

**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

---

---

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA  
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

**Propiedades físicas de películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$   
depositadas por rocío químico para su aplicación  
en celdas solares.**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO INDUSTRIAL**

**P R E S E N T A:**

**ANALLELY RIOS LORENZO**

**DIRECTOR DE TESIS:**

**Dra. MARIA DE LOURDES ALBOR AGUILERA.**



**MÉXICO, D.F.**

**DICIEMBRE DEL 2011.**



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS  
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



T-133-11

México, D. F., a 26 de septiembre del 2011.

Al C. Pasante:  
**ANALLELY RIOS LORENZO**  
Manzanillo No. 30 Bis  
San Sebastián Tecoloxtitlan  
Iztapalapa  
México, D. F.  
C.P. 09510

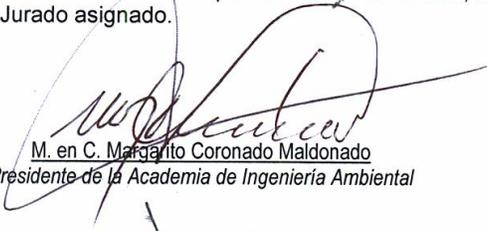
Boleta: Carrera: Generación:  
**2006320524 IQI 2005-2010**

Mediante el presente se hace de su conocimiento que este Departamento acepta que la C. **Dra. María de Lourdes Albor Aguilera**, sea orientadora en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción, **Tesis individual** con el título y contenido siguiente:

***“Propiedades físicas de películas delgadas de  $Cu_2ZnSnS_4$ , depositadas por rocío químico para su aplicación en celdas solares”***

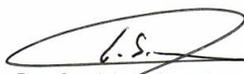
Resumen.  
Introducción  
I.- Antecedentes.  
II.- Conceptos teóricos.  
III.- Desarrollo experimental.  
IV.- Resultados.  
Conclusiones.  
Recomendaciones  
Referencias bibliográficas

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.

  
M. en C. Margarito Coronado Maldonado  
Presidente de la Academia de Ingeniería Ambiental

  
Dra. María de Lourdes Albor Aguilera  
Profesor Asesor o Director  
Ced. Prof. 2665534

  
Lic. Guillermo Alberto de la Torre Arteaga  
Jefe del Departamento de Evaluación y  
Seguimiento Académico

  
Dra. Guadalupe Silva Oliver  
Subdirectora Académica

c. c. p.- Control Escolar.  
GATA/ams



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS  
**DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO**



T-133-11

México, D. F., 29 de noviembre de 2011.

A la C. Pasante:  
**ANALLELY RIOS LORENZO**  
**PRESENTE**

Boleta:  
**2006320524**

Carrera:  
**IQI**

Generación:  
**2005-2010**

Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente, denominado

***“Propiedades físicas de películas delgadas de  $Cu_2ZnSnS_4$  depositadas por rocío químico para su aplicación en celdas solares”.***

encontramos que el citado Trabajo de ***Tesis Individual***, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y ***PROCEDER A SU IMPRESIÓN*** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

Atentamente

**JURADO**

**Dr. Enrique Rico Arzate**  
**Presidente**

**Dra. María de Lourdes Álbor Aguilera**  
**Vocal**

**M. en C. Margarito Coronado Maldonado**  
**Secretario**

c.c.p.- Expediente  
GATA/rcr

---

# Dedicatorias.

*Primeramente a Dios...fuente de mi inspiración en mis momentos de angustias, esmero, dedicación, aciertos y reveses, alegrías y tristezas que caracterizaron el transitar por este camino que hoy veo realizado, sin cuyo empuje no hubiese sido posible.*

*A mi familia...Papá (Pedro Rios Rios) tú haz sido sin duda uno de los principales precursores de este logro, nunca te desesperaste e hiciste lo imposible para que yo pudiera seguir con mis estudios, creíste que podía y siempre te preocupaste por lo que estaba haciendo, eso me mantuvo firme las veces que pude tambalearme; sé que se presentaron muchas dificultades para que yo lograra llegar hasta aquí pero salimos adelante y así será siempre.*

*Mamá (María de los Angeles Lorenzo Cruz) tú también te mantuviste ahí firme como siempre me lo demuestras, tú creatividad y dedicación me sacaron a camino muchas veces y tú incondicional comprensión siempre se impuso, muchas veces no me doy cuenta y paso por alto tus esfuerzos, pero es que si te agradeciera todo lo que haces por mí no terminaría nunca.*

*A mis Hermanas (Alejandra Rios Lorenzo y Roció Rios Lorenzo) quienes con sus sonrisas y alegría me demuestran que cada día vale la pena vivir y cuando me dicen ¡hermanita! además de la satisfacción que me generan me recuerdan el compromiso que tengo con ellas: darles el mejor ejemplo.*

*A mis abuelitos (Pascuala Rios, Cecilio Rios, Juana Cruz y Liborio Lorenzo) y bisabuelita Esperanza (que me lleno bendiciones y se que aun lo hace junto con Dios) por creer en mí, por sus bendiciones y por sus consejos, son para mí un gran ejemplo de vida y superación.*

*Familia...Jamás encontrare la forma de agradecer el cariño, comprensión y apoyo brindado en los momentos buenos y malos de mi vida, hago este triunfo compartido, esperando que comprendan que mis esfuerzos son inspirados en cada uno de ustedes, los amo.*

**TERMINAR LO EMPEZADO.**

*Si no es aquí... ¿Dónde? , Si no es hoy... ¿Cuándo? , Si no soy YO... ¿Quién?  
Continúa tu desarrollo a través del esfuerzo y la dedicación.*

---

# Agradecimientos.

*El presente trabajo se realizó en el Laboratorio de Celdas Solares de la Escuela Superior de Física y Matemáticas del Instituto Politécnico Nacional, bajo la dirección de la Doctora María de Lourdes Albor Aguilera y el Doctor Osvaldo Vigil Galán.*

*A la Doctora María de Lourdes Albor Aguilera y al Doctor Osvaldo Vigil Galán: por su apoyo, confianza y sobretodo por creer en mí para sacar adelante el tema de tesis, por brindarme tiempo para sacarme de mis dudas, por darme ánimo para hacer las tareas encomendadas cada vez mejor, por hacerme parte de su equipo de trabajo, por tomar en cuenta mis opiniones, por sus consejos y regaños por que de estos igualmente aprendí, simplemente y sencillamente por darme la oportunidad de cumplir uno de mis sueños que con la culminación de este trabajo de tesis se ha hecho realidad ,infinitas gracias.*

*Al Doctor Martin Daniel Trejo Valdez: por su gran ayuda en la obtención del presente trabajo y por brindarme un poco de su tiempo para aclarar mis dudas, gracias.*

*A Eduardo Franco García: por su paciencia y disposición para enseñarme a manejar el equipo de experimentación utilizado en este trabajo de tesis, gracias amigo.*

*A mis amigos del laboratorio de celdas solares: por brindarme su amistad, consejos, apoyo, por aquellas sonrisas que hicieron muy amena mi estancia, gracias por hacer de cada instante un recuerdo inolvidable.*

*A mis amigos y profesores de E.S.I.Q.I.E. y el Tae Kwon Do definitivamente sus palabras y sonrisas hicieron efecto en mí para bien, gracias.*

*Al Doctor Yasuhiro Matsumoto Kuwahara del CINVESTAV: por facilitarme la oportunidad de obtener resultados de microscopia electrónica de barrido.*

*A la Escuela Superior de Física y Matemáticas-IPN: por haberme facilitado el equipo necesario para llevar a cabo este trabajo de tesis.*

*Este trabajo está patrocinado en parte por la Secretaria de Investigación y Posgrado del IPN, proyecto SIP-20113702 y CONACYT 84881.*

# Índice general

	Pág.
<b>Índice general</b> .....	i
<b>Índice de figuras</b> .....	iii
<b>Índice de tablas</b> .....	vi
<b>Resumen</b> .....	vii
<b>Introducción</b> .....	viii
<b>Justificación</b> .....	xi
<b>Simbología</b> .....	xii
<b>Capítulo 1. Antecedentes</b> .....	1
1.1. Energías renovables.....	1
1.2. Generaciones de celdas fotovoltaicas o solares.....	3
1.3. Tipos de paneles solares.....	4
1.4. Películas delgadas de CuInGaSe <sub>2</sub> (CIGS) y Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> (CZTS) para celdas solares.....	6
Bibliografía.....	13
<b>Capítulo 2. Conceptos teóricos</b> .....	15
2.1. Celda solar o celda fotovoltaica.....	15
2.2. Semiconductor.....	15
2.3. Unión p-n.....	17
2.4. Efecto fotovoltaico.....	18
2.5. Película delgada y usos.....	19
2.6. Propiedades del Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> (CZTS).....	20
2.7. Propiedades del Cobre.....	21
2.8. Propiedades del Zinc.....	21
2.9. Propiedades del estaño.....	22
2.10. Propiedades del azufre.....	22
2.11. Estructura de la celda de CZTS.....	23
Bibliografía.....	24
<b>Capítulo 3. Desarrollo experimental</b> .....	25
3.1. Sintetización de solución precursora para el Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> (CZTS)..	25
3.1.1. Procedimiento 1.....	26
3.1.2. Procedimiento 2.....	26
3.1.3. Procedimiento 3.....	27
3.2. Limpieza de sustratos.....	31
3.3. Depósito por rocío químico.....	33
3.3.1. Parámetros de depósito en la técnica rocío químico.....	36
3.4. Depósitos de películas delgadas de CZTS por el método de rocío químico.....	37
3.5. Técnicas de caracterización.....	40
3.5.1. Difracción de rayos X.....	40
3.5.2. Espectroscopía RAMAN.....	41

3.5.3. Microscopia electrónica de barrido, SEM.....	43
3.5.4. Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS, EDX)...	45
3.6. Potencial de hidrogeno o pH.....	45
3.7. Perfilometría.....	46
Bibliografía.....	47
<b>Capítulo 4.Resultados.....</b>	<b>48</b>
4.1 .pH de la solución precursora.....	48
4.2. Parámetros para la obtención de películas delgadas de CZTS.....	49
4.3. Composición química.....	50
4.3.1. Espectroscopia de energía dispersiva de los rayos X (EDS).....	50
4.4. Propiedades estructurales.....	51
4.4.1. Difracción de rayos X.....	51
4.4.2. Espectroscopia RAMAN.....	57
4.5. Perfilometría.....	60
4.6. Propiedades morfológicas.....	61
4.6.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	61
Bibliografía.....	71
<b>Conclusiones.....</b>	<b>72</b>
<b>Recomendaciones.....</b>	<b>74</b>

# Índice de figuras

	Pág.
<b>Figura 1.</b> Mapa de radiación solar de la república mexicana.....	x
<b>Figura 1.1.</b> Estructura de celda solar de CZTS.....	10
<b>Figura 2.1.</b> Componentes de una celda solar.....	15
<b>Figura 2.2.</b> Brecha de energía de un metal, semiconductor y aislante.....	16
<b>Figura 2.3.</b> Unión p-n formada por contacto del semiconductor tipo p y n.....	18
<b>Figura 2.4.</b> Estructura cristalina del mineral kesterita ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ).....	20
<b>Figura 2.5.</b> Tabla periódica de elementos químicos que muestra al Cu, Zn, Sn y S.....	21
<b>Figura 2.6.</b> Estructura de la celda solar con película delgada de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .....	23
<b>Figura 3.1.</b> Soluciones precursoras: a) cloruro de cobre $\text{CuCl}_2$ , b) Cloruro de estaño $\text{SnCl}_4$ , c) Acetato de zinc $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ , d) Tiourea $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$ .....	26
<b>Figura 3.2.</b> Formación de precipitado.....	27
<b>Figura 3.3.</b> Balanza analítica digital marca AND, HR-200 y reactivos usados.....	27
<b>Figura 3.4.</b> Solución de estaño más ácido clorhídrico.....	28
<b>Figura 3.5.</b> Preparación de solución de cloruro de cobre.....	29
<b>Figura 3.6.</b> Preparación de solución precursora del CZTS.....	29
<b>Figura 3.7.</b> Solución precursora en el embudo de separación.....	30
<b>Figura 3.8.</b> Sustratos en solución de acetona, alcohol isopropílico y agua destilada.....	31
<b>Figura 3.9.</b> Baño ultrasónico BRANSON 1510 de ESFM-IPN.....	32
<b>Figura 3.10.</b> Esquema de depósito de la solución por el proceso de rocío químico.....	34
<b>Figura 3.11.</b> Imagen general del sistema de rocío químico y sus componentes.....	35
<b>Figura 3.12.</b> Lámparas del horno de 1600 W.....	36
<b>Figura 3.13.</b> Horno con baño de estaño.....	36
<b>Figura 3.14.</b> Depósito sobre baño de estaño del horno.....	37
<b>Figura 3.15.</b> Capa de grafito sobre una cara del sustrato.....	38
<b>Figura 3.16.</b> Termopar digital, marca: Cole Parmer, Digi-Sense.....	39
<b>Figura 3.17.</b> Depósitos de CZTS, listos para analizar.....	40
<b>Figura 3.18.</b> Difracción de rayos X.....	41
<b>Figura 3.19.</b> Equipo de difracción de rayos X GBC de ESFM-IPN.....	41
<b>Figura 3.20.</b> Componentes del equipo de espectroscopia Raman.....	42
<b>Figura 3.21.</b> Equipo de espectroscopia RAMAN, LabRam imagen proporcionada por el IREC, Barcelona, España.....	42
<b>Figura 3.22.</b> Interacción de un haz incidente de electrones con la muestra...	44
<b>Figura 3.23.</b> Diagrama del interior de un microscopio electrónico de barrido	44

<b>Figura 3.24.</b> Microscopio electrónico de barrido Quanta, imagen proporcionada por el Centro de investigación en ciencia aplicada y tecnología avanzada (CICATA).....	44
<b>Figura 3.25.</b> Equipo para medir pH, conductronic pH120 de ESFM-IPN.....	45
<b>Figura 3.26.</b> Perfilometro AMBIOS TECHNOLOGY de ESFM-IPN.....	46
<b>Figura.4.1.</b> Espectros de difracción de rayos X de: A1) 420°C con un tiempo de depósito= 27 min. , A2)350°C, A3)370°C, A4)390°C, A5)420°C con un tiempo de depósito= 10 min.....	53
<b>Figura.4.2.</b> Espectros de difracción de rayos X sin glicina usando una temperatura de 390°C: A6) y A7) con un tiempo de deposito= 30 min. , A8) yA9) con un tiempo de deposito= 60 min.....	54
<b>Figura.4.3.</b> Espectros de difracción de rayos X con glicina usando un tiempo de depósito = 10 min.: A10)370°C y A11)390°C.....	55
<b>Figura.4.4.</b> Espectros de difracción de rayos X usando una temperatura de 390°C y un tiempo de depósito = 10 minutos: A12) variación Cu 0.0081M y A13) variación Zn 0.00225M.....	56
<b>Figura.4.5.</b> Espectros de difracción de rayos X de: A1) 420°C con un tiempo de depósito= 27 min. , A3)370°C, A4)390°C con un tiempo de depósito= 10 min. y A6)30 min. y A8)60 min. a una temperatura de 390°C	56
<b>Figura.4.6.</b> Espectro RAMAN de CZTS ( $336\text{cm}^{-1}$ ) y A1 ( $332\text{cm}^{-1}$ ) con lambda de 532 nm.....	57
<b>Figura.4.7.</b> Espectro RAMAN de $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ y A1 ( $332\text{cm}^{-1}$ ) con lambda de 532 nm.....	58
<b>Figura.4.8.</b> Superficie de A9, a; zona oscura y b; zona clara.....	59
<b>Figura.4.9.</b> Espectro RAMAN de A9 en zona a ( $326\text{cm}^{-1}$ ) y b ( $327\text{cm}^{-1}$ ) con lambda de 532 nm.....	59
<b>Figura.4.10.</b> Espectros RAMAN a 390°C de: A7) en 30 minutos ( $334\text{cm}^{-1}$ ), A10) ( $333\text{cm}^{-1}$ ) y A) 12 ( $333\text{cm}^{-1}$ ) en10 minutos con lambda de 532 nm.....	60
<b>Figura.4.11.</b> Escalón realizado en las muestras para medir espesor.....	60
<b>Figura.4.12.</b> Imágenes de SEM tomadas a 15 kV, 2000X y SE, a) A2 depositada a 350 °C en 10 minutos b) A4 depositada a 390 °C,c) A6 depositada a 390 °C en 30 minutos d) A3 depositada a 370 °C en 10 minutos e) A5 depositada a 420 °C en 10 minutos f) A8 depositada a 390 °C en 60 minutos.....	63
<b>Figura.4.13.</b> Imágenes de SEM tomadas a 15 kV, 4000X y SE, a) A2 depositada a 350 °C en 10 minutos b) A4 depositada a 390 °C en 10 minutos c) A6 depositada a 390 °C en 30 minutos d) A3 depositada a 370 °C en 10 minutos e) A5 depositada a 420 °C en 10 minutos f) A8 depositada a 390 °C en 60 minutos.....	64
<b>Figura.4.14.</b> Imágenes de SEM tomadas a 15 kV, 8000X y SE, a) A2 depositada a 350 °C en 10 minutos b) A4 depositada a 390 °C en 10 minutos c) A6 depositada a 390 °C en 30 minutos d) A3 depositada a 370 °C en 10 minutos e) A5 depositada a 420 °C en 10 minutos f) A8 depositada a 390 °C en 60 minutos.....	65
<b>Figura.4.15.</b> Imágenes de SEM tomadas a 15 kV y SE,a) y b) pertenecen a A5 depositada a 420 °C en 10 minutos.....	67

<b>Figura.4.16.</b> Imágenes de SEM tomadas a 15 kV ,SE y diferente escala, a) y b) pertenecen a A6 depositada a 390 °C en 30 minutos , c) y d) pertenecen a A7 depositada a 390°C en 30 minutos.....	67
<b>Figura.4.17.</b> Imágenes de SEM tomadas a 15 kV ,SE y diferente escala, a) y b) pertenecen a A8 depositada a 390 °C en 60 minutos , c) y d) pertenecen a A9 depositada a 390°C en 60 minutos.....	68
<b>Figura.4.18.</b> Imagen de SEM tomada a 5kV, SE y 19 430X de A9 depositada a 390°C y 60 minutos.....	69
<b>Figura.4.19.</b> Imágenes de SEM tomadas a diferente voltaje y SE, a) b) y c) pertenecen a A12 depositada a 390 °C en 10 minutos, d) e) y f) pertenecen a A13 depositada a 390°C en 10 minutos.....	70

# Índice de tablas

	<b>Pág.</b>
<b>Tabla 1.1.</b> Avances de la aplicación de la técnica de rocío químico.....	12
<b>Tabla 2.1.</b> Propiedades del CZTS.....	20
<b>Tabla 2.2.</b> Propiedades del cobre.....	21
<b>Tabla 2.3.</b> Propiedades del zinc.....	22
<b>Tabla 2.4.</b> Propiedades del estaño.....	22
<b>Tabla 2.5.</b> Propiedades del azufre.....	23
<b>Tabla 3.1.</b> Preparación de solución precursora.....	30
<b>Tabla 3.2.</b> Diferentes soluciones utilizadas en los depósitos.....	30
<b>Tabla 4.1.</b> pH de las soluciones.....	48
<b>Tabla 4.2.</b> Parámetros manejados en depósitos sin glicina.....	49
<b>Tabla 4.3.</b> Parámetros manejados en depósitos con glicina.....	49
<b>Tabla 4.4.</b> Parámetros manejados en depósitos con variación de cobre y zinc.....	49
<b>Tabla 4.5.</b> Composicion química y relaciones obtenida en las muestras.....	50
<b>Tabla 4.6.</b> Ángulos y comparación entre parámetros de red de obtenidos y reportados para el CTZS.....	52
<b>Tabla 4.7.</b> Picos RAMAN obtenidos y picos de CZTS, $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ .....	58
<b>Tabla 4.8.</b> Espesor de las películas delgadas de CZTS obtenidas.....	61
<b>Tabla 4.9.</b> Composicion química en partícula de A6 y A7.....	68
<b>Tabla 4.10.</b> Composicion química en partículas de A8 y A9.....	69

# Resumen

Recientemente se ha obtenido el  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) el cual es un material novedoso para aplicarse en celdas solares. Actualmente se han realizado trabajos de investigación para la obtención del CZTS en diferentes países, sin embargo los métodos de obtención son muy costosos y su aplicación se limita únicamente a nivel laboratorio.

El CZTS representa una posible alternativa para substituir al  $\text{CuInGaSe}_2$  (CIGS) material que contiene selenio que es toxico e indio y galio que son poco abundantes en la corteza terrestre, actualmente es producido por una técnica de evaporación al vacío que es costosa y requiere mucho tiempo de depósito.

El CZTS es una de las capas de material absorbadora más prometedora por el bajo costo de películas delgadas en celdas solares. Las películas de CZTS se han depositado por métodos de depósito físicos de vapor como haz de átomos pulverizado, evaporación térmica, sulfurización de precursores pulverizados / evaporizados, pulverización y evaporación secuencial, co-evaporación, multi-etapas de evaporación y depósito por ablación laser. Además métodos de depósito químico como sol-gel, electroquímico y rocío químico se han estado utilizando.

Investigadores han reportado el depósito del CZTS por técnicas como: serigráfico por Zhihua Zhou, sol-gel por Kunihiko Tanaka y Noriko Moritake, multi etapas de evaporación por A. Weber, entre otras. El CZTS en este trabajo fue depositado por rocío químico, técnica que es eficiente y de bajo costo para la obtención de películas delgadas. La fase kesterita del CZTS puede ser utilizada en dispositivos fotovoltaicos.

Para aplicar la técnica de rocío químico se sintetizó la solución precursora la cual fue homogénea y transparente, se definieron los valores de los parámetros utilizados en los depósitos algunos se mantuvieron fijos otros como el tiempo y la temperatura de depósito se variaron. Por otro lado se realizaron depósitos agregando glicina en la solución precursora para evitar precipitación y depósitos variando concentración de cobre y zinc, para saber la modificación en el azufre.

Para saber si se obtuvo el CZTS se realizó la caracterización de las películas delgadas como; difracción de rayos-X para identificar la fase del CZTS en el material depositado, espectroscopia RAMAN para corroborar que realmente se obtuvo el CZTS en el depósito y que no se trata de la fase de otro material pues existen otros materiales que poseen fases similares al del CZTS principalmente  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  y el ZnS, microscopia electrónica de barrido para analizar la morfología de las películas y finalmente espectroscopia de energía dispersiva de los rayos-X(EDS) para analizar la composición química de las películas delgadas obtenidas. La glicina no presentó cambios muy sobresalientes en la formación del CZTS y la variación de cobre y zinc desfavoreció la composición química del azufre, sin embargo se obtuvo una fase que resulta ser prometedora para dispositivos fotovoltaicos utilizando la técnica de rocío químico.

# Introducción

Hace unos 230 años se produjo la denominada revolución industrial los conocimientos acumulados por el ser humano desde el renacimiento y en especial, durante la segunda mitad del siglo XVII y las primeras décadas del XVIII, posibilitaron avances técnicos que permitieron realizar trabajos que requerían mucha más energía que la que podían suministrar los músculos de personas o animales. Ello se logró aprovechando la energía liberada en la combustión de un combustible de origen biológico, el carbón, que aparecía concentrado en yacimientos, para accionar máquinas de vapor. Las mayores temperaturas que era posible alcanzar y la mayor cantidad de trabajo que podía desarrollarse, dieron lugar a avances en la producción de nuevos materiales, los cuales, a su vez, permitieron perfeccionar las máquinas, con lo que su eficiencia aumentaba.

Esa revolución industrial dio origen a un crecimiento de la población, que cada vez tenía mejores condiciones de vida y que requería cantidades de energía por persona mucho mayores, lo que finalmente desembocó en una situación como la del momento actual, caracterizada por la inquietud que generan problemas como el agotamiento de los combustibles fósiles o el calentamiento global, aparentemente derivado de la emisión de gases con efecto invernadero, como el dióxido de carbono, producidos por la combustión de los combustibles fósiles, el calentamiento global, la lluvia ácida y la contaminación atmosférica.

Problemas políticos y sociales importantes relacionados con la localización de las fuentes energéticas tradicionales, junto con los anteriores, han despertado un interés cada vez más extendido por encontrar nuevas fuentes de energía, caracterizadas por reponerse a un ritmo igual o superior al que son consumidas y a las que se denominan energías renovables[1].

Energías renovables: Se llama energía renovable a la que, administrada en forma adecuada, puede explotarse ilimitadamente ya que su cantidad disponible no disminuye a medida en que ésta se aprovecha.

¿Porqué utilizar renovables?

