuación:

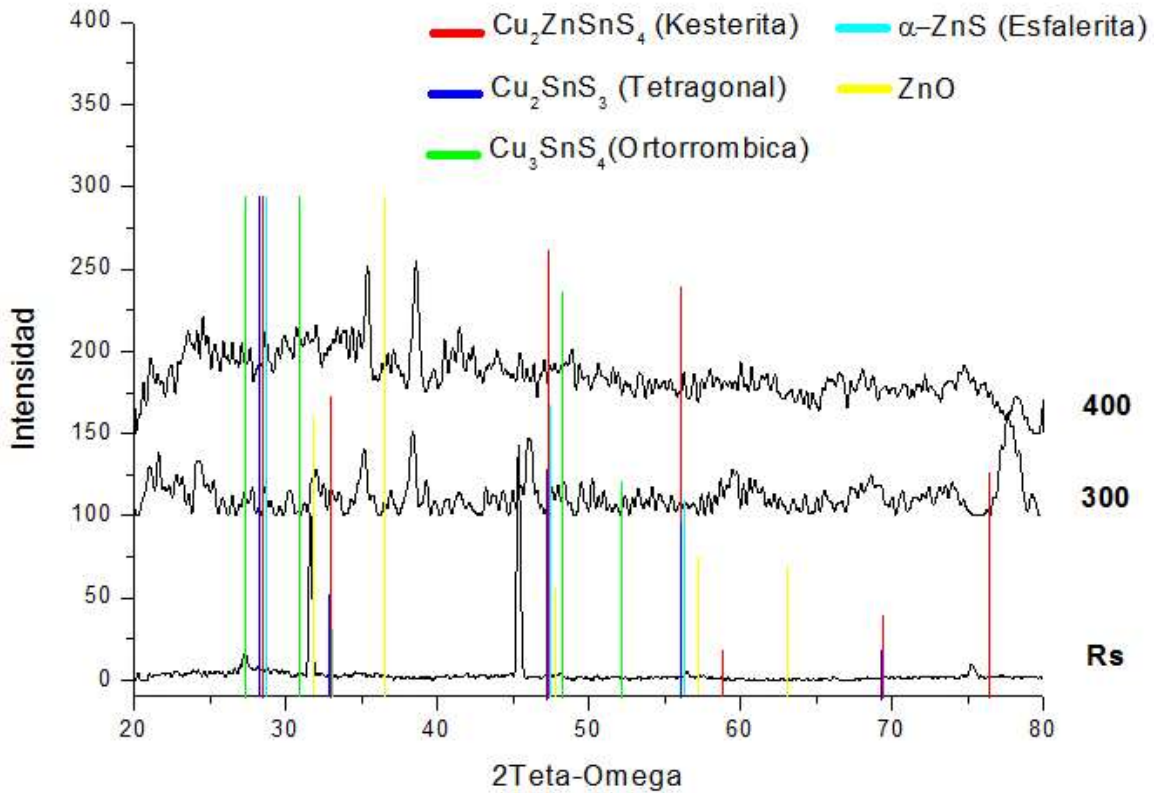


Figura 53: Difractogramas de rayos x correspondientes a las muestras de Cu-Zn-Sn-S: recién sintetizado, rociado a temperatura de sustrato de 300 °C y 400 °C. Datos XRD estándar para las diferentes fases.

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	Ángulo	28.494°	32.965°	47.306°	56.029°	58.88°	69.34°	76.372°
	Índice Miller	112	020	220	132	224	40	332

Tabla 23: Ángulo e Índice de Miller correspondiente al patrón de difracción de rayos x para: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (00-034-1246).

Para el análisis del sistema, se tomó en cuenta solamente la fase kesterita del cuaternario Cu-Zn-Sn-S la cual presenta una estructura tetragonal, debido a que en la mayoría de los artículos se menciona que esta fase es la más estable a comparación de la estanita [9].

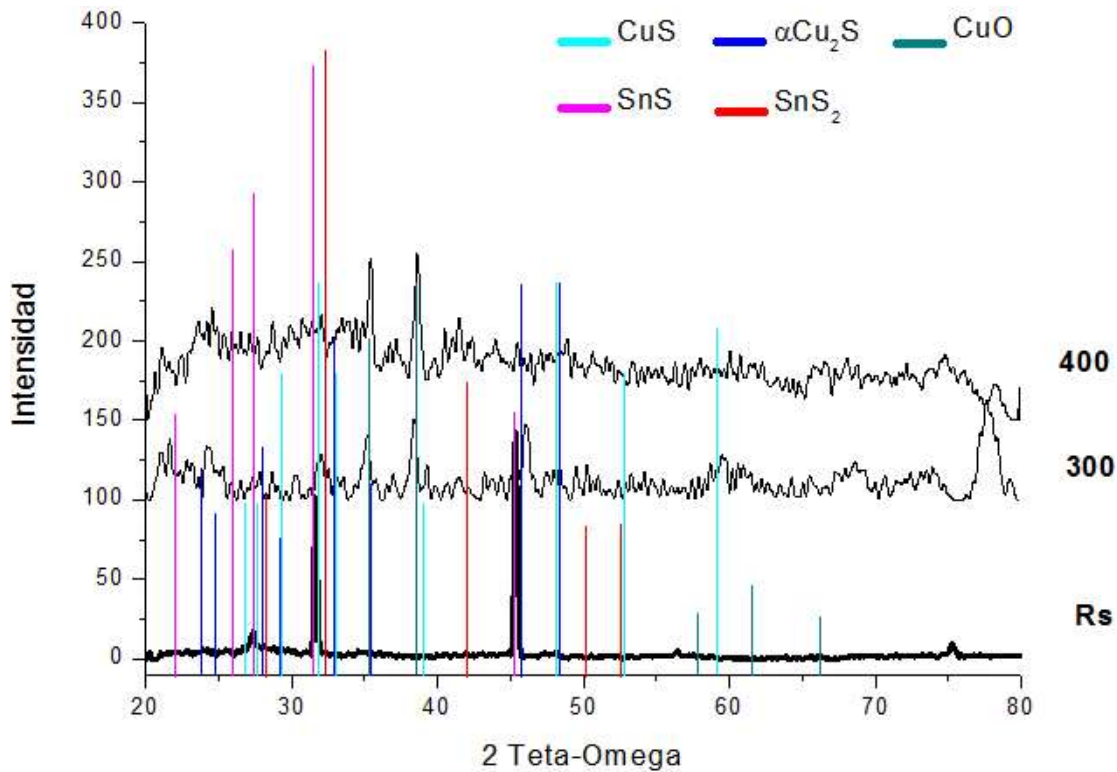


Figura 54: Difractogramas de rayos x correspondientes a las muestras de Cu-Zn-Sn-S: recién sintetizado, rociado a temperatura de sustrato de 300 °C y 400 °C. Datos XRD estándar para las diferentes fases.

Se realizó otro cuadro con el fin de evitar en amontonamiento de los planos de difracción de las diferentes fases y compuestos (figura 54).

Al igual que en el caso del material ternario, en la tabla 24 se realizó una recopilación de las fases binarias, ternarias y cuaternarias que podrían estar presentes en las películas.

Rs	300°	400°	ZnS	ZnO	CuS	α-Cu ₂ S	CuO	SnS	SnS ₂	Cu ₂ SnS ₃	Cu ₃ SnS ₄	Cu ₂ ZnSnS ₄
	21.64	21.11										
									22			
					23.9	23.82						
	24.27	24.53				24.74						
								26.01				
	27.31				27.3			27.49			27.318	
			28.53			28			28.45	28.54	28.42	28.49
					29.4	29.21						
											30.89	
	31.64				31.8			31.54				
		32.03	32						32.37			
						32.85						
			33.06		33.02					33.07		32.96
	35.201	35.408				35.4						
							35.7					
	36.93	37.12		36.53								
	38.38						38.28					

38.59	38.9			
41.47				
45.38	42.22			
	45.54	45.5		
46.024				
	47.46	47.47		47.3
	47.79			
48.88	48.1	48.39	48.29	
	50.38			
	51.84			
56.44	52.8	52.5	56.32	56.029
	56.31	57.17		
	58.7		58.88	
59.47	59.1			
	61.7			
	63.1			
	66.2			
68.61	69.39			69.34
	74.76			
75.25				76.37
77.62				

Tabla 24: Picos más fuertes de XRD del material Rs, 300 °C, 400 °C y fases de los materiales binarios y ternarios en Cu-Zn-Sn-S.

De la misma manera que sucedió con la identificación de las fases presentes en el ternario, en este caso se recurrirá al análisis raman para tener una mejor idea de la correspondencia de los diferentes picos a cada fase en el espectro de difracción de rayos x.

Los resultados de Raman se muestran a continuación:

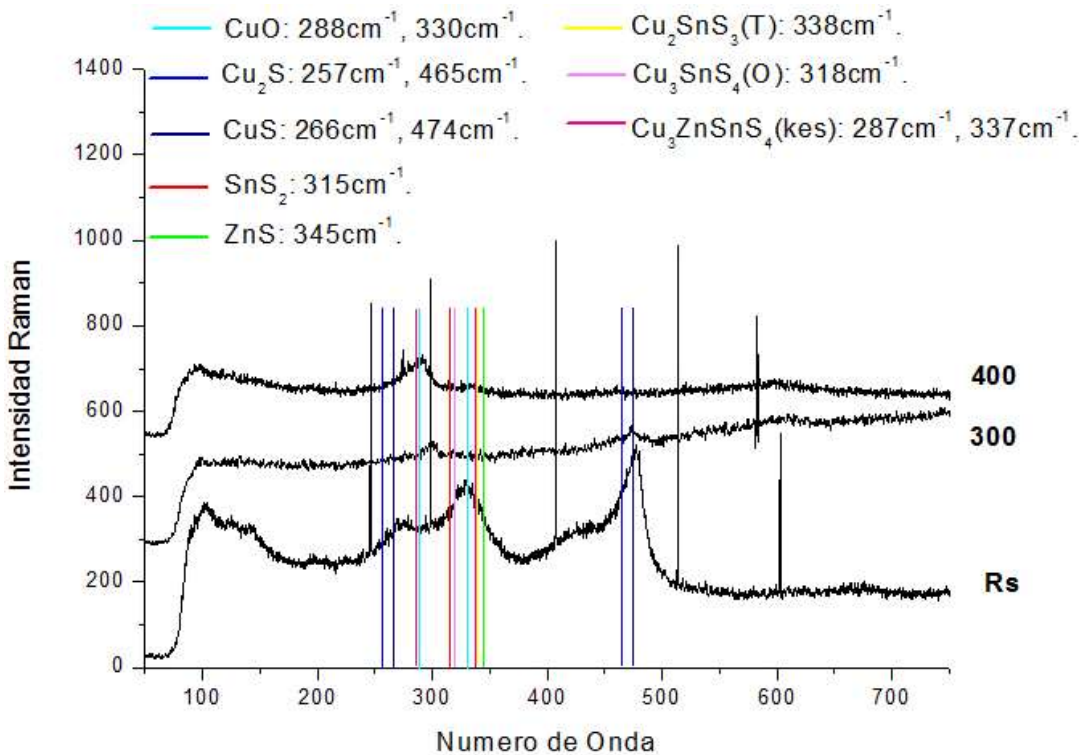


Figura 55: Espectros de Raman correspondientes a las muestras de Cu-Zn-Sn-S: recién sintetizado, rociado a temperatura de sustrato de 300 °C y 400 °C.

Cu ₂ ZnSnS ₄	Número de Onda	287[23]	337[23]
	Modo Vibracional	A	A

Tabla 25: Número de onda y modo vibracional correspondiente al espectro de Raman para CZTS.

Como se dijo con anterioridad, la fase kesterita presenta una estructura tetragonal, con 8 átomos en su celda unitaria primitiva. Por lo que la representación irreducible de los modos de vibración ópticos del material se encuentra dado por: $\Gamma_{\text{ópticos}} = 3A \oplus 6B \oplus 6E$, de los cuales, los modos B y E son activos tanto por IR como Raman, mientras que los modos A, son activos únicamente por Raman. La representación irreducible de los modos raman sería: $\Gamma_{\text{raman}} = 3A \oplus 6B(L0/T0) \oplus 6E(L0/T0)$ [9].

De igual manera para corroborar los resultados tanto de rayos x y los de raman con el material presente, se hicieron estudios en UV-vis para determinar el ancho de banda de los compuestos.

