



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

# **EVALUACIÓN DE LA SÍNTESIS DE MATERIALES FOTOVOLTAICOS TIPO KESTERITA DE ALTA EFICIENCIA A PARTIR DE DISOLUCIONES PRECURSORAS**

**Estudiante:**

**LUIA FERNANDA MEDINA LINARES**

**Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias, Departamento de Química  
Bogotá D.C, Colombia  
2020**

# **EVALUACIÓN DE LA SÍNTESIS DE MATERIALES FOTOVOLTAICOS TIPO KESTERITA DE ALTA EFICIENCIA A PARTIR DE DISOLUCIONES PRECURSORAS**

**Estudiante:**

**LUISA FERNANDA MEDINA LINARES**

**Monografía presentada como  
requisito parcial para optar al título de  
Magister en Ciencias-Química**

**Director  
PROFESOR JOSUÉ ITSMAN CLAVIJO PENAGOS  
PhD en Ciencias – Química  
Químico UN**

**Línea de investigación  
Materiales alternativos para generación de energía**

**Grupo de Investigación  
Laboratorio de investigación en combustibles y energía LICE**

**Universidad Nacional De Colombia  
Facultad De Ciencias, Departamento De Química  
Bogotá D.C, Colombia  
2020**

*Dedicatoria*

*A la memoria de mi padre Gonzalo Medina Espejo, a mi madre Rosa Linares Rodriguez y mi hermana Jenifer Medina Linares, por su amor y apoyo incondicional.*

# Agradecimientos

En primer lugar agradezco a Dios quién en su infinito amor y bondad, me ha dado la vida así como la oportunidad de crecer personal y profesionalmente con esta maravillosa experiencia.

A mi madre Rosa Linares y hermana Jenifer Medina, por creer en mí siempre aun en los momentos donde pensé que no podía continuar, por su apoyo incondicional, paciencia, amor, comprensión y valiosos consejos. Me faltaran palabras para agradecer todo lo que han hecho por mí. Las amo.

A William Roa y Claudia Rodríguez por animarme siempre que hizo falta, por acompañarme en todo momento y por el amor que me dan. Definitivamente son ángeles que mi padre puso en mi vida para hacerla más alegre.

Al profesor Josué Clavijo por los aprendizajes, tiempo, dedicación y paciencia en la realización de este documento. Gracias por permitirme trabajar con usted y compartir conmigo sus conocimientos, consejos y experiencias. Reconozco en usted un ejemplo a seguir como educador y científico. Mil gracias.

Al profesor Óscar Rodríguez Bejarano por sus valiosos aportes en la revisión y evaluación del documento.

A mis amigas y compañeras; Alejandra Buesaquillo, Dianny Bohórquez y Liliana Melo, por sus palabras de aliento, por escucharme, por su apoyo en este último año, ustedes me llenaron de fuerzas para culminar este proceso. Definitivamente hicieron esta experiencia más llevadera, alegre y memorable. Las admiro y quiero mucho.

A mi amiga Maiira Diaz por estar ahí cuando más lo necesité, por apoyarme siempre, por quererme sin juzgar mis decisiones y por todas las risas.

A mi querida amiga Angelica Aguilera, por ser mi polo a Tierra, