

Estado actual de las celdas solares basadas en capas absorbentes de bajo costo $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, perspectivas y nuevos aportes realizados

Mikel Fernando Hurtado Morales*

Grupo de Materiales Semiconductores y Energía Solar, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia

FECHA DE ENTREGA: ABRIL 9 DE 2012

FECHA DE EVALUACIÓN: ABRIL 30 DE 2012

FECHA DE APROBACIÓN: MAYO 3 DE 2012

Resumen En este artículo se hace una revisión exhaustiva y completa del estado actual de las celdas solares que emplean el compuesto semiconductor $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ como capa absorbente siguiendo los procesos de manufactura de tecnología de película delgada. Como complemento se hace un resumen de los aportes más significativos hechos dentro del grupo de Materiales Semiconductores y Energía Solar de la Universidad Nacional de Colombia correspondientes a la síntesis y caracterización del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

Palabras Clave: películas delgadas, semiconductores, capas absorbentes, CZTS, DRX.

Abstract This article carries out a complete and detailed review of the current status of the solar cells that use the compound semiconductor $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ as an absorbing layer by following the manufacturing processes of thin layer technology. As a complement, we summarize the most representative contributions developed by the Group of Semiconductor Materials and Solar Energy of Universidad Nacional de Colombia that correspond to the synthesis and characterization of the compound $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

Keywords: thin films, semiconducting materials, absorbent layer, CZTS, XRD.

* Químico Universidad Nacional de Colombia. Master en Ciencias Química – Termodinámica, Universidad Nacional de Colombia. Master in Nanotechnology Applications, Universidad de Zaragoza and Aragón, Institute of Nanotechnology – Spain. Candidato PhD, Química – Termodinámica, Universidad Nacional de Colombia. Áreas de interés: química del estado sólido, electroquímica, síntesis y caracterización de materiales semiconductores para aplicaciones fotovoltaicas, nanotecnología y sus aplicaciones. mfhurtadom@unal.edu.co

1. Introducción

Con la entrada en los años 70 de la segunda generación de módulos solares se inició una nueva tecnología de fabricación, denominada “*película delgada*”, con el objetivo principal de reducir costos en la generación fotovoltaica de energía eléctrica y el uso de materiales económicos frente al Silicio. Dentro de los materiales semiconductores, un gran número de materiales fotovoltaicos han sido investigados e implementados en módulos solares, sin embargo en la actualidad solo tres tipos de materiales fotovoltaicos han pasado del desarrollo a nivel de laboratorio a la producción a nivel industrial, estos son: Silicio amorfo (a-Si) [1,2], Teluro de Cadmio (CdTe) [3] y compuestos tipo Calcopirita de Cu(In,Ga)Se_2 (CIGSSe) y CuInS_2 (CIS) [4,5,6]. El record mundial en eficiencia obtenido con celdas solares fabricadas con tecnología de película delgada es del 19,9% y fue logrado con celdas solares de juntura simple fabricadas usando el compuesto Cu(In,Ga)Se_2 como capa absorbente [7].

Sin embargo, desde el punto de vista ambiental, este tipo de tecnología tiene una gran limitante porque incluye metales pesados y calcógenos tóxicos en sus procesos de manufactura, al igual que materiales de baja abundancia relativa tales como el In, Cd, Te y Se. Debido a esto, existe actualmente un reto científico enfocado a desarrollar nuevos materiales con bajo nivel de toxicidad, alta abundancia y que tengan propiedades fotovoltaicas adecuadas para la fabricación de celdas solares de alta eficiencia.

Nuevos materiales fotovoltaicos libres de Cd y Se están siendo investigados actualmente como potenciales sustitutos del CdTe y el CIGSSe, entre los que se encuentran compuestos tipo Calcopirita como el CuInS_2 (CIS) [8], AgInS_2 (AIS) [9,10] y tipo Kesterita $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [11] siendo este último compuesto objetivo principal de muchos estudios recientes, ya que sustituir al Indio por metales con mayor abundancia relativa, que cumplan con las características y propiedades óptimas dentro de un dispositivo fotovoltaico, le dan relevancia a la investigación de nuevos materiales semiconductores, donde el costo de producción de los mismos tendería a disminuir, reflejándose en una mayor demanda del mercado de paneles solares fotovoltaicos y aumentando la participación de la tecnología solar frente a las demás tecnologías convencionales de aprovechamiento de energía.

El Grupo de Materiales Semiconductores y Energía Solar (GMS&ES) de la Universidad Nacional de Colombia, ha venido investigando desde hace más de 20 años bajo la dirección del profesor Gerardo Gordillo G., en el campo de los materiales y dispositivos fotovoltaicos fabricados con tecnología de película delgada, y se han logrado resultados importantes en celdas solares con estructura Mo/CIGS/CdS/ZnO [12] y estructura Mo/SIGSSe/ZnS(O,H)/ZnO [13]. La investigación de nuevos materiales se hace día a día más importante en el grupo, lugar donde se está desarrollando materiales tipo Kestrita como el $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ y el $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ en reemplazo de los convencionales tipo Calcopirita, además de incursionar en celdas solares orgánicas y OLED's.

Entre los desarrollos tecnológicos más importantes que en materia de fabricación de celdas y módulos solares se han logrado hasta el momento, se destacan los siguientes [14]:

- Celdas de Silicio monocristalino: eficiencias del 25 %, liderando el mercado mundial.
- Celdas de película delgada CIGSSe: eficiencias cercanas al 20 %.
- Celdas DSC (sensibilizadas con colorantes) o electroquímicas, de bajo costo en manufactura y con eficiencias cercanas al 10 % [15].
- Celdas orgánicas basadas en polímeros conductores. Eficiencias del 6 % [16]. Actualmente presentan bajas eficiencias, sin embargo son de muy bajo costo, lo cual permite pensar que en el futuro su relación eficiencia/costo será mayor que el de los otros tipos de celdas.
- Celdas tipo tandem o multijuntura con las cuales se han logrado eficiencias de conversión mayores del 40 % cuando son iluminadas con radiación solar concentrada (1000 soles) [17]. Son bastantes costosas.
- Celdas tipo CZTS tienen alrededor de 10 % de eficiencia. Esto fue alcanzado por IBM en 2010-2011. El foco actual de la investigación se ha concentrado por su bajo costo y por sus elementos abundantes.

2. ¿Qué es el $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ o CZTS?

El compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ es un semiconductor tipo P con un gap directo de alrededor de 1,45 eV y alto coeficiente de absorción (aprox 10^4 cm^{-1}), estas propiedades, que desde el punto de vista teórico, le permite ser clasificado dentro de los materiales ideales para la conversión fotovoltaica de electricidad.

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

3. Estado actual del tema

Con las investigaciones realizadas durante los dos últimos años, el grupo de investigación (GMS&ES) espera hacer aportes importantes en un campo donde la investigación está limitada por no ser una tecnología que presenta una demanda significativamente alta en términos energéticos, tal como es el caso del petróleo o la energía nuclear, pero que podría llegar a serlo a medida que este recurso natural fósil empiece a escasear o por los devastadores impactos que pueden tener las plantas nucleares. Basados en hechos anteriormente mencionados y justificados en los principales impactos económicos y medio ambientales que puede llegar a tener la demanda de módulos solares de tecnología de película delgada, se hace importante la investigación, la sustitución y el escalado industrial de compuestos CZTS frente a los convencionales; ya que el Indio, el Selenio y el Galio están presentes en la corteza terrestre con un valor promedio inferior a 0,05 ppm frente a 75 y 2,2 ppm del Zinc y el Estaño respectivamente.

4. Principales métodos de síntesis del CZTS

El compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ha sido sintetizado por los siguientes métodos; técnica de Spray [18,19], Procesos en ausencia de vacío [20], Sol gel [21], Chemical Bath [22,23], Evaporación multietapa [24,25], vía electroquímica [26,27,28,29,30,31], método en vacío combinado con medio acuoso [32], vía técnica printing [33], deposición por Laser pulsado [34], sputtering de Magnetron DC [35], Técnica de evaporación Electron-Beam [36] y Co-Sputtering RF [37,38] como se describen a continuación:

- **Técnica por Spray:** es una técnica económica y versátil, empleada ampliamente para sintetizar Sulfuros, Seleniuros y óxidos de materiales semiconductores en película delgada. Criterios de síntesis tales como la concentración de Zinc con respecto a la proporción de etanol, el flujo de N_2 como gas de arrastre, temperatura de sustrato y velocidad de flujo del spray son fundamentales para lograr las propiedades adecuadas.

Generalmente en esta técnica se emplea soluciones acuosas de cloruro de Cobre, Acetato de Zinc, Cloruro de Estaño y Tiourea en exceso, ya que las pérdidas de Azufre por efectos térmicos son compensadas por este hecho. La etapa de recocido es un paso determinante en la obtención de un valor estequiométrico aceptable, ya que a bajos tiempos de reacción las especies metálicas no han podido difundirse y reaccionar adecuadamente entre ellas. Suelen obtenerse películas policristalinas entre $370\text{ }^\circ\text{C}$ a $410\text{ }^\circ\text{C}$, con parámetros de red de $a = 0,542$ y $c = 1,085$ nm, con *band gap* promedio entre 1,40 y 1,45 eV y coeficientes de absorción $> 104\text{ cm}^{-1}$ [18,19].

- **Procesos en ausencia de vacío:** dentro de estos procesos podemos nombrar sol-gel, deposición por baño químico (CBD) y sol-gel con sulfurización. Se emplea Acetato de Cobre (II) monohidratado, Acetato de Zinc dihidratado y Cloruro de Estaño dihidratado en solución alcohólica de 2-metoxietanol como solvente y monoetanolamina como estabilizante. Por este método por lo general se encuentran estequiometrías pobres en Cu y ricas en Zn, tendencia que ha mostrado el mejoramiento de la eficiencia de conversión del dispositivo. Se requieren procesos de agitación para permitir la interdifusión de especies metálicas empleando rangos de temperatura entre $45\text{ }^\circ\text{C}$ y $65\text{ }^\circ\text{C}$ en la preparación del gel, para poder dispersar la película multimetálica se requiere del uso de la técnica de *spin coating* para dispersar el gel en el sustrato a 3000 rpm por 30 s y posterior secado a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 minutos. El proceso de *spin coating* es repetido tantas veces como se requiera para alcanzar el espesor deseado (este proceso le confiere defectos estructurales que disminuyen significativamente las propiedades de interés). Finalmente la película es llevada a horno de inducción con corriente interna de H_2S gaseoso y N_2 para sulfurizar.

Se encuentran voltajes de circuito abierto de 390 mV, densidades de corriente de corto circuito de $7,8\text{ mA/m}^2$, factor de llenado de 0,33 y eficiencia de conversión de 1,01% bajo condiciones de irradiación AM 1,5 y 100 mW/cm^2 . Dado que este es un proceso que no emplea técnicas de vacío, se hace potencialmente versátil y económico [20,21,22,23].

- **Evaporación multietapa:** esta es una de las técnicas de evaporación más ampliamente empleadas en la fabricación de módulos solares fotovoltaicos, ya que permite obtener con facilidad y gran precisión estructuras del tipo Calcopirita.

Sigue normalmente todos los protocolos y equipamiento de las técnicas de evaporación física en fase de vapor PVD: donde se debe contar con crisoles específicos para los respectivos precursores bien sean metálicos elementales o tipo compuesto, sistemas de generación de vacío y alto vacío para trabajar en el orden de 5×10^{-4} mbar y rastreo de la velocidad de evaporación, empleando sensores piezoeléctricos tales como microbalanzas de cuarzo, además de contar con protectores de pantalla o *shutters* para permitir o impedir la llegada de material evaporado sobre el sustrato. Este último cuenta con un sistema PID acoplado a una resistencia que le permite monitorear y fijar la temperatura respectivamente.

Las técnicas de evaporación en multietapa se emplean con frecuencia para generar estructuras complejas de sistemas ternarios, cuaternarios o de cinco y seis elementos. Por ejemplo se puede emplear el compuesto Cu_2SnS_3 y hacer difundir sobre el ZnS para producir la Kesterita CZTS, para tal caso se debe conocer que el ZnS presenta problemas de adherencia a altas temperaturas, por tanto se debe contar con un exceso del reactivo. Por otra parte si tratamos de hacer el compuesto CZTS a partir de multicapas metálicas y luego sulfurizar dicho apilamiento, se debe tener en cuenta la temperatura del sustrato, la velocidad de evaporación así como las posibles reacciones que tienen lugar entre las diferentes especies presentes.

Suelen encontrarse valores de eficiencias de conversión no mayores al 1,1 % con circuitos de voltaje abierto de hasta 500 mV [24,25]. Sin embargo este tipo de procedimientos tienen asociado un alto costo de operación al igual que un alto consumo energético.

- **Vía electroquímica:** esta es una de las técnicas más económicas, versátiles y rápidas para la obtención de materiales semiconductores por vía acuosa. Se debe contar con un potencióstato, el cual es un dispositivo que permite controlar una celda de tres electrodos con los que se hacen cualquier medida electroquímica: debe estar constituido por un electrodo de referencia, un contra electrodo y un electrodo de trabajo. El sustrato una vez activa su superficie hace las veces de electrodo de trabajo y allí se puede hacer cualquier proceso de oxidación o reducción que se requiera para formar una película o hacer crecer un material. Si el proceso no está favorecido termodinámicamente, se aplica un potencial externo para permitir que lo sea.

Sin embargo las reacciones que llevan lugar en medio acuoso, dependiendo del valor del potencial externo aplicado, da paso a un complejo sistema de reacciones favorecidas por el equilibrio termodinámico, por ejemplo se pueden encontrar especies intermetálicas tales como Cu_3Sn o CuZn siendo aleaciones estables y que posteriormente no reaccionan. Se han obtenido resultados significativos tales como los de [26,27,28,29,30,31] donde se encuentran valores de eficiencia de conversión de 3,4 % en condiciones estándar de iluminación.

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

La fuente láser generalmente es de KrF ($\lambda = 248$ nm a 25 ns de ancho de pulso) con velocidades de repetición de 10 Hz. La formación del compuesto se da por reacción en estado sólido de Cu_2S , ZnS y SnS_2 , los cuales se encuentran en relación molar 1:1:1, de modo tal que el polvo formado de CZTS se prensa y se coloca en una cápsula de cuarzo y se mantiene a 750 °C durante 24h en horno seco. Estos sistemas láser tienen un porta-muestras giratorio para permitir mayor homogenización durante la formación, la cual alcanza velocidades de 500 rpm durante la ablación láser.

Por ejemplo después de un recocido en atmósfera de N_2 y H_2S a 400 °C las películas que son formadas a $2,5$ J/cm² son más policristalinas que las realizadas a mayores o menores energías, presentando mayor uniformidad en sus tamaños de grano con un *band gap* de 1,82 eV, pero con un valor de *band gap* de 1,48 eV después del recocido [34].

- **Sputtering de Magnetrón DC:** esta técnica es bastante empleada para hacer multicapas metálicas. Se debe asegurar un atmósfera inerte de Ar y una presión interna del orden de 2×10^{-3} mbar; ya que los metales empleados son de super alta pureza. En este proceso se obtienen capas metálicas bastante compactas y bien orientadas, lo que permite una fácil sulfurización de las multicapas y obtener materiales con propiedades semiconductoras en película delgada.

Por ejemplo en [35] emplean objetivos de Cu a 0,16 Wcm⁻², Zn entre 0,16 y 0,38 Wcm⁻² y Sn entre 0,11 y 0,16 Wcm⁻² en energías de deposición, donde el orden de evaporación juega un papel primordial en la obtención del compuesto semiconductor CZTS, una vez se emplee la correspondiente técnica de sulfurización de las multicapas metálicas. El alto costo de esta técnica por emplear instrumentación de alto vacío y gases de arrastre inertes de alta pureza, se ven compensadas con las excelentes cualidades superficiales y estructurales de los compuestos crecidos por esta técnica.

- **Técnica de evaporación *Electron-Beam*:** esta es otra de las técnicas que permite tener multicapas metálicas de excelentes cualidades estructurales y morfológicas. Como en esta técnica se puede rastrear el espesor de las capas metálicas con bastante precisión, se puede elegir el espesor adecuado para lograr una estequiometría específica, según sea el interés. En esta técnica se tiene una fuente de electrones que una vez acelerados y enfocados permiten desprender controladamente material de la superficie de los objetivos.

Por ejemplo en [36] son colocadas capas de Cu/Zn/Sn con un espesor óptimo; ya que conociendo de antemano el sistema cristalográfico de cada metal, se

conoce también su densidad, así que al tener siempre la misma área expuesta al crecimiento de la fase metálica sabremos con precisión la cantidad de átomos presentes es un determinado espesor.

Por otra parte también tenemos la técnica de *Co-Sputtering RF*, esta técnica a diferencia de la anteriormente mencionada, permite evaporar simultáneamente todos los precursores, dando paso a la disminución en los tiempos de operación, y por tanto más bajo costo a la vez que sus propiedades morfológicas y estructurales también son de excelente calidad al igual que [37,38] donde se obtuvo una eficiencia de conversión de 5,74 %.

Sin embargo un proceso de evaporación partiendo de todos sus componentes en estado elemental no se ha estudiado, lo cual conlleva a una tarea ardua y difícil de completar, ya que las reacciones colaterales que se llevan a cabo según sea la secuencia de evaporación dan paso a la mezcla de fases o a propiedades físicas y químicas alejadas de las que se esperan; así pues en la siguiente sección se muestra una alternativa viable frente a otros métodos de obtención de materiales semiconductores que tienen propiedades de capa absorbente en una celda solar de tecnología de película delgada, empleando materiales abundantes, económicos y poco contaminantes.

5. Síntesis de películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

5.1. Principios fisicoquímicos de la formación del CZTS a través del método de evaporación de precursores metálicos en atmósfera de S_2

La síntesis del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ es bastante difícil de lograr, sin embargo teniendo en cuenta los diagramas de fases binarios y pseudobinarios del sistema a partir de los sulfuros primarios $\text{ZnS}-\text{SnS}_2-\text{Cu}_2\text{S}$, es posible proponer una ruta adecuada para la síntesis de este compuesto, partiendo totalmente de los elementos precursores.

En la figura 1 se puede apreciar un modelo esquemático en un tetraedro de composición para el sistema cuaternario $\text{Cu}-\text{Zn}-\text{Sn}-\text{S}$ del cual podemos extraer información de la ruta de síntesis que nos conduzca a la obtención del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Sin embargo en la figura 2 encontramos el diagrama de fases ternario pseudobinario de los sulfuros primarios $\text{ZnS}-\text{SnS}_2-\text{Cu}_2\text{S}$, allí cada punto hace referencia a una fase estable.

Según el diagrama de fases del sistema ternario pseudobinario $\text{ZnS}-\text{SnS}_2-\text{Cu}_2\text{S}$, existen varias rutas químicas que dan lugar a la formación del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$; sin embargo, nosotros empleamos la ruta de formación del compuesto usando como precursores los compuestos binarios $\text{ZnS}-\text{SnS}_2-\text{Cu}_2\text{S}$, los cuales a su vez, se formarán mediante co-evaporación de sus precursores (Cu, Sn, Zn) en alto vacío y atmósfera de S_2 . Esta síntesis del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ se logra en un proceso de tres etapas y en seis posibles secuencias de evaporación.

La figura 3 muestra la rutina típica de evaporación para una secuencia Zn/Sn/Cu. En los ejes verticales se puede apreciar la temperatura de sustrato

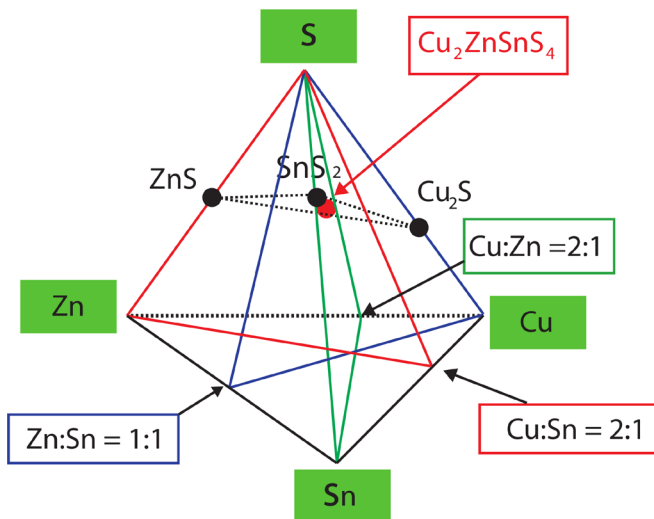


Figura 1. Diagrama de fases esquemático del sistema cuaternario Cu–Zn–Sn–S.

(izquierda) al igual que las velocidades de evaporación (derecha). También se muestra que el Azufre está presente en todas las etapas del proceso siendo evaporado a una temperatura de 140 °C. En este proceso se forma en una primera etapa ZnS a una temperatura de sustrato de 600 °C.

En una segunda etapa se forma el SnS₂ a una temperatura de sustrato de 250 °C además a esta temperatura se ve favorecido la formación de compuestos con la especie Sn⁺⁴. En esta segunda etapa, la temperatura del sustrato es suficiente para permitir la reacción entre ZnS y el SnS₂ para formar el ZnSnS₃, sin embargo no se conoce que esta estructura ZnSnS₃ exista, por tanto se propone un material compuesto entre el ZnS y el SnS₂.

En la tercera etapa, el sustrato se lleva hasta una temperatura de 600 °C para que el Cu₂S formado, reaccione con el Sulfuro de Estaño y Zinc formado previamente y dé paso a la formación del Cu₂ZnSnS₄.

Esta ruta de síntesis ha sido optimizada en el grupo de Materiales Semiconductores y Energía Solar de la Universidad Nacional de Colombia, dando resultados que corroboran la formación de la fase Kesterita como material semiconductor.

6. Análisis e interpretación de resultados parciales

6.1. Caracterización estructural, óptica y morfológica

Como se había mencionado anteriormente existen seis posibles secuencias de reacción para generar películas siguiendo las rutinas de proceso en tres etapas. A partir de la caracterización estructural y óptica, se concluye que las secuencias

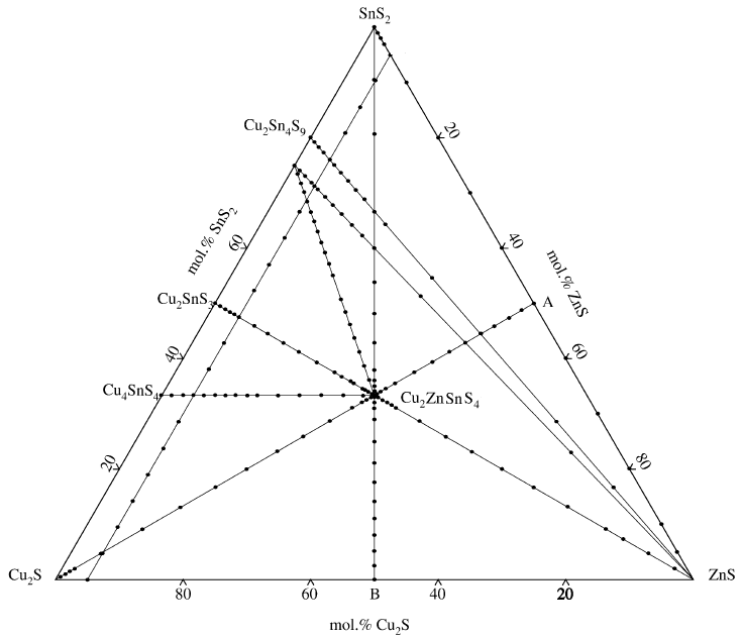


Figura 2. Diagrama de fases ternario pseudobinario de los sulfuros primarios $\text{ZnS-SnS}_2\text{-Cu}_2\text{S}$, que dan información sobre las proporciones molares requeridas en la obtención de la fase kesterita $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [39] a $600\text{ }^\circ\text{C}$.

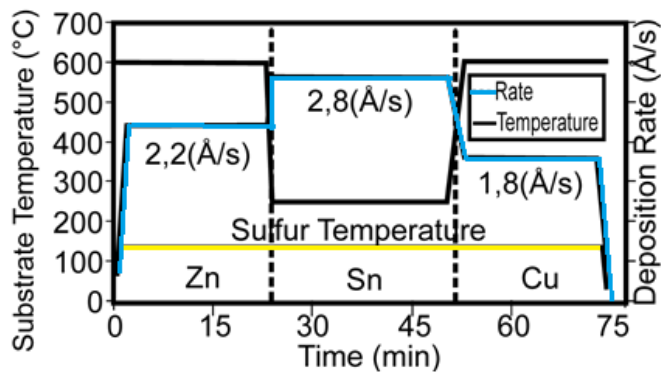


Figura 3. Rutina de evaporación de tres etapas para la formación del CZTS siguiendo la secuencia Zn/Sn/Cu.

Zn/Sn/Cu y Cu/Sn/Zn son las que mejores resultados muestran respecto de las demás. Las medidas de difracción de rayos-X revelan que solo las secuencias Zn/Sn/Cu y Cu/Zn/Sn presentan fase única tipo Kesterita mientras que las demás secuencias presentan mezclas de fases medidas corroboradas con transmitancia espectral.

La figura 4 muestra los patrones de difracción de películas delgadas del compuesto CZTS. De forma general las reflexiones de los planos cristalográficos corresponden a la fase $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ con estructura tetragonal tipo Kesterita (PDF cart 00-026-0575). Sin embargo, las secuencias Zn/Sn/Cu y Cu/Sn/Zn tienen reflexiones asociadas a la fase Kesterita preferencialmente en el plano (112). Para la secuencia Cu/Sn/Zn también se asocia la fase ZnS con estructura Zincita (PDF cart 99-100-4547).

Las medidas de DRX también revelan que las muestras donde en su última etapa de evaporación está presente el Sn (Cu/Zn/Sn y Zn/Cu/Sn), crecen con una mezcla de tres o más fases. Por ejemplo la muestra Zn/Cu/Sn presenta reflexiones características de SnS_2 tipo Berndita (PDF cart 00-023-0677), $\text{Cu}_{0.99}\text{Sn}_{0.501}\text{S}_{1.5}$ (Cu_2SnS_3) con estructura tipo Kumarita (PDF cart 99-101-1666) y CuS con estructura tipo Covalita (PDF cart 99-101-1487).

Por otra parte la figura 5 muestra los espectros de transmitancia espectral típicos de películas delgadas de CZTS de las seis diferentes secuencias. La muestra Zn/Cu/Sn no presenta espectro de transmitancia, ya que superficialmente se ha formado una capa de SnS bastante reflectiva, la cual impide el paso de la luz a través de la película.

Estos resultados muestran que la transmitancia se ve seriamente afectada por la secuencia de evaporación o ruta de síntesis que se elija. Se observa que tanto la transmitancia como la curva de transmitancia, en función de la longitud de onda, son muy pequeñas, indicando que las películas de CZTS presentan baja cristalinidad, asociado principalmente a defectos estructurales tales como dislocaciones y defectos nativos como vacancias e intersticios y defectos de anti-sitio.

Toda esta clase de defectos generan centros de absorción dentro del material. Los bajos valores de transmitancia pueden explicarse a partir de los defectos generados en el material, ya que estos causan la formación de estados profundos dentro del *gap* del material.

Las medidas de transmitancia muestran que las mejores curvas son obtenidas para las muestras Cu/Sn/Zn y Zn/Sn/Cu, mientras las peores corresponden a las de las secuencias Cu/Zn/Sn y Zn/Cu/Sn, donde esta última muestra corrimientos en el corte con la longitud de onda hacia menores valores de energía, lo que quiere decir que este material presenta un valor de *band gap* mucho menor que la del promedio. Este efecto es normal en muestras que presentan mezcla de fases como así lo mostró el análisis por DRX, siendo la contribución de las fases secundarias mayor a la del material en estudio.

El *gap* óptico de las muestras que contienen únicamente la fase Kesterita fue determinado por medio de la tendencia de $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$. El coeficiente de absorción α fue determinado empleando la relación $T(\lambda) \approx 1 - R(\lambda) \exp(-\alpha d)$,

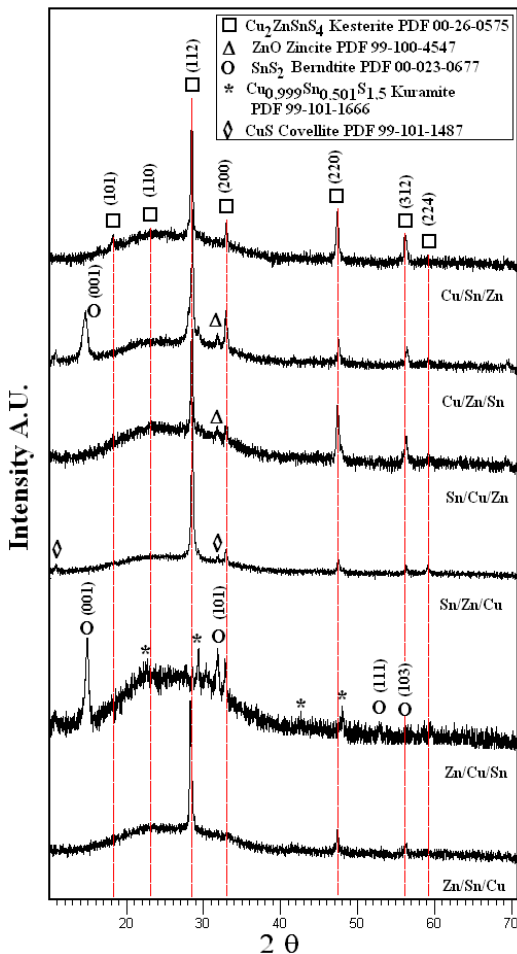


Figura 4. Patrones de difracción típicos para películas delgadas de CZTS. Empleando el método de evaporación secuencial de precursores metálicos en presencia de S_2 . Secuencias Cu/Zn/Sn, Cu/Sn/Zn, Sn/Cu/Zn, Sn/Zn/Cu, Zn/Cu/Sn, Zn/Sn/Cu.

donde $T(\lambda)$ es la transmitancia espectral, $R(\lambda)$ la reflectancia espectral y d el espesor de la película, dando un valor de 1,38 eV.

La figura 6 muestra las imágenes por Microscopía de Fuerza Atómica AFM correspondientes a las muestras Cu/Zn/Sn, Cu/Sn/Zn, Sn/Cu/Zn, Sn/Zn/Cu, y Zn/Sn/Cu donde en el cuadro 1, se pueden apreciar los correspondientes valores de tamaño de grano.

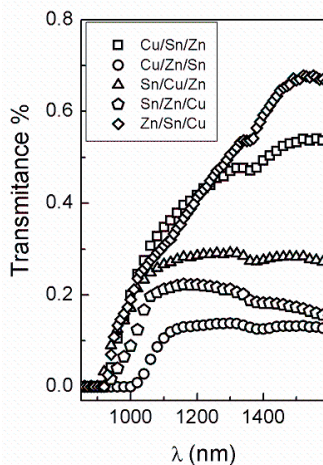


Figura 5. Transmittancia espectral de películas delgadas de CZTS.

Muestra	Tamaño de grano (μm)
Cu/Sn/Zn	0,489 μm
Cu/Zn/Sn	0,596 μm
Sn/Cu/Zn	0,661 μm
Sn/Zn/Cu	0,791 μm
Zn/Cu/Sn	0,902 μm

Cuadro 1. Valores de tamaño de grano de películas CZTS sintetizadas por diferente secuencia.

De nuevo se puede evidenciar las diferencias al cambiar la secuencia de evaporación, ya que los efectos superficiales, morfológicos y de tamaño de grano varían entre muestras. En general las películas de CZTS crecen con tamaños de grano pequeños, agrupándose entre ellos en pequeños *clusters*. El promedio en los valores de los clústeres oscila entre los 0,48 a 0,90 μm .

7. Conclusiones

La mejor ruta de evaporación debido a los resultados experimentales y después del respectivo análisis de la caracterización estructural, morfológica, óptica y superficial corresponde a la secuencia Cu/Sn/Zn. Sin embargo para completar el estudio se sugiere caracterizar el material empleando técnicas tales como XPS, AES en perfil de profundidad, SEM en *cross section mode* y empleando sonda

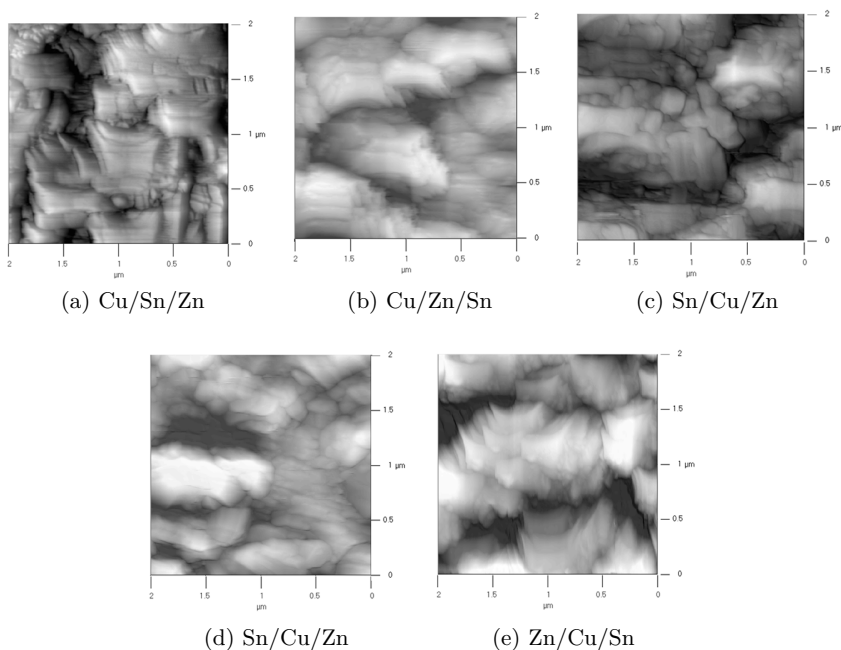


Figura 6. Imágenes por AFM de películas de Cu/Zn/Sn, Cu/Sn/Zn, Sn/Cu/Zn, Sn/Zn/Cu y Zn/Sn/Cu.

EDAX al igual que TEM, HR-TEM y EF-TEM, las cuales darán un indicio de los estados de oxidación en las diferentes zonas donde ha crecido el material, al igual que la organización dentro de los planos cristalográficos, dando paso a un análisis de micro y nanoestructura. Finalmente el ensamble completo de la celda SLG/Mo/CZTS/ZnS/ZnO/Ag, y su correspondiente medición de curva $I-V$ permitirán conocer sus parámetros fotovoltaicos.

8. Agradecimientos

Grupo de Materiales Semiconductores y Energía Solar de la Universidad Nacional de Colombia bajo la dirección del profesor Gerardo Gordillo Guzmán, y al personal de investigación Diego Acero y Marcela Burgos.

Referencias

1. Maier, J. et al.: Thin Solid Films, 451-452, 518-524. (2004)
2. Carlson, D.E. et al.: J. Materials Research, Vol.13 (10), 2754 (1998)
3. Wu, X.: Proc. 17th European PV Solar Energy Conf., Munich 995 (2001)

4. Contreras, M.A. et al.: Progress in photovoltaics: Research and applications, 7, 311-316 (1999)
5. Powala, M. et al.: Proc. 29th IEEE PV Specialist Conf., New Orleans, 571 (2001)
6. Ramanathan, K. et. al.: Prog. Photovol: Research and applications, 11, 225-230. (2003)
7. Repins, I., Contreras, M.A., Egaas, B., DeHart, C., Scharf, J., Perkins, C.L., To, B., Noufi, R.: Short Communication: Accelerated Publication: 19.9% efficient ZnO/CdS/Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ solar cell, with 81.2% fill factor. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 16(3), pp. 235-239. (2008)
8. Schock, H.W.: Status and further potentials on CIS and related solar cell, 25th European Photovoltaic Solar Energy Conf., Valence (Spain) (in press) (2010)
9. Torimoto, T. et al.: J. AM. CHEM. SOC., 129, 12388-12389. (2007)
10. Vallejo, W., Arredondo, C.A., Gordillo, G.: Synthesis and characterization of Zn(O,OH)S and AgInS₂ layers to be used in thin film solar cells, Applied Surface Science 257 503-507 (2010)
11. Mitzi, D.B : Toward marketable efficiency solution-processed kesterite and chalcopyrite devices, 35th IEEE photovoltaic Specialist Conference, Hawaii-USA, (in press) (2010)
12. Calderón, C., Pérez, P.B., Gordillo, G.: Phys. Stat. Sol. (c) 1. No.S1 p.92-95 (2004)
13. Hurtado, Mikel.: Síntesis de películas delgadas de ZnS por el método CBD y su uso como capa buffer en celdas solares basadas en Cu(In,Ga)(S,Se)₂. Tesis de Maestría Universidad Nacional de Colombia. (2010)
14. NREL National Renewable Energy Laboratory, statistics efficiency 2011. (2011)
15. Surek, T.: Journal of Crystal Growth 275, 292-304. (2005)
16. Kazmerski, L.L.: Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 150, 105-135 (2006)
17. Park, S.J: Bulkheterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%, Nature Photonic 3, 297-302 (2009)
18. Kishore Kumar, Y.B., Suresh Babu, G.: Preparation and characterization of spray-deposited Cu₂ZnSnS₄ thin films- Solar Energy Materials & Solar Cells 93 1230-1237 (2009)
19. Kamoun, N., Bouzouita, H.: Fabrication and characterization of Cu₂ZnSnS₄ thin films deposited by spray pyrolysis technique. Thin Solid Films 515, 5949-5952 (2007)
20. Kunihiko Tanaka, Masatoshi Oonuki.: Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells prepared by non-vacuum processing Solar Energy Materials & Solar Cells 93, 583-587 (2009)
21. Kunihiko Tanaka, YukiFukui.: Chemical composition dependence of morphological and optical properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films deposited by sol-gel sulfurization and Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cell efficiency. Solar Energy Materials & Solar Cells 95, 838-842 (2011)
22. Wangperawong, A., King, J.S.: Aqueous bath process for deposition of Cu₂ZnSnS₄ photovoltaic absorbers. Thin Solid Films 519, 2488-2492 (2011)
23. Todorov, T. Gunawan, O.: Progress towards marketable earth-abundant chalcogenide solar cells. Thin Solid Films (2011)
24. Weber, A., Krauth, H.: Multi-stage evaporation of Cu₂ZnSnS₄ thin films. Thin Solid Films 517, 2524-2526. (2009)
25. Oishi, K., Saito, G.: Growth of Cu₂ZnSnS₄ thin films on Si (100) substrates by multisource evaporation. Thin Solid Films 517, 1449-1452. (2008)
26. Schurr, R., Hölzing, A.: The crystallisation of Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cell absorbers from co-electroplated Cu-Zn-Sn precursors. Thin Solid Films 517, 2465-2468 (2009)

27. Ennaoui, A., Lux-Steiner, M.: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells from electroplated precursors: Novel low-cost perspective. *Thin Solid Films* 517, 2511-2514 (2009)
28. Scragg, J.J., Dale, P.J.: Towards sustainable materials for solar energy conversion: Preparation and photoelectrochemical characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *Electrochemistry Communications* 10, 639-642 (2008)
29. Chan, C.P., Lam, H.: Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films by electrodeposition using ionic liquids. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94 207-211 (2010)
30. Guijun Ma, Tsutomu Minegishi. Photoelectrochemical hydrogen production on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ /Mo-mesh thin-film electrodes prepared by electroplating. *Chemical Physics Letters* 501 619-622 (2011)
31. Scragg, J.J., Dale, P.J.: Synthesis and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ absorber layers by an electrodeposition-annealing route. *Thin Solid Films* 517, 2481-2484 (2009)
32. Kunihiro Tanaka, Noriko Moritake. Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfuring sol-gel deposited precursors. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91, 1199-1201 (2007)
33. Todorov, T., Kita, M., Carda, J.: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films deposited by a soft-chemistry method. *Thin Solid Films* 517, 2541-2544 (2009)
34. Pawar, S.M., Moholkar, A.V.: Effect of laser incident energy on the structural, morphological and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films. *Current Applied Physics* 10, 565-569 (2010)
35. Fernandes, P.A., Salomé. P.M.P.: Growth and Raman scattering characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films. *Thin Solid Films* 517, 2519-2523 (2009)
36. Hironori Katagiri.: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells. *Thin Solid Films* 480-481 426-432 (2005)
37. Kazuo Jimbo, Ryoichi Kimura.: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ - type thin film solar cells using abundant materials. *Thin Solid Films* 515, 5997-5999 (2007)
38. Hironori Katagiri, Kazuo Jimbo.: Development of CZTS-based thin film solar cells. *Thin Solid Films* 517, 2455-2460 (2009)
39. Maeda. T.: First principles calculations of vacancy formation in In-free photovoltaic semiconductor $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. *Thin Solid Films* (2011)