- Solución a los problemas de cambio climático;
- Diversificación del mercado energético;
- Oportunidad de posicionarse estratégicamente en el mercado de una nueva industria energética;

Ventajas de las renovables:

- Debido a su carácter sustentable son capaces de preservar las fuentes;
- Garantizan la seguridad y diversidad del suministro energético;
- Proveen servicios de energía sin impacto ambiental, contribuyendo a la protección del ecosistema de las generaciones presente y futuras;
- No requiere complejos sistemas de seguridad;

El uso de las nuevas fuentes de energía renovables es una tarea impostergable sin duda alguna; tanto en los países industrializados como en el nuestro, esto debe ser un tema prioritario en la agenda energética, pues trae como consecuencia el desarrollo económico, social y ambiental del país entre las fuentes renovables de energía se encuentran: la energía solar, la eólica, la biomasa, la mareomotriz entre otras [2].

### **Energía solar.**

El sol es una fuente de energía limpia, inagotable y gratuita. La transformación de energía solar en energía eléctrica puede realizarse en el propio lugar de consumo, sin tener que transportarse ni depender de otras infraestructuras [3].

El aprovechamiento de la energía solar, se realiza principalmente mediante la utilización de dos tipos de tecnologías:

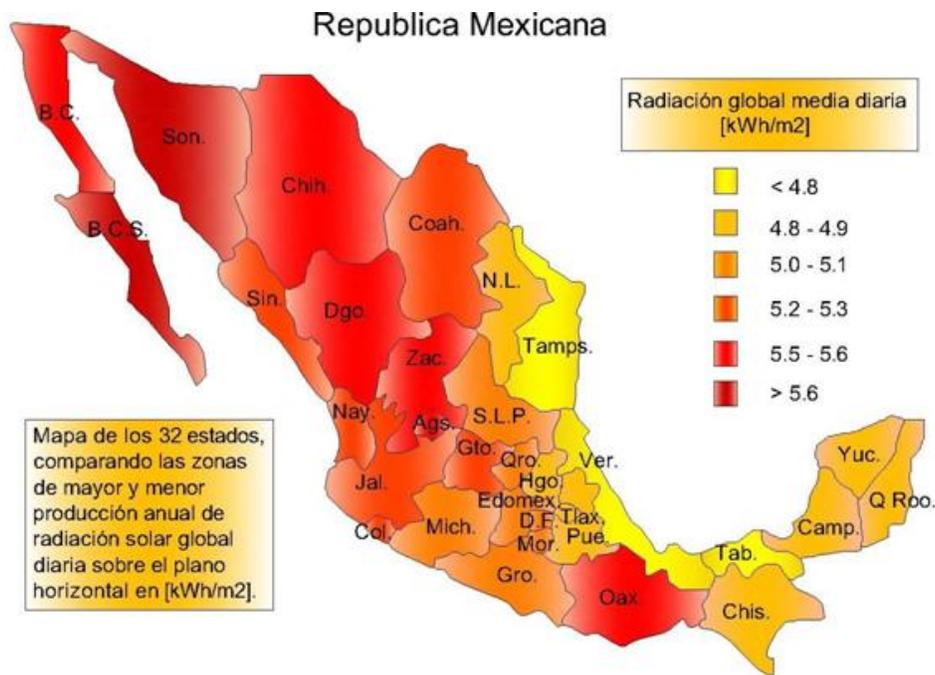
- Fotovoltaicas, que convierten la energía solar en energía eléctrica con celdas fotoeléctricas, hechas principalmente de silicio que reacciona con la luz.
- Termosolares, que usan la energía del sol para el calentamiento de fluidos, mediante colectores solares, que alcanzan temperaturas de 40 a 100 °C (planos), o “concentradores” con los que se obtienen temperaturas de hasta 500 °C [2].

En el caso de México, prácticamente todas las instalaciones fotovoltaicas que existen en el país se encuentran en comunidades rurales aisladas de la red

eléctrica, y muchas de ellas fueron instaladas por medio de programas gubernamentales de electrificación rural [3].

El potencial de energías renovables de México se debe a que el país cuenta con altos niveles de insolación. La radiación solar en México es una de las más altas en el mundo permite en promedio una generación eléctrica de 5 KW/m<sup>2</sup>, ver figura 1.

México recibe en promedio una mayor radiación solar que otros países donde se utiliza intensivamente celdas fotovoltaicas para la generación de energía eléctrica [4].



**Figura 1.** Mapa de radiación solar de la república mexicana.

# Justificación

Actualmente existe un gran número de investigaciones enfocadas a la aplicación de nuevos materiales en celdas solares para obtener materiales que proporcionen eficiencias mayores o igual que el silicio, material que hasta la actualidad presenta altas eficiencias de conversión de energía solar a energía eléctrica desafortunadamente el proceso para la obtención de celdas solares de silicio es muy caro.

Las celdas solares que se encuentran en el mercado están fabricadas de silicio, existen celdas solares elaboradas con otros materiales pero tienen usos más específicos la mayoría a nivel experimental, el  $\text{CuInGaSe}_2$  (CIGS) es aplicado en la tecnología de películas delgadas en celdas solares las cuales han alcanzado eficiencias de 20%.

Actualmente, la mayoría de las celdas solares CIGS se producen utilizando una técnica de evaporación al vacío llamada co-evaporación, que es costosa y lleva mucho tiempo. Utilizar este método a gran escala, es decir comercial, es bastante difícil y complicado.

Debido al éxito del CIGS y sus propiedades ha llevado a investigadores a explorar nuevos materiales que contengan elementos más abundantes, menos contaminantes y menos tóxicos, pero que además dichos materiales se puedan obtener por métodos de fácil uso y menos costosos es decir, que en un futuro se tomen en cuenta para proceso de fabricación a nivel industrial, el  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) sería una alternativa para reemplazar al CIGS.

El CZTS contiene elementos más abundantes como el estaño y el zinc en lugar del indio y el galio lo cual es preferible para la realización de celdas solares de bajo costo. Y el CZTS contiene menos material tóxico como el azufre en lugar de selenio y esto es deseable para aplicaciones amigables con el medio ambiente [1].

Películas delgadas de CZTS se han obtenido por métodos físicos y químicos dentro de las técnicas químicas está la de rocío químico que es una técnica muy barata y de fácil uso. Por lo anterior, en este trabajo se considera que la obtención de películas delgadas de CZTS por el método de rocío químico podría proporcionar resultados útiles para saber las características que presentan las películas obtenidas de CZTS y que puedan ser aplicadas en dispositivos fotovoltaicos.

# Simbología

<b>CIGS</b>	$\text{CuInGaSe}_2$
<b>CZTS</b>	$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$
<b>CdS</b>	Sulfuro de cadmio.
<b>ZnO:Al</b>	Oxido de zinc aluminizado.
<b>Cu</b>	Cobre.
<b>In</b>	Indio.
<b>Ga</b>	Galio.
<b>Se</b>	Selenio.
<b>Zn</b>	Zinc.
<b>Sn</b>	Estaño.
<b>S</b>	Azufre.
<b>Cd</b>	Cadmio.
<b>O</b>	Oxígeno.
<b>Mo</b>	Molibdeno.
<b>Al</b>	Aluminio.
<b>As</b>	Arsénico.
<b>HCl</b>	Acido clorhídrico.
<b>nm</b>	Nanómetro.
<b><math>\mu\text{m}</math></b>	Micrómetro.
<b><math>\text{lb/in}^2</math></b>	Libra por pulgada cuadrada.
<b><math>\text{g/cm}^3</math></b>	Gramo por centímetro cubico.
<b><math>\text{kW/m}^2</math></b>	Kilowatt por metro cuadrado.
<b>SE</b>	Electrones secundarios.
<b>kV</b>	Kilovolts.
<b>eV</b>	Electronvolt.
<b><math>^{\circ}\text{C}</math></b>	Grados celsius.
<b>Å</b>	Angstrom.
<b>W</b>	Watt.
<b>cm</b>	Centímetro.
<b><math>\text{cm}^{-1}</math></b>	Centímetro a la menos uno.
<b>Min.</b>	Minutos.
<b>ppm</b>	Partes por millón.
<b>M</b>	Concentración molar.
<b>g</b>	Gramos.
<b>ml</b>	Mililitros.
<b>%At.</b>	Porcentaje atómico.
<b>Eg.</b>	Energía de banda prohibida.

# Capítulo 1

## Antecedentes

### 1.1. Energías renovables.

La energía renovable es aquella que se produce en forma continua, y que posee como característica principal el ser inagotable y respetuosa con el medio ambiente. Existen varias fuentes de energía renovables, como son:

Energía eólica; es la energía cuyo origen proviene del movimiento de masa de aire es decir del viento. En la tierra el movimiento de las masas de aire se deben principalmente a la diferencia de presiones existentes en distintos lugares de esta [5].

Energía mareomotriz; se debe a las fuerzas gravitatorias entre la luna, la Tierra y el Sol, que originan las mareas, es decir, la diferencia de altura media de los mares según la posición relativa entre estos tres astros. Esta diferencia de alturas puede aprovecharse en lugares estratégicos como golfos, bahías o estuarios utilizando turbinas hidráulicas que se interponen en el movimiento natural de las aguas, junto con mecanismos de canalización y depósito, para obtener movimiento en un eje[7].

Energía hidráulica; se basa en aprovechar la caída del agua desde cierta altura. La energía potencial, durante la caída, se convierte en cinética. El agua pasa por las turbinas a gran velocidad, provocando un movimiento de rotación que finalmente se transforma en energía eléctrica por medio de los generadores [8].

Energía de la biomasa; este tipo de energía procede del aprovechamiento de materia orgánica animal y vegetal o de residuos agroindustriales. Estos materiales, previo secado, se queman en calderas algo diferentes a las

convencionales. Puede utilizarse restos de industrias como las madereras, papeleras, almazaras o aquellas con residuos como la cáscara de almendra.

Existen dos tipos de utilidad de la biomasa:

Uso térmico: se utiliza el calor que procede de la combustión para alguno de los procesos industriales de la empresa.

Uso eléctrico: además del calor se consigue producir electricidad que, como en los casos anteriores, se vende a las compañías eléctricas que pagan por ellas una prima, por encima del precio de la electricidad convencional [9].

Energía geotérmica; es el calor que procede del interior de la Tierra. Parte de este calor procede de la radiación solar que es absorbida y acumulada por la Tierra. En este caso, la tierra actúa como un gigantesco colector solar. Otra parte corresponde al calor residual de cuando se formó el planeta hace 4.500 millones de años y que todavía está llegando a la superficie. Las aguas termales naturales son un ejemplo de esta energía, donde el propio calor de la tierra calienta el agua hasta temperaturas que, en algunos casos, llegan a evaporar el agua [10].

Energía solar; es aquella que proviene del aprovechamiento directo de la radiación del sol y de la cual se obtiene calor y electricidad. El calor se obtiene mediante colectores térmicos y la electricidad a través de celdas solares o fotovoltaicas [11] en las cuales su funcionamiento se basa en el efecto fotovoltaico.

El efecto fotovoltaico fue reconocido por primera vez en 1839 por el físico francés Alexandre-Edmond Becquerel. Sus estudios sobre el espectro solar, magnetismo, electricidad y óptica son el pilar científico de la energía fotovoltaica [12].

La primera celda solar se construyó hasta 1883. Su autor fue Charles Fritts, preparo capas delgadas de selenio comprimiendo en forma de fundido entre dos placas de metales diferentes, sobre la superficie de selenio presiono una lamina de oro para formar el empalme. Este primitivo dispositivo presentaba una eficiencia de sólo un 1%.

La era moderna de la tecnología de potencia solar no llegó hasta el año 1954 cuando los Laboratorios Bell, descubrieron, de manera accidental, que los

semiconductores de silicio dopado con ciertas impurezas, eran muy sensibles a la luz [13].

Las celdas fotovoltaicas o celdas solares; son dispositivos formados por metales sensibles a la luz que desprenden electrones cuando los fotones inciden sobre ellos. Convierten energía luminosa en energía eléctrica [14].

## **1.2. Generaciones de celdas fotovoltaicas o solares.**

La primera generación de celdas fotovoltaicas, consistía en una gran superficie de cristal simple. Una simple capa con unión diodo p-n, capaz de generar energía eléctrica. Estas celdas están fabricadas, usualmente, usando un proceso de difusión con obleas de silicio. Esta primera generación (conocida también como celdas solares basadas en oblea) son, actualmente, (2007) la tecnología dominante en la producción comercial y constituyen, aproximadamente, el 86% del mercado de celdas solares terrestres.

La segunda generación de materiales fotovoltaicos, se basan en el uso de depósitos epitaxiales muy delgados de semiconductores sobre obleas con concentradores. Hay dos clases de células fotovoltaicas epitaxiales: las espaciales y las terrestres. Las celdas espaciales, usualmente, tienen eficiencias más altas (28-30%) y tienen un costo más alto. En las terrestres la película delgada se ha desarrollado usando procesos de bajo coste, pero tienen una eficiencia (7-9%), más baja, y por razones evidentes, se cuestionan para aplicaciones espaciales.

Las predicciones antes de la llegada de la tecnología de película delgada apuntaban a una considerable reducción de costos para células solares de película delgada. Reducción que ya se ha producido. Actualmente hay un gran número de tecnologías de materiales semiconductores bajo investigación para la producción en masa. Se pueden mencionar, entre estos materiales, al silicio amorfo, silicio policristalino, silicio microcristalino, telurio de cadmio y sulfuros y seleniuros de indio. Teóricamente, una ventaja de la tecnología de película delgada es su masa reducida, muy apropiada para paneles sobre materiales muy ligeros o flexibles. Incluso materiales de origen textil.

La llegada de películas delgadas de Ga y As para aplicaciones espaciales (denominadas celdas delgadas) con potenciales de eficiencia por encima del 37%, actualmente en estado de desarrollo para aplicaciones de elevada potencia específica. La segunda generación de celdas solares constituye un pequeño segmento del mercado fotovoltaico terrestre, y aproximadamente el 90% del mercado espacial.

La tercera generación de celdas fotovoltaicas, que se están proponiendo en la actualidad son muy diferentes de los dispositivos semiconductores de las generaciones anteriores, ya que realmente no presentan la tradicional unión p-n para separar los portadores de carga generados. Para aplicaciones espaciales, se están estudiando dispositivos de huecos cuánticos (puntos cuánticos, cuerdas cuánticas, etc.) y dispositivos que incorporan nanotubos de carbono, con un potencial de más del 45% de eficiencia. Para aplicaciones terrestres, se encuentran en fase de investigación dispositivos que incluyen celdas fotoelectroquímicas, celdas solares de polímeros, celdas solares de nanocristales y celdas solares de tintas sensibilizadas.

Una hipotética cuarta generación de celdas solares, consistiría en una tecnología fotovoltaica compuesta en las que se mezclan, conjuntamente, nanopartículas con polímeros para fabricar una capa simple multiespectral [13].

### **1.3. Tipos de paneles solares.**

Existen diferentes tipos de paneles solares en función de los materiales semiconductores.

Los tipos de paneles solares que se pueden encontrar en el mercado son:

*Silicio Puro monocristalino.* Basados en secciones de una barra de silicio perfectamente cristalizado en una sola pieza. En laboratorio se han alcanzado rendimientos máximos del 24,7% para éste tipo de paneles siendo en los comercializados del 16%.

*Silicio puro policristalino.* Los materiales son semejantes a los del tipo anterior aunque en este caso el proceso de cristalización del silicio es diferente. Los paneles policristalinos se basan en secciones de una barra de silicio que se

ha estructurado desordenadamente en forma de pequeños cristales. Son visualmente muy reconocibles por presentar su superficie un aspecto granulado. Se obtiene con ellos un rendimiento inferior que con los monocristalinos (en laboratorio del 19.8% y en los módulos comerciales del 14%) siendo su precio también más bajo.

Por las características físicas del silicio cristalizado, los paneles fabricados siguiendo esta tecnología presentan un grosor considerable. Mediante el empleo del silicio con otra estructura o de otros materiales semiconductores es posible conseguir paneles más finos y versátiles que permiten incluso en algún caso su adaptación a superficies irregulares. Son los denominados paneles de lámina delgada. Así pues, los tipos de paneles de lámina delgada son:

*Silicio amorfo.* Basados también en el silicio, pero a diferencia de los dos anteriores, este material no sigue aquí estructura cristalina alguna. Paneles de este tipo son habitualmente empleados para pequeños dispositivos electrónicos (Calculadoras, relojes) y en pequeños paneles portátiles. Su rendimiento máximo alcanzado en laboratorio ha sido del 13% siendo el de los módulos comerciales del 8%.

*Teluro de cadmio.* Rendimiento en laboratorio 16% y en módulos comerciales 8%.

*Arseniuro de Galio.* Uno de los materiales más eficientes. Presenta unos rendimientos en laboratorio del 25.7% siendo los comerciales del 20%.

*Diseleniuro de cobre en indio.* Con rendimientos en laboratorio próximos al 17% y en módulos comerciales del 9%.

Existen también los llamados paneles *Tándem* que combinan dos tipos de materiales semiconductores distintos. Debido a que cada tipo de material aprovecha sólo una parte del espectro electromagnético de la radiación solar, mediante la combinación de dos o tres tipos de materiales es posible aprovechar una mayor parte del mismo. Con este tipo de paneles se ha llegado a lograr rendimientos del 35%. Teóricamente con uniones de 3 materiales podría llegarse hasta rendimientos del 50%.

La mayoría de los módulos comercializados actualmente están realizados de silicio monocristalino, policristalino y amorfo. El resto de materiales se emplean para aplicaciones más específicas y son más difíciles de encontrar en el mercado.

Mención especial merece una nueva tecnología que esta llamada a revolucionar el mundo de la energía solar fotovoltaica. Se trata de un nuevo tipo de panel solar muy fino, muy barato de producir y que según dicen sus desarrolladores presenta el mayor nivel de eficiencia de todos los materiales. Este nuevo tipo de panel esta basado en el Cobre, Indio, Galio y selenio (CIGS) se prevé que en un futuro no muy lejano, debido a su competitiva relación entre producción de energía/costo pueda llegar a sustituir a los combustibles fósiles en la producción de energía [15].

#### **1.4. Películas delgadas de $\text{CuInGaSe}_2$ (CIGS) y $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) para celdas solares.**

El tema es que hasta la fecha las celdas solares hechas de silicio son las más eficientes. Pero un nuevo estilo de paneles solares está ganando cada vez más terreno, se trata de los CIGS, paneles hechos a partir de Cobre, Indio, Galio y Selenio [16]. El dispositivo de película delgada que tiene record mundial de 20% de eficiencia [19].

Actualmente, hay diversos centros de investigación como el de Luxemburgo o el de California que están desarrollando soluciones de bajo costo para el método de procesado de los paneles solares basados en CIGS.

Yang Yang, profesor de la UCLA, publicó un estudio en la revista *Thin Solid Films* el pasado 7 de julio, en el que junto a sus colegas demuestran cómo han desarrollado un proceso de bajo costo para fabricar estos paneles a gran escala. “Los materiales basados en CIGS pueden demostrar una eficiencia muy alta”, dijo William Hou, parte del equipo. “Ya se han demostrado niveles cercanos al 20%, pero todavía el proceso de fabricación es costoso”.

Actualmente, la mayoría de los paneles solares CIGS se producen utilizando una técnica de evaporación al vacío llamada co-evaporación, que es costosa y lleva mucho tiempo. Los elementos activos, cobre, indio, galio y selenio,

son calentados y depositados sobre una superficie en un vacío. Utilizar este método a gran escala, es decir comercial, es bastante difícil y complicado [17].

Sin embargo, los elementos constituyentes de la celda solar CIGS son caros (In y Ga) y tóxicos (Se) [31]. Hay una extrema necesidad de fabricar celdas solares de bajo costo, alta eficiencia de conversión y libre de materiales contaminantes.

El éxito de las celdas solares CIGS a llevado a muchos investigadores en los últimos años a explorar nuevos y novedosos materiales como  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  y otros cuaternarios. Los elementos presentes en la composición de estos semiconductores son relativamente baratos, abundantes y no tóxicos, la abundancia de los elementos Cu, Zn, Sn, S y Se, están en la corteza terrestre en 50, 75, 2.2, 260 y 0.05 ppm [22].

En contraste el CZTS es un semiconductor compuesto materiales abundantes y por lo tanto de bajo costo, además son no tóxicos [31].

En 1988, Ito y Nazakawa reportaron, por primera vez, el efecto fotovoltaico en el heterodiodo que consiste de película delgada de CZTS preparada por haz de átomos pulverizado sobre un sustrato de acero inoxidable. En 1997 Friedlmeier y colaboradores fabricaron películas delgadas de CZTS por evaporación térmica de elementos y calcogenuros binarios en alto vacío y reportaron para la heterounión de esta película, la más alta eficiencia de conversión de 2.3% [20].

Después Katagiri y sus colaboradores reportaron la eficiencia de conversión de la película delgada de CZTS para celdas solares de 6.7% [32]. Katagiri y sus colaboradores reportaron la preparación de película delgada de CZTS por: RF-pulverización seguido de una sulfurización, co-pulverización y sulfurización evaporación de haz de electrones [24].

Las películas de CZTS se han depositado por métodos de depósito físicos de vapor como haz de átomos pulverizado, evaporación térmica, sulfurización de precursores pulverizados / evaporizados, pulverización y evaporación secuencial, co-evaporación, multi etapas de evaporación y depósito por ablación láser. Además métodos de depósito químico como; foto-químico, sol-gel, electroquímico y rocío químico se han estado utilizando [22].

Después de las eficiencias reportadas por katagiri y sus colaboradores en 2008 una gran cantidad de documentos han sido publicados para la fabricación y caracterización de películas delgadas de CZTS y sus celdas solares [32].

2008:R.Scurr y sus colaboradores [30] publicaron, *The crystallisation of  $Cu_2ZnSnS_4$  thin film solar cell absorbers from co-electroplated Cu–Zn–Sn precursors*. Explican que el depósito electroquímico de cobre, zinc, estaño y una posterior sulfurización es una técnica de fabricación alternativa para la producción de celdas solares basadas en películas delgadas de  $Cu_2ZnSnS_4$ . Muestran dos caminos de reacción diferentes dependiendo de la proporción de metal depositado en la película, ricas en cobre y pobres en cobre. La fase fusión puede ser ventajosa del metal puede ser ventajosa en la cristalización de la kesterita [30].

Noviembre del 2008:T.Todorov y colaboradores [33] publicaron,  *$Cu_2ZnSnS_4$  films deposited by a soft-chemistry method*. Las películas fueron depositadas sobre un sustrato de vidrio por el uso de una técnica de impresión. Una serie de materiales precursores fueron sintetizados por una ruta química – suave. Las suspensiones fueron preparadas con y sin la adición de un aglutinante polimerico.los precursores de las películas se imprimieron y se sometieron a diferentes tratamientos térmicos en una atmosfera que contenía azufre.En algunos casos se detectaron fases secundarias. La adición de un aglutinante polímero mejora la uniformidad de la película pero impide el crecimiento cristalino [33].

Noviembre del 2008: A.Weber y colaboradores [35] publicaron, *Multi-stage evaporation of  $Cu_2ZnSnS_4$  thin films*. La evaporación en varias etapas es un método bien establecido para el crecimiento controlado de películas delgadas. Para aplicar esta técnica a la deposición de películas delgadas  $Cu_2ZnSnS_4$  investigaron dos secuencias diferentes: (A) usando  $Cu_2SnS_3$  como precursor para reaccionar con Zn-S y (B) usando ZnS como precursor para reaccionar con Cu-Sn-S. $Cu_2SnS_3$  y ZnS ambos están estructuralmente relacionados con  $Cu_2ZnSnS_4$ .Las capas preparadas a 380°C muestran para ambos tipos de muestra claramente la kesterita. Las celdas solares han alcanzado una eficiencia de conversión de 1.1% [35].

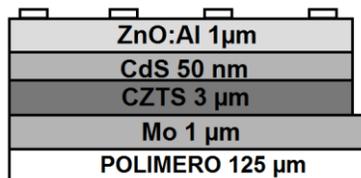
2009: Hideaki Araki y sus colaboradores [18] publicaron, *Preparation of  $Cu_2ZnSnS_4$  thin films by sulfurizing electroplated precursors*. Primero chaparon una capa de Cu sobre un sustrato de vidrio/Mo/Pd dentro de una solución acuosa de sulfato de cobre y ácido sulfúrico. Después sobre el Cu chaparon una capa de Sn con una solución acuosa de sulfato de estaño y ácido sulfúrico. Finalmente sobre el Sn chaparon una capa de Zn con una solución acuosa de sulfato de zinc obtuvieron el precursor vidrio/Mo/Pd/Cu/Sn/Zn, esta fue puesta en una placa de cristal con trozos de azufre, fue colocada en un horno eléctrico lleno de gas nitrógeno. Los precursores fueron sulfurizados a temperaturas de 300°C, 400°C 500 y 600°C en atmósfera de nitrógeno por dos horas. Una mayor optimización de la composición y la mejora de la morfología son necesarias para mejorar la eficiencia del CZTS producido por este método. La eficiencia fue de 0.98% [18].

Enero del 2009: Kunihiko Tanaka y sus colaboradores [31] publicaron,  *$Cu_2ZnSnS_4$  thin film solar cells prepared by non-vacuum processing*. Los dispositivos de celdas solares basados en  $Cu_2ZnSnS_4$  fueron preparadas en su totalidad por depósitos de no vacío técnica sobre sustratos de vidrio soda lima (SLG). La ventana de ZnO:Al, buffer CdS y la capa absorbente de CZTS la estructura de la celda solar Al/ZnO:Al/CdS/CZTS/Mo/SLG fue depositada por el método de sol-gel, baño químico y sulfurización por el método de sol-gel. La mejor celda solar mostró una eficiencia del 1.01%. Primer informe sobre celdas solares de película delgada CZTS en la que todas las capas de semiconductores fueron preparadas bajo condición de no vacío [31].

Noviembre del 2009: Noriko Moritake y sus colaboradores [26] publicaron, *Preparation of  $Cu_2ZnSnS_4$  thin film solar cells under non-vacuum condition*. Fabricaron películas delgadas de CZTS para celdas solares todas las capas del semiconductor fueron preparadas bajo un método con condiciones de no vacío. CZTS por sol-gel además se usó baño químico y sol-gel para sulfurización. Obtuvieron una eficiencia de conversión de 1.61% [26].

Junio del 2010: Zihua Zhou y colaboradores [38] publicaron, *Fabrication of  $Cu_2ZnSnS_4$  screen printed layers for solar cells*. Las capas de  $Cu_2ZnSnS_4$  han sido fabricadas exitosamente sobre sustratos flexibles de poliamida por serigrafía. Las

micropartículas de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  que son la principal materia prima para la preparación de la pasta de impresión. Fueron preparadas por bolas de molienda húmeda y métodos de sintetización. Se obtuvo una típica celda fotovoltaica que se observa en la figura 1.1, con la estructura polímero/Mo/CZTS/CdS/ZnO:Al/Al-red, mostró una eficiencia de 0.49%. Este trabajo presenta la posibilidad de utilizar un método fácil y amigable del medio ambiente para fabricar capas de CZTS a gran escala sobre sustratos flexibles [38].



**Figura 1.1.** Estructura de celda solar de CZTS [38].

2010: S.M Pawar y sus colaboradores [28] publicaron, *Single step electrosynthesis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) thin films for solar cell application*. Lograron sintetizar películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  utilizando un único método electrodeposición paso seguido por un recocido a  $550^\circ\text{C}$  durante una hora en atmósfera de argón. Las películas depositadas son casi estequiométricas y el método es una manera rentable y conveniente [28].

Marzo del 2010: Hyesun Yoo y JunHo Kim [36] publicaron, *Growth of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films using sulfurization of stacked metallic films*. Reportaron la fabricación de películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  a través de sulfurización de películas metálicas apiladas. Tres tipos de películas metálicas de Cu-Zn-Sn, es decir películas precursoras ricas en cobre, correctas en cantidad de cobre y pobres en cobre. La sulfurización de películas apiladas de aleación Cu-Zn-Sn se realizó a una temperatura relativamente alta  $570^\circ\text{C}$  con evaporación de polvo de azufre. Los resultados las películas muestran que las películas ricas en cobre, correctas en cantidad de cobre muestran una fase  $\text{Cu}_x\text{S}$  y las películas delgadas pobres en cobre no mostraron la fase  $\text{Cu}_x\text{S}$  [36].

2010: Teodor K. Todorov, Kathleen B. Reuter, and David B. Mitzi publicaron [34] *High-Efficiency Solar Cell with Earth-Abundant Liquid-Processed Absorber*, muestran un método de no vacío que combina ventajas de ambas soluciones que

contienen los presursos  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  que permite la fabricación de dispositivos de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se},\text{S})_4$  por encima del 9.6% de eficiencia [34].

2011: Moholkara y sus colaboradores [25] publicaron, Synthesis and characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films grown by PLD: Solar cells, depositaron  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) sobre molibdeno a diferentes tiempos aplicando la técnica de deposición por laser pulsado (PLD), realizaron análisis estructural, morfológico, composición y propiedades ópticas, con los resultados obtenidos sugieren que las películas de CZTS pueden ser útiles como una capa absorbente en celdas solares [25].

Por otro lado en la actualidad las películas delgadas de CZTS son convencionalmente preparadas en una atmósfera de vacío lo que hace que sea más costoso y complicado. Además no existen muchos reportes sobre la preparación de celdas solares con capa absorbente de CZTS depositada bajo condiciones de no vacío [31]. La técnica de rocío químico se clasifica como una técnica de no vacío.

La caracterización de películas delgadas de CZTS por rocío químico se ha descuidado en la mayoría de la literatura relacionada con CZTS sin embargo en 1996, Nakayama e Ito prepararon, en dos etapas, una película estequiometría de CZTS que tiene la estructura Kesterita. Usando la técnica de depósito de rocío químico sobre un sustrato de vidrio como primer paso y seguido por una sulfurización a  $550^\circ\text{C}$  en un segundo paso [20].

En la tabla 1.1 se presentan algunos avances en cuanto a la aplicación de la técnica de rocío químico para la obtención de películas delgadas de CZTS.

**Tabla 1.1. Avances de la aplicación de la técnica de rocío químico.**

	Cu(M)	Zn(M)	Sn(M)	S(M)	T.sustra. (°C)	Detalles
Nakayama. et.al.(1996) [27]	CuCl 0.02	ZnCl <sub>2</sub> 0.01	SnCl <sub>4</sub> 0.01	(CH <sub>3</sub> NH) <sub>2</sub> CS 0.08	280-360	-H <sub>2</sub> O/Etanol -2.5-3.0 mL/min N <sub>2</sub> , 3.2 L/min aire
Kamoun. et.al.(2007) [20]	CuCl 0.02	ZnCl <sub>2</sub> 0.01	SnCl <sub>4</sub> 0.01	(CH <sub>3</sub> NH) <sub>2</sub> CS 0.08	280-360	-----
Kumar et.al.(2009) [23]	CuCl <sub>2</sub> 0.01	ZnAc <sub>2</sub> 0.005	SnCl <sub>4</sub> 0.005	CH <sub>3</sub> NH) <sub>2</sub> CS 0.04	370-410	-H <sub>2</sub> O 12 mL/min,aire
Kumar. et.al.(2009) [21]	CuCl <sub>2</sub> 0.01	ZnAc <sub>2</sub> 0.005	SnCl <sub>4</sub> 0.005	(CH <sub>3</sub> NH) <sub>2</sub> CS 0.04	370	-H <sub>2</sub> O 12 mL/min (pH 3) aire -amonio
Kumar. et.al.(2010) [22]	CuCl <sub>2</sub> 0.009	ZnAc <sub>2</sub> 0.0045	SnCl <sub>4</sub> 0.005	(CH <sub>3</sub> NH) <sub>2</sub> CS 0.05	370	-H <sub>2</sub> O, aire
Yoo. et.al.(2011) [35]	CuCl <sub>2</sub> (proporción 1.6, 2.0,2.4)	ZnCl <sub>2</sub> (proporción 1)	SnCl <sub>4</sub> (proporción 1)	(CH <sub>3</sub> NH) <sub>2</sub> CS (proporción 10)	430	-H <sub>2</sub> O 0.5 mL/min, N <sub>2</sub>
Rajeshamon et al.(2011) [29]	CuCl 0.02	ZnAc <sub>2</sub> 0.0125	SnCl <sub>4</sub> /SnCl <sub>2</sub> 0.0125	(CH <sub>3</sub> NH) <sub>2</sub> CS 0.15	350	-H <sub>2</sub> O 8 mL/min -Compressed Air

Rocío químico es una técnica de bajo costo y versátil que es ampliamente utilizada para depositar seleniuro, azufre y películas semiconductoras de oxido. [23].

Por lo anterior en este trabajo se reporta el depósito de películas delgadas de Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> por la técnica de rocío químico.

## Bibliografía.

- [1]. <http://www.reverte.com/catalogo/img/pdfs/9788429179125.pdf>
- [2]. <http://www.renovables.gob.mx/>
- [3]. <http://www.sener.gob.mx/>
- [4]. <http://www.suelosolar.es/newsolares/newsol.asp?id=5992&idp=63>
- [5]. <http://www.tecnositio.com/energia/renovable.html>
- [6]. <http://web.ing.puc.cl/~power//alumno03/alternativa.htm>
- [7]. <http://www.redpermacultura.org/articulos/17-energias-alternativas/136-energia-mareomotriz.htm>
- [8]. <http://www.profesorenlinea.cl/fisica/EnergiaHidraulica.htm>
- [9]. <http://www.istas.net/ecoinformas08/web/index.asp?idpagina=818>
- [10]. [http://www.geotermiasolar.net/que\\_geotermia.html](http://www.geotermiasolar.net/que_geotermia.html)
- [11]. <http://centros6.pntic.mec.es/cea>
- [12]. <http://www.energia-solar-fotovoltaica.info/>
- [13]. <http://www.opex-energy.com/>
- [14]. [http://www.miliarium.com/monografias/energia/E\\_Renovables/Fotovoltaica.htm](http://www.miliarium.com/monografias/energia/E_Renovables/Fotovoltaica.htm)
- [15]. <http://www.sitiosolar.com/paneles%20fotovoltaicas.htm>
- [16]. <http://sustentator.com/blog-es/2009/07/08/paneles-solares>
- [17]. <http://www.procobre.org/procobre/noticias/1009.html>
- [18]. ARAKI Hideaki.et.al. "Preparation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin filmf by sulfurizing electroplated precursors". ELSEVIER. Solar Energy Materials & Solar Cells 93 (2009), pp.996-999.
- [19]. DALE Phillip J.et.al. "A review of the challenges facing kesterite based thin film solar cells" .Universidad de Bath, 2009.
- [20]. KAMOUN N.et.al. "Fabrication and characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films deposited by spray pyrolysis technique". Thin Solid Films 515 (2007), pp.5949–5952.
- [21]. KISHORE Kumar Y.B., et.al. "Effect of starting-solution pH on the growth of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films deposited by spray pyrolysis". P hys. Status Solidi A **206**, No. 7, (2009) / DOI 10.1002/pssa.200824424,pp.1525–1530.
- [22]. KISHORE Kumar Y.B. et.al."Effect of copper salt and thiourea concentrations on the formation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by spray pyrolysis". Phys. Status Solidi A 207, No. 1, (2010) / DOI 10.1002/pssa.200925194,pp.149–156.

- [23]. KISHORE Kumar Y.B.et.al."Preparation and characterization of spray-deposited  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films". ELSEVIER. Solar Energy Materials & Solar Cells 93 (2009), pp.1230–1237.
- [24]. LEITAO J.P.et.al."Study of optical and structural properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films". ELSEVIER. Thin Solid Films. TSF-28384.pp.1-4.
- [25]. MOHOLKARA A.V. et.al. "Synthesis and characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films grown by PLD: Solar cells". Journal of Alloys and Compounds 509 (2011), pp.7439–7446.
- [26]. MORITAKE Noriko .et.al. "Preparation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cells under non-vacuum condition". P hys. Status Solidi C 6, No. 5, (2009) / DOI 10.1002/pssc.200881158,pp.1233–1236.
- [27]. NAKAYAMA Norio, Ito Kentaro. "Sprayed films of stannite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ". Applied Surface Science 92 (1996), pp.171-175.
- [28]. PAWAR S.M.et.al."Single step electrosynthesis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) thin films for solar cell application".ELSEVIER. Electrochimica Acta 55 (2010), pp.4057–4061.
- [29]. RAJESHMON V.G." Role of precursor solution in controlling the opto-electronic properties of spray pyrolysed  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films". Solar Energy 85 (2011), pp.249–255.
- [30]. SCHURR R.et.al."The crystallisation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cell absorbers from co-electroplated Cu–Zn–Sn precursors". elsevier. Thin Solid Films 517 (2009), pp.2465–2468.
- [31]. TANAKA Kunihiro .et.al. " $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cells prepared by non-vacuum processing". Solar Energy Materials & Solar Cells, Japan, ELSEVIER. Solar Energy Materials & Solar Cells 93 (2009), pp.583–587.
- [32]. TANAKA Tooru .et.al."Influence of composition ratio on properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films fabricated by co-evaporation". ELSEVIER .Thin Solid Films 518 (2010) pp.29–33.
- [33]. TODOROV T.et.al.2009."  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  films deposited by a soft-chemistry method". Thin Solid Films 517 (2009), pp.2541–2544.
- [34]. TODOROV Teodor K., Reuter Kathleen B., and Mitzi David B. "High-Efficiency Solar Cell with Earth-Abundant Liquid-Processed Absorber". WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Materials Views 2010, pp.1-4.
- [35]. WEBER A. et.al.2009. "Multi-stage evaporation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films".ELSEVIER.Thin Solid Films 517 (2009), pp.2524–2526.
- [36]. YOO Hyesun, KIM JunHo. "Growth of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films using sulfurization of stacked metallic films".ELSEVIER. Thin Solid Films 518 (2010), pp.6567–6572.
- [37]. YOO Hyesun, Kim JunHo. "Comparative study of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  film growth". Solar Energy Materials & Solar Cells 95 (2011), pp.239–244.
- [38]. ZHOU Zhihua. .et.al."Fabrication of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  screen printed layers for solar cells".ELSEVIER. Solar Energy Materials & Solar Cells 2010, pp.1-4.

# Capítulo 2

## Conceptos teóricos

### 2.1. Celda solar o celda fotovoltaica.

La celda solar es un dispositivo constituido por una unión p-n que convierte directamente la energía de la radiación solar en energía eléctrica.

La figura 2.1 muestra de forma general los componentes que integran una celda solar, posee una capa antirrefleitora para minimizar la pérdida de luz por reflejo, material semiconductor que son base para el funcionamiento de la celda y contactos delanteros y traseros para extraer la corriente [1].

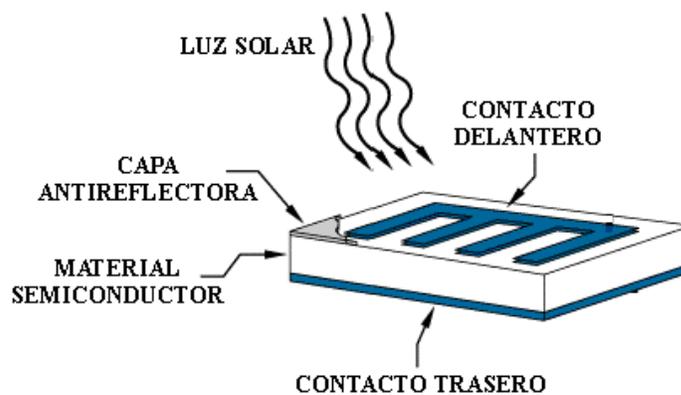


Figura 2.1. Componentes de una celda solar.

### 2.2. Semiconductor.

Dependiendo de la energía propia que se necesita en cada cristal para que un electrón de valencia pueda estar libre del enlace, estos se dividen en conductores, semiconductores y aislantes.

Los conductores poseen un gran número de portadores de carga debido al débil efecto que ejercen los núcleos atómicos sobre los electrones de valencia, liberándose estos del enlace a relativamente bajas temperaturas. Al aplicar un

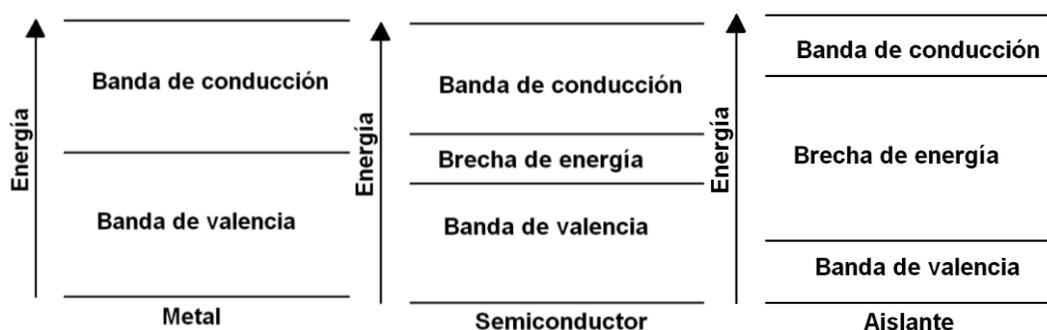
campo eléctrico externo aparece una corriente eléctrica que fluye a través del cristal.

En los aislantes la atracción que ejercen las cargas positivas del núcleo sobre los electrones de valencia es muy fuerte de modo que estos quedan enlazados aun a altas temperaturas. Entonces al aplicarse un voltaje externo no aparece una corriente eléctrica.

Los semiconductores poseen energía de enlace intermedia, no poseen tantos electrones libres como los metales pero mucho más que los aislantes a temperatura ambiente y suficiente para que aparezca una corriente eléctrica en presencia de un voltaje externo.

Dos niveles distintos de energía aparecen como consecuencia de la energía de enlace entre electrones y átomos. El menor nivel energético es cuando el electrón se encuentra ligado al átomo. Al ganar energía térmica el electrón, puede romper el enlace y convertirse en un electrón libre. Es importante notar que no puede alcanzar energías intermedias entre estos dos estados, es decir o está ligado y posee su energía menor o básica, o está libre y posee una energía mínima superior. Esta brecha de energía entre la energía menor y el mínimo de energía necesaria para el que el electrón se considere libre se denomina banda energética prohibida o  $E_g$ .

En la figura 2.2 se muestra la banda prohibida que es la brecha de energía mínima necesaria para que un electrón pase de su estado básico, ligado por el enlace covalente al átomo a un estado libre donde participa en la conducción eléctrica [14].



**Figura 2.2.** Brecha de energía de un metal, semiconductor y aislante.

En general son materiales cuya resistividad se encuentra intermedia entre los buenos conductores y los aislantes (de ahí la denominación semiconductores) con la importante peculiaridad de que su resistencia disminuye cuando aumenta la temperatura.

El silicio es el material semiconductor más común en la naturaleza y por fortuna el más utilizado. Se emplea en toda la microelectrónica para fabricar los circuitos integrados y se ha logrado un gran progreso en la producción casi perfecta de estos.

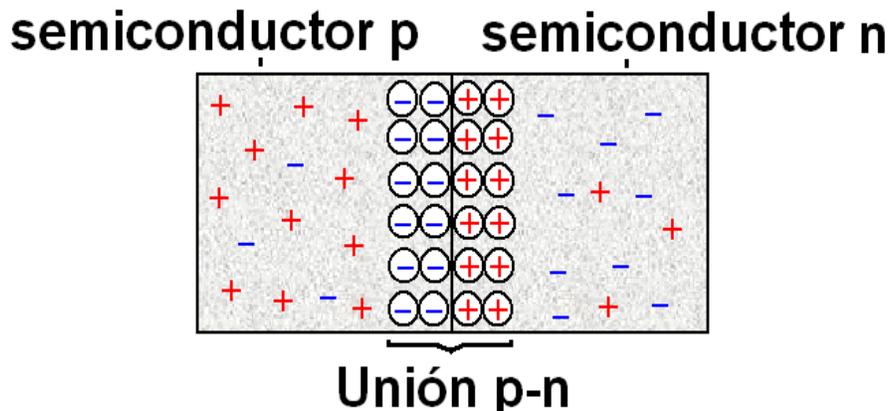
Existen fundamentalmente dos tipos de semiconductores: los semiconductores intrínsecos, que conducen la corriente eléctrica debido a las características de su estructura atómica, y los conductores extrínsecos, que aumentan su conductividad a base de añadir a un semiconductor intrínseco, ciertas impurezas [9].

### **2.3. Unión p-n.**

La unión p-n es el elemento base de los dispositivos semiconductores; celdas solares. La formación de una unión p-n requiere la existencia de una región de conductividad p y otra de conductividad n. Si las regiones p y n son hechas del mismo material, se dice que se ha formado una homounión. En el caso de que las regiones n y p sean de materiales distintos, se dice que se a formado una heterounión. En la región tipo-n hay una alta concentración de electrones y baja concentración de ellos en la región tipo-p.

Al colocar parte del semiconductor tipo-p junto a otra parte del semiconductor tipo-n, debido a la ley de difusión los electrones de la zona n, donde hay alta concentración de estos, tienden a dirigirse a la zona p, que a penas los tiene, sucediendo lo contrario con los huecos, que tratan de dirigirse de la zona P, donde hay alta concentración de huecos, a la zona n. Eso ocasiona su encuentro y neutralización en la zona de unión. Al encontrarse un electrón con un hueco desaparece el electrón libre, que pasa ocupar el lugar del hueco, y por lo tanto también desaparece este último, formándose en dicha zona de la unión una estructura estable y neutra [2].

La figura 2.3 muestra la unión de un semiconductor tipo-p y un semiconductor tipo-n, los cuales forman la unión p-n.



**Figura 2.3.** Unión p-n formada por contacto del semiconductor tipo p y n.

#### 2.4. Efecto fotovoltaico.

El efecto fotovoltaico (FV) es la base del proceso mediante el cual una celda fotovoltaica convierte la luz solar en electricidad. La luz solar está compuesta por fotones, o partículas energéticas. Estos fotones son de diferentes energías, correspondientes a las diferentes longitudes de onda del espectro solar. Cuando los fotones inciden sobre una celda fotovoltaica, pueden ser reflejados o absorbidos, o pueden pasar a través. Únicamente los fotones absorbidos generan electricidad.

Cuando un fotón es absorbido, la energía del fotón se transfiere a un electrón de un átomo de la celda. Con esta nueva energía, el electrón es capaz de escapar de su posición normal asociada con un átomo para formar parte de una corriente en un circuito eléctrico [3].

Es decir el efecto fotovoltaico ocurre cuando:

1. Al unir dos materiales semiconductores de diferente tipo de conductividad "p" y "n", (heterounión p-n o unión p-n) se forman regiones de carga espacial carentes de portadores de carga en movimiento y con un campo eléctrico interno creado por la descompensación de cargas eléctricas al difundirse los electrones en exceso del semiconductor tipo-n al tipo-p en la banda de conducción y los huecos del semiconductor tipo-p al tipo-n en la banda de valencia.

2. La generación de pares electrón hueco debido a la absorción de fotones de luz en ambos lados de la unión p-n.
3. Los pares electrón hueco son separados por el campo eléctrico interno; luego, los electrones en el semiconductor tipo-p se desplazan hacia el tipo-n y los huecos del tipo n se mueven hacia el tipo p.

La separación de los pares electrón hueco por el campo eléctrico genera una corriente que es extraída por los contactos anterior y posterior [13].

## **2.5. Película delgada y usos.**

El término película delgada no tiene definición precisa; en general, se refiere a películas cuyo espesor va de  $0.1\mu\text{m}$  hasta unos  $300\mu\text{m}$ . Para que una película delgada sea útil, debe poseer todas o casi todas las propiedades siguientes: debe ser químicamente estable en el entorno que se usara, debe adherirse bien a la superficie que cubre (sustrato), debe tener un espesor uniforme, debe ser químicamente puro o tener una composición química controlada. Además de estas características generales, podrían requerirse propiedades especiales para ciertas aplicaciones.

Una película delgada se debe adherir al sustrato para poder ser útil. Dado que la película es inherentemente frágil, depende del sustrato para su apoyo estructural. Tal apoyo se logra si la película está unida al sustrato por fuerzas intensas. Las fuerzas de unión pueden ser químicas; es decir una reacción química en la superficie puede conectar la película con el material subyacente.

Las películas delgadas se usan en microelectrónica como conductores, resistores y condensadores. También se usan ampliamente como recubrimientos ópticos en lentes para poder reducir la cantidad de luz reflejada en la superficie de la lente y para proteger la lente. Las películas delgadas metálicas se han utilizado desde hace mucho como recubrimientos protectores de metales.

Las películas delgadas se forman por diversas técnicas, que incluyen depósito al vacío, deposición electrónica y depósito de vapor químico [12].

## 2.6. Propiedades del $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS).

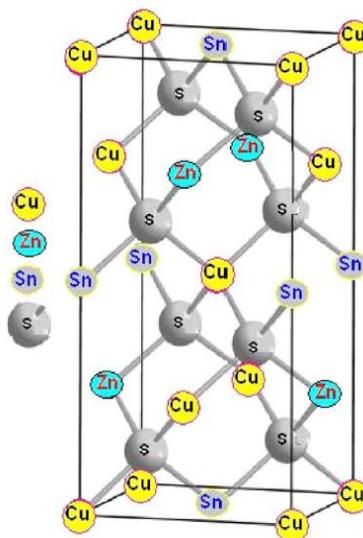
El compuesto cuaternario CZTS semiconductor es el IB-IIIB-IVA-VIA este viene a sustituir al selenio por azufre, el indio que es un metal raro por zinc cada componente es abundante en la corteza terrestre (Cu: 50 ppm, Zn: 75 ppm, Sn: 2.2 ppm, S: 260 ppm) y poseen una toxicidad extremadamente baja [10].

Hasta el momento únicamente se ha reportado que el CTZS es usado en películas delgadas para celdas solares. La tabla 2.1 muestra algunas propiedades del CZTS.

**Tabla 2.1. Propiedades del CZTS.**

Propiedades del $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), [10].					
Nombre del mineral	Estructura cristalina	Peso molecular	Parámetros de red (nm)	Eg. (eV)	Tipo de material
Kesterita	Tetragonal Disphenoidal	439.40	a=0.5427 c=1.0848	1.45	Tipo-p

La figura 2.4 muestra la estructura cristalina del mineral kesterita ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) formada por cobre zinc, estaño y azufre [11].



**Figura 2.4.** Estructura cristalina del mineral kesterita ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ).

En la figura 2.5 se muestra parte de la tabla periódica en la cual se ubican los elementos químicos que conforman el material cuaternario de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ; cobre zinc, estaño y azufre, [14].

							VIIIA
							2 He 4.003
		III A	IV A	V A	VIA	VII A	
		5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.183
		13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.064	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
IB	IIB						
29 Cu 63.54	30 Zn 65.37	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.909	36 Kr 83.80
47 Ag 107.870	48 Cd 112.40	49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.904	54 Xe 131.30
79 Au 196.967	80 Hg 200.59	81 Tl 204.37	82 Pb 207.19	83 Bi 208.980	84 Po (210)	85 At (210)	86 Rn (222)

Figura 2.5. Tabla periódica de elementos químicos que muestra al Cu, Zn, Sn y S.

## 2.7. Propiedades del Cobre.

El cobre posee varias propiedades físicas que propician su uso industrial en múltiples aplicaciones, siendo el tercer metal, después del hierro y del aluminio, más consumido en el mundo. El cobre es un metal de color rojizo, muy blando, dúctil y maleable a frío, es el metal industrial más conductor de la electricidad [6].

El cobre tiene una gran variedad de aplicaciones a causa de sus ventajosas propiedades, como son su elevada conductividad del calor y electricidad, la resistencia a la corrosión, así como su maleabilidad y ductilidad, además de su belleza [4].

Tabla 2.2. Propiedades del cobre.

Cobre, Cu, [6].						
Estado	Serie química	Peso molecular	Densidad	Radio iónico	P. fusión	T. ebullición
sólido	Metal de transición	63.54	8.69 g/cm <sup>3</sup>	0.69 Å	1083°C	2567°C

## 2.8. Propiedades del Zinc.

Es un metal maleable, dúctil y de color gris. Los usos más importantes del zinc los constituyen las aleaciones y el recubrimiento protector de otros metales. El hierro o el acero recubiertos con zinc se denominan galvanizados, y esto puede hacerse por inmersión del artículo en zinc fundido, depositando zinc electrolíticamente sobre el artículo como un baño chapeado, exponiendo el

artículo a zinc en polvo cerca de su punto de fusión o rociándolo con zinc fundido. Ocupa el lugar 25 en orden de abundancia entre los elementos.

El aire húmedo provoca su empañamiento superficial, haciendo que tenga color gris. El zinc puro es dúctil y maleable pudiéndose enrollar y tensar, pero cantidades pequeñas de otros metales como contaminantes pueden volverlo quebradizo. El zinc es buen conductor del calor y la electricidad [5].

**Tabla 2.3. Propiedades del zinc.**

Zinc, Zn, [5].						
Estado	Serie química	Peso molecular	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Radio iónico(Å)	P. fusión (°C)	T. ebullición (°C)
sólido	Metal de transición	65.37	7.14	0.74	419.5	907

## 2.9. Propiedades del estaño.

Por encima de los 18°C es un metal blanco pero por debajo de esa temperatura se vuelve gris, es muy maleable y blando [7].

Se funde a baja temperatura; tiene gran fluidez cuando se funde y posee un punto de ebullición alto. Es suave, flexible y resistente a la corrosión en muchos medios. Una aplicación importante es el recubrimiento de envases de acero para conservar alimentos y bebidas. Otros empleos importantes son: aleaciones para soldar, bronces, peltres y aleaciones industriales diversas. Los productos químicos de estaño, tanto inorgánicos como orgánicos, se utilizan mucho en las industrias de galvanoplastia, cerámica y plásticos, y en la agricultura [5].

**Tabla 2.4. Propiedades del estaño.**

Estaño, Sn, [5].						
Estado	Serie química	Peso molecular	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Radio iónico(Å)	P. fusión (°C)	T. ebullición (°C)
sólido	metal	118.69	7.30	0.71	231.9	2270

## 2.10. Propiedades del azufre.

El azufre es de color amarillento, elemento activo que se combina directamente con la mayor parte de los elementos conocidos. Sus empleos se limitan principalmente a la producción de compuestos de azufre. Sin embargo, grandes cantidades de azufre elemental se utilizan en la vulcanización del caucho,

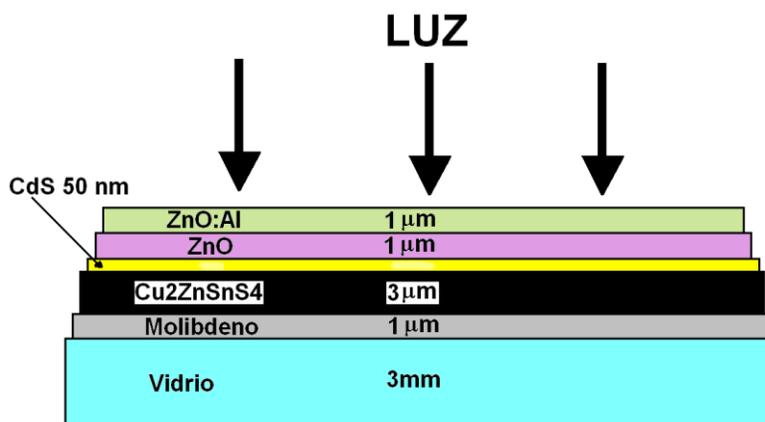
en atomizadores con azufre para combatir parásitos de las plantas, en la manufactura de fertilizantes artificiales y en ciertos tipos de cementos y aislantes eléctricos, en algunos ungüentos y medicinas y en la manufactura de pólvora y fósforos. Los compuestos de azufre se emplean en la manufactura de productos químicos, textiles, jabones, fertilizantes, pieles, plásticos, refrigerantes, agentes blanqueadores, drogas, tintes, pinturas, papel y otros productos [5].

**Tabla 2.5. Propiedades del azufre.**

Azufre, S, [5].						
Estado	Serie química	Peso molecular	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Radio iónico(Å)	P. fusión (°C)	T. ebullición (°C)
sólido	No metal	32.064	2.07	1.84	112.8	444.6

### 2.11. Estructura de la celda de CZTS.

En la figura 2.6 se observan las partes que constituyen de una celda solar con película delgada de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS), las cuales son; vidrio de 3mm de espesor que es el soporte o la base de la celda, molibdeno de 1  $\mu\text{m}$  funciona como contacto trasero,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) de 3  $\mu\text{m}$  es el material absorbente, CdS (sulfuro de cadmio) de 50 nm y ZnO (óxido de zinc) de 1  $\mu\text{m}$  forman una doble capa emisora y el ZnO:Al (óxido de zinc aluminizado) de 1  $\mu\text{m}$  que es el contacto delantero [8].



**Figura 2.6.** Estructura de la celda solar con película delgada de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .

## Bibliografía.

- [1]. <http://www.ecopotencia.com/panel.html>
- [2]. <http://www.ujaen.es/investiga/solar/07cursosolar/>
- [3]. <http://solarfotovoltaica.galeon.com/ARCHIVOS/efecto.htm>
- [4]. <http://www.arqhys.com/construccion/cobre-propiedades.html>
- [5]. <http://www.lenntech.es/periodica/>
- [6]. ANGIOLANI A. "Introducción a la química industrial", Editorial Andrés bello. Santiago de Chile. 1960, pp.610.
- [7]. GALVÁN Llopis Vicente. "Materiales metálicos". Ed. de la UPV. Valencia. Pág. 27
- [8]. GORDILLO Gerardo. "Conversión fotovoltaica de la energía solar". Rev. Acad. Colomb. Cienc. 22 (83), 1988. ISSN: 0370-3908, pp.203-211.
- [9]. HERMOSA Donate Antonio. "Principios de electricidad y electrónica". Ed. marcombo., 2003, Barcelona España. pp.185.
- [10]. KATAGIRI Hironori. "Development of CZTS-based thin film solar cells". Thin Solid Films (2008), TSF-25320; pp.6.
- [11]. KISHORE Kumar Y.B.et.al. "Preparation and characterization of spray-deposited  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films". ELSEVIER. Solar Energy Materials & Solar Cells 93 (2009), pp.1230–1237.
- [12]. L.BROWN Theodore, H.EUGENE LeMay, Jr., E. BURSTEN Bruce. "Química la ciencia central". Novena edición. Pearson. PRENTICE-HALL. 2004, pp.473-475.
- [13]. MENDOZA Pérez Rogelio. "Tesis: Desarrollo de celdas solares prototipo de CdTe con CdS procesado por baño químico". IPN-ESFM. 2007.
- [14]. VIGIL Galán Osvaldo, HERNÁNDEZ García Luis, SANTANA Rodríguez Guillermo. "Fotovoltaicos: fundamentos y aplicaciones". Ed. IPN. Primera edición: 2011.

# Capítulo 3

## Desarrollo experimental

### 3.1. Sintetización de solución precursora para el $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS).

Para la sintetización de la solución precursora del CZTS ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) se uso como base un artículo de Kishore Kumar [9].

Se usaron las sales que menciona el artículo para sintetizar la solución precursora, las cuales fueron:

- Sal de Cloruro de cobre;
- Sal de Acetato de zinc;
- Sal de Cloruro de estaño;
- Sal de Tiourea  $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$ ;

La principal característica de la solución que debe usarse en el equipo de rocío químico es que: no debe tener precipitados, para evitar que la boquilla se tape, razón por la cual fue necesario obtener una solución que cumpliera con esta característica, el solvente de la solución precursora fue agua desionizada.

Para sintetizar la solución se uso:

Material:	Reactivos:	Equipo:
– guantes	– ácido clorhídrico	– balanza analítica
– 4vasos de precipitados		
– agitador magnético		
– espátula		
– bata		
– parrilla con agitador		
– probeta graduada		
– pipeta graduada		
– propipeta		

Se realizaron tres procedimientos diferentes para obtener la solución deseada, cabe señalar que el tercer procedimiento es la forma correcta de obtener la solución precursora.

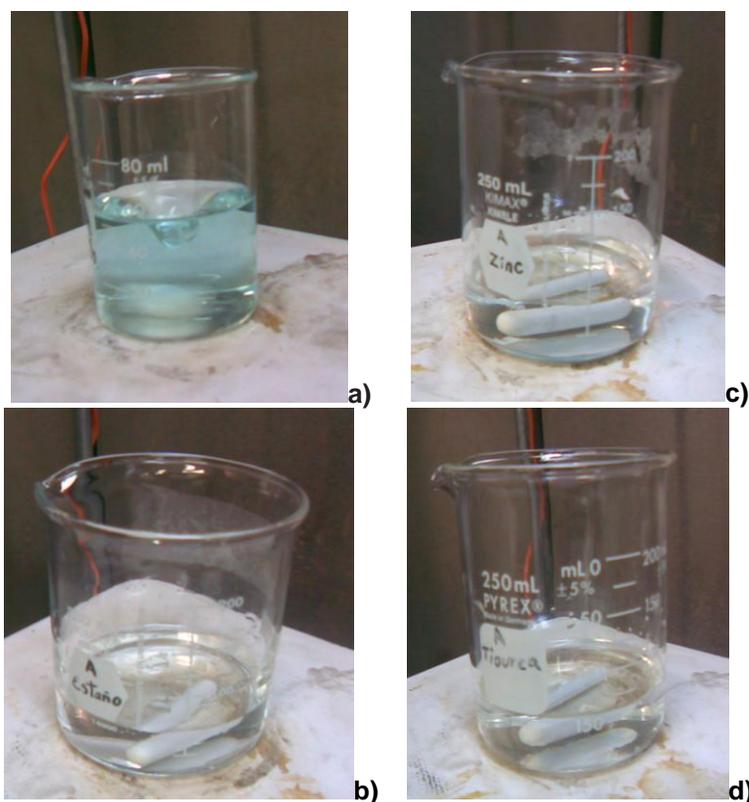
### 3.1.1. Procedimiento 1.

Para no desperdiciar sales, se tomo un poco de cada sal y se colocaron en un vaso de precipitado y se agregó agua desionizada pero inmediatamente después de agregar el agua desionizada se formo un precipitado.

### 3.1.2. Procedimiento 2.

Se tomó un poco de cada sal y cada una se colocó en un vaso de precipitado (por separado) a cada vaso de precipitado se le agregó agua destilada, para que se formara una solución con cada sal y cada una se agito para obtener una solución mas homogénea, es decir se obtuvo una solución de: cloruro de cobre, acetato de zinc, cloruro de estaño y tiourea.

A continuación la figura 3.1 muestra cada solución por separado:



**Figura 3.1.** Soluciones precursoras: a) cloruro de cobre  $\text{CuCl}_2$ , b) Cloruro de estaño  $\text{SnCl}_4$ , c) Acetato de zinc  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ , d) Tiourea  $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$ .

Una vez preparada cada solución, se mezcló un poco de cada una en diferentes ordenes, pero en todas las diferentes combinaciones se formaba un precipitado la figura 3.2 muestra la precipitación.



**Figura 3.2.**Formación de precipitado, al mezclar las soluciones en diferente orden.

### 3.1.3. Procedimiento 3.

La formación de un precipitado impedía utilizar dicha solución en el sistema de rocío químico, así que se uso acido clorhídrico para evitar la formación de precipitado. Una vez que se observo la acción favorable del acido se procedió a preparar el volumen a utilizar en el sistema, los pasos a seguir fueron los siguientes:

1. Se realizaron los cálculos necesarios para obtener los gramos de cada sal, utilizando las concentraciones indicadas en el artículo;
2. Se verificó que la balanza se encontrara nivelada, con el nivel de burbuja. La figura 3.3 muestra la balanza utilizada;



**Figura.3.3.**Balanza analítica digital, marca AND, HR-200 y reactivos usados.

3. Se encendió la balanza y se espero a su estabilización, es decir hasta que el visor marcara ceros:
4. Se peso un vaso de precipitado vacio, enseguida se presiono el botón de tara, se espero a que el visor se estabilizará en ceros.
5. Se agregó la sal a pesar, con mucho cuidado con una espátula, hasta alcanzar el peso deseado;
6. Se aplicó el paso 4 y 5 para pesar cada sal;
7. Se midió en una probeta graduada 50 ml de agua desionizada y se agregó a la sal de estaño, se le introdujo un agitador magnético y se puso sobre una parilla con agitador magnético y se puso en agitación, para homogenizar perfectamente la sal en el agua desionizada. Enseguida se agregó 1 ml de ácido clorhídrico concentrado como lo muestra la figura 3.4;



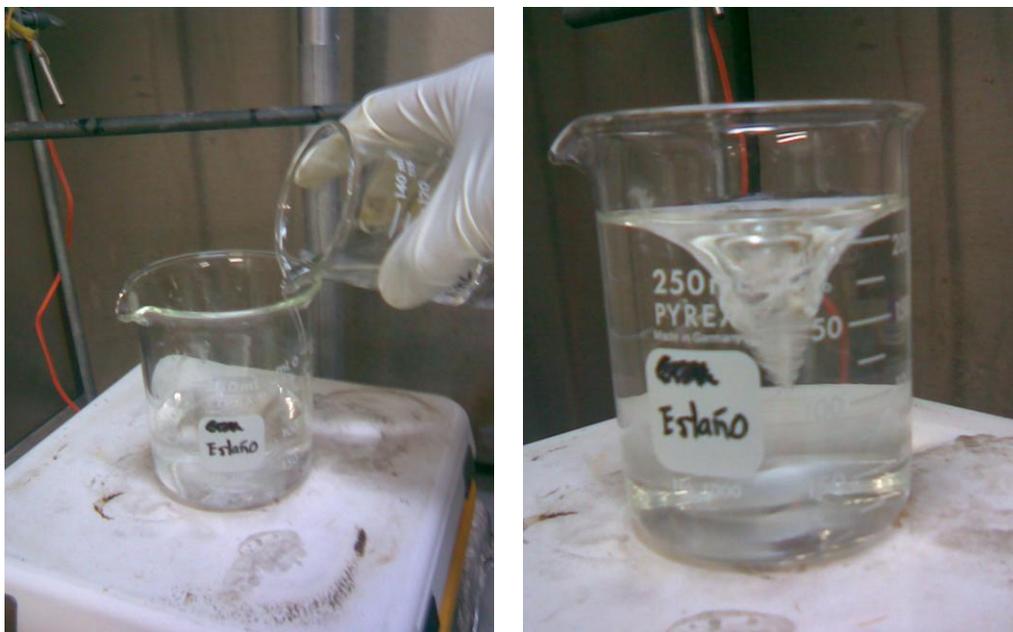
**Figura.3.4.** Solución de estaño más ácido clorhídrico.

8. Se midió en una probeta graduada 50 ml de agua desionizada y se agregó a la sal de zinc, se le introdujo un agitador magnético y se puso sobre una parilla con agitador magnético y se puso en agitación, para homogenizar perfectamente la sal en el agua desionizada como lo muestra la figura 3.5. Este paso se repitió para la sal de cobre y tiourea;



**Figura.3.5.**Preparación de solución de cloruro de cobre.

9. Se colocó nuevamente en agitación la solución de estaño y sobre esta solución se agregaron poco a poco las otras soluciones, sin dejar de agitar y en el siguiente orden: zinc, cobre y finalmente la tiourea, la solución resultante se observa en la figura 3.6;



**Figura.3.6.**Preparación de solución precursora del CZTS.

10. La solución resultante se vació en un embudo de separación de 250 ml para su uso en el equipo de rocío químico esto se observa en la figura 3.7;



**Figura.3.7.** Solución precursora en el embudo de separación.

En la tabla 3.1 se resume la forma de preparar la solución precursora para la obtención de películas delgadas de CZTS.

**Tabla 3.1. Preparación de solución precursora.**

Reactivo.	Concentración (M)	Masa (g)	Volumen de agua desionizada (ml)
1. Cloruro de estaño más HCl concentrado	0.005	0.2658	50
2. Acetato de zinc	0.0045	0.1975	50
3. Cloruro de cobre	0.009	0.3099	50
4. Tiourea	0.05	0.7642	50
Volumen total de solución			200

La tabla 3.1 muestra la preparación de la solución precursora principal es decir la **S1** pero durante la experimentación se realizaron diferentes variaciones en el contenido de la solución, se agregó glicina y se varió la concentración de cobre y zinc. La tabla 3.2 muestra la composición de las diferentes soluciones utilizadas en los depósitos, el solvente en todos los casos fue agua desionizada.

**Tabla 3.2. Diferentes soluciones utilizadas en los depósitos.**

Composición de las soluciones preparadas.					
Solución	Cu(M)	Zn(M)	Sn(M)	S(M)	variación
S1	0.009	0.0045	0.005	0.05	-----
S2	0.009	0.0045	0.005	0.05	0.009M glicina
S3	-----	0.0045	0.005	0.05	0.0081M cobre
S4	0.009	-----	0.005	0.05	0.00225M zinc

La solución resultante preparada con los datos mostrados en la tabla 3.1 es incolora y no presenta la formación de precipitados por lo tanto se utilizó en el sistema de rocío químico.

Cabe señalar que la solución sintetizada después de 15 minutos comienza a precipitar, lo cual afecta en la obtención del CZTS, razón por la cual el volumen preparado siempre se relaciona con el tiempo de depósito, es decir se preparaba un volumen de 200 ml para un tiempo de depósito de 15 minutos, nunca se preparo un volumen de solución que rebasara un tiempo 15 minutos con el fin de evitar la menor formación de precipitados y por consiguiente obtener otros compuestos no deseados.

### 3.2. Limpieza de sustratos.

Antes de realizar los depósitos para obtener las películas delgadas de CZTS, se lavaron los sustratos a ocupar, para lavar se utilizó lo siguiente:

Material	Reactivos	Equipo
– Gasa	– Jabón alcalino	– Parilla eléctrica
– Guantes	– Acetona	– Baño ultrasónico
– Bata	– Alcohol isopropílico	– Tanque de nitrógeno
– 4 Vasos de precipitados	– Agua destilada	
– Vidrio porta objetos		
– Base para sustratos		
– Pinzas		

1. Se cortó una cantidad suficiente de vidrio portaobjetos de 2.5 cm por 2.5 cm, que se usaron como sustratos y se les hizo una pequeña marca por una de las caras, se dejaron inmersos en una solución de agua destilada, acetona y alcohol isopropílico por un día, como lo muestra la figura 3.8;



**Figura.3.8.** Sustratos en solución de acetona, alcohol isopropílico y agua destilada.

2. Al día siguiente, se puso a calentar agua destilada en la parilla eléctrica sin que el agua llegara a su punto de ebullición, suficiente agua para que cubriera los sustratos y se introdujo la base para colocarlos sustratos;
3. Mientras el agua se calentaba, se sacó un sustrato de la solución con las pinzas e inmediatamente se comenzó a tallar con un pedazo de gasa y detergente alcalino;
4. Terminado de tallar se enjuago con un poco de agua destilada y se sumergió en el agua destilada que previamente se puso a calentar. Se repitió el paso 3 y 4 para cada sustrato que se lavo;
5. Mientras se lavaban los sustratos se encendió el baño ultrasónico mismo que muestra la figura 3.9;



**Figura.3.9.**Baño ultrasónico BRANSON 1510 de ESFM-IPN.

6. Terminando de lavar los sustratos se puso a calentar en un vaso de precipitado acetona, la suficiente para que cubriera los sustratos, cuando esta se encontraba en ebullición, se sacó la base con los sustratos del agua destilada y se introdujo lentamente en el vaso de precipitado con acetona;
7. El vaso de precipitado con acetona se sumergió en el baño ultrasónico y se dejó ahí por 10 minutos. Mientras pasaba este tiempo, se puso a calentar un vaso con alcohol isopropílico en la parilla, suficiente alcohol para que cubriera todos los sustratos;

8. Pasados los 10 minutos, se sacó el vaso deprecipitado del baño ultrasónico y se sacó la base de los porta sustratos de la acetona e inmediatamente se sumergió en el vaso de precipitado con alcohol isopropílico en ebullición;
9. El vaso de precipitado con alcohol isopropílico se sumergió en el baño del ultrasónico y se dejó ahí por 10 minutos;
10. Finalmente se sacó uno a uno cada sustrato del alcohol isopropílico con unas pinzas, se enjuagaron con agua destilada, se secaron con nitrógeno y se guardaron en una caja petri, para su uso posterior.

### 3.3. Depósito por rocío químico.

**Rocío químico:** técnica de depósito de materiales en forma de películas. Consiste en el rocío de una solución líquida sobre un sustrato caliente donde los constituyentes de la solución reaccionan químicamente para formar una película. El sistema de calentamiento es un baño de estaño fundido cuya temperatura puede controlarse por medio de un controlador de temperatura usando un termopar introducido dentro del baño[11].

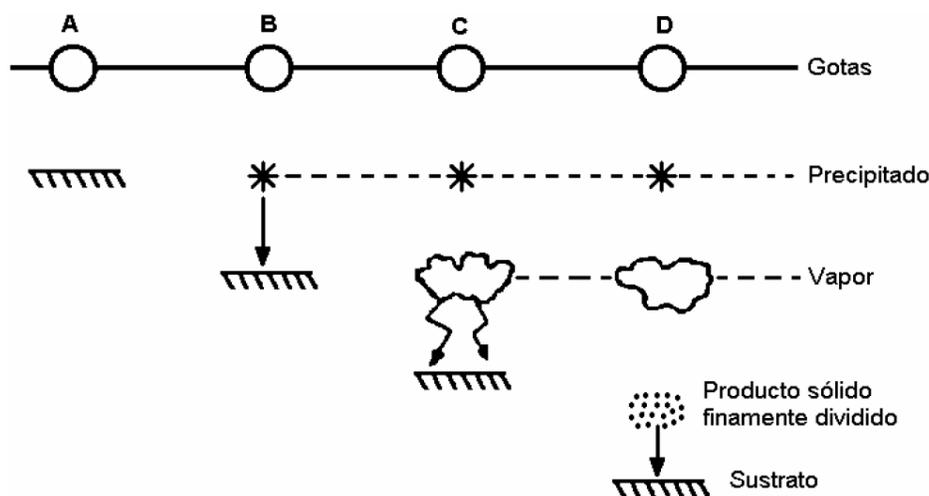
Es una técnica de no vacío lo que la hace barata, es fácil de manejar, de bajo costo, esta técnica permite hacer uso de diferente tipo de gas portador según sea el caso para los depósitos realizados en este trabajo se utilizó aire el cual no tiene costo alguno.

La técnica de rocío químico permite hacer variaciones en la solución precursora con el fin de que dicha solución sea homogénea, característica principal con la que debe cumplir la solución precursora para evitar problemas con el rocío e inclusive con la boquilla, debido a que si la solución forma precipitados la boquilla puede taparse además de que el material depositado sería precipitado.

La técnica permite de forma sencilla realizar cambios en los parámetros para el depósito de las películas delgadas y por lo tanto tener un mejor control estructural, morfológico y químico.

Dependiendo de la temperatura sobre la superficie del sustrato, se pueden considerar varios procesos de depósito. Estos pueden describirse en forma

simplificada por alguno de los cuatro esquemas de reacción que se presenta en la figura 3.10, [11].



**Figura.3.10.**Esquema de depósito de la solución por el proceso de rocío químico.

- A. Para temperaturas bajas, las gotas llegan al sustrato en estado líquido. El solvente se evapora lentamente dejando un precipitado finamente dividido sobre el sustrato.
- B. Para temperaturas mayores, a la considerada en el esquema A, el solvente tiene tiempo de evaporarse antes de llegar al sustrato y los precipitados alcanzan al sustrato en forma sólida.
- C. Para temperaturas suficientemente altas y componentes de la solución suficientemente volátiles, la evaporación del solvente y la sublimación de los precipitados ocurren consecutivamente. Los vapores obtenidos se difunden hacia el sustrato donde reaccionan químicamente en una fase gas-sólido heterogénea para producir el compuesto final.
- D. A temperaturas excesivamente altas, la reacción se efectúa antes de que los vapores alcancen al sustrato. El producto de dicha reacción se deposita sobre el sustrato en forma de polvo fino.

El sistema de rocío químico utilizado en este trabajo de tesis se muestra en la figura 3.11, las características de los equipos son: boquilla marca spraying systems Co. México AIR ATOMIZING ¼ JAU-SS, compresor de aire industrial MILWAUKEE, U.S.A., modelo: MIL2525, HP: 2.5, flujometro cole parmer, modelo: TMR1-010157.

## SISTEMA DE ROCÍO QUÍMICO



Figura.3.11. Imagen general del sistema de rocío químico y sus componentes.

### Componentes del sistema de rocío químico

- |           |                            |           |                                  |
|-----------|----------------------------|-----------|----------------------------------|
| <b>A.</b> | embudo de separación       | <b>G.</b> | boquilla                         |
| <b>B.</b> | flujometro                 | <b>H.</b> | conexiones de aire a la boquilla |
| <b>C.</b> | soporte universal          | <b>I.</b> | conexión de fluido a la boquilla |
| <b>D.</b> | compresora                 | <b>J.</b> | soporte de boquilla              |
| <b>E.</b> | controlador de temperatura | <b>K.</b> | brazo para cortar el rocío       |
| <b>F.</b> | campana de extracción.     | <b>L.</b> | horno                            |

### 3.3.1. Parámetros de depósito en la técnica de rocío químico.

Para realizar un depósito en el sistema de rocío químico es necesario tener control sobre los parámetros siguientes:

**Temperatura.** Medida del calor o frío de un objeto o sustancia. Se refiere a la temperatura del sustrato sobre el cual, se realizó el depósito, la temperatura es proporcionada por 2 lámparas, y es controlada por un controlador de temperatura que usa un termopar tipo K introducido en el baño de estaño del horno, unidades de medición grados Celsius ( $^{\circ}\text{C}$ ), la figura 3.12 muestra las lámparas usadas.



Figura.3.12.Lamparas del horno de1600 W.

En la Figura 3.13 se observa el horno con baño de estaño, el área donde se encuentra el estaño es de 10 cm por 11 cm.



Figura.3.13.Horno con baño de estaño.

**Distancia.** Expresa la proximidad o lejanía entre dos objetos. Se refiere a la distancia de 40 cm que existe entre la boquilla del sistema de rocío y la superficie del sustrato caliente, unidades de medición centímetros (cm).

**Presión.** Hace referencia al aire comprimido que llega del compresor a la boquilla a través de una manguera, la pulverización depende de este parámetro

cuanto mayor sea la presión mayor será el número de gotas que componen la nube de rocío de la solución, unidades de medición  $\text{lb}/\text{in}^2$ .

**Flujo.** Gasto volumétrico o flujo volumétrico, es la cantidad de fluido que pasa en una unidad de tiempo, se refiere a la cantidad de solución que llega a la boquilla a través de la manguera que a su vez la cantidad de dicha solución alimentada es regulada por un flujometro, las unidades de medición en este caso son mililitros por minuto ( $\text{ml}/\text{min}$ ).

**Tiempo.** Se refiere a la duración del depósito de la película del CZTS, sobre un sustrato caliente, expresado en minutos ( $\text{min}$ ), la figura 3.14 muestra un depósito.

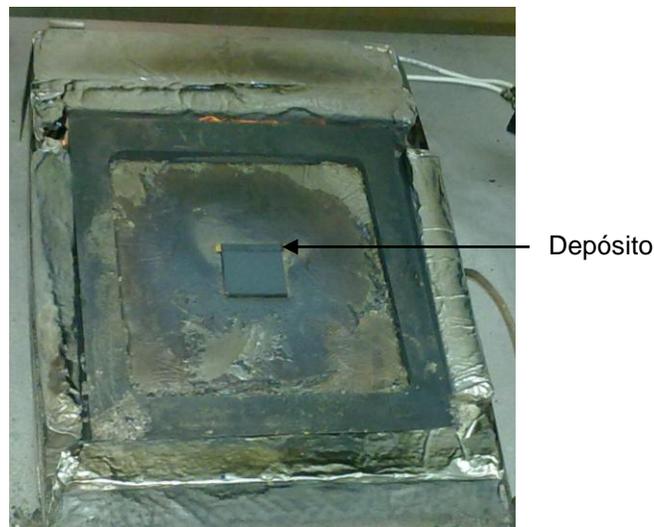


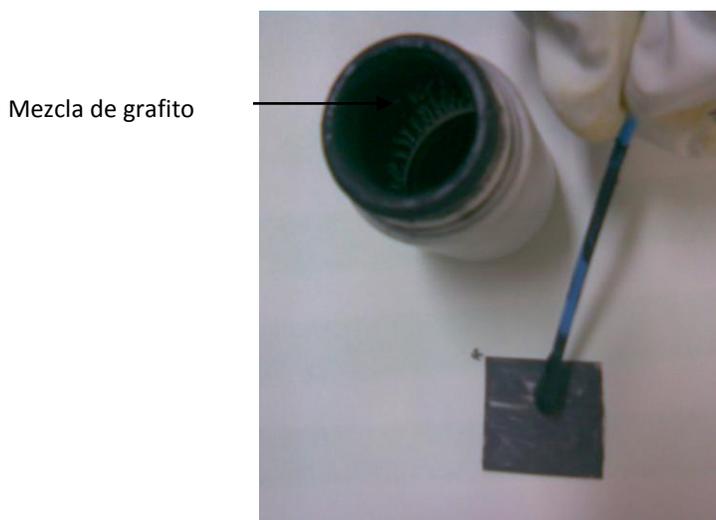
Figura.3.14. Depósito sobre baño de estaño del horno.

### 3.4. Depósitos de películas delgadas de CZTS por el método de rocío químico.

Para llevar a cabo el depósito de las películas delgadas de CZTS variando las concentraciones de cobre y zinc así como el contenido de glicina fue el siguiente:

1. Se verificó que todas las lámparas del horno funcionarán adecuadamente, con el multímetro;
2. Se calibró la distancia que se manejó entre el horno y la boquilla con una regla.
3. Se encendió la compresora para que esta se llenara de aire, una vez llena de aire se purgó para eliminar el agua que pudiera tener y no interfiriera con los depósitos;

4. Se realizaron las conexiones necesarias, con las mangueras para el suministro de aire y solución;
5. Se colocó el embudo de separación en un soporte universal y se le agregó un poco de agua destilada, para enjuagar el sistema antes de ocuparlo y para calibrar el rocío;
6. Calibrado el rocío, se encendió el horno, se ajustó a la temperatura deseada y se esperó unos minutos para que este alcanzara la temperatura deseada;
7. Mientras el horno alcanzaba la temperatura deseada, se colocó una capa de una mezcla de grafito con alcohol etílico, sobre una cara de un sustrato limpio y se deja secar, como lo muestra la figura 3.15;



**Figura.3.15.**Capa de grafito sobre una cara del sustrato.

8. Se preparó la solución precursora para obtener el CZTS como se explica en el punto 3.1.3 tomando en cuenta la variación que se deseaba hacerle a la solución precursora como lo muestra la tabla 3.2, mientras el horno llega a la temperatura deseada y la capa de grafito se seca. Preparada la solución se vació en el embudo de separación limpio;
9. Una vez alcanzada la temperatura por el horno, se removió con una espátula la capa formada en la superficie del estaño caliente y rápidamente se colocó el sustrato sobre el estaño (con la cara cubierta por grafito tocando el estaño), cuidando que el sustrato quedara en el área donde cayera el rocío de la boquilla;

10. Se encendió la campana de extracción;
11. Se abrieron las válvulas de la compresora para alimentar aire y se ajusto la presión a 40 lb/in<sup>2</sup>;
12. Se abrió la válvula del embudo de separación;
13. Se controlo el flujo con el flujometro a 5 ml/min;
14. Se retiro el brazo que tapaba el rocío, para que este comenzara a caer sobre el sustrato e inmediatamente se comenzó a tomar el tiempo de depósito;
15. Se corroboró la temperatura a la que se encontraba el sustrato, colocando un termopar en la superficie del baño de estaño, durante el depósito el termopar usado lo muestra la figura 3.16;



**Figura.3.16.** Termopar digital, marca: Cole Parmer, Digi-Sense

16. Se cerró la campana de extracción;
17. Pasado el tiempo del depósito, se colocó el brazo para cortar el rocío y se dejó de tomar el tiempo;
18. Se cerraron las válvulas de la compresora y la llave del embudo de separación, para cortar el flujo de la solución;
19. Se retiró el sustrato del estaño para que este se enfriara;
20. Frío el sustrato se le removió el grafito con un cotonete, se enjuago con agua destilada, se seco con nitrógeno, se guardo en una bolsita y se etiqueto, como lo muestra la figura 3.17;



Figura.3.17. Depósitos de CZTS, listos para analizar.

### 3.5. Técnicas de caracterización.

#### 3.5.1. Difracción de rayos X.

Gran parte del conocimiento sobre el interior de los sólidos se obtuvo gracias a la difracción de rayos X. Esta importante técnica se utiliza para determinar el arreglo de átomos en los compuestos sólidos y para medir las longitudes y los ángulos de enlace [3].

Se puede obtener información de la estructura cristalina de un material utilizando difracción de rayos X. Cuando un haz monocromático (de una sola longitud de onda) del mismo orden de magnitud que el espaciamiento atómico del material lo golpea, los rayos X se dispersan en todas direcciones. La mayor parte de la radiación dispersa por un átomo anula la dispersada por otros átomos. Sin embargo, los rayos X que golpean ciertos planos cristalográficos en ángulos específicos se ven reforzados en vez de eliminados. Este fenómeno se conoce como difracción.

Los rayos X han sido difractados o el haz ha sido reforzado, cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg [2].

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

Donde el ángulo  $\theta$  es la mitad del ángulo entre el haz difractado y la dirección original del haz,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X y  $d$  es la distancia interplanar entre los planos que causan el refuerzo constructivo del haz [2], la figura 3.18 muestra un esquema de la difracción de rayos X.

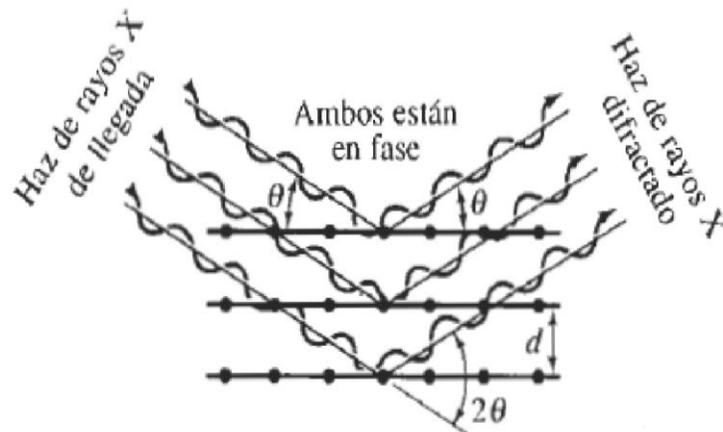


Figura.3.18.Difraccion de rayos X [2].

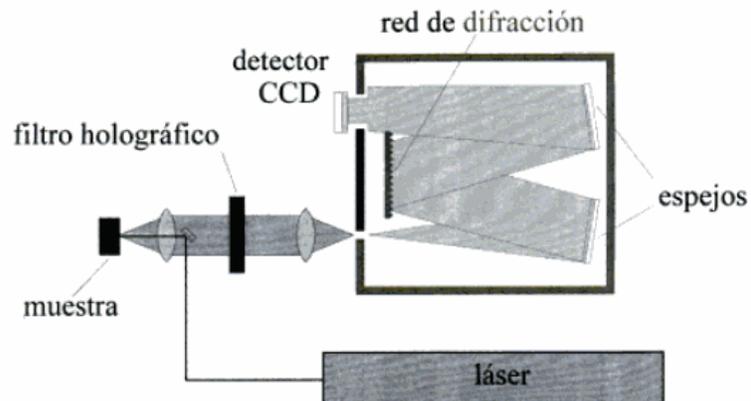
La figura 3.19 muestra el equipo utilizado para difracción de rayos X, marca: GBC, modelo: MMA, ánodo de cobalto.



Figura 3.19.Equipo de difracción de rayos X GBC de ESFM-IPN.

### 3.5.2. Espectroscopía RAMAN.

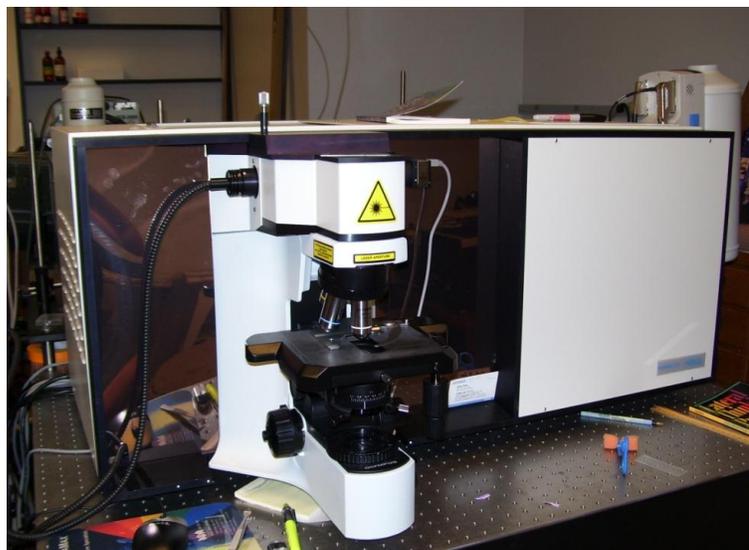
La espectroscopia Raman se basa en el esparcimiento inelástico de la luz (efecto Raman). El haz de un laser que es monocromático y contiene luz de una sola frecuencia, incide sobre un material. La mayor parte de la luz esparcida por este tiene la misma frecuencia. Pero, debido a la interacción con las vibraciones de las moléculas del material, una parte pequeña de la luz sufre desplazamientos de frecuencia iguales a las frecuencias de los modos normales de vibración en el material (esparcimiento inelástico o efecto Raman).



**Figura.3.20.**Componentes del equipo de espectroscopia Raman.

En un espectrómetro Raman el haz de un laser se enfoca sobre la muestra con una lente o un objetivo de microscopio. La luz esparcida se colecta con otra lente y pasa por un filtro holográfico de muesca que elimina la luz del laser y solo deja pasar la luz con un cambio de frecuencia. Esta luz se analiza espectralmente con un monocromador de red de difracción y finalmente se recoge con un detector. En espectroscopia Raman el numero de picos Raman, su posición, intensidad y forma proporcionan información sobre la simetría y estructura cristalina, composición química, tipos de enlace, etc [1].

La figura 3.21 muestra el equipo utilizado para espectroscopia RAMAN, LabRam con longitudes de onda: 325, 532, 785 and 1064 nm.



**Figura 3.21.**Equipo de espectroscopia RAMAN, LabRam imagen proporcionada por el IREC, Barcelona, España.

### 3.5.3. Microscopia electrónica de barrido, SEM.

El microscopio electrónico de barrido es uno de los instrumentos más versátiles disponible para el examen y análisis de las características microscópicas de objetos sólidos.

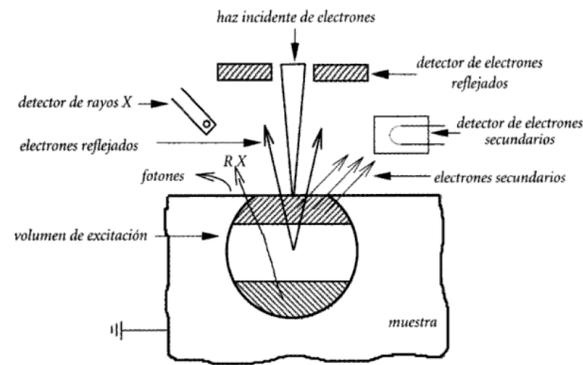
El microscopio electrónico de barrido (SEM) permite la observación y la caracterización de materiales heterogéneos orgánicos e inorgánicos en escala de nanómetros (nm) o micrómetros ( $\mu\text{m}$ ) [5].

El microscopio electrónico de barrido utiliza un fino haz de electrones para explorar la muestra y conseguir la formación de una imagen. Los tipos de imágenes que se pueden obtener son variadas y dependen, básicamente de las señales que se producen por la interacción entre los electrones y la muestra [10].

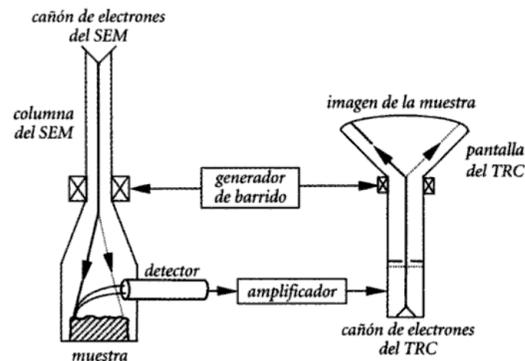
En el microscopio electrónico de barrido se construyen imágenes y contraste aprovechando la emisión de electrones (electrones secundarios) de una muestra, cuando sobre ella incide un haz enfocado de electrones de alta energía. La muestra también emite rayos X, los cuales pueden ser analizados para obtener información sobre la composición del material.

Los electrones emitidos por la interacción del haz incidente y la muestra son colectados por los correspondientes detectores para producir una señal eléctrica, la cual se utiliza para modular la intensidad de un haz de electrones que incide en la pantalla de un tubo de rayos catódicos TRC, de manera que mediante un barrido sincronizado del haz incidente en la superficie de una muestra y del haz incidente en la pantalla del TRC, se produce en esta una imagen de la muestra. La emisión de electrones y de rayos X de la muestra se origina por colisiones de electrones del haz incidente con electrones de los átomos del material.

La figura 3.22 muestra un esquema del haz incidente en la muestra y la 3.23 muestra los componentes del interior de un microscopio electrónico de barrido [7].



**Figura.3.22.** Interacción de un haz incidente de electrones con la muestra tomada de Hernández Albañil.



**Figura.3.23.** Diagrama del interior de un microscopio electrónico de barrido tomada de Hernández Albañil.

La figura 3.24 muestra el equipo utilizado para microscopía electrónica de barrido, Quanta 3DFEG DUAL BEAM a 15 KV con dispositivo EDAX (GENESIS 4000) para EDS.



**Figura 3.24.** Microscopio electrónico de barrido Quanta, imagen proporcionada por el Centro de investigación en ciencia aplicada y tecnología avanzada (CICATA).

### 3.5.4. Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS, EDX).

Técnica de análisis espectral basada en la dispersión de energía de rayos X emitidos por un elemento excitado por electrones acelerados. Se usa generalmente en combinación con el microscopio electrónico de barrido, que en este caso cumple la función de fuente de electrones acelerados, mientras que el EDX desempeña la función de, detector de la composición de los puntos o zonas de la superficie de la muestra analizada [4].

El sistema de análisis de la energía dispersiva EDS recoge los rayos X, los clasifica por su energía e identifica y define los elementos responsables de los picos observados en la distribución de energía. Esto permite un análisis cualitativo y cuantitativo de muestra [8].

### 3.6. Potencial de hidrógeno o pH.

La frase potencial de hidrogeno se expresa abreviadamente por pH, es una medida de la acidez o basicidad de una solución. Un pH igual a 7 es neutro, menor que 7 es ácido y mayor que 7 es básico [6].

La figura 3.25 muestra el equipo para la medición de pH, conductronic pH120.



**Figura 3.25.** Equipo para medir pH, conductronic pH120 de ESFM-IPN.

### 3.7. Perfilometría.

Se recurrió a la técnica de perfilometría para conocer el espesor de los depósitos realizados. La perfilometría es una técnica relativamente sencilla, sensible y de alta precisión que permite estudiar el perfil de una película fina. El perfilometro tiene una punta móvil que recorre la superficie de la muestra aplicando sobre ella una fuerza constante. La detección de los desplazamientos verticales que sufre la punta en su recorrido a lo largo de la superficie de la muestra permite determinar su perfil. A partir del perfil se obtiene información como la rugosidad o los cambios de espesor de la película [12]. La figura 3.26 muestra el perfilometro.



**Figura 3.26.** Perfilometro AMBIOS TECHNOLOGY de ESFM-IPN.

## Bibliografía.

- [1]. ALBELLA Martín José. "Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones". Consejo Superior de Investigaciones Científicas CSIC, España, 2003.pp.385-387.
- [2]. ASKELAND Donald R. "Ciencia e ingeniería de los materiales". Editorial international thomson. Tercera edición. Universidad de Missouri-Rolla, 1998, pp.65.
- [3]. ATKINS Peter y JONES Loretta. "Principios de química. Los caminos del descubrimiento". Editorial medica panamericana. Tercera edición. Buenos aires Argentina, 2007.pp.196.
- [4]. GIANNINI Cristina y ROANI Roberta. "Diccionario de restauración y diagnostico". Editorial Nerea, 2008 aldamar.pp.86.
- [5]. GOLDSTEIN Joseph I. "scanning electron microscopy and X-ray microanalysis". Kluwer academi/ Plenum publishers, New york, 2003.pp.2.
- [6]. GUARNIZO F. Anderson, MARTINEZ pedro N. "Experiemntos química organica".Editorial Elizcom, armenia, quindio, colombia, 2009.pp.123.
- [7]. HERNÁNDEZ Albañil Héctor y ESPEJO Mora Édgar. "Mecánica de fractura y análisis de falla". Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá. Primera edición, Noviembre de 2002.pp. 238-240.
- [8]. ISIDRO Albert y MALGOSA Assumpció. "Paleopatología la enfermedad no escrita". Editorial masson. Barcelona España ,2003.pp.131.
- [9]. KISHORE Kumar Y. B. et al."Effect of copper salt and thiourea concentrations on the formation of  $Cu_2ZnSnS_4$  thin films by spray pyrolysis" Phys. Status Solidi A 207, No. 1, (2010) / DOI 10.1002/pssa.200925194.pp. 149–156.
- [10]. OJEDA Sahagún José L. "Métodos de microscopia electrónica de barrido en biología". Santander: Universidad de Cantabria, D.L.1997.pp. 21.
- [11]. MARTÍNEZ Pérez Lilia. "Tesis: Fabricación y caracterización óptica, estructural y eléctrica de películas delgadas transparentes de óxidos de estaño, circonio y zinc". Tesis doctoral, CICATA-IPN, México 2005.
- [12]. PORTELA Rodríguez Raquel. "Tesis:Eliminación fotocatalitica de  $H_2S$  en aire mediante  $tiO$ , soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A". Tesis doctoral de usc.pp.75.

# Capítulo 4

## Resultados

Este capítulo muestra los resultados obtenidos durante la experimentación para la obtención de películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS).