Se realizaron mediciones de absorbancia, sin embargo para el cálculo del ancho de banda se partió del uso de las ecuaciones 10, y 11, por medio de los datos de

transmitancia como se muestra en 10 para obtener el valor del coeficiente de absorción. Los espectros de absorbanca son los siguientes:

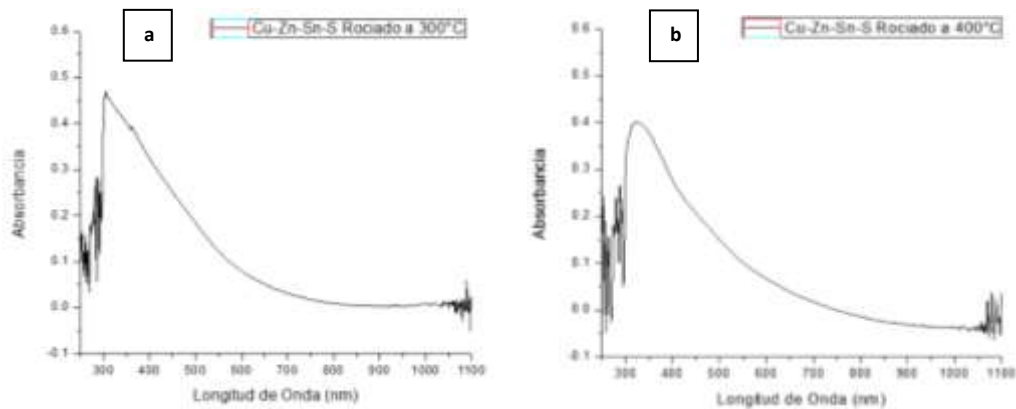
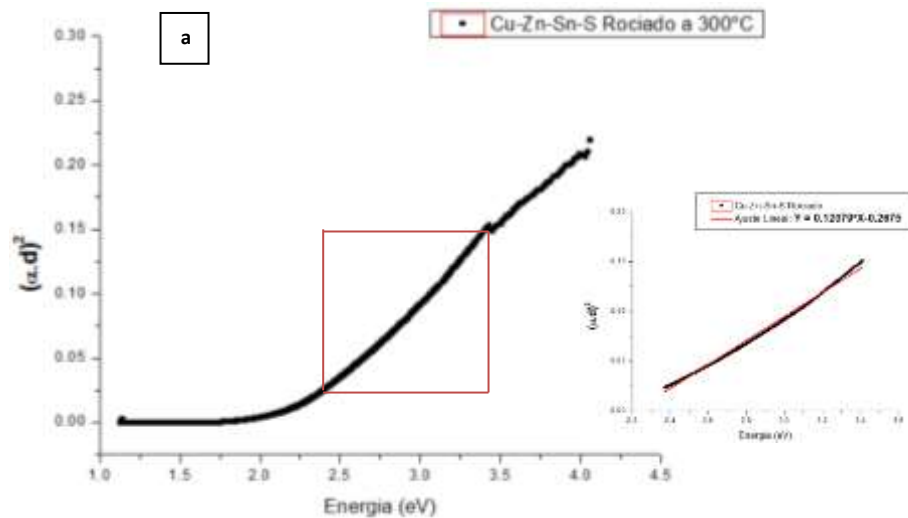


Figura 56: Espectros de absorbanca de Cu-Zn-Sn-S a) Rociado a 300 °C y b) Rociado a 400 °C.

Para hacer el cálculo de ancho de banda se realizó un gráfico de coeficiente de absorción elevado a la potencia p con respecto a la Energía por medio de la ecuación 12. El coeficiente p es 2, debido a que el $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ presenta transiciones de bandas directas permitidas. Por lo tanto el valor del coeficiente de absorción queda normalizada en terminos de $(\alpha d)^2$.



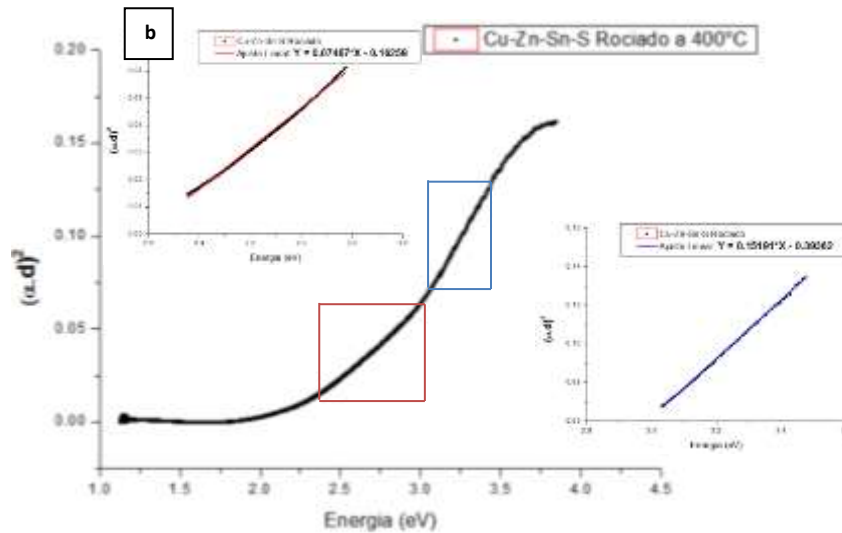
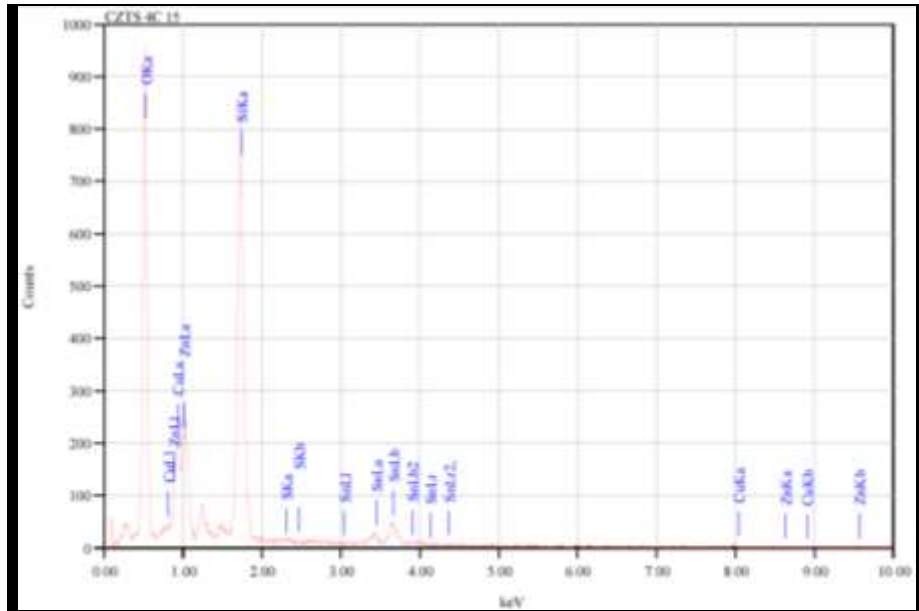


Figura 57: Curvas de Energía contra $(\alpha.d)^2$ de dos porciones y ajuste lineal de Cu-Zn-Sn-S a) Rociado a 300 °C y b) Rociado a 400 °C.

Las figuras pequeñas corresponden al ajuste lineal de las porciones “rectas” de toda la curva (indicada por cuadrados rojos y azules). En el primer caso, para la muestra depositada a 300 °C, el ajuste se realizó en el intervalo de 2.37 – 3.40 eV. La recta generada tiene la ecuación de $Y = 0.12079 * X - 0.2675$. El valor del ancho de banda correspondiente es aquel valor de X que tenga un valor de Y igual a cero. Por lo tanto $E_{g300} = 2.21$ eV. En el caso de la muestra a 400 °C es evidente el cambio de la pendiente en dos secciones de la curva, los intervalos de ajuste lineal fueron de 2.35 – 2.97 eV (rojo) y 3.03 – 3.47 eV (azul). Sus ecuaciones de recta son: $Y = 0.07467 * X - 0.16259$ y $Y = 0.15191 * X - 0.39362$ respectivamente. Por lo que los valores de ancho de banda que se obtuvieron son 2.17 eV y 2.59 eV.

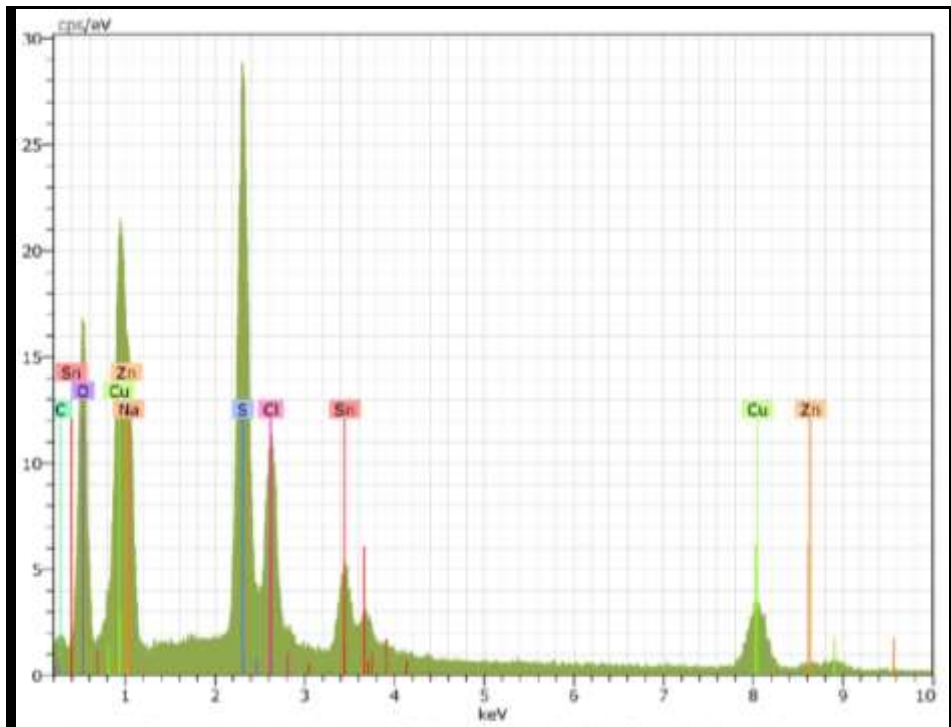
Mediante estudios de EDS se presentan las cantidades relativas de los elementos que contiene la película.



Cu-Zn-Sn-S Rociado a 400 °C

Elemento	KeV	% Atómico
O-K	0.525	68.04
Si-K	1.739	22.75
S-K	2.307	0.15
Cu-L	0.93	2.11
Zn-L	1.012	5.4
Sn-L	3.442	1.56
Total		100

Figura 58: Gráfico de cuentas, con respecto a la energía del haz de rayos x (KeV) y porcentaje en masa de cada elemento en Cu-Zn-Sn-S rociado a 400 °C.



Cu-Zn-Sn-S Recién Sintetizado

Elemento	KeV	% Atómico
O-K	0.525	51.47
Na-K	1.041	12.31
S-K	2.307	14.69
Cl-K	2.621	6.14
Cu-L	0.93	11.61
Zn-L	1.012	2.55
Sn-L	3.442	1.23
Total		100

Figura 59: Gráfico de cuentas, con respecto a la energía del haz de rayos x (KeV) y porcentaje en masa de cada elemento en Cu-Zn-Sn-S recién sintetizado posición uno.

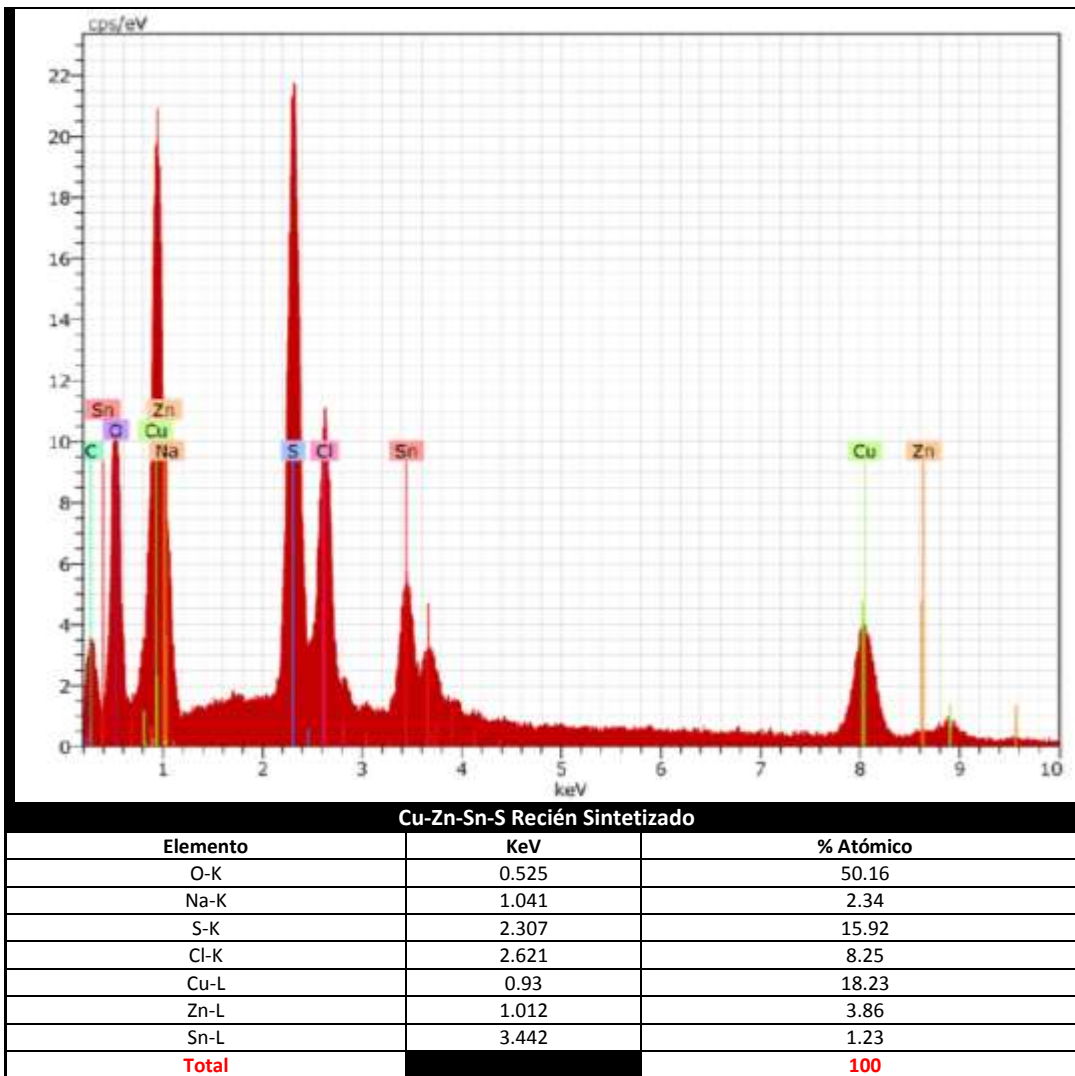


Figura 60: Gráfico de cuentas, con respecto a la energía del haz de rayos x (KeV) y porcentaje en masa de cada elemento en Cu-Zn-Sn-S recién sintetizado posición dos.

3.2 Discusión de resultados

Sistema Zn-S

Como se pudo notar en la figura 26 correspondiente al espectro de difracción de rayos X de Zn-S, las tres muestras presentan las reflexiones características de ZnS en los planos [111], [220] y [311]. El óxido de zinc se tomó en cuenta como posible compuesto debido a que en las condiciones de rocío químico de nuestros experimentos se encontraba presente el oxígeno del ambiente. Por lo tanto, se sugiere la existencia del compuesto ZnO, en el cual solamente podrían estar presentes las reflexiones correspondientes a [102] y [110]. Finalmente, para el caso de la suposición de la formación de hidróxido de Zinc debido a la presencia de H y O durante la síntesis, el patrón de difracción no exhibe picos correspondientes a este compuesto. Para simplificar lo anterior, se realizó la tabla 26 donde se muestran los picos de difracción de rayos x de los materiales Rs, R300° y R400° con los referentes a los binarios, lo cuales fueron adquiridos de los códigos de referencia mostrados al final de la tabla 15.

Material Sulfuro de Zinc					
Rs	300°	400°	α -ZnS	ZnO	Zn(OH) ₂
22.33					20.25
					27.25
28.47	28.2	28.13	28.58		
				31.82	
			33.28		33.02
				34.33	
				36.49	36.65
47.85	47.25	47.53	47.56	47.56	
		55.12			
56.76	56.70		56.40		
		57.02		57.16	
				63.20	
			76.81		

Tabla 26: Picos más fuertes de XRD del material Rs, 300 °C, 400 °C y fases de los materiales binarios posibles en el sistema Zn-S.

De acuerdo a estudios de Raman, el compuesto ZnS presenta picos característicos en $\approx 350 \text{ cm}^{-1}$ y 275 cm^{-1} bajo excitaciones de longitud de onda de 632 nm, de los cuales el modo vibracional de 350 cm^{-1} es mayor que el de 275 cm^{-1} . Por lo tanto, para el análisis de nuestro caso debemos buscar picos parecidos a los

reportados en la literatura con las características previamente descritas. En la figura 27 del espectro de raman, podemos ver con mayor claridad picos en esos números de onda para el caso del material recién sintetizado, mientras que en los que fueron rociados, no se ve con exactitud la presencia de esos picos. Lo anterior podría ocasionarse a la ausencia de material en la zona analizada, debido a que una de las limitaciones de la técnica, es precisamente que el análisis es puntual. Para el caso del ZnO, los picos característicos reportados en la literatura bajo condiciones de medición de 632 nm de haz de excitación son: 205, 330, 380, 410, 437, 582, 658, 1076 y 1150 cm^{-1} [6]. De los cuales el modo vibracional de 437 cm^{-1} es el mas grande seguido de 330, 380 y 582 en ese orden. En la figura 27 del espectro de raman, para el caso del material rociado tanto para 300 °C como para 400 °C la existencia del modo vibracional de 380 cm^{-1} y 330 cm^{-1} pero no aparece el pico distintivo de mayor intensidad de 437 cm^{-1} . Finalmente para hidróxido de zinc, rayos x corrobora que no se encuentra la presencia del material en la muestra analizada.

El sulfuro de zinc es un semiconductor de bandas directas, que presenta un ancho de banda característico de 3.65 eV [17]. Por otro lado el ZnO es un material de bandas directas, que posee un ancho de banda de 3.37 eV a temperatura ambiente [18]. Al haber obtenido valores de $E_{g300} = 3.234$ eV y $E_{g400} = 3.397$ eV los cuales se encuentran cercanos a ambos anchos de banda (ZnS y ZnO). Lo anterior sugiere la existencia de películas multi-compuestas, es decir tienen presente ambos compuestos.

Mediante los análisis de composición química que se muestra en la tabla de la figura 30 para ZnS rociado a 400 °C, parte de los átomos de oxígeno medidos se encuentran ligados a elementos que componen el sustrato de vidrio. Al tener un porcentaje atómico de silicio de 10.44, el porcentaje teórico de oxígeno correspondiente para este compuesto es de 20.88, por medio de una razón 1:2 (SiO_2). Los sobrantes de átomos de oxígeno podrían encontrarse ligados al Zinc para formar el material ZnO es decir mediante una razón de 1:1 o a otros elementos que componen el vidrio. La muestra se encuentra compuesta por Zn y S con una razón

atómica de 1:1 y suponiendo que todos los átomos de azufre se encuentran ligados al zinc para formar ZnS se puede determinar un porcentaje de (22:22.65). Como se mencionó con anterioridad, el resto de átomos de Zn (8.2) se encontrarían ligados al oxígeno mediante 1:1-(8.2:8). Concluyendo que los 7.83 sobrantes se encuentran ligados elementos del vidrio $15.83-8=7.83$. Las razones entre los elementos, se muestran a continuación:

$$\frac{S}{Zn} = \frac{22.65}{30.2} = 0.75, \quad \frac{O}{Zn} = \frac{15.83}{30.83} = 0.5$$

Sistema Cu-S

Para el análisis de Rayos X, es necesario tener presente la posible formación de todas la fases del sistema Cu-S, sin embargo, para nuestro estudio solamente tomaremos en cuenta las dos fases mayormente reportadas en la literatura: la fase Covelita (CuS) con estructura hexagonal y las fases polimorfas de Cu₂S, las cuales corresponden a α -chalcocita de estructura monoclinica que es estable a temperaturas menores de 104 °C y la β -chalcocita de estructura hexagonal estable entre 104 °C y 436 °C. Lo anterior es importante, debido a que se analizaron muestras a temperatura ambiente, es decir, el material recién sintetizado y las rociadas a 300 °C y 400 °C.

Para empezar, los resultados muestran claras diferencias entre el material recién sintetizado y los rociados a 300 °C y 400 °C (Figura 32). En el primer caso (RS), el material presenta un claro aumento en la cantidad de difracciones con respecto a los otro dos (300° y 400°), lo que se traduce en un material policristalino (multifase), sobre todo con mayor presencia de la fase Covelita y α -Chalcocita. En la tabla 17 se muestran las diferentes reflexiones presentes en la figura 32. Para el caso del material recién sintetizado, se podrían encontrar presentes los planos [101], [102], [103], [006], [110], [114] y [116] de la fase covelita. Así como también los planos [320], [104], [342], [362], [451], y [346] de la fase α -chalcocita. De igual manera, algunos índices como [101] de la fase β -chalcocita podrían estar presentes, sin embargo se descarta

ésta posibilidad debido a que la formación de dicha fase es estable a temperaturas de entre 104 °C y 436 °C.

En el segundo caso, el material rociado a 300 °C y 400 °C presenta de igual manera algunas variaciones respecto uno del otro. El material a 300 °C posee reflexiones en 27.3° y 29.4° de la fase covelita, que en el caso de 400 °C no se puede notar de manera evidente. Por otro lado el rociado a 400 °C presenta picos correspondientes al CuO en 35.7° y 38.2°, mientras que el 300 °C no se notan con tanta intensidad. En cuanto a las similitudes, ambas películas presentan el mismo pico en 32° de la CuS, así como el de 45.5° de α -Cu₂S pero con mayor intensidad en 300 °C. Ambos poseen el pico de 35.4° de α -Cu₂S. Lo anterior se puede observar en la tabla 27, la cual se muestra un resumen sobre los materiales obtenidos en el presente trabajo y los reportados en la literatura. Los códigos de referencia fueron adquiridos de la tabla 17.

Material Sulfuro de Cobre						
Rs	300°	400°	CuS	α -Cu ₂ S	β -Cu ₂ S	CuO
22.61				22.60		
23.81				23.58		
				24.71		
25.59				26.26	26.38	
			26.75	26.91		
27.78	27.51		27.50	27.76		
29.16	29.09		29.35	29.25	29.24	
31.55	31.91	31.67	31.82	31.03		
				31.47		
33.24			33.02	33.53		
35.56		35.05		35.30		35.74
				36.34		
				37.44	37.39	
		38.20	38.95	38.43		38.95
41.18	41.24					
42.25				42.19		
			43.03	43.91		
	45.90			46.06	45.91	
47.89	48.34		48.10	48.65		
						49.21
52.54			52.88			
					53.73	
	54.65			54.06		
59.05			59.17			
						66.22

Tabla 27: Picos más fuertes de XRD del material Rs, 300 °C, 400 °C y fases de los materiales binarios posibles en el sistema Cu-S.

De acuerdo a mediciones de raman sobre las diferentes fases del material sulfuro de cobre y medidas bajo una fuente de luz concentrada de 514 nm, muestran dos picos característicos en 474 cm⁻¹, 266 cm⁻¹ para la fase covelita y 465 cm⁻¹, 257

cm^{-1} para la fase chalcocita, de los cuales el primero presenta mayor intensidad que el segundo para ambos casos [12]. De acuerdo a los resultados obtenidos de las mediciones de las películas (figura 33), se puede observar una similitud entre los espectros del material recién sintetizado y el rociado a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. El material RS presenta un pico en 474 cm^{-1} , otro en 266 cm^{-1} (el cual tiene menor intensidad que el primero) y uno más en 137 cm^{-1} , sin embargo este último cabe la duda si pertenece en realidad al valor de 139 cm^{-1} mostrado en los espectros para la covelita natural previamente mencionada. Finalmente muestra un pico en 202 cm^{-1} que no se pudo determinar su origen. Por otro lado, en el espectro de la película rociada a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, muestra un pico en 465 cm^{-1} , otro en 266 cm^{-1} , sin embargo este último al ser ancho, también contiene el valor de 257 cm^{-1} como se muestra en la figura 33. De lo anterior, los valores de 465 cm^{-1} y 257 cm^{-1} , muestran una similitud con los reportados en [12] para la fase chalcocita. A diferencia con el RS, este espectro también presenta un pico muy angosto y de alta intensidad en 330 cm^{-1} , el cual correspondería al del material óxido de cobre. En el último caso para la película rociada a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, únicamente muestra dos picos anchos, el primero incluye los valores de $257, 266$ y 280 cm^{-1} (Cu_2S , CuS y CuO respectivamente), el segundo en 330 cm^{-1} de CuO . A diferencia de RS y R300° no contiene el amplio pico en $465\text{-}474\text{ cm}^{-1}$.

El Cu_2S es un semiconductor de bandas indirectas, el cual presenta un ancho de banda característico de 1.21 eV . En su espectro de absorbancia, presenta un pico que alcanza su valor máximo en 400 nm [19]. Por otro lado en el caso de CuS , es un semiconductor de bandas directas, que presenta un valor de ancho de banda de 2.2 eV [20]. El semiconductor Cu_2O presenta un ancho de banda directa de 0.78 eV , mientras que CuO tiene un ancho de banda de 1.7 eV y es un semiconductor de bandas directas [21]. Debido a lo anterior, nuestros valores de 1.78 eV y 1.83 eV se encuentran cercanos a los reportados para el ancho de banda de CuO , sugiriendo que se podría encontrar este material en su mayor totalidad. Por otro lado al realizar el mismo análisis con el coeficiente de p igual a $1/2$, los anchos de banda correspondientes fueron 0.79 eV y 0.82 eV ; valores que se encuentran muy alejados

del ancho de banda de Cu_2S de 1.21 eV, por lo tanto se descarta la fase de chalcocita como mayoría en la película.

A pesar de que el material Cu-S fue sintetizado con dos partes de cobre por cada una de azufre, en la figura 38 se puede ver que la proporción atómica no es de 2:1. Por otro lado en la figura 37, la cual se refiere al material rociado a 400 °C, se puede ver una disminución considerable de azufre mediante una proporción de 9:1. Para estimar la cantidad de oxígeno que podría estar ligado al cobre se partirá de la cantidad que le pertenece al vidrio por medio del compuesto de SiO_2 . Los 18.58 de silicio con 37.16 de oxígeno. El material al ser multifase y multicompuesto, resultaría difícil determinar la cantidad de cobre que se encuentra ligado al azufre debido a las diferentes posibilidades (Cu_{2-x}S). El restante de oxígeno (30.94) se encuentra ligado tanto al sobrante de cobre que no esta ligado al azufre, como a los otros compuestos que componen el vidrio.

$$\frac{S_{rs}}{Cu} = \frac{14.91}{24.05} = 0.619 \quad \frac{S_{400}}{Cu} = \frac{1.33}{11.99} = 0.11$$

Sistema Sn-S

Para el objetivo de nuestro estudio se tomarán en consideración las tres fases previamente mencionadas sin sus respectivos polimorfismos debido a la temperatura, los cuales aparecen a partir de 602 °C, como fue el caso del material binario a base de cobre. En un principio, los difractogramas mostraban un limitado numero de picos de difracción y un alto ruido de fondo, sin embargo mediante un tratamiendo en el programa match 3, se pudo reducir el ruido de fondo así como también suavizar la imagen, por lo que los difractogramas finales se pueden ver en la figura 39.

En cuanto a los resultados, se puede observar una similitud entre las películas rociadas a 300 °C y 400 °C, sin embargo en el correspondiente al RS existe una diferencia evidente. En primer lugar, éste último presenta difracciones en 22° y 26° (011 y 012 respectivamente) de alta intensidad y que son referentes a la fase SnS. Por otro lado, posee difracciones en 33° y 51° que podrían estar asociadas al material SnO_2 , así como

también una pequeña en 42° , correspondiente a SnS_2 . Para el caso de las películas rociadas, presentan difracciones de SnS_2 en 28.4° , de SnS en 31.5° y otra en 37.9° de SnO_2 . Todo lo anterior se refiere a que las películas depositadas son multifase y multicompuesto. Al igual que en los casos anteriores, se simplifican los datos en la tabla 28, donde los códigos de referencia fueron obtenidos de la tabla 19.

Material Sulfuro de Estaño							
Rs	300°	400°	SnS_2	Sn_2S_3	SnS	SnO_2	NaCl
				21.49			
22.16	22.36				21.98		
				23.77			
25.82					26.03	26.75	
				27.33	27.50		27.42
	28.31	28.23	28.30				
				30.91			
	31.42	31.28		31.93	31.58		31.82
	32.39		32.17	32.53			
33.61				33.53			
						34.06	
				37.93		38.101	
				39.85	39.13		
			42.19		42.61		
43.16				43.69			
	45.26	45.04		45.30	45.54		45.54
					48.65		
			50.07				
51.61				52.23		52.23	
				52.55			
		58.05		58.76		58.35	
				60.89			

Tabla 28: Picos más fuertes de XRD del material Rs, 300 °C, 400 °C y fases de los materiales binarios posibles en el sistema Sn-S.

De acuerdo a estudios de raman realizados a películas que presentan las tres fases y excitadas con una fuente de luz concentrada de 632.8 nm muestran bandas características para SnS_2 en 312 cm^{-1} y 215 cm^{-1} , para Sn_2S_3 en 307, 251, 234, 183, 87, 71, 60, 52 y 36 cm^{-1} y finalmente para SnS en 288, 220, 189, 163 y 93 cm^{-1} [14, 22, 23, 24].

De acuerdo a los resultados de nuestras mediciones, nuevamente el espectrograma del material RS muestra gran diferencia con respecto de los otros dos. Éste presenta modos de vibración en 109, 180 y 294 cm^{-1} , también algunos modos característicos de la fase SnS_2 , como son el 325 cm^{-1} y el 213 cm^{-1} , datos que varían a los reportados

por aproximadamente 10 números de onda. En el cuanto a las películas rociadas a 300 °C y 400 °C, de igual manera contienen modos vibracionales pertenecientes a las 2 fases de SnS (179 cm^{-1} y 181 cm^{-1} respectivamente) y SnS₂ en 205, 315, 353 cm^{-1} para 300 °C y 205, 312, 357 cm^{-1} para 400°C. De acuerdo al espectro Raman, no muestran señales en 476, 638 ni en 782 cm^{-1} , los cuales pertenecen al material óxido estánico. Finalmente, existen picos de los cuales no se pudo determinar su origen, que se encuentran marcados con letras pequeñas (figura 40).

El SnS es un semiconductor que presenta transiciones de banda indirectas permitidas, y un ancho de banda de 1.40 eV. El SnS₂ es un semiconductor de transiciones directas con un ancho de banda de 2.47 eV. Finalmente el Sn₂S₃ presenta un ancho de banda de 1.16 eV [9, 25]. Por otro lado, el compuesto SnO₂: 3.6 eV [26].

Al momento de hacer el calculo de ancho de banda suponiendo que tenemos el material SnS₂, se obtienen unos valores de 2.78 eV y 2.76 eV para los materiales rociados a 300 °C y 400 °C respectivamente. Este valor se encuentra cercano al reportado en la literatura de 2.47 eV. Por otro lado en el análisis cuando se supone material SnS, se obtienen anchos de banda de 1.245 eV y 0.178 eV para 300 °C y 400 °C. En el caso de 300 °C, el valor es cercano al de la literatura de 1.40 eV. Sin embargo para el caso de 400 °C los valores de coeficiente de absorción son muy bajos, debido a que la abosorbancia es pequeña comparado con el de 300 °C (observar la figura 41). El valor de 0.178 eV no nos proporciona alguna información confiable sobre el material. Debido a lo anterior, los resultados sugieren la presencia de ambas fases en la película de 300 °C. Por el contrario en el caso de 400 °C podría considerarse la presencia de la fase SnS₂ únicamente. Por último para el análisis suponiendo material SnO₂, los valores de ancho de banda de 2.005 eV y 0.9748 eV para 300 °C y 400 °C no concuerdan con el reportado de 3.6 eV.

En cuanto a los resultados de EDS, a pesar de que la síntesis del material se llevó a cabo mediante una proporción estequiométrica de 1:2, (es decir el doble de precursor de azufre que precursor de estaño), no se alcanzó en ningun caso que el

doble de azufre. Lo anterior sugiere que hubo una pérdida de azufre que se pudo haber ocasionado por su alta volatilidad en el momento del rocío. De acuerdo a los resultados tanto de rayos x como de raman, al corroborar la existencia de fase berndtita y herzerbergita, no es posible asegurar que tanto del cada porcentaje atómico de estaño esta unido al azufre en fase SnS o en SnS₂.

$$\frac{S_{rs}}{Sn} = \frac{4.48}{4.24} = 1.056 \quad \frac{S_{400}}{Sn} = \frac{13.88}{15.97} = 0.869$$

Sistema Cu-Sn-S

Los espectros de rayos X, mostraban alto ruido de fondo, sin embargo fue posible reducirlo y utilizar ajustes para poder tener una mejor resolución de las difracciones. Comparando las películas rociadas, se puede observar una similitud entre ellas, las cuales, en contraste con RS, existen diferencias evidentes (figura 46 o 47).

Como ya se dijo con anterioridad, la fase Cu₂SnS₃ presenta polimorfismo, por lo que nos interesa únicamente las estructuras que se formen a temperaturas bajas de hasta 450 °C. En el primer caso se tienen la fase Cu₂SnS₃ de estructura cúbica, la cual se forma a temperaturas mayores de 775 °C y por lo cual no aparece presente como fase secundaria en la formación del cuaternario CZTS [27]. Por otro lado, estudios realizados por el mismo grupo, reportan la formación de la estructura monoclinica a temperatura de síntesis de 600 °C. Debido a lo anterior se descartan estas estructuras polimorfas en nuestro análisis.

Para nuestra metodología tanto de síntesis como de temperatura de sustrato, se descarta la presencia de la fase Cu₂Sn₃S₇ debido a que ésta última se reporta para condiciones de síntesis con alta concentración de estaño, de la manera que lo muestran Berg y colaboradores: Cu/Sn > 2, se espera la formación de Cu₃SnS₄,

mientras que para $\text{Cu/Sn} < 2$, se espera la fase $\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$ [27]. Tomando en cuenta lo anterior, en la realización de nuestra síntesis se utilizó una proporción Cu/Sn de 4. Por otro lado, se reporta un modo de alta intensidad para $\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$ en 318 cm^{-1} y dos menores en 218 cm^{-1} y 375 cm^{-1} , los cuales no aparecen en nuestro espectro de raman (figura 48) [28]. Por lo anterior, no se tomó en cuenta la formación de la fase rica en estaño en nuestros análisis.

Debido a la dificultad de comparación a simple vista de todas las fases presentes en el espectro de rayos x, se realizó una tabla donde se resumen las reflexiones tanto de nuestros espectogramas como los de las fases que podrían estar presentes, pero sobre todo basándose en los resultados de los sistemas Cu-S y Sn-S (Tabla 22).

Estudios de formación del material ternario por rocío químico realizados por Sundara-Raja y colaboradores, muestran la formación de la fase Cu_3SnS_4 a temperaturas de sustrato de $360 \text{ }^\circ\text{C}$, en donde el espectro de Raman presenta un modo intenso en 318 cm^{-1} y dos de menor intensidad en 295 cm^{-1} y 348 cm^{-1} [29]. Este mismo grupo, realiza la síntesis de ternario Cu_2SnS_3 por medio de la misma técnica, a temperatura de sustrato de $360 \text{ }^\circ\text{C}$ y posteriormente realizan una sulfurización. Sus resultados muestran que esta película posee primordialmente estructura tetragonal, mientras que cuando se realiza una sulfurización a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, se lleva a cabo la formación de la estructura monoclinica. En cuanto a los espectros de Raman, los cuales se llevaron a cabo por una fuente de luz concentrada de 632.8 nm , presentan el modo característico en 338 cm^{-1} y otros dos de menor intensidad en 297 cm^{-1} y 351 cm^{-1} [28]. Debido a lo anterior, es necesario tomar en cuenta ambas fases: tanto Cu_2SnS_3 de estructura tetragonal, como Cu_3SnS_4 de estructura ortorrómbica.

Como se puede ver en el espectrograma de raman (figura 48) para el material RS, no se ve de manera clara la presencia de SnS . Sin embargo es posible tener presencia de la fase Cu_2S con los modos de 257 cm^{-1} y 465 cm^{-1} aunque se encuentran muy débiles. El modo de 315 cm^{-1} de la fase SnS_2 , se encuentra en un pico ancho que abarca varios modos mas. Los modos de la fase Cu_3SnS_4 se encuentran dentro del pico ancho, por

lo que la presencia de esta fase es posible. En cuanto a la fase Cu_2SnS_3 , el modo mas intenso se encuentra en 338 cm^{-1} y dos de menor intensidad en 297 cm^{-1} y 351 cm^{-1} , tal como se reporta en la literatura. Sin embargo, cabe la posibilidad de que esos picos pertenezcan al CuO (288 cm^{-1} y 330 cm^{-1}); aunque al hacer la comparación con el espectro de raman de Cu-S (figura 33) el modo de 288 cm^{-1} es mayor que el de 330 cm^{-1} el cual en este caso es contrario. De esta manera descartamos CuO en Rs. Para los rociados a 330 °C y 400 °C , ambos modos de CuO concuerdan con los del sistema Cu-S , por lo que nos sugiere la presencia de esta fase en las películas. Por otro lado, los picos que se encuentran cerca de 300 cm^{-1} al ser anchos, podrían contener tanto los modos de la fase Cu_2SnS_3 (297 cm^{-1}) y de baja intensidad de 338 cm^{-1} y 351 cm^{-1} , como los de Cu_3SnS_4 (295 cm^{-1} alto y 348 cm^{-1} bajo). Finalmente, se descarta la presencia de las fases de SnS_2 , SnS y Cu_2S en las películas.

Regresando al espectro de rayos x (figuras 46 y 47) y tomando en cuenta las predicciones de los resultados de Raman, se muestran tres tablas con la pertenencia de los picos a cada fase:

RS	24.92	27.06	27.67	29.27	31.82	32.69	38.4	48.01	52.63	59.23	65
$\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$	24.74			29.21		32.85		48.39			
SnS_2					32.37				52.5		
Cu_3SnS_4		27.318			30.89			48.29	51.84		
Cu_2SnS_3			28.54			33.07					
300°C	32	35.52	38.71	48.84	61.51						
CuO		35.7	38.28		61.7						
Cu_2SnS_3	33.07										
Cu_3SnS_4	30.89			48.29							
400°C	25.71	31.77	35.38	38.5	48.79	57.97	61.46	65.78	67.84		
CuO			35.7	38.28		58.7	61.7	66.2			
Cu_2SnS_3		33.07									
Cu_3SnS_4		30.89			48.29						

Tabla 29: Correspondencia de los picos mas intensos de XRD con sus respectivas fases en Cu-Sn-S .

En la tabla 29 se puede observar incertidumbre en ciertos picos a los cuales se les asocia dos difracciones correspondientes a cada fase y material.

El material Cu_2SnS_3 de estructura tetragonal, es un semiconductor de bandas directas que posee un ancho de banda de 1.05-1.15 eV [9]. Por otro lado el material Cu_3SnS_4 de estructura ortorrómbica presenta transiciones directas con un ancho de

banda de 1.55-1.60 eV [29]. Recopilando la información sobre los materiales: el CuO tiene un ancho de banda de 1.7 eV y es un semiconductor de bandas directas. Como se pudo observar, todos los materiales presentan transiciones de banda directa. Por lo tanto el coeficiente p es igual a dos, por lo que no fué necesario realizar el análisis suponiendo transiciones de banda indirectas. Debido a los resultados obtenidos de $E_{g300r} = 1.95$ eV y $E_{g400r} = 1.83$ eV se puede concluir que las películas está compuestas mayormente por CuO de 1.7 eV. Sin embargo en la literatura existe una variación de los valores de ancho de banda con respecto a cada autor.

Debido a que no es posible determinar con los datos que tenemos la cantidad exacta de cada elemento a un compuesto en especial o a alguna fase para Rs y el rociado a 400°C, solamente se realizará la razón de los metales y metales con el azufre.

$$\frac{Cu_{rs}}{Sn_{rs}} = \frac{8.34}{1.61} = 5.180$$

$$\frac{Cu_{400}}{Sn_{400}} = \frac{8.67}{5.41} = 1.602$$

$$\frac{S_{rs}}{Cu + Sn} = \frac{13.34}{8.34 + 1.61} = 1.3407$$

$$\frac{S_{400}}{Cu + Sn} = \frac{0.86}{8.67 + 5.41} = 0.061$$

Sistema Cu-Zn-Sn-S

Los espectros de Rayos X, mostraban alto ruido de fondo, pero por medio de tratamientos realizados en el programa Match 3, fue posible reducirlo y mejorar la resolución.

Debido a la dificultad de comparación a simple vista de todas las fases presentes en el espectro de rayos x, se realizó una tabla donde se resumen las reflexiones tanto de nuestros difractogramas como los de las fases reportadas en la literatura que podrían estar presentes.

El espectro de raman, en contraste con los correspondientes a los binarios y ternario se muestran los picos de mayor intensidad únicamente para simplificar el análisis. Cabe mencionar que las líneas negras en el espectro de raman es ruido ocasionado por la adquisición en los datos (Figura 55). Para el caso del material recién

sintetizado, se puede notar un pico muy ancho que abarca desde $\approx 243 \text{ cm}^{-1}$ hasta $\approx 366 \text{ cm}^{-1}$, ésto sugiere que se encuentra formado por la contribución de diferentes compuestos y fases tal como se observa en la figura 55. En primera estancia, la muestra contiene fases binarias de cobre tanto Cu_2S como CuS (picos azules de diferente tonalidad), donde de acuerdo a la literatura, el modo vibracional de 465 cm^{-1} y 475 cm^{-1} son de mayor intensidad que los de 257 cm^{-1} y 266 cm^{-1} . De igual manera contiene el modo de 315 cm^{-1} de SnS_2 y 345 cm^{-1} de ZnS . En cuanto a las fases ternarias y cuaternaria, los modos vibracionales característicos se encuentran en los mismos rangos de número de onda, por lo que esto dificulta el análisis para realizar la discriminación de cada compuesto. Sin embargo, en la figura se puede ver la contibución de la fase Cu_2SnS_3 (T) en 338 cm^{-1} , de Cu_3SnS_4 en 318 cm^{-1} . Por otro lado, en la literatura se reporta para el cuaternario de concentración $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ el modo en 337 cm^{-1} de alta intesidad en comparación con el modo de 287 cm^{-1} bajo una excitación de luz concentrada de 632.8 nm , por lo que sugiere la presencia en la muestra. En los resultados para el material rociado a $300 \text{ }^\circ\text{C}$, se puede observar un pico que se debe a la presencia de la fases de cobre tanto CuS (474 cm^{-1}) como Cu_2S (465 cm^{-1}). Por otro lado otro pico cercano a 300 cm^{-1} el cual se podría deber tanto a la presencia de óxido de cobre CuO (288 cm^{-1}) como de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, en 287 cm^{-1} sin embargo, esta posibilidad se descarta debido que el modo vibracional en 337 cm^{-1} de CZTS (no aparece) es muy grande en comparación con 287 cm^{-1} . En el caso del material rociado a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, muestra la presencia de CuO de 288 cm^{-1} y 330 cm^{-1} . Sin embargo el segundo pico de intensidad muy baja que se aproxima al valor de $\approx 330 \text{ cm}^{-1}$ podría tener contribución de las fases ternaria de Cu_2SnS_3 (338 cm^{-1}) y CZTS (337 cm^{-1}). Notar la similitud de los espectrogramas con el material binario Cu-S (figura 33).

Rs	27.31	31.64	45.38	56.44	75.25				
Cu_2S			45.54						
CuS	27.3	31.8							
SnS_2		32.37							
ZnS				56.31					
Cu_2SnS_3				56.32					
Cu_3SnS_4	27.318								
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$				56.029	76.37				
300°C	21.64	24.27	32.03	35.201	36.93	38.38	46.024	59.47	68.61
							77.62		

CuS			31.8			38.9		59.1	
Cu ₂ S	24.74	32.85	35.4				45.54		
CuO			35.7			38.28		58.7	
400°C	21.11	24.53	32	35.408	37.12	38.59	41.47	48.88	74.76
CuO			35.7			38.28			
Cu ₂ SnS ₃								48.29	
Cu ₂ ZnSnS ₄									

Tabla 30: Correspondencia de los picos mas intensos de XRD con sus respectivas fases en Cu-Zn-Sn-S.

En la tabla 30, se pueden notar algunas intensidades que no pertenecen a ningún pico de difracción de fases y compuestos propuestos. Lo anterior se podría explicar debido a que los resultados de la tabla, se basaron en resultados de Raman, sin embargo, una de las limitaciones de esta técnica de espectroscopia es que la medición se realiza sobre puntos específicos. Por lo tanto, en la zona medida pudo no haber estado presente una fase que si se veía en rayos x.

Como se mencionó en el capítulo 1 en la parte de propiedades ópticas, el CZTS de estructura kesterita es un semiconductor de bandas directas, que presenta un ancho de banda de 1.4-1.5 eV. Por otro lado, el material Cu₂SnS₃ posee un ancho de banda de 1.05-1.15 eV, Cu₃SnS₄ tiene 1.55-1.60e V y CuO 1.7 eV. Todos los materiales tienen transiciones de banda directas permitidas, por lo tanto el análisis para determinar ancho de banda por medio de mediciones de absorbancia se tomó únicamente el coeficiente p igual a 2. Los resultados de ancho de banda de las películas depositadas a 300 °C y 400 °C son 2.21 eV y 2.17 eV. Este valor es un poco lejano al mencionado con anterioridad de 1.7 eV. Sin embargo, el grupo de Wang y colaboradores que sintetizó nanopartículas de CuO, obtuvieron un valor de ancho de banda de 2.43 eV [30]. Lo que sigue que en nuestro caso podríamos tener la presencia de confinamiento cuántico por lo que podría aumentar el ancho de banda.

En cuanto a los resultados de EDS, se midieron dos puntos de la muestra recién sintetizada para ver la variación de la composición de los elementos, los cuales presentan una diferencia notable, sin embargo, en ambas mediciones se obtuvo excesos de cobre comparados con zinc y estaño. Por otro lado, en la película rociada

a 400 °C, como en el caso del material binario y ternario con presencia de cobre, se puede observar una reducción notable de la cantidad de azufre.

$$\frac{S_{rs1}}{Cu + Zn + Sn} = \frac{14.69}{11.61 + 2.55 + 1.23} = 0.9545 \frac{S_{400}}{Cu + Zn + Sn}$$
$$= \frac{0.15}{2.11 + 5.4 + 1.56} = 0.0165$$

$$\frac{S_{rs2}}{Cu + Zn + Sn} = \frac{15.92}{18.23 + 3.86 + 1.23} = 0.6826$$

Referencias

1. Y. Zhao, Y. Zhang, H. Zhu, G. Hadjipanayis y J. Xiao, «Low-Temperature Synthesis of Hexagonal (Wurtzite) ZnS Nanocrystals,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, pp. 6874-6875, 2004.
2. B. Elidrissi, M. Addou, M. Regragui, A. Bougrine, A. Kachouane y J. C. Bernede, «Structure, composition and optical properties of ZnS thin films prepared by spray pyrolysis,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 68, pp. 175-179, 2001.
3. C. Xu, G. Xu, Y. Liu y G. Wang, «A simple and novel route for the preparation of ZnO nanorods,» *Solid State Communications*, vol. 122, pp. 175-179, 2002.
4. H. Zhou, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis y B. K. Meyer, «Behind the weak excitonic emission of ZnO quantum dots: ZnO/Zn(OH)₂ core-shell structure,» *Applied Physics Letters*, vol. 80, nº 2, 2002.
5. J. Serrano, A. Canterero, M. Cardona, N. Garro, R. Lauck, R. E. Tallman, T. M. Ritter y B. A. Weinstein, «Raman scattering in β -ZnS,» *Physical Review B*, vol. 69, p. 014301, 2004.
6. Bouchard. M, Smith. D. C, «Catalogue of 45 reference Raman spectra of minerals concerning research in art history or archaeology, especially on corroded metals and coloured glass,» *Spectrochimica Acta Part A*, vol. 59, pp. 2247-2266, 2003.
7. T. C. Damen, S. P. Porto y B. Tell, «Raman Effect in Zinc Oxide,» *Physical Review*, vol. 142, nº 2, 1965.
8. M. C. Bernard, A. Hugot-Le Goff, D. Massinon y N. Phillips, «Underpaint corrosion of Zinc-coated steel sheet studied by in situ raman spectroscopy,» *Corrosion Science*, vol. 35, pp. 1339-1349, 1993.
9. X. F. Sánchez, Caracterización por espectroscopia Raman de semiconductores Cu₂ZnSnS₄ para nuevas tecnologías fotovoltaicas, Universidad de Barcelona: Programa de Doctorado en Física, 2005.
10. L. Fotouhi y M. Rezaei, «Electrochemical synthesis of copper sulfide nanoparticles,» *Microchimica Acta*, vol. 167, pp. 247-251, 2009.

11. T. P. Mernagh y A. G. Trudu, «A laser Raman microprobe study of some geologically important sulphide minerals,» *Chemical Geology*, vol. 103, pp. 113-127, 1993.
12. P. Kumar y R. Nagarajan, «An Elegant Room Temperature Procedure for the Precise Control of Composition in the Cu-S System,» *Inorganic Chemistry*, vol. 50, pp. 9204-9206, 2011.
13. J. F. Xu, W. Ji, Z. Shen, W. S. Li, S. H. Tang, X. R. Ye, D. Z. Jia y X. Q. Xin, «Raman Spectra of CuO Nanocrystals,» *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 30, pp. 413-415, 1999.
14. Katiyar. R. S, Dawson. P, Hargreave. M. M, Wilkinson. G. R, «Dynamics of rutile structure III. Lattice dynamics, infrared and Raman spectra of SnO₂,» *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 4, pp. 2421-2431, 1971.
15. P. Parkin, L. S. Price, T. G. Hibbert y K. C. Molloy, «The first single source deposition of tin sulfide coatings on glass: aerosol-assisted chemical vapour deposition using [Sn(SCH₂CH₂S)₂],» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 11, pp. 1486-1490, 2001.
16. Parkin. I. P, Price. L. S, Hardy. A. M, Clark. R. J, «Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition of Tin Sulfides (SnS, Sn₂S₃ and SnS₂) on Glass,» *Chemistry of Materials*, vol. 11, pp. 1792-1799, 1999.
17. M. C. Lopez, J. P. Espinos, F. Martín, D. Leinen y J. R. Ramos-Barrado, «Growth of ZnS thin films obtained by chemical spray pyrolysis: The influence of the precursors,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 285, pp. 66-75, 2005.
18. X. Q. Wei, B. Y. Man, M. Liu, C. S. Xue, H. Z. Zhuang y C. Yang, «Blue luminescent centers and microstructural evaluation by ZPS and Raman in ZnO thin films annealed in vacuum, N₂ and O₂,» *Physica B*, vol. 388, pp. 145-152, 2007.
19. Y. Wu, C. Wadia, W. Ma y B. Sadtler, «Synthesis and Photovoltaic Application of Copper (I) Sulphide Nanocrystals,» *Nano Letters*, vol. 8, pp. 2551-2555, 2008.

20. C. Nascu, I. Pop, V. Ionescu, E. Indrea y I. Bratu, «Spray pyrolysis deposition of CuS thin films,» *Material Letters*, vol. 32, pp. 73-77, 1997.
21. W. Y. Ching y Y.-N. Xu, «Ground-state and optical properties of Cu₂O and CuO crystals,» *Physical Review B*, vol. 40, nº 11, 1989.
22. H. Katahama, S. Nakashima y A. Mitsuishi, «Raman scattering study of the interlayer bonding in CdI₂ and SnS₂ under hydrostatic pressure: analysis by use of Van der Waals interaction,» *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 44, pp. 1081-1087, 1983.
23. S. Sohila, M. Rajalakshmi, C. Shosh, A. K. Arora y C. Muthamizhchelvan, «Optical and Raman scattering studies on SnS nanoparticles,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, pp. 5843-5847, 2011.
24. H. R. Chandrasekhar, R. G. Humphreys, U. Zwick y M. Cardona, «Infrared and Raman spectra of the IV-VI compounds SnS and SnSe,» *Physical Review B*, vol. 15, nº 4, 1977.
25. E. Guneri, F. Gode, B. Boyarbay y Gumus Cebtrail, «Structural and optical studies of chemically deposited Sn₂S₃ thin films,» *Materials Research Bulletin*, vol. 47, pp. 3738-3742, 2012.
26. Paleari. A, Chiodini. N, DiMartino. D, Spinolo. G, «SnO₂ nanocrystals in SiO₂: A wide-band-gap quantum-dot system,» *Applied Physics Letters*, vol. 81, pp. 1702-1704, 2002.
27. Berg. D. M, Djemour. R, Gutay. L, Siebentritt. S, Dale. P, Fontane. X, Izquierdo-Roca. V, Perez-Rodriguez. A, «Raman analysis of monoclinic Cu₂SnS₃ thin films,» *Applied Physics Letters*, vol. 100, p. 192103, 2012.
28. Raja. V, Chalapathi. U, Jayasree. Y, Uthanna. S, «Effect of annealing temperature on the properties of spray deposited Cu₂SnS₃ thin films,» *Physica Status Solidi A*, vol. 210, pp. 2384-2390, 2013.
29. U. C. Y. K. Kumar, S. U. y V. S. Raja, «Investigations on Cu₃SnS₄ thin films prepared by spray pyrolysis,» *Thin Solid Films*, vol. 556, pp. 61-67, 2014.

30. H. Wang, J.-Z. Xu, J.-J. Zhu y H.-Y. Chen, «Preparation of CuO nanoparticles by microwave irradiation,» Journal of Crystal Growth, vol. 244, pp. 88-94, 2002.

4. Conclusiones y Trabajo a Futuro

Problemáticas

- a) Encontrar las cantidades precisas de precursor para obtener la fase buscada de acuerdo a cada diagrama de fases.
- b) Eliminación de todos los materiales espurios que se formaron al momento de la síntesis de los binarios, ternario y cuaternario.
- c) Adherencia mínima de los polvos recién sintetizados al sustrato de vidrio, lo que posteriormente dificultó las mediciones de Rayos X y EDS.
- d) Problemas técnicos con el equipo XPERT-PRO en el tubo de rayos X. Se tuvo que recurrir a otro equipo en el departamento de física para algunas mediciones.
- e) Tratamiento de los resultados de rayos x para poder observar las difracciones preferenciales.
- f) Películas multi compuestas y multi fase lo que dificultó la interpretación de Raman debido a las limitaciones propias de la técnica.
- g) Necesidad de un equipo de rocío químico se encuentre en un ambiente sin oxígeno. Así como de un sistema de nebulización, para controlar el tamaño de gota.
- h) Variaciones del termopar o del control de temperatura de ± 10 °C.
- i) Dificultad para la dispersión de los polvos para alcanzar concentraciones deseadas.
- j) Disponibilidad de los equipos de microscopios electrónicos de barrido para la realización de EDS.
- k) Falta de información en la literatura, debido a que algunos materiales no se han investigado a fondo.

Conclusiones del trabajo

Nuestro trabajo es un estudio sobre la síntesis del cuaternario $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ el cual se corroboró el desafío para la obtención del material sin la presencia de fases secundarias que afectan el desempeño de la capa absorbente en las celdas solares de película delgada. Se partió por el estudio de los diagramas de fases binarios para poder obtener los materiales necesarios de acuerdo al diagrama pseudoternario de Gibbs. Sin embargo, en la literatura no se sigue esta metodología, por el contrario, los estudios se basan en la reducción de la concentración de cobre y el aumento en zinc con el fin de minimizar la formación de fases binarias de cobre, que, de acuerdo a nuestros resultados, se forman con gran facilidad. Por otro lado, se aumenta la concentración de zinc para que el átomo se pueda incorporar con mayor probabilidad a la celda unitaria y formar el cristal de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, posteriormente eliminan la fase de sulfuro de zinc que se forma en la superficie de la película por medio de decapados. De igual manera muchos grupos utilizan excesos de azufre para poder compensar la incorporación del átomo debido a sus pérdidas en los depósitos. Todos esto se sigue de manera estandarizada, por lo que las celdas solares con mayor eficiencia se han logrado por medio de la incorporación de los metales en el sustrato y posteriormente la realización de un proceso de sulfurización.

Lo anterior lo pudimos corroborar por medio de la realización de esta tesis. Nuestra metodología no sigue la manera en que se han obtenido los materiales con mayor pureza de estructura cristalina, pero nos da idea de las mejoras que se podrían realizar para poder sintetizar el cuaternario.

En el sistema Zn-S, en la muestra recién sintetizada, se encuentra formada únicamente por fase esfalerita de ZnS. En cuanto a los rociados a 300 °C y 400 °C tienen presente tanto fase esfalerita ZnS como contribuciones de ZnO. Lo anterior se puede corroborar por medio de estudios de absorbancia para determinar el ancho de banda, el cual se encuentra muy cercano a los reportados en la literatura tanto para ZnS como para ZnO.

En el sistema Cu-S, para la muestra recién sintetizada, se encuentra formada tanto por fase α -Chalcocita (Cu_2S) como fase Covelita (CuS). Para el rociado a $300\text{ }^\circ\text{C}$, se encuentra formado por CuS y $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$ y con una pequeña cantidad de CuO . En comparación con el rociado a $400\text{ }^\circ\text{C}$, tiene contribución de CuS , $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$ y una gran cantidad de CuO . Las proporciones de CuO son mayores que las de Cu-S en ambos casos por lo que los anchos de banda se aproximan al correspondiente para óxido de cobre. Debido a que nuestro proceso lo realizamos a condiciones ambientales, el material al ser depositado, pierde la mayor cantidad de azufre y se oxida.

Para el sistema Sn-S, en la muestra recién sintetizado, se encuentra formada por una mezcla de fases entre Herzenbergita (SnS) y Berndtita (SnS_2). Por otro lado, los rociados a $300\text{ }^\circ\text{C}$ y $400\text{ }^\circ\text{C}$ están formados igualmente por la contribución de las mismas fases SnS y SnS_2 con mayor predominio SnS_2 , debido a que el ancho de banda se aproxima a la fase previamente dicha.

Para el sistema Cu-Sn-S, la muestra recién sintetizada, está compuesta por $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$, SnS_2 , C_3TS_4 de estructura ortorrómbica y C_2TS_3 de estructura tetragonal. Las películas rociadas están formadas por CuO , C_3TS_4 y C_2TS_3 con mayor predominio de compuesto óxido de cobre. Los anterior se puede corroborar con la similitud con el ancho de banda del CuO . La presencia de óxido de cobre es evidente al igual que en el depósito de la fase binaria de cobre. Todo indica que se forma en primera instancia el compuesto de sulfuro de cobre, y posteriormente se van incorporando los átomos de estaño, sin embargo, en el depósito debido a que la mayor cantidad de material es precisamente sulfuro de cobre, este tiende a oxidarse muy fácilmente y perder el átomo de azufre con el que se encontraba ligado.

Finalmente, para el sistema Cu-Sn-S, la muestra recién sintetizada, se encuentra formada por la contribución de Cu_2S , CuS , SnS_2 , ZnS , C_3TS_4 , C_2TS_3 y C_2ZTS_4 . Para el caso del rociado a $300\text{ }^\circ\text{C}$, contiene la presencia de CuO en gran cantidad y una cantidad muy pequeña de CuS y Cu_2S . En el caso de $400\text{ }^\circ\text{C}$ se tiene CuO , pero en contraste con $300\text{ }^\circ\text{C}$ se observan rastros del ternario C_2TS_3 , pero en una cantidad muy pequeña. De

igual manera los datos sugieren el predominio de CuO debido a la similitud de los anchos de banda. Aunque en este caso la variación de E_g a mayores energías, se podría deber a fenómeno de confinamiento cuántico provocado por el tamaño de partículas.

Con respecto a los objetivos de la tesis, no se formó la fase del material cuaternario en el depósito, sin embargo, se logró hacer la identificación de las fases presentes en los diferentes compuestos. Por el contrario, sí se logró la síntesis del cuaternario en polvos. La técnica de EDS para nuestro estudio no nos dio mucha información, debido a que se había pensado con el objetivo de obtener las proporciones de los elementos y poder determinar la fase exacta. El problema es que en nuestras películas no es posible determinar qué cantidad de cada elemento está unido a otro elemento debido a que son multifase.

Trabajo a Futuro

- a) Para complementar el estudio, se debería re plantear la composición de los precursores de acuerdo a la experiencia obtenida y volver a realizar la síntesis.
- b) Buscar la mejor manera para la dispersión de los polvos de material.
- c) Modificar nuestro sistema de rocío químico para poder controlar el tamaño de gota y el ambiente sin oxígeno.

Anexo A:

Autores	Propiedad de CZTS	Referencia
Ito y Nakazawa	Recocido Policristalino, Estructura → Estannita Orientación Preferencial → (112) Coeficiente de absorción → $1 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$ Banda prohibida → 1.45eV Resistividad → $4 \times 10^4 - 1.3 \Omega \text{cm}$ Concentración de portadores → $5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$	30
Seol y colaboradores	Recocido a 400 °C Amorfo, Estructura → Kesterita Orientación preferencial → (112) (200) (220) (312) Coeficiente de absorción → $1 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$ Banda prohibida → 1.51eV Resistividad → $0.47 \Omega \text{cm}$ Índice de refracción → 2.07	31
Tanaka y colaboradores	Recocido a 400 °C y sulfurado Policristalino, Estructura → Estannita Orientación preferencial → (112) Coeficiente de absorción → $>10^4 \text{cm}^{-1}$ Banda prohibida → 1.5eV Resistividad → $0.13 \Omega \text{cm}$ Concentración de portadores → $8 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ Fases presentes de CuS	32
Yoo y Kim	Sulfurado Policristalino, Estructura → Kesterita Orientación preferencial → (112) Fase presente de Cu_{2-x}S en Cu_{Rico} y $\text{Cu}_{\text{Correcto}}$ Cu_{pobre} Sin fases de Cu_{2-x}S	33
Liu y colaboradores	Orientación preferencial → (112) Coeficiente de absorción → $>10^5 \text{cm}^{-1}$ Banda prohibida → $1.50 \pm 0.01 \text{eV}$ Concentración de portadores → 10^{18}cm^{-3}	35

Tabla 3: Propiedades físicas de CZTS depositados por Pulverización Catódica por diferentes grupos de investigación. Las referencias 30,31,32,33 y 35 se encuentran en la sección de bibliografía del capítulo 1 “Introducción”.

Autores	Propiedad de CZTS	Referencia
Katagiri y colaboradores	Sulfurado Orientación preferencial → (112) Coeficiente de absorción → 10^4cm^{-1} Banda prohibida → 1.40-1.45eV Resistividad → $10^4 - 10^{-2} \Omega \text{cm}$	36
Tanaka y colaboradores	Sulfurado Policristalino, Estructura → Kesterita Orientación preferencial → (112)	37
Schubert y colaboradores	Policristalino, Estructura → Kesterita Banda prohibida → $1.51 \pm 0.01 \text{eV}$ Nivel neto de aceptor teórico → $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$	38
Pawar y colaboradores	Sulfurado Nano cristalino, Estructura → Kesterita Orientación preferencial → (112) (220) (312) (200) (008) (332) Coeficiente de absorción → 10^4cm^{-1} Banda prohibida → 1.48eV	39

Tabla 4: Propiedades físicas de CZTS depositados por Evaporación Térmica por diferentes grupos de investigación. Las referencias 36, 37, 38 y 39 se encuentran en la sección de bibliografía del capítulo 1 “Introducción”.

Autores	Características y Propiedades de CZTS	Precusores	Referencia
Tanaka y colaboradores	Sulfurado Cu _{pobre} y Zn _{rico} (Cu/Zn+Sn)=0.87, Zn/Sn=1.15 3000 rpm - 30 seg Orientaciones preferenciales → (112), (220), (200), (312) / (303), (101), (332) Banda prohibida → 1.55 eV Coeficiente de absorción → >10 ⁴ cm ⁻¹	-Acetato de cobre (II) monohidratado -Acetato de zinc (II) di hidratado -Cloruro de estaño (II) di hidratado 2-metoxietanol (solvente) y monoetanolamina MEA (estabilizador)	43
Fischereder y colaboradores	Cu _{pobre} y Zn _{rico} 1500 rpm Estructura → Kesterita Orientaciones preferenciales → (112), (220), (312), (200). Banda prohibida → 1.41-1.81 eV Coeficiente de absorción → >1x10 ⁴ cm ⁻¹	-Yoduro de cobre (I) -Acetato de zinc (II) -Cloruro de estaño (II) -Tioacetamida -Piridina	27
Liu y colaboradores	Cu/Zn/Sn/S → 1.81: 1.17: 0.95: 4.07 Banda prohibida → ≈1.5 eV	-Etil xantato de zinc (II) - Etil xantato de cobre (II) -Cloruro de estaño (IV) Oleilamina	44

Tabla 5: Propiedades físicas de CZTS depositados por Centrifugado por diferentes grupos de investigación las referencias 43, 27 y 44 se encuentran en la sección de bibliografía del capítulo 1 “Introducción”.

CIGS			
Nombre de capa	Materiales	Espesor	Método de deposición
Sustrato	Vidrio sódico-cálcico (SLG)	3 mm	
Contacto posterior	Molibdeno	400 nm	Pulverización catódica por magnetrón de corriente directa
Capa activa-p	Cu(In,Ga)Se ₂	≈ 2 μm	Co-Evaporación en alto vacío Selenización
Capa activa-n	CdS	≈ 50 nm	Baño químico
Capa ventana (contacto frontal-OTS)	ZnO + Zn:Al	≈ 70 nm ≈ 250 nm Respectivamente	Pulverización catódica por magnetrón de radio frecuencia
Rejilla de contactos	Aleación de Ni/Al/Ni	3 μm	Evaporación por Haz de Electrones
Capa anti reflejante	MgF ₂	100 nm	Evaporación Térmica

Tabla 6: Materiales utilizados para la fabricación de una celda solar a base de CIGS de alta eficiencia, correspondiente a la figura 6 ubicada en la sección 1.2.2 [57]. La referencia se encuentra en la bibliografía del capítulo 1 “Introducción”.

CdTe			
Nombre de capa	Materiales	Espesor	Método de deposición
Sustrato	Vidrio boro silicato	mm-cm	
Contacto posterior	C: HgTe:Cu _x Te		Contactos en húmedo o métodos de all-vapour
Capa activa-p, o capa absorbente	CdTe	≈19 μm	Sublimación en espacio cerrado (CSS)
Capa activa-n, o capa ventana	CdS	0.07-1 μm	Baño químico
Capa buffer	ZnSnO _x Cd ₂ SnO ₄	0.01-0.2 μm 0.15-0.3 μm	Pulverización catódica de radio frecuencia
Contacto frontal	Indio		

Tabla 7: Materiales utilizados para la fabricación de una celda solar a base de CdTe de alta eficiencia, correspondiente a la figura 7 ubicada en la sección 1.2.2 [58]. La referencia se encuentra en la bibliografía del capítulo 1 “Introducción”.

CZTS			
Nombre de capa	Materiales	Espesor	Método de deposición
Sustrato	Vidrio-alkali	mm-cm	
Contacto posterior	Molibdeno	1 μm	Pulverización catódica de corriente directa
Capa activa-p	Cu ₂ ZnSnS ₄ :	700-800 nm	Pulverización catódica de radio frecuencia, posteriormente una Sulfurización
Capa activa-n	CdS	70-100 nm	Baño químico
Capa ventana (contacto frontal-OTS)	ZnO:Ga	100-200 nm	Pulverización catódica de radio frecuencia
Rejilla de contactos	Aluminio		Deposición por haz de electrones

Tabla 8: Materiales utilizados para la fabricación de una celda solar a base de CZTS de alta eficiencia, correspondiente a la figura 8 ubicada en la sección 1.2.2 [13]. La referencia se encuentra en la bibliografía del capítulo 1 “Introducción”.

Anexo B:

Teoría del crecimiento de cristales:

El crecimiento de estructuras complejas a nivel micro, es un proceso el cual los seres vivos llevan a cabo cada día durante toda su vida. Un ejemplo cotidiano es en la regeneración del tejido óseo, el cual es necesario el crecimiento de cristales de calcita. Para esto, los organismos son capaces de controlar el lugar, orientación cristalina, forma y fase de la estructura final [1].

El fenómeno de nucleación es un tema complejo, el cual ha sido estudiado por décadas y que hasta la fecha sigue habiendo un pobre entendimiento del mismo. Debido a lo anterior, se han desarrollado teorías las cuales buscan explicar a grandes rasgos el proceso de la nucleación.

El proceso de nucleación y crecimiento de cristales se puede dividir en varias etapas: en primer lugar, la transformación de la materia desde una fase de alta energía a una de baja energía. En este caso refiriéndose el paso de una partícula en algún estado (líquido o gaseoso) hacia su incorporación en la red cristalina. Posteriormente el proceso de condensación de las partículas para formar elementos más grandes. Y finalmente el crecimiento de cristales.

Nucleación

Transformación de la materia de una fase de alta energía a una de baja energía

Termodinámicamente hablando, *“la energía libre de la fase inicial de la solución es mayor que la suma de las energías libres del cristal más la energía libre de la fase final de la solución”* [1].

Potencial químico de las especies cristalizadas $\Delta\mu$, se refiere a la medida de la respuesta de la energía libre de las moléculas al transferirse de una fase a otra. Por lo tanto, una mayor $\Delta\mu$ significa una mayor fuerza de activación o fuerza motriz.

Normalmente en las explicaciones termodinámicas del proceso de nucleación, se utiliza el término de energía libre interfacial, la cual se refiere a la diferencia de energía libre por molécula de volumen y de la superficie [1]. Recordando que la energía libre se refiere a la energía efectiva disponible que tiene un sistema para realizar un trabajo.

El proceso de nucleación, ocurre a partir de la formación de pequeños embriones de la fase nueva dentro del volumen de la fase vieja [1]. Por lo tanto, para hacer un correcto análisis sobre los procesos de transformación de fase, tales como precipitación y solidificación es necesario incluir los efectos provocados por las interfaces sobre el sistema en equilibrio, los cuales son conocidos como los efectos de Gibbs – Thomson [2].

En nucleación a partir de una solución, los parámetros de super saturación, concentración del precursor y la temperatura, se vuelven fundamentales para las características finales del proceso de nucleación como es el tamaño de partícula y el ordenamiento cristalino.

Proceso de condensación de partículas

El proceso de incorporación de un átomo desde una fase líquida o gaseosa hasta una superficie se puede dividir en 5 fases de acuerdo a J.M. Albella:

- 1.- “Llegada y acomodación de átomos sobre la superficie”
- 2.- “Adsorción/desorción de los átomos sobre la superficie”
- 3.- “Difusión superficial de los átomos adsorbidos sobre la superficie”
- 4.- “Incorporación a la superficie”
- 5.- “Nucleación”

Para la primera etapa, dependiendo de la energía del átomo incidente, pueden ocurrir dos sucesos: Incorporación en la superficie (si presenta una energía cinética baja o un proceso de interacción fuerte con la superficie), o un proceso de reflexión (si presenta

una energía muy alta o una interacción con la superficie débil) [3]. Para la segunda etapa, el proceso de incorporación, el átomo o molécula interacciona con la superficie por medio de fuerzas intermoleculares; en caso de sistemas polares fuerzas de Van Der Waals; y en sistemas apolares, dispersiones de London. En esta misma etapa, el átomo cede gran parte de su energía hacia la superficie, provocando vibraciones cristalinas en la red. Dependiendo de la energía del átomo incidente con la superficie, se puede llevar a cabo un proceso de adsorción física o adsorción química. Una vez ocurrido este proceso, el átomo se le conoce como adátomo debido a que se encuentra adsorbido. En la tercera etapa, el adátomo se difunde superficialmente por medio de saltos sobre las barreras de potencial debido a los átomos de la red y provocado por activación térmica [4]. En la cuarta etapa, el adátomo se establece y se termaliza en lugares con altos niveles de energía como irregularidades en la red cristalina y son en esos sitios donde posteriormente se llevará a cabo el proceso de nucleación. Sin embargo, el adátomo presenta un tiempo de vida efectivo, donde si no adsorbe permanentemente, este puede ser desorbido hacia el sistema de la fase inicial.

Las fases anteriores pueden ser descritas en términos de la energía necesaria para que se lleve a cabo cada proceso, (Figura 61) [2].

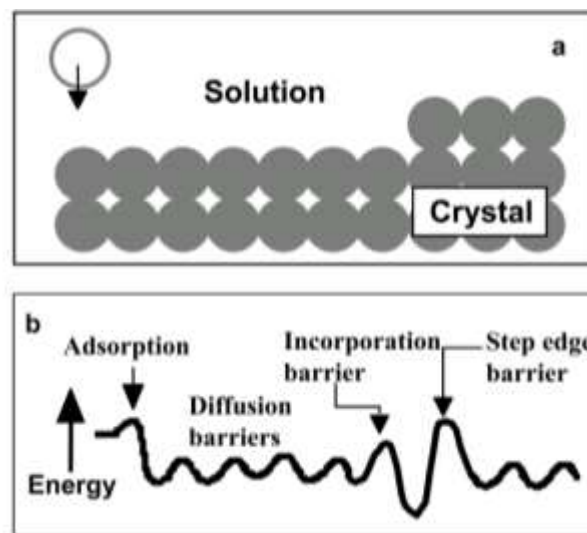


Figura 61: Energía del proceso previo a la nucleación [Imagen obtenida de 2].

Finalmente, para la quinta etapa (nucleación), se han formado agregados atómicos, los cuales son más estables y por lo tanto disminuye la desorción de los adátomos hacia la fase inicial.

Crecimiento

Crecimiento de cristales

De acuerdo al texto de Albella pueden existir tres modos de crecimiento los cuales aplican para diferentes condiciones de deposición sobre superficies, (figura 62) [3].

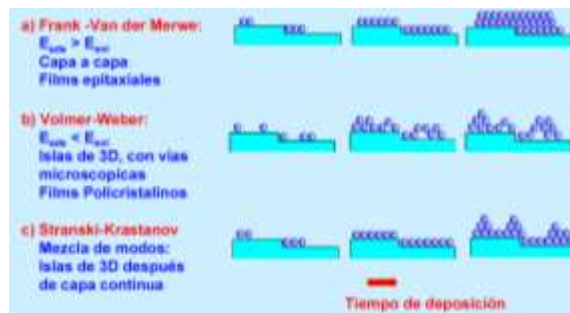


Figura 62: Modos de crecimiento con respecto al tiempo de deposición [Imagen obtenida de 3].

Para entender el proceso de formación de islas o aglomerados se han desarrollado diferentes teorías, las cuáles se desarrollaron para los casos de nucleación homogénea, sin embargo, se extendieron para los casos de nucleación heterogénea y la formación de películas delgadas:

Existen dos teorías principales:

a) Teoría Capilar

Esta teoría se basa en el hecho de que la formación de núcleos subcríticos se lleva a cabo por medio de colisiones entre los adátomos en la superficie o en los átomos o moléculas presentes en la fase inicial sobre todo si la supe saturación es lo suficientemente alta [4]. Hay que recordar que para que exista un caso de supe saturación en el sistema, el valor de átomos adsorbidos en la superficie debe exceder el valor de la cantidad de átomos que se desorben, por lo que la ecuación está dada

por $S=p/p_0$. Donde p es la presión parcial en un instante de tiempo durante la formación de un compuesto y p_0 es la presión de vapor característica de ese mismo compuesto. Por lo tanto, para que exista la condensación de los átomos de la fase inicial, p tiene que ser mayor que p_0 .

El papel de la súper saturación es fundamental para determinar diferentes características del material, (Figura 63) [5].

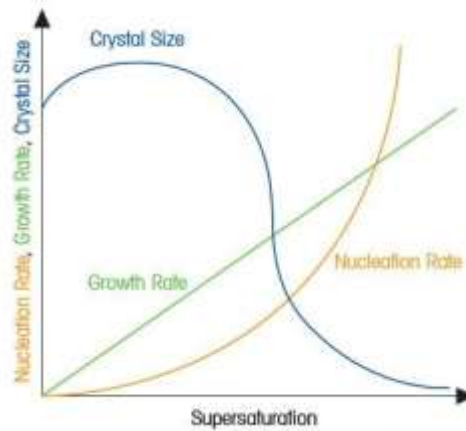


Figura 63: Gráfica de ritmo de nucleación, ritmo de crecimiento y tamaño de cristal en función de la super saturación [Imagen obtenida de 5].

Al graficar la concentración de soluto en la solución con respecto al tiempo, se puede observar el comportamiento de la súper saturación y se forman tres regiones características, (Figura 64) [6].

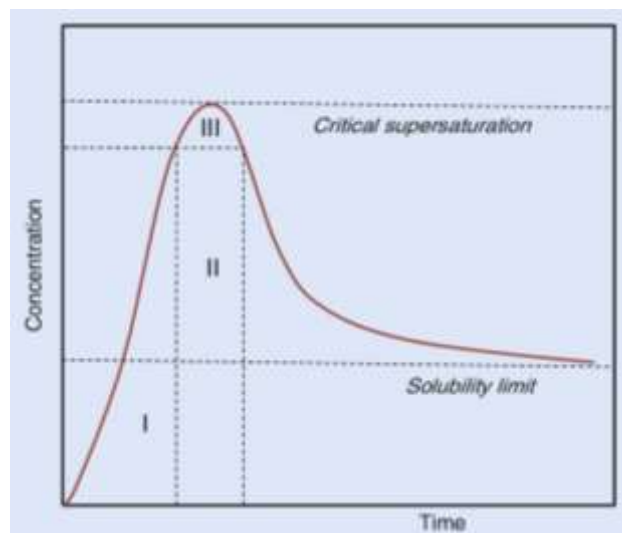


Figura 64: Concentración de soluto con respecto al tiempo [6].

En la región I, donde la concentración de la solución se encuentra por debajo del límite de solubilidad, la nucleación no se puede llevar a cabo. En la región II, es posible que algunos núcleos se puedan formar, por lo que el sistema es meta estable. Al continuar con el aumento de la super saturación se llega a una región (III) donde existe un régimen de nucleación rápida y el sistema se encuentra sobresaturado.

Para el desarrollo de los núcleos subcríticos, en primera instancia se lleva a cabo por un aumento en la energía libre, debido a la predominancia de la energía superficial con respecto a la energía del volumen (ocasionado por los diminutos agregados atómicos). El proceso continúa hasta que se alcanza un tamaño crítico de núcleo (agregados menores que r_c son inestables), posteriormente el desarrollo o crecimiento se lleva a cabo por una disminución de la energía libre, debido a la predominancia de la energía en el volumen con respecto a la de la superficie (agregados por encima de r_c pueden crecer para formar islas), (Figura 65) [2]. A este fenómeno se le conoce como efecto Gibbs-Thomson.

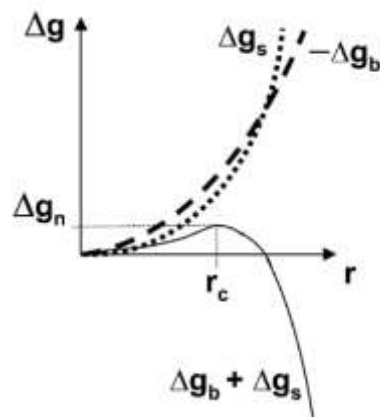


Figura 65: Tamaño de núcleo crítico debido a la energía libre interfacial [2].

Donde Δg_n se le conoce como la Energía Libre de Gibbs de Formación y la cual está compuesta por la sumatoria entre las componentes de Energía Superficial Δg_s (energía necesaria para formar una superficie) y Energía de Condensación de Volumen Δg_b [4].

El siguiente proceso a la formación de islas, se le conoce como decomposición spinoidal y se refiere a la formación de una fase homogénea compuesta por las fases anteriores.

b) Teoría Estadística o Atomística

Como se pudo ver en la teoría capilar, el tamaño de los núcleos críticos para los cuales se puede llevar a cabo la nucleación, pueden estar compuestos por unos cuantos átomos. Sin embargo, cuando existen condiciones de temperaturas muy bajas de sustrato o valores de supe saturación altas, los núcleos críticos pueden estar formados por únicamente un átomo, por lo que la teoría capilar debe ser correctamente modificada para tomar en cuenta el tamaño de los núcleos críticos, de esta manera surgió la teoría atomística [4]. De acuerdo a Walton y Rhodin los cuales desarrollaron el análisis teórico, los átomos individuales pueden formar de manera aleatoria un par con otro átomo, para posteriormente formar un aglomerado o isla y finalmente crecer de manera espontánea [4]. La estabilidad del par de átomos se debe a la suposición de que comparten un solo enlace. Al aumentar la temperatura, el par no se puede mantener estable, por lo que el siguiente arreglo estable sería el compuesto por tres átomos con dos enlaces cada uno y así sucesivamente. Cada modelo se ajusta mejor para diferentes etapas de la nucleación, es decir la teoría capilar es buena para núcleos críticos mayores y por lo tanto aglomerados de mayor tamaño, mientras que el modelo atomístico para aglomerados de pocos átomos.

Como se pudo observar en la explicación de las teorías previamente mencionadas, la forma de la superficie y las interfaces donde se va a llevar a cabo el proceso de nucleación es primordial para determinar las características físico-químicas del material y por consiguiente del dispositivo.

Maduración de Ostwald y Adhesión Orientada

Maduración de Ostwald

El fenómeno de la maduración de Ostwald o también conocido como coarsening, se refiere al crecimiento de nano partículas de mayor tamaño a expensas de aquellas con menor tamaño por medio de procesos de difusión o de reacción cuando el sistema ha llegado a un equilibrio, lo anterior significa que las reactantes se han consumido en su totalidad. Por otro lado, lo anterior implica que las partículas de mayor tamaño son termodinámicamente más estables que las que tienen menor tamaño [6]. Explicado de manera cualitativa, las nano partículas buscan estar en un estado de menor energía, el cual se logra mediante la adición de nuevos átomos que se difundirán desde núcleos atómicos energéticamente desfavorables y se depositarán en la superficie. Para realizar un análisis termodinámico es necesario definir una forma específica de partícula, por lo cual se supone una esfera.

El crecimiento promedio de la partícula con respecto del tiempo se puede obtener por medio de la ecuación de Lifshitz, Slyozov y Wagner conocido como el modelo de LSW:

$$R_{p,m}^3 - R_{p,m,0}^3 = \left(\frac{3C_0 D V_m \gamma}{4RT} \right) * t \quad (13)$$

$R_{p,m}$ = Radio promedio de la partícula

$R_{p,m,0}$ = Radio inicial de la partícula

C_0 = Solubilidad de la partícula

V_m = Volumen molar de la partícula

D = Coeficiente de difusión

γ = Tensión superficial de partícula

R = Constante del gas ideal

T = Temperatura absoluta

t = Tiempo

Adhesión Orientada

Adhesión orientada se define como un mecanismo de crecimiento alterno a la maduración de Ostwald, utilizado para sistemas fuera de equilibrio. Es posible el mecanismo de AO en sistemas con interface líquido-sólido y en sistemas sólido-sólido. Sin embargo, en esta parte se hablará sobre el primero.

Mediante este mecanismo se pueden formar estructuras con morfologías irregulares lo que puede conllevar a una anisotropía del nano cristal. El proceso implica una auto-organización de nano cristales adyacentes, así como su coalescencia. Por un lado, la auto-organización se puede llevar a cabo mediante una colisión efectiva de partículas con misma orientación, así como también la coalescencia inducida por la rotación de la partícula [6]. Para sistemas coloidales, cada evento es característico de cada estado en el que se encuentra el coloide: disperso, débilmente floculado y altamente floculado.

Estado coloidal disperso

De acuerdo a Leite: La razón de crecimiento por adhesión orientada en este estado es proporcional a la razón efectiva de colisión entre nano cristales. Se puede entender como una colisión efectiva cuando la nueva nano partícula produce una adhesión orientada irreversible. Lo anterior se logra cuando la orientación durante la colisión alcanza una estructura bidimensional congruente. Por lo que si dos nano cristales poseen diferente orientación cristalina al momento de la colisión, estos no quedaran adheridos irreversiblemente, (Figura 66) [6].

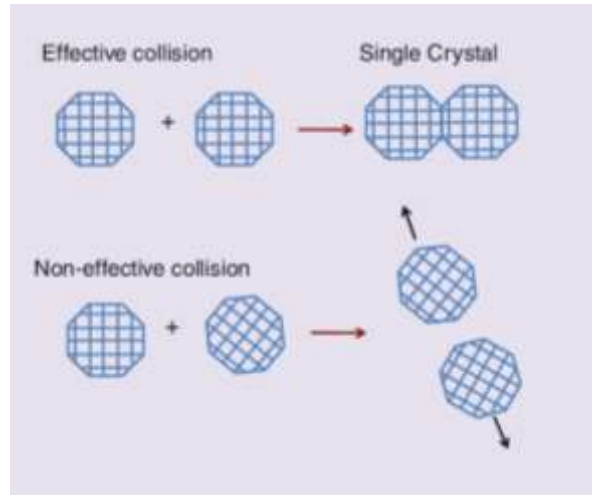


Figura 66: Adhesión orientada efectiva y adhesión orientada reversible [Imagen obtenida de 6].

De igual manera, estructuras complejas son formadas por la colisión de estructuras básicas, como, por ejemplo: 0D (cubos, esferas), 1D (nano alambres, nanotubos), 2D (placas) y 3D.

La adhesión orientada es un proceso completamente estadístico el cual es controlado por la razón efectiva de colisiones que a su vez es proporcional al número y área de las facetas en el nano cristal (lugar del nano cristal donde ocurre la colisión).

Estado coloidal débilmente floculado

En contraste con el estado disperso, en el débilmente floculado existe un predominio de las fuerzas de atracción (Fuerzas de van der Waals) con respecto a las fuerzas repulsivas (electrostáticas). Por lo cual la razón de crecimiento de cristales por adhesión orientada está controlada por el medio donde se encuentra la partícula, así como también interacciones de corto alcance. De acuerdo al texto de Leite, el crecimiento de estructuras complejas es un proceso jerárquico, esto quiere decir que para formar una estructura de 2D, fue necesario la interacción entre estructuras de 1D y estas a su vez de estructuras 0D [6].

Finalmente, en los resultados experimentales de Leite, postulan que la temperatura incentiva un tipo de mecanismo de adhesión orientada, ya sea tipo estado disperso

por medio de colisiones efectivas o por estado débilmente floculado por medio de interacciones atractivas y la posible formación de meso cristales [6].

Dispersiones coloidales y sus propiedades básicas

Introducción

Una de las características de un sistema coloidal, es que se encuentra compuesto por dos o más fases de la materia: fase continua o dispersante y fase dispersa. De igual manera, las dispersiones coloidales se pueden considerar homogéneas a nivel macroscópico y heterogéneas a nivel micro. Para que una solución pueda ser considerada coloidal, las partículas presentes deben tener una cierta dimensión, la cual va desde 1 nm hasta 1 micra aproximadamente [7].

Tipos de coloides

De acuerdo a la naturaleza y tipo de fase, los coloides se pueden clasificar en (Tabla 10) [8]:

Medio Dispersor	Fase Dispersa	Nombre	Ejemplo
Gas	Líquido	Aerosol	Bruma, niebla
Gas	Sólido	Aerosol	Humo
Líquido	Gas	Espuma	Crema batida
Líquido	Líquido	Emulsión	Mayonesa
Líquido	Sólido	Sol	Leche de magnesia
Sólido	Gas	Espuma	Espumas plásticas
Sólido	Líquido	Gel	Gelatina, mantequilla
Sólido	Sólido	Sol sólido	Algunas aleaciones (acero), piedras preciosas (vidrio con metales dispersos)

Tabla 10: Clasificación de los coloides [8].

Para el crecimiento de partículas, es común realizar el proceso mediante el sistema coloidal “sol” el cual, como se puede ver en la tabla anterior se encuentra compuesto por un sólido (dispersor) dentro de una fase líquida (dispersante). En este tipo de procesos es posible la formación de geles, los cuales se refieren a la creación de redes

estables en la solución, mediante la polimerización de monómeros y el atrapamiento del solvente mediante las cadenas poliméricas.

Propiedades de los coloides

La característica principal de los coloides es su área superficial debido a que en esta región se encuentran presentes las fuerzas intermoleculares que afectan de manera importante la materia que los rodea, así como sus propiedades en general. De esta manera se pueden definir las fuerzas de Van Der Waals como las interacciones entre moléculas. Debido a la naturaleza de las moléculas o átomos se pueden presentar: interacciones dipolo permanente-dipolo permanente (Fuerzas de Keesom), dipolo inducido- dipolo permanente (Fuerzas de Debye) y dipolo inducido-dipolo inducido (Fuerzas de dispersión de London) [7].

- Como ya se dijo con anterioridad, la dimensión de los coloides puede variar en algunos órdenes de magnitud, sin embargo, su propiedad más importante es su gran área superficial, por lo tanto, los efectos de la superficie son predominantes.
- El sistema de dos fases que presenta el coloide, se compone de una fase interna o fase dispersa (dispersión de partículas conocida como sol) y una fase externa o fase dispersante, el cual es el material donde se encuentra dispersa la fase interna. El coloide se puede clasificar de acuerdo a la naturaleza de la fase externa.
- El efecto de mojado sobre las partículas del sol depende de su interacción con la fase externa, por lo que el sistema se puede clasificar en: liófilo en caso de que exista una adsorción o liofobo si no adsorbe la fase externa. (Recordar que la absorción se refiere a la incorporación hacia el volumen no hacia la superficie como el caso de adsorción).
- Movimiento Browniano: Movimiento aleatorio de las partículas del sol dentro de la fase externa ocasionado por las colisiones entre mismas.

- Efecto Tyndall: Efecto generado por la dispersión de la luz que atraviesa un sistema coloidal. En un coloide se puede ver el “camino” de la luz (cono de Tyndal), debido a que las dimensiones coloidales encuentran dentro del rango de luz visible, por lo que dispersan o absorben la energía de los fotones.
- Efecto electroforético: Fenómeno de atracción de una partícula con carga eléctrica por la aplicación de un campo eléctrico.
- Una propiedad de los sistemas coloidales es que las partículas adsorben cargas presentes en la fase dispersante formando de esta manera gránulos. Los conjuntos de gránulos forman sistemas más complejos conocidos como micelas. Si el solvente es no polar, las partículas no presentan carga neta. Por lo tanto, no es posible observar un fenómeno de electroforesis.

Surfactantes, Adsorción y Micelas

Un surfactante es una molécula que presenta una característica dual, por un lado, una región liófila (admite a) la cual corresponde al grupo polar o iónico y una región liófila (rechazo a) con una cola hidrocarbonada. Un efecto de los surfactantes sobre la solución es reducir la tensión superficial debido a que las colas liófilas se establecen fuera del solvente rompiendo algunas fuerzas intermoleculares entre las moléculas en la superficie. Existe un punto de concentración crítico de surfactante donde a partir de este valor, se forman estructuras coloidales conocidas como micelas. Estas micelas pueden presentar formas esféricas, vesículas o bicapas [9].

Los surfactantes tienen muchos usos, sin embargo, en disoluciones es común utilizarlos como medios estabilizadores de soluciones poco viscosas. Los surfactantes impiden la coalescencia de la fase dispersa por lo que le permite tener una distribución homogénea sobre toda la fase dispersante, esto se logra mediante reducción de la tensión interfacial entre moléculas o átomos del mismo tipo.

Referencias

1. J. J. De Yoreo y P. G. Vekilov, «Principles of Crystal Nucleation and Growth, » Reviews in mineralogy and geochemistry, vol. 54, nº 1, pp. 57-93, 2003.
2. M. Perez, «Gibbs–Thomson effects in phase transformation, » Scripta Materialia , vol. 52, pp. 709-712, 2005.
3. J. M. Albella, «MECANISMOS DE NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE CAPAS DELGADAS, » de LÁMINAS DELGADAS Y RECUBRIMIENTOS: Preparación, propiedades y aplicaciones, Madrid, CSIC, 2003, pp. 101-120.
4. Editado por: Maissel, L.I., & Glang, R.G. “Handbook of Thin Film Technology”. New York: McGraw-Hill, 1970.
5. «Supersaturation: Driving Force For Crystal Nucleation & Growth,» A Blog for the Chemical and Bio-Pharmaceutical Industries from METTLER TOLEDO, 2012. [En línea]. Available: <http://blog.autochem.mt.com/2011/03/supersaturation-driving-force-for-crystal-nucleation-growth/>. [Último acceso: 3 Mayo 2016].
6. E. R. Leite y C. Ribeiro, Crystallization and Growth of Colloidal Nanocrystals, Sao Paulo: Springer, 2012.
7. Calvert, J. B. (5 de Diciembre de 2002). Colloids. Recuperado el 29 de Octubre de 2015, de <http://mysite.du.edu/~jcalvert/phys/colloid.htm>
8. Chang, R. (2002). Química General. Colombia: McGraw-Hill.
9. Aston, E. (s.f.). Chemistry Explained Foundations and Applications. Recuperado el 27 de Octubre de 2015, de Colloids: <http://www.chemistryexplained.com/Co-Di/Colloids.html>