### 4.1. pH de la solución precursora.

El pH en la solución precursora se muestra en la tabla 4.1, el pH resultante fue muy ácido lo que generó que la boquilla sufriera oxidación y por consiguiente que se tapara e impidiera el rocío adecuadamente, razón por la cual al término y comienzo de cada depósito se limpió perfectamente, para evitar problemas con el óxido.

Los autores que han obtenido depósitos de películas delgadas de CZTS por la técnica de rocío químico han reportado pH de 3.0, 4.5 y 5.5 aunque las mejores películas obtenidas hasta el momento por la técnica de rocío químico presentan un pH menor a 3.0 pero debido a que la solución es muy ácida investigadores han optado por ajustar el pH a 3 que es el valor en donde se reporta la obtención del CZTS con valores de 4.5 y 5.5 se pierde la fase del CZTS, según reportes de Kishore y colaboradores [4].

**Tabla 4.1. pH de las soluciones.**

pH de soluciones	
Solución	pH
Solución de cobre	4.69
Solución de zinc	6.37
Solución de estaño	1.39
Solución de azufre	4.80
Solución resultante de soluciones	1.29

El pH obtenido es muy ácido en comparación con los obtenidos con otros autores aun que los resultados obtenidos son buenos.

## 4.2. Parámetros para la obtención de películas delgadas de CZTS.

Para obtener las películas delgadas de CZTS, se variaron los parámetros experimentación para posteriormente establecer los parámetros que se mantuvieron fijos y los que se variaron para obtener mejores resultados.

Se manejaron básicamente cinco parámetros: presión, distancia (de boquilla a la superficie del sustrato), flujo, tiempo y temperatura, de los cuales se mantuvieron fijos los primeros tres mencionados y únicamente se variaron; el tiempo y la temperatura de depósito, que de cierta manera influyen más en la formación del CZTS.

Las siguientes tablas muestran los parámetros manejados para los depósitos sin glicina, con glicina y variación de cobre y zinc.

**Tabla 4.2. Parámetros manejados en depósitos sin glicina.**

	Tipo de solución	Presión (lb/in <sup>2</sup> )	Altura (cm)	Flujo (ml/min)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)
A1	S1	40	40	1.7	27	420
A2	S1	40	40	5	10	350
A3	S1	40	40	5	10	370
A4	S1	40	40	5	10	390
A5	S1	40	40	5	10	420
A6	S1	40	40	5	30	390
A7	S1	40	40	5	30	390
A8	S1	40	40	5	60	390
A9	S1	40	40	5	60	390

**Tabla 4.3. Parámetros manejados en depósitos con glicina.**

	Tipo de solución	Presión (lb/in <sup>2</sup> )	Altura (cm)	Flujo (ml/min)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)
A10	S2	40	40	5	10	370
A11	S2	40	40	5	10	390

**Tabla 4.4. Parámetros manejados en depósitos con variación de cobre y zinc.**

	Tipo de solución	Presión (lb/in <sup>2</sup> )	Altura (cm)	Flujo (ml/min)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)
A12	S3	40	40	5	10	390
A13	S4	40	40	5	10	390

### 4.3. Composición química.

#### 4.3.1. Espectroscopia de energía dispersiva de los rayos X (EDS).

La composición química de los depósitos se obtuvo por medio de la técnica de EDS. Para la obtención de los depósitos se vario: temperatura y tiempo de depósito, concentración de cobre y zinc así como la forma de preparar la solución precursora. La tabla 4.5 muestra la composición química esperada y las composiciones químicas obtenidas así como las relaciones obtenidas de cobre respecto cantidad de zinc más estaño y la relación de zinc respecto al estaño.

**Tabla 4.5. Composición química y relaciones obtenida en las muestras.**

MUESTRA	Tiempo de depósito (min.)	Cu %At	Zn %At	Sn %At	S %At	Cu / (Zn + Sn) < 1	Zn / Sn > 1
Composición esperada		25	12.5	12.5	50		
A1	27	27	15	13	45	0.96	1.15
A2	10	26	17	15	42	0.81	1.13
A3	10	28	14	13	45	1.03	1.07
A4	10	29	17	12	42	1	1.41
A5	10	28	17	17	38	0.82	1
A6	30	30	17	13	40	1	1.30
A7*	30	31	17	23	29	0.77	0.73
A8	60	29	15	14	42	1	1.07
A9*	60	29	18	21	32	0.74	0.85
A12	10	30	13	20	37	0.90	0.65
A13	10	38	8	21	33	1.31	0.38

Los resultados obtenidos son cercanos a los estequiométricos y muy parecidos a los que han obtenido otros investigadores usando esta técnica, los depósitos obtenidos no presentan gran deficiencia de azufre a diferencia de otros investigadores quienes han obtenido depósitos deficientes de azufre. Las temperaturas usadas para obtener los depósitos están dentro del rango de 430°C-280°C, trabajado por otros investigadores como Kishore Kumar y colaboradores [5].

Para los depósitos de A6 y A8 ambas a 390°C: se preparó la solución precursora por volúmenes, es decir se preparo un volumen de 200 ml y antes de que se terminara se preparo otro volumen de 200ml para continuar seguidamente con el depósito y así sucesivamente hasta cubrir el tiempo deseado.

Para realizar los depósitos para A7 y A9 ambas a 390°C: se preparó solo un lote de solución precursora es decir solo un volumen de solución para cubrir el tiempo de depósito.

De las muestras A6 a la A9 las mejores fueron A6 y A8 debido a que mostraron mantener un poco más la estequiometría esperada además mantuvieron estable la composición de azufre. Las dos últimas filas muestran la composición química variando la concentración de cobre y zinc ambas muestras en general no presentan la estequiometría esperada además presentan deficiencia de azufre.

Además la tabla 4.5 muestra la relación entre los elementos cobre, zinc y estaño dicha relación indica que la relación  $Cu / (Zn+Sn)$  debe ser menor a 1 y  $Zn/Sn$  mayor a 1 para que el depósito se considere como bueno para realizarle una posterior sulfuración al depósito y de esta forma compensar la deficiencia del azufre elemento que es indispensable para la formación del CZTS, dicha relación la han utilizado autores como Fischereder Achim y sus colaboradores [2]. Las muestras A1 que se depósito a 420°C y A2 que se depósito a 350°C guardaron la relación de :  $Cu / (Zn+Sn)$  y  $Zn/Sn$ . Por otra parte las muestras que presentan composición química cercana a los valores esperados fueron las depositadas a 370°C y 390°C.

#### **4.4. Propiedades estructurales.**

##### **4.4.1. Difracción de rayos X.**

La composición de fases de las películas preparadas en este trabajo fue determinado por difracción de rayos X. Las posiciones angulares y las intensidades de los picos de difracción que aparecen en los espectros de rayos X fueron comparados con las cartas publicadas por Schafer, Nitsche, Mater.Res.Bull, 9,645(1974) con número de referencia 26-0575, considerando todos los posibles compuestos que pueden resultar de la mezcla de los elementos de cobre, zinc, estaño y azufre como compuestos binarios y ternarios. El análisis de los espectros de rayos X de las figuras 4.1, 4.2 y 4.3, indican que la fase predominante de CZTS es la estructura kesterita, la cual es obtenida

independientemente del tiempo de depósito, lo cual es indicado por la presencia de la difracción (112) cuya intensidad domina en los espectros de difracción de rayos X. En dichas muestras además de la fase del CZTS esta presente la fase del compuesto secundario ZnS como otros autores lo han reportado por la técnica de rocío químico como Kishore Kumar y colaboradores [5].

De acuerdo a la revisión bibliográfica Nakayama y colaboradores [8], Kamoun y colaboradores [3], Kishore y colaboradores [5] y Yoo H. y colaboradores [9] son los investigadores que recientemente han utilizado la técnica de rocío químico para obtener películas delgadas de CZTS para celdas solares variando características de la solución precursora, gas portador, temperatura y tiempo de depósito y han reportado obtener la fase kesterita entre 430°C-280°C, aunque les fue un poco difícil obtener películas delgadas de CZTS con estructura kesterita aplicando la técnica de rocío químico.

En la tabla 4.6 se presentan los ángulos y los parámetros de red obtenidos en este trabajo y los obtenidos por investigadores, ángulo esperado  $2\theta=33.254$ .

**Tabla 4.6. Ángulos y comparación entre parámetros de red de obtenidos y reportados para el CTZS.**

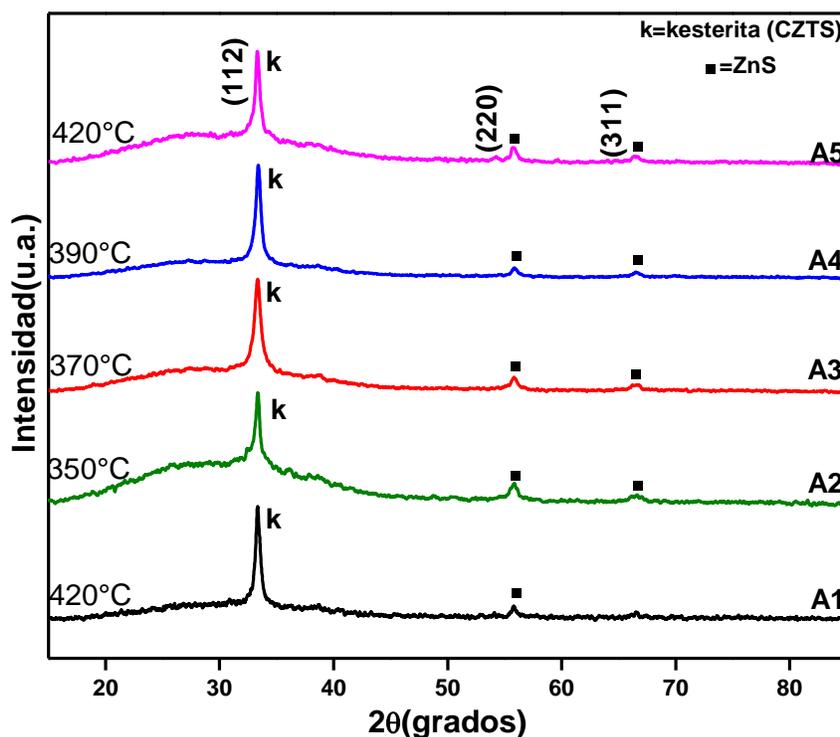
Muestras	Angulo $2\theta$ (grados)	Parámetro de red de a (Å)	Parámetros de red de a (Å) reportados [7].
A1	33.34	5.3842	5.427 5.432 5.435 5.426
A2	33.36	5.3796	
A3	33.36	5.3796	
A4	33.4	5.3703	
A5	33.32	5.3889	
A6	33.24	5.4078	
A7	33.5	5.3471	
A8	33.26	5.4030	
A9	33.56	5.3334	
A10	33.38	5.3749	
A11	33.3	5.3936	
A12	33.46	5.3563	
A13	33.48	5.3517	

Se observa que los valores de los ángulos son muy cercanos al valor esperado, solo varía un poco el valor obtenido por A7 que se depósito a 390°C, A9 que se depósito a 390°C, A12 depositada a 390°C y A13 depositada a 390°C. Los valores parámetros de red de a obtenidos son muy cercanos a los reportados por

otros autores en especial A6 que se depósito en 30 minutos y A8 depositada en 60 minutos ambas a 390°C.

En la figura 4.1 se observa que la fase predominante es la de la kesterita(CZTS) (112) pero además se observan dos fases de menor intensidad pertenecientes al ZnS la (220) y (311), en los espectros de rayos X a 370°C y 390°C se observa que la formación de la fase del CZTS tiene una mayor definición y menor presencia de otras fases.

La formación de la fase kesterita (CZTS) y la fase del ZnS, se cree que son debido a la concentración de cobre y azufre que se usan en la solución precursora además del tiempo y temperatura del depósito como lo reporta Kumar y colaboradores [6].

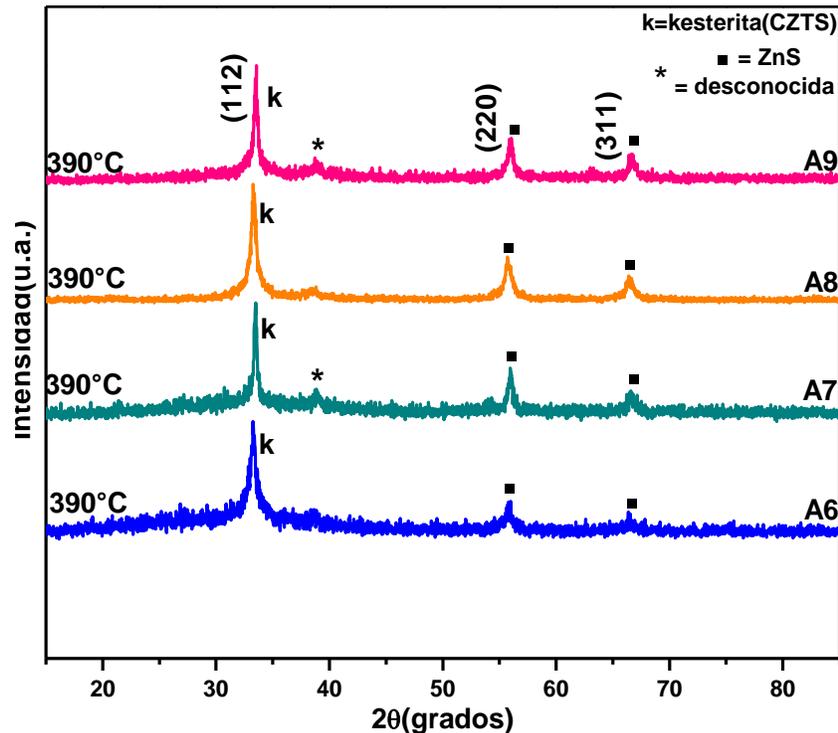


**Figura.4.1.** Espectros de difracción de rayos X de: A1) 420°C con un tiempo de depósito= 27 min. , A2)350°C, A3)370°C, A4)390°C, A5)420°C con un tiempo de depósito= 10 min.

La figura 4.2 indica que la forma de preparar la solución precursora influye para obtener la fase del CZTS ,además indica que cuando aumenta el tiempo de depósito la formación de otras fases se hacen presentes. En la figura 4.2 se observa que al preparar solo un volumen de la solución precursora se hacen presentes otras fases (desconocidas) además de las fases del ZnS que se

observan en los primeros depósitos, las fases desconocidas están señaladas con un asterisco (\*) sus picos se observan menos intensos, esto es más notorio en A7 y A9 para las cuales se preparo solo un volumen de solución precursora, lo que provoco que dicha solución tuviera mas tiempo para precipitar y por lo tanto formar otras fases diferentes a las del CZTS.

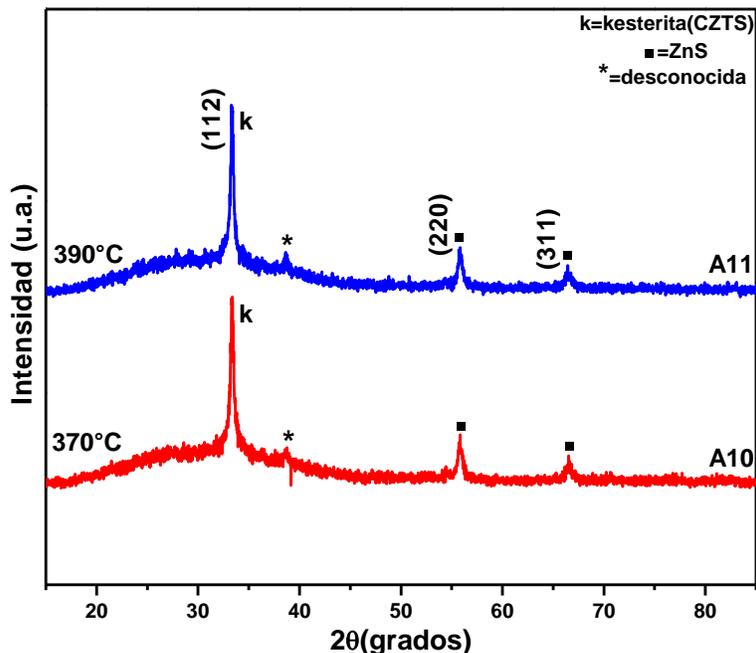
Los espectros de difracción de rayos X de las cuatro muestras que se observan en la figura 4.2, depositaron a 390°C en 30 minutos (A6 y A7) y en 60 minutos (A8 y A9).



**Figura.4.2.** Espectros de difracción de rayos X sin glicina usando una temperatura de 390°C: A6) y A7) con un tiempo de deposito= 30 min. , A8) yA9) con un tiempo de deposito= 60 min.

En el análisis de la figura 4.3 la formación de otras fases diferentes a la del CZTS se hicieron presentes debido a que se agrego cierta concentración de glicina en la solución para evitar la precipitación de la solución precursora, A10 y A11 se trabajaron a 370°C y 390°C con un tiempo de depósito de 10 minutos, la fase predominante es la de la kesterita (112) también se hacen presentes dos fases del ZnS (220) y (311) pero igualmente observa la presencia de otra fase

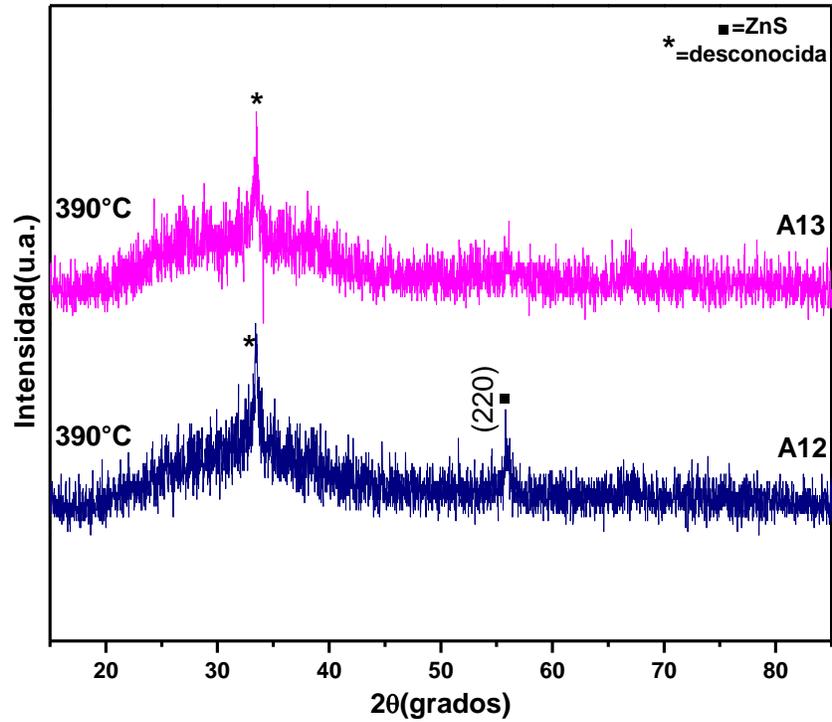
desconocida señalada con un asterisco ( \*) dicha fase se observa más marcada a la temperatura de 390°C.



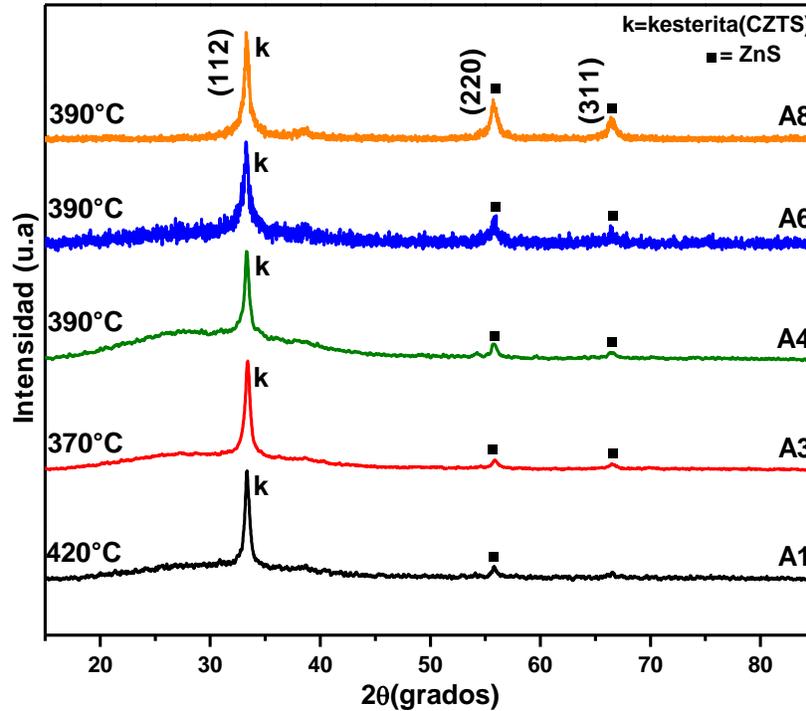
**Figura.4.3.** Espectros de difracción de rayos X con glicina usando un tiempo de depósito = 10 min.: A10)370°C y A11)390°C.

Los espectros de difracción de rayos X de la figura 4.4 indican que al disminuir la concentración de cobre y zinc en la solución precursora no se forma la fase del CZTS y se observa ligeramente la presencia de la fase ZnS (220) en el espectro de A12. En A12 se disminuyó la concentración de cobre y en A13 se disminuyó la concentración de zinc ambas muestras se depositaron en 10 minutos a una temperatura de 390°C.

En la figura 4.5 se observa una comparación entre los el espectros de difracción de rayos X de A1 depositada en 27 minutos a 420°C, A3 depositada en 10 minutos a 370°C, A4 depositada en 10 minutos a 390°C, A6 depositada en 30 minutos a 390°C y A8 depositada en 60 minutos a 390°C, en los cuales la fase predominante es la kesterita, en estos espectros casi no es notoria la presencia de otras fases, solo se hace más notoria la presencia de otras fases en A4 depositada en 10 minutos a 390°C, A6 depositada en 30 minutos a 390°C y A8 depositada en 60 minutos a 390°C, dichas fases presentes pertenecen al ZnS y son más notorias conforme se aumenta el tiempo de depósito.



**Figura.4.4.** Espectros de difracción de rayos X usando una temperatura de 390°C y un tiempo de depósito = 10 minutos: A12) variación Cu 0.0081M y A13) variación Zn 0.00225M.

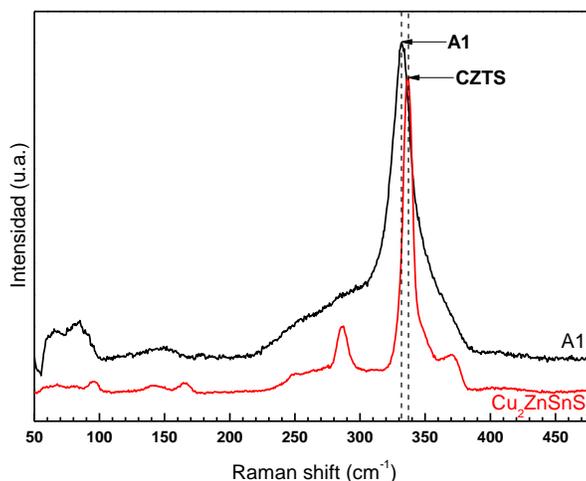


**Figura.4.5.** Espectros de difracción de rayos X de: A1) 420°C con un tiempo de depósito= 27 min. , A3)370°C, A4)390°C con un tiempo de depósito= 10 min. y A6)30 min. y A8)60 min. a una temperatura de 390°C.

#### 4.4.2. Espectroscopia RAMAN.

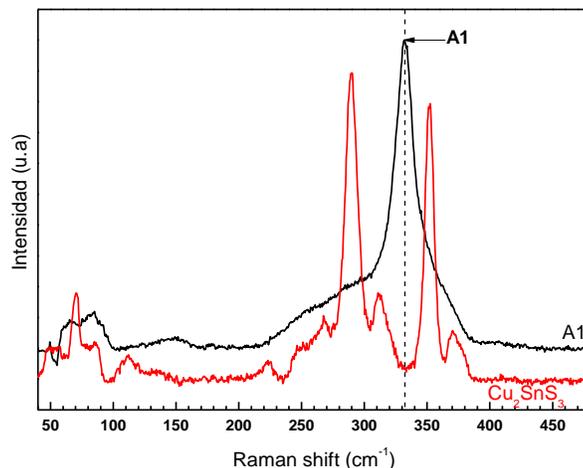
La difracción de rayos X es una técnica para identificar la presencia de las diferentes fases que conforman un material pero en ocasiones resulta difícil identificar con rayos X, la presencia de otras fases ajenas a dicho material en este caso las fases cercanas a las del CZTS y que son reportadas por otros autores son las del binario ZnS y el ternario  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , razón por la cual se recurrió a espectroscopia RAMAN que en este trabajo se utilizó como una técnica auxiliar para corroborar que la fase obtenida en los depósitos es CZTS, pocos investigadores como Fernandes y colaboradores [1] han reportado resultados aplicando la espectroscopia RAMAN en películas delgadas de CZTS para celdas solares.

La figura 4.6 muestra espectro RAMAN de A1 en comparación con el espectro RAMAN del CZTS con  $\lambda$  de 532 nm, A1 se depósito con un flujo de 1.7 ml/min, con un tiempo de 27 minutos y con temperatura de 420 °C. La fase predominante en el espectro de A1 tiene un valor de  $332\text{ cm}^{-1}$  mientras que la del CZTS proveniente de la base de datos es de  $336\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura.4.6.**Espectro RAMAN de CZTS ( $336\text{ cm}^{-1}$ ) y A1 ( $332\text{ cm}^{-1}$ ) con  $\lambda$  de 532 nm.

En la figura 4.7 se observa la comparación entre el espectro de A1 y el espectro del ternario  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , ambos espectros no coinciden, lo que indica que en el material obtenido no predomina alguna fase del ternario  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ .



**Figura.4.7.**Espectro RAMAN de  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  y A1 ( $332\text{cm}^{-1}$ ) con  $\lambda$  de 532 nm.

La siguiente tabla 4.7 muestra una comparación entre los valores de los picos obtenidos en A1 y los valores reales de los picos del CZTS y del ternario  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  correspondientes a una  $\lambda$  de 532 nm.

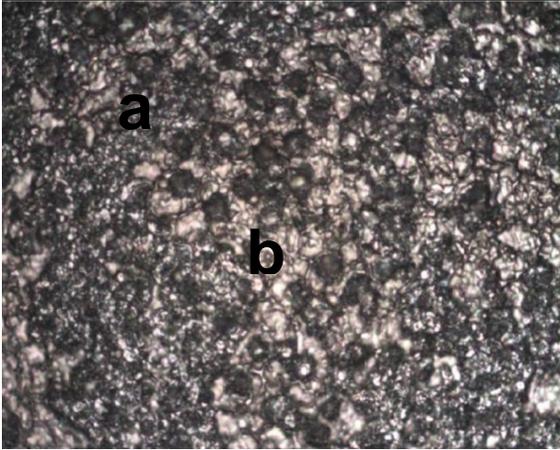
En la tabla 4.7 se observan cinco picos de A1 que son muy cercanos a los valores provenientes de la base de datos del CZTS mientras que solo cuatro picos son cercanos a los del ternario  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ .

**Tabla 4.7. Picos RAMAN obtenidos y picos de CZTS,  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ .**

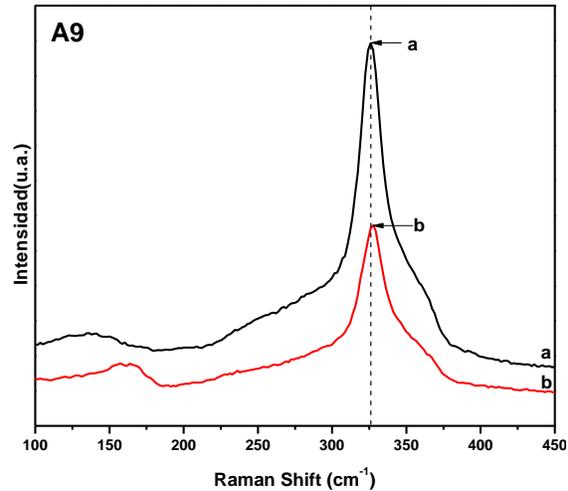
Nº	Picos Raman A1 ( $\text{cm}^{-1}$ )	Picos Raman $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Picos Raman $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
1		67.1	<b>70</b>
2	82		85
3		94.8	
4			112
5		142.7	134
6	150	165.2	
7			222
8	255	257.8	250
9			265
10	292	<b>286.4</b>	<b>290</b>
11			313
12	<b>332</b>	<b>336.5</b>	
13	355	352.2	<b>352</b>
14		369.6	373

La figura 4.8 muestra la superficie de A9 donde se realizó espectroscopia RAMAN y la figura 4.9 muestra el espectro RAMAN de A9 que se depositó en 60 minutos a una temperatura de  $390^\circ\text{C}$  para su depósito se preparó solo un volumen de solución precursora que cubriera el tiempo de depósito.

El análisis RAMAN se realizo en dos zonas diferentes del depósito de A9 en la zona **a** que es la parte más oscura del depósito y en la zona **b** que es la parte más clara.



**Figura.4.8.** Superficie de A9, a; zona oscura y b; zona clara.

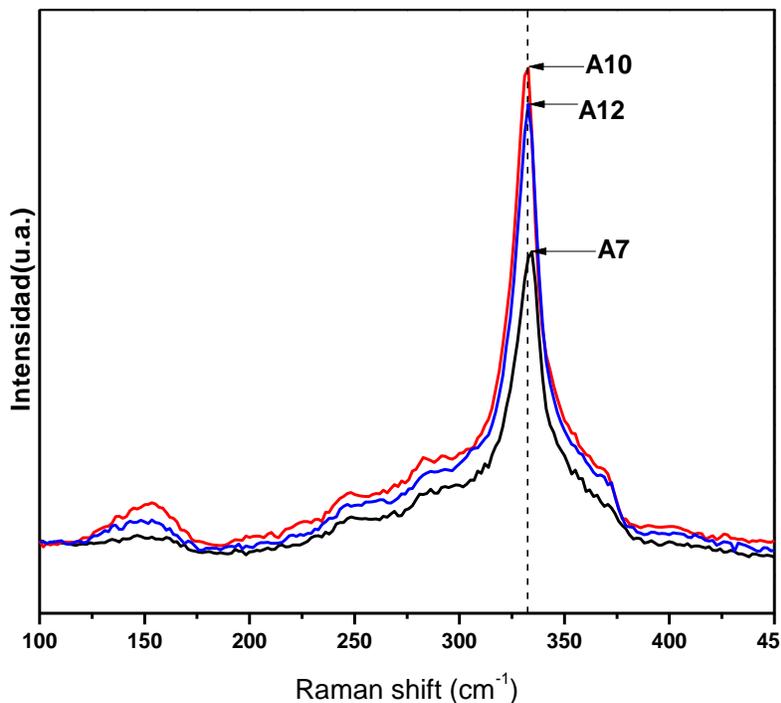


**Figura.4.9.** Espectro RAMAN de A9 en zona a ( $326\text{cm}^{-1}$ ) y b ( $327\text{cm}^{-1}$ ) con  $\lambda$  de 532 nm.

Al realizar el análisis en dos zonas diferentes se observa que varía ligeramente la fase en la zona **a** y **b**, esto posiblemente se debe a que solo se preparó solo un volumen de solución precursora para un tiempo de 60 minutos, lo que influyó para que se formaran precipitados en la solución y por lo tanto que se obtuvieran fases ajenas al CZTS.

En la figura 4.10 se observa el espectro RAMAN de A7 a  $390^\circ\text{C}$  con 30 minutos de depósito, A10 a  $390^\circ\text{C}$  con 10 minutos de depósito y glicina en la solución precursora y A12 a  $390^\circ\text{C}$  con 10 minutos de depósito, de las cuales A7 presenta un valor más cercano al esperado para el CZTS ( $336\text{cm}^{-1}$ ), por otra parte el pico Raman de A10 observa más intenso que los otros posiblemente debido, a que en la solución precursora se agregó glicina que sirvió para evitar que la solución precipitara.

La fase del binario ZnS no se identificó con espectroscopia RAMAN debido a que su presencia se observa bien definida en difracción de rayos X.

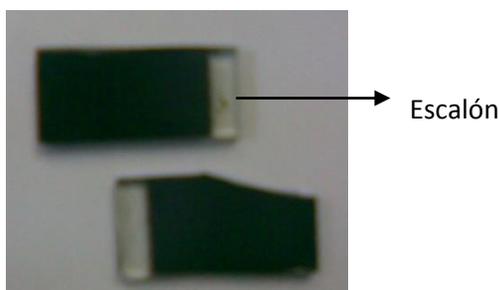


**Figura.4.10.** Espectros RAMAN a 390°C de: A7) en 30 minutos ( $334\text{cm}^{-1}$ ), A10) ( $333\text{cm}^{-1}$ ) y A) 12 ( $333\text{cm}^{-1}$ ) en 10 minutos con  $\lambda$  de 532 nm.

#### 4.5. Perfilometría.

Para obtener el espesor de los depósitos se recurrió a perfilometría, el espesor que necesita la película delgada de CZTS para su aplicación en celdas solares se ha reportado en algunos artículos como el de Zhou Zihua y colaboradores [10], cabe mencionar que resulto difícil, lograr medir el espesor de las muestras debido a que el material depositado se adhirió muy bien al sustrato.

Para realizar las mediciones de espesor se hizo un escalón (consiste en dejar una pequeña parte del sustrato sin depósito del material, es decir limpia, para posteriormente medir el espesor con el perfilometro) ver figura 4.11.



**Figura.4.11.** Escalón realizado en las muestras para medir espesor.

La tabla 4.8 muestra los resultados obtenidos de espesor de algunos depósitos de CZTS.

**Tabla 4.8. Espesor de las películas delgadas de CZTS obtenidas.**

Muestra	Tiempo de deposito(min)	Concentración (M)				Espesor ( $\mu\text{m}$ )
		Cu	Zn	Sn	S	
A1	27	0.009	0.0045	0.005	0.05	0.594
A7	30	0.009	0.0045	0.005	0.05	1.394
A9	60	0.009	0.0045	0.005	0.05	2.385
A12	10	0.0081	0.0045	0.005	0.05	0.564
A13	10	0.009	0.0022	0.005	0.05	0.367

A pesar de que A1 se depósito en 27 minutos y A7 se depósito en 30 minutos, es decir en tiempos casi iguales, el espesor no fue el mismo debido a que el flujo utilizado en la solución precursora de A1 fue menor que el usado en A7, lo que provocó que el rocío fuera más fino y por lo tanto que el espesor resultante fuera menor.

La muestra A9 que se depósito a 390°C en 60 minutos presenta un espesor cercano al requerido para su aplicación en celdas solares. Por otro lado al disminuir la concentración de zinc en A13 su espesor fue menor en comparación con A12, en donde únicamente se disminuyó la concentración de cobre.

Los resultados indican que el espesor depende directamente del tiempo de depósito así como de la concentración de los elementos que conforman la solución precursora que son indispensables para la formación del CZTS.

## 4.6. Propiedades morfológicas.

### 4.6.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM).

Las siguientes figuras muestran la morfología de los depósitos realizados por la técnica de rocío químico, las imágenes fueron tomadas con un microscopio electrónico de barrido, se obtuvieron imágenes de los depósitos a diferentes magnificaciones (es decir se varió el acercamiento a la muestra) los valores usados fueron: 2 000X, 4 000X y 8 000X para tener un mejor análisis de la morfología.

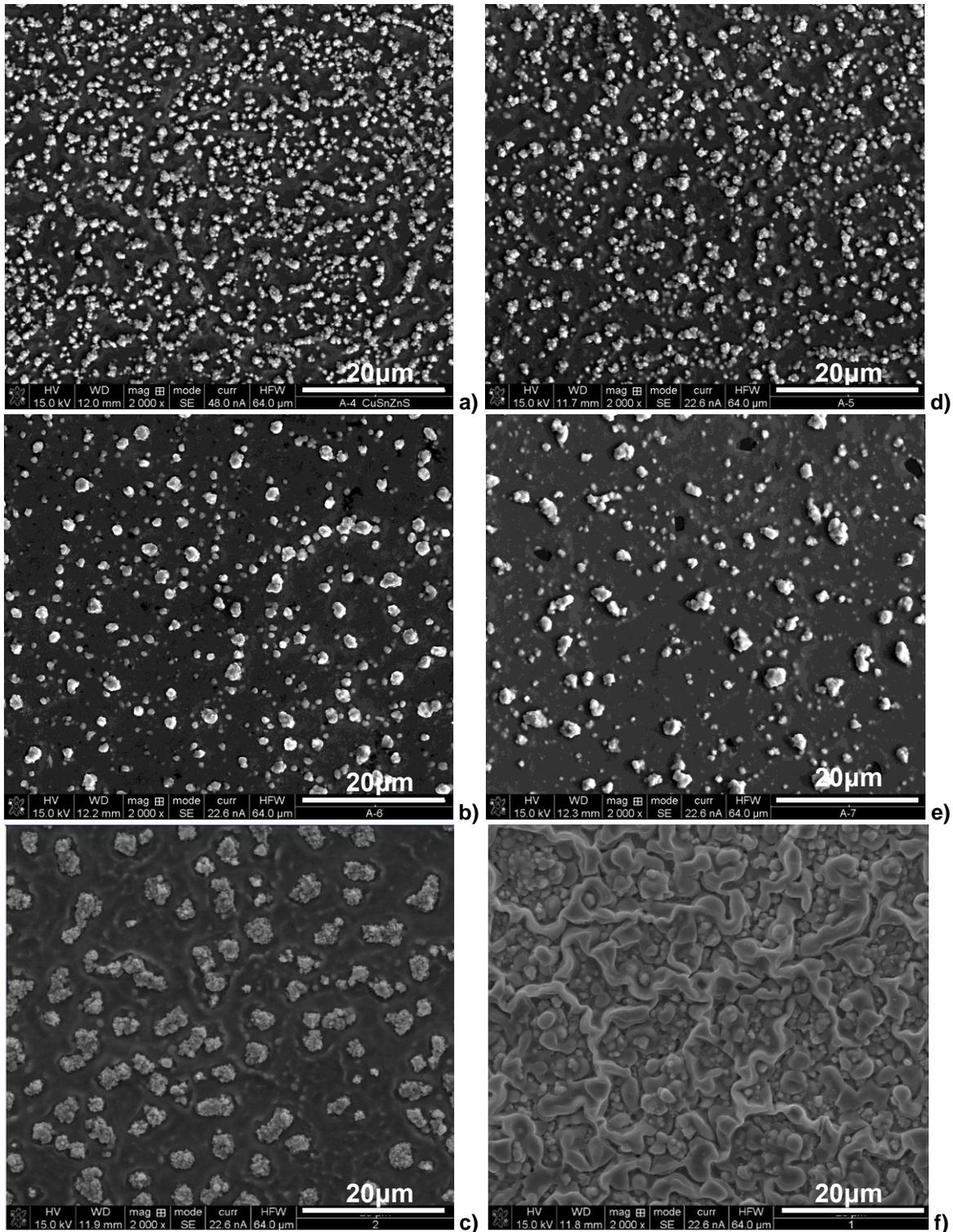
Las figuras 4.12 (a-f), 4.13 (a-f) y 4.14 (a-f) muestran la morfología de las películas delgadas de CZTS obtenidas que corresponde a depósitos en tiempos de 10, 30 y 60 minutos utilizando las temperaturas: 350°C, 370°C, 390°C, 420°C respectivamente.

En las imágenes de los depósitos a 10 minutos, se observa un depósito no muy uniforme, además se observan algunas partículas embebidas en el sustrato, se puede decir que lo que se observa en sus imágenes es la formación de una película delgada que quedaría intermedia entre el sustrato y la película delgada que se desea depositar, misma que sirve como base para retener mejor la película delgada deseada al sustrato.

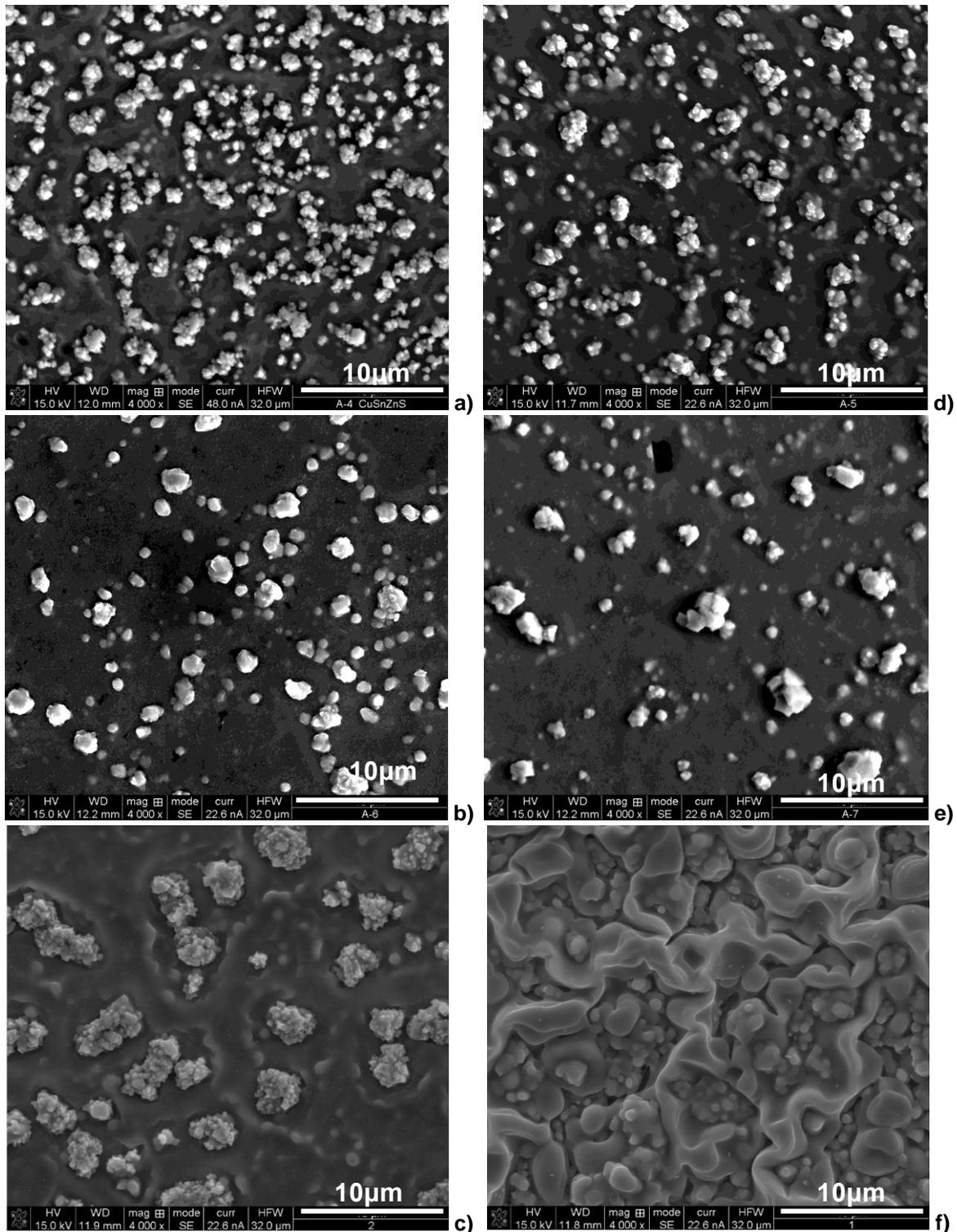
La muestra A6 se depósito en 30 minutos y A8 se depósito en 60 minutos ambas a una temperatura de 390°C además la solución precursora en ambas muestras se preparo por volumen, es decir se preparo cierto volumen para realizar el depósito, el cual se coloco en el embudo de separación y antes de que se terminara se preparo otro volumen igual al preparado inicialmente para continuar con el depósito de forma consecutiva y así sucesivamente hasta cubrir los tiempos de depósito de 30 y 60 minutos para A6 y A8. En las correspondientes imágenes de A6 y A8 se observa una morfología más uniforme en comparación con las muestras depositadas a menor tiempo.

La morfología que presenta A8 es mas uniforme que la morfología presentada por A6, debido a que el tiempo de depósito es mayor en A8.

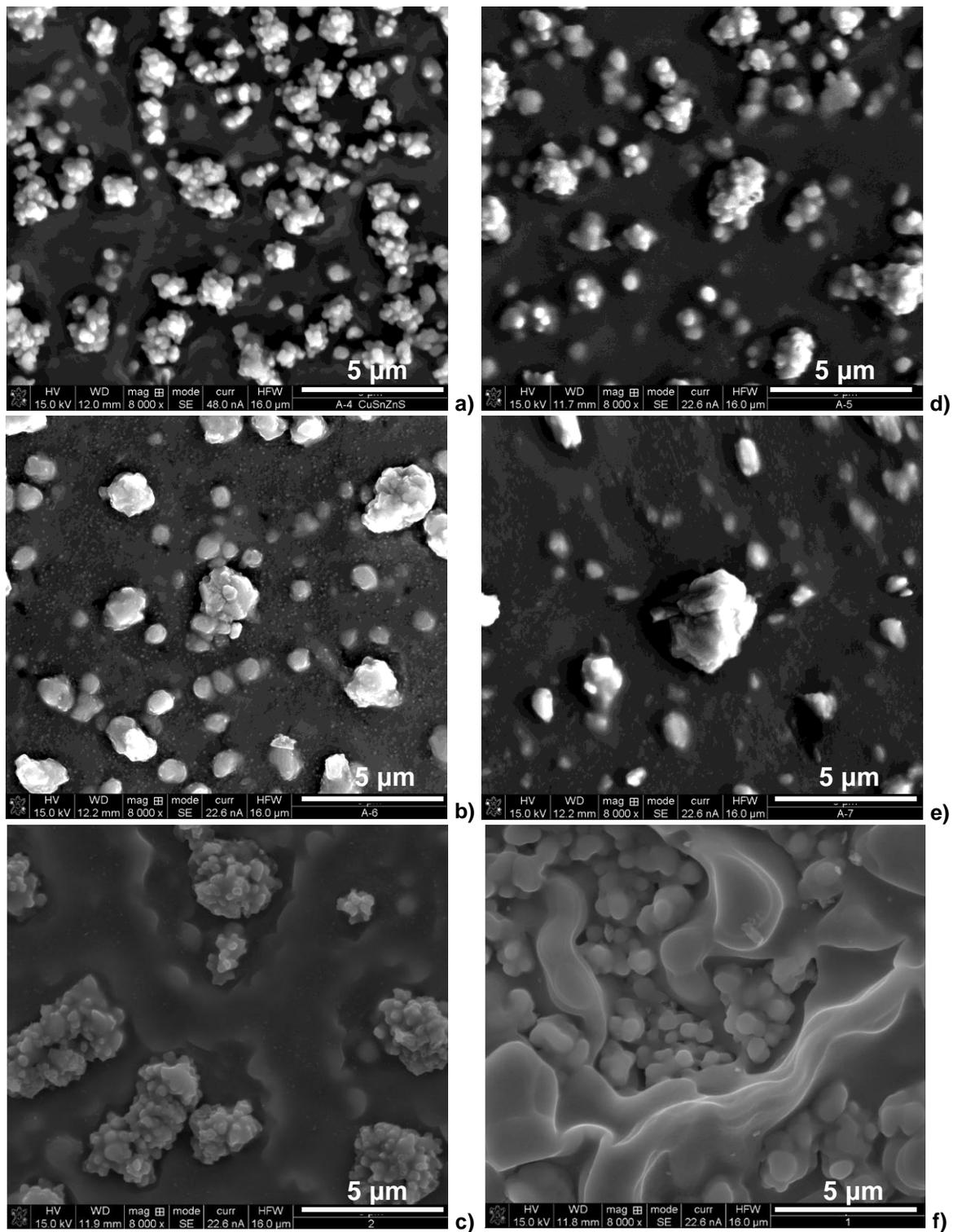
La muestra A6 que fue depositada en 30 minutos y A8 que fue depositada en 60 minutos en ellas se puede observar un depósito mas uniforme pero dicho depósito parece ser que esta cubierto o envuelto con una capa que muestra orillas muy brillosas, esto es indicativo de la presencia de compuestos orgánicos que posiblemente provienen del uso de la tiourea que es la fuente de azufre para la formación de CZTS mismo reactivo que tiende a formar subproductos orgánicos a temperaturas superiores a 380°C como lo reporta Fischereder y colaboradores [2].



**Figura.4.12.** Imágenes de SEM tomadas a 15 kV, 2000X y SE, a) A2 depositada a 350 °C en 10 minutos b) A4 depositada a 390 °C, c) A6 depositada a 390 °C en 30 minutos d) A3 depositada a 370 °C en 10 minutos e) A5 depositada a 420 °C en 10 minutos f) A8 depositada a 390 °C en 60 minutos.



**Figura.4.13.** Imágenes de SEM tomadas a 15 kV, 4000X y SE, a) A2 depositada a 350 °C en 10 minutos b) A4 depositada a 390 °C en 10 minutos c) A6 depositada a 390 °C en 30 minutos d) A3 depositada a 370 °C en 10 minutos e) A5 depositada a 420 °C en 10 minutos f) A8 depositada a 390 °C en 60 minutos.



**Figura.4.14.** Imágenes de SEM tomadas a 15 kV, 8000X y SE, a) A2 depositada a 350 °C en 10 minutos b) A4 depositada a 390 °C en 10 minutos c) A6 depositada a 390 °C en 30 minutos d) A3 depositada a 370 °C en 10 minutos e) A5 depositada a 420 °C en 10 minutos f) A8 depositada a 390 °C en 60 minutos.

La figura 4.15 (a, b) muestra imágenes de A5 a diferentes magnificaciones (1000X, 8000X), A5 se depósito a 420°C en un tiempo de 10 minutos, en las imágenes se puede observar puntos negros que corresponden a desprendimiento de partículas de la película, lo que indica que a 420°C con tiempo de depósito de 10 minutos y flujo de 5 ml/min, la película se desprende fácilmente del sustrato.

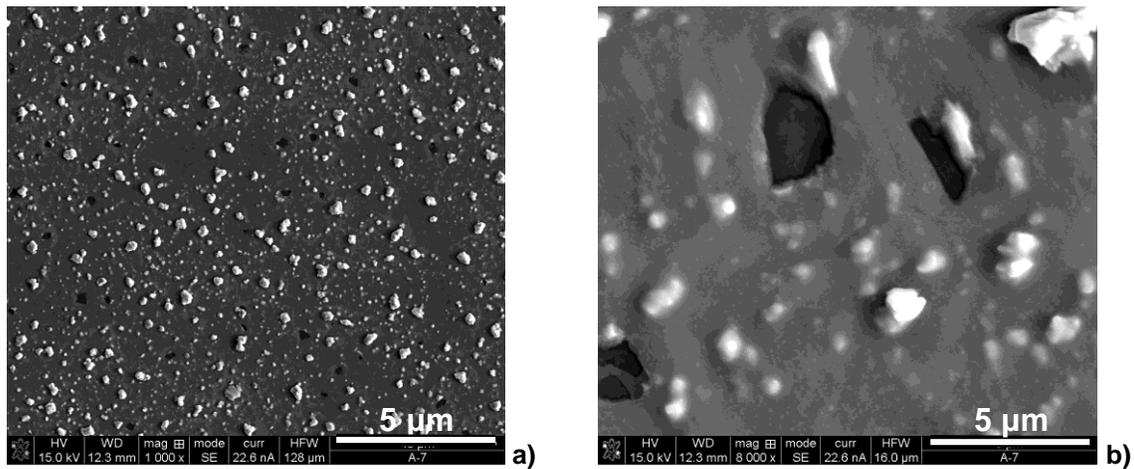
La figura 4.16 (a-d) muestra la morfológica de los depósitos A6 y A7, ambas fueron depositados a 390°C en 30 minutos la única diferencia entre ambos depósitos fue la forma de preparar la solución precursora para A6 se prepararon varios volúmenes es decir antes de que se terminara la solución precursora que se tenía en el embudo de separación, se preparo seguidamente otro volumen igual al anterior para continuar con el depósito y así sucesivamente hasta cubrir el tiempo de depósito mientras que para A7 se preparo solo un volumen ,es decir se preparo cierto volumen de solución precursora para cubrir el tiempo de depósito de A7.

La figura 4.17(a-d) muestra imágenes de la morfológica de A8 y A9 ambas fueron depositados a 390°C por 60 minutos, la única diferencia entre ambos depósitos fue la forma de preparar la solución precursora, para el depósito de A8 se preparo la solución precursora igual que en el depósito de A6 y para A9 la solución precursora se preparo igual que para el depósito de A7.

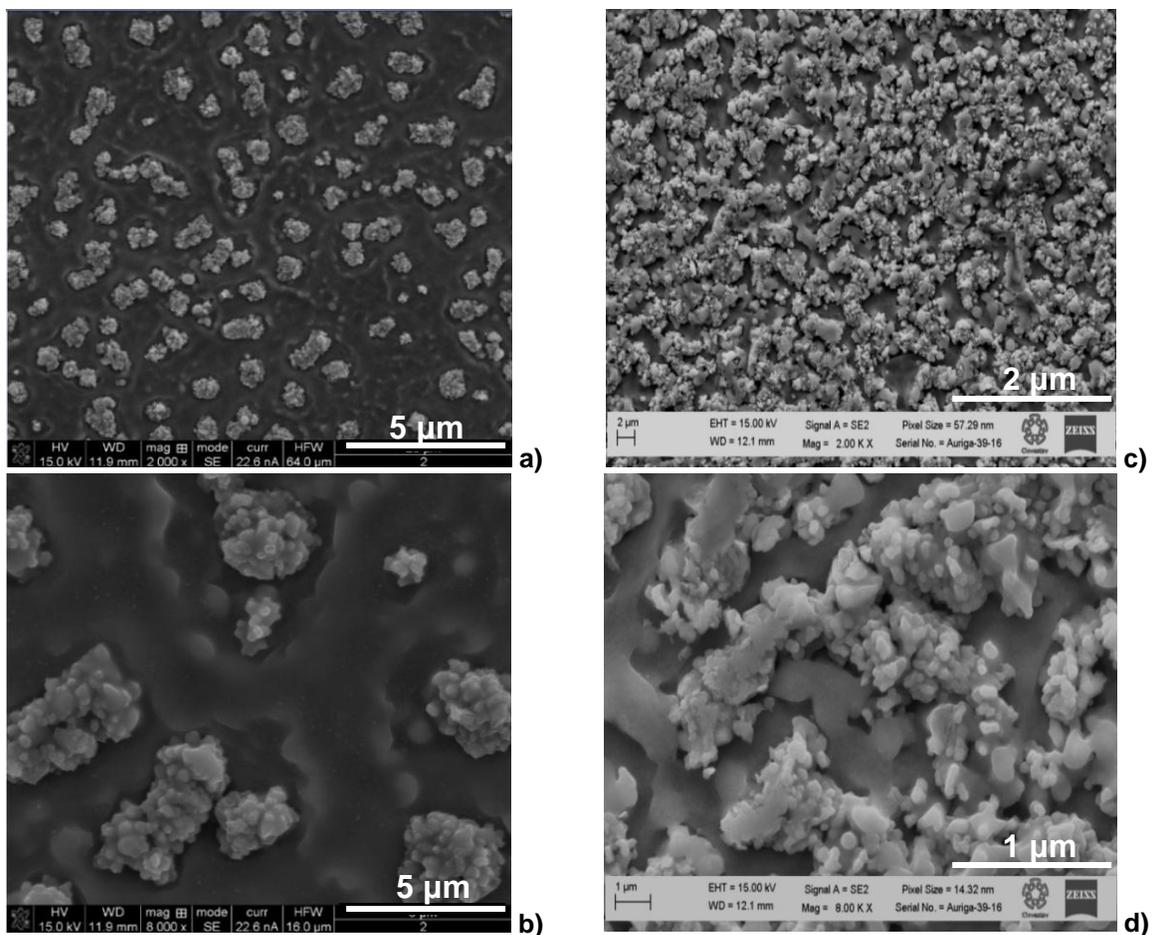
En las figuras 4.16(a-d) y 4.17(a-d) se observa que la forma de preparar la solución precursora influye en la morfológica del depósito pues las imágenes de A7 y A9, en las que se preparo solo un volumen de solución precursora muestran partículas de gran tamaño que posiblemente se deben a que la solución tuvo un lapso de 30 y 60 minutos para precipitar y por lo tanto formar otros compuestos diferentes al CZTS.

La figura 4.19(a-d) muestra la morfológica de los depósitos A12 y A13 ambos se depositaron a 390°C en un tiempo de 10 minutos, la diferencia es que en A12 se disminuyo la concentración de cobre y en A13 se disminuyo la concentración de zinc. La morfológica de A12 es parecida a la que posee A4 a 390°C y 10 minutos de depósito, debido a que la variación de cobre fue pequeña por otra parte en los depósitos de A13 casi no se observa la formación de

partículas como se puede apreciar en las otras imágenes, por lo anterior se puede decir que el zinc es uno de los principales elementos para la formación del CZTS.



**Figura.4.15.** Imágenes de SEM tomadas a 15 kV y SE, a) y b) pertenecen a A5 depositada a 420 °C en 10 minutos.



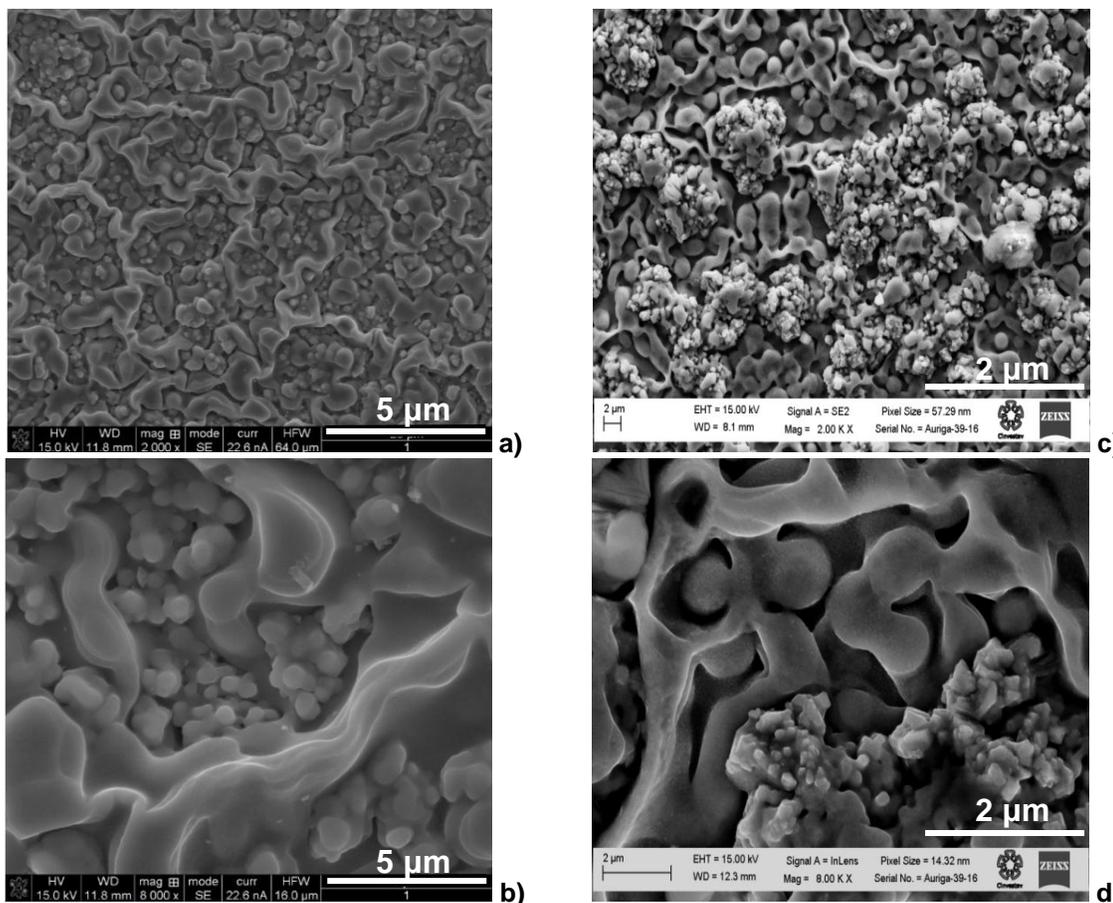
**Figura.4.16.** Imágenes de SEM tomadas a 15 kV ,SE y diferente escala, a) y b) pertenecen a A6 depositada a 390 °C en 30 minutos , c) y d) pertenecen a A7 depositada a 390°C en 30 minutos.

Las imágenes 4.16(c, d) muestran una superficie mas uniforme pero al realizar composición química sobre algunas partículas, indican que A6 tiene una composición mas cercana a la esperada, mientras que A7 tiene valores muy lejanos a los esperados, lo que indica que la forma de preparar la solución precursora para obtener los depósitos en el sistema de rocío químico influye para la obtención del CZTS que en este caso es el material deseado.

La tabla 4.9 contiene la composición obtenida en las partículas observadas en la figura 4.16 (b, d).

**Tabla 4.9. Composición química en partícula de A6 y A7.**

Composición en partícula				
MUESTRA	Cu	Zn	Sn	S
Composición esperada	25%At	12.5%At	12.5%At	50%At
A6	28	14	13	45
A7	32	16	24	28



**Figura.4.17.** Imágenes de SEM tomadas a 15 kV ,SE y diferente escala, a) y b) pertenecen a A8 depositada a 390 °C en 60 minutos , c) y d) pertenecen a A9 depositada a 390°C en 60 minutos.

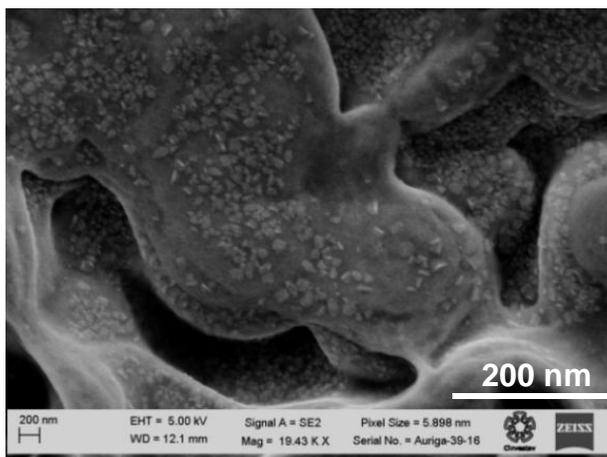
Las imágenes 4.17(a-d) muestran una superficie uniforme pero las imágenes de A9 muestran partículas de gran tamaño, partículas que A8 no presenta en sus imágenes, al realizar composición química sobre algunas partículas que posee A8 y A9 indican que A8 tiene una composición más cercana a la esperada, lo que indica que la forma de preparar la solución precursora influye para la obtención del CZTS así como el tiempo de depósito, debido que al preparar solo un volumen de solución precursora para A9, a esta se le dio mas tiempo para que precipitara.

La morfología que presenta A8 es más parecida a la que han obtenido otros investigadores como Y.B.Kishore Kumar [5] por la técnica de rocío químico. La tabla 4.10 contiene la composición obtenida en las partículas observadas en la figura 4.18 (b, d).

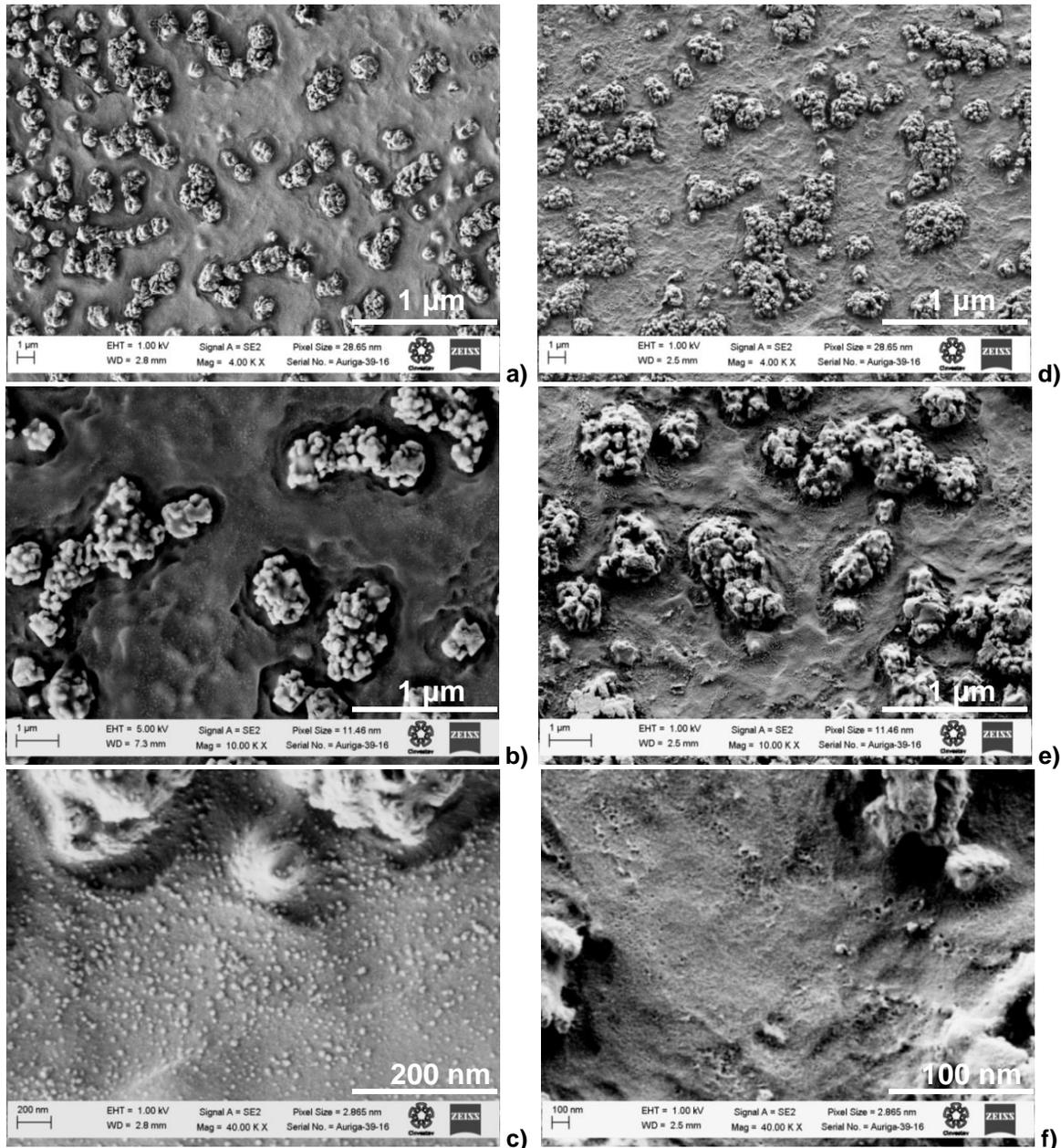
**Tabla 4.10. Composición química en partículas de A8 y A9.**

Composición en partícula				
MUESTRA	Cu	Zn	Sn	S
Composición esperada	25%At	12.5%At	12.5%At	50%At
A8	29	15	14	42
A9	27	26	19	28

Se obtuvo la composición química de la figura 4.18 correspondiente a A9 depositada en 60 minutos a 390°C, en la cual se preparo solo un volumen de solución precursora para cubrir el tiempo de depósito. La composición química obtenida fue: Cobre=28% atómico, Zinc=16% atómico, estaño=27% atómico y azufre=29% atómico, los cuales no son cercanos a los esperados.



**Figura.4.18.** Imagen de SEM tomada a 5kV, SE y 19 430X de A9 depositada a 390°C y 60 minutos.



**Figura.4.19.** Imágenes de SEM tomadas a diferente voltaje y SE, a) b) y c) pertenecen a A12 depositada a 390 °C en 10 minutos, d) e) y f) pertenecen a A13 depositada a 390°C en 10 minutos.

En la figura 4.19 (a-f) se observa que la morfología entre las primeras cuatro imágenes es parecida pero al realizar un acercamiento, se observa que la variación de zinc (4.19 f) afecto la formación de partículas y por lo tanto la composición química como se observa en la tabla 4.5., la variación de cobre no afecto demasiado en la morfología pero si en composición química.

## Bibliografía.

- [1]. FERNANDES P.A. et.al."Growth and Raman scattering characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films". *Thin Solid Films* 517 (2009), pp.2519–2523.
- [2]. FISCHEREDER Achim et.al. "Investigation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Formation from Metal Salts and Thioacetamide". *Chemistry of Materials*. 2010, 22, 3399 DOI: 10.1021/cm100058q, pp. 3399–3406.
- [3]. KAMOUN N.et.al. "Fabrication and characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films deposited by spray pyrolysis technique". *Thin Solid Films* 515 (2007), pp-5949–5952.
- [4]. KISHORE Kumar Y.B., et.al. "Effect of starting-solution pH on the growth of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films deposited by spray pyrolysis". *Phys. Status Solidi A* 206, No. 7, (2009) / DOI 10.1002/pssa.200824424, pp. 1525–1530.
- [5]. KISHORE Kumar Y.B. et al."Effect of copper salt and thiourea concentrations on the formation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by spray pyrolysis". *Phys. Status Solidi A* 207, No. 1, (2010) / DOI 10.1002/pssa.200925194, pp. 149–156.
- [6]. KISHORE Kumar Y.B.et.al."Preparation and characterization of spray-deposited  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films".*ELSEVIER. Solar Energy Materials & Solar Cells* 93 (2009),pp. 1230–1237.
- [7]. MITZI David B. et.al. "The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell". *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 (2011), pp.1421–1436.
- [8]. NAKAYAMA Norio, ITO Kentaro. "Sprayed films of stannite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ". *Applied Surface Science* 92 (1996), pp.171-175.
- [9]. YOO Hyesun, KIM Junho. "Comparative study of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  film growth". *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 (2011), pp.239–244.
- [10]. ZHOU Zhihua. et al."Fabrication of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  screen printed layers for solar cells".*ELSEVIER. Solar Energy Materials & Solar Cells* 2010, pp.1-4.

# Conclusiones

- Se logro sintetizar una solución precursora, la cual no precipita rápidamente por lo que cumplió con las características necesarias para poder usarse en el sistema de rocío químico además a dicha solución precursora se le vario la concentración de las sales que la conforman sin que la homogenidad de la solución resultara afectada.
- El pH de la solución precursora fue de 1.29 lo que indica que es muy acida, esto provoco la oxidación de la boquilla del equipo de rocío químico generando problemas con el rocío.
- Una forma de preparación de la solución (por volúmenes o un volumen) influye en la morfología, composición química, estructura del material. De los resultados obtenidos se observa que la mejor manera de proceder es preparando la solución por volúmenes.
- Se uso glicina en la solución precursora sintetizada, con el fin de evitar que esta precipitara sin embargo no hubo cambios representativos, pues la solución sin glicina y con glicina duran el mismo tiempo sin precipitar, aproximadamente 15 minutos.
- De los resultados obtenidos de rayos-X y RAMAN se observa que la fase predominante es del  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  que posee la estructura kesterita, sin embargo en las películas donde se vario la concentración de zinc y estaño no muestran la fase del  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . Por otra parte existen fases de otros compuestos muy cercanas a la fase del  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  y que pueden pasar como desapercibidas en difracción de rayos X como lo es el  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , de los resultados de espectroscopia RAMAN se corrobora la fase  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  en  $336\text{cm}^{-1}$ .

- La composición química de las películas obtenidas esta en función de la temperatura, tiempo, flujo de la solución precursora y distancia de la boquilla a la superficie del sustrato siendo las temperaturas 350°C y 420°C con tiempos de 10 minutos (flujo 5 ml/min) y 27 minutos (flujo 1.7 ml/min) respectivamente las adecuadas para obtener la fase cercana del  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .
- La disminución de concentración de cobre y zinc disminuyo la concentración de azufre en las películas obtenidas, además la variación de zinc provoco una menor formación de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  como lo muestran los resultados de rayos X.
- El mayor espesor fue de 2.4  $\mu\text{m}$  que corresponde a una muestra depositada a 390°C, 60 minutos con flujo de 5 ml/min, según los resultados se observo que el espesor esta en función de la concentración de los compuestos de la solución precursora y del flujo de dicha la solución, a menor flujo menor espesor y a menor concentración de cobre y zinc menor espesor.
- La técnica de rocío químico resulto ser una técnica apropiada para la obtención de películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , el gas portador utilizado fue aire que mostró excelentes resultados y no tiene costo alguno, característica que hace a la técnica aun mas barata en comparación con otras.

# Recomendaciones

Los resultados obtenidos en este trabajo representan un gran avance en la obtención de películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  mediante la técnica de rocío químico para su aplicación en celdas solares pero necesita seguir mejorando por lo que se recomienda lo siguiente:

- Debido a que la solución precursora sintetizada dura aproximadamente 15 minutos sin precipitar, se recomienda probar otros reactivos que ayuden a que la solución dure mas tiempo sin precipitar.
- Se recomienda utilizar algún reactivo para mejorar el pH de la solución precursora, debido a que el pH resultante en la solución sintetizada fue de carácter muy acido y esto provoco problemas con la boquilla. En caso de no mejorar el pH trabajar con una boquilla de vidrio.
- Realizar otra serie de depósitos a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  , $370\text{ }^\circ\text{C}$  , $390\text{ }^\circ\text{C}$  y  $420\text{ }^\circ\text{C}$  con tiempos de depósito por arriba de 30 minutos con y sin glicina para analizar los cambios que se generan.
- Variar los parámetros de: distancia de la boquilla al sustrato, flujo de la solución precursora así como la presión para tratar de mejorar el rocío y por lo tanto obtener el  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$
- El gas portador utilizado dio excelentes resultados pero puede cambiarse por otro de mejor pureza para obtener una mejor composición química de la película delgada de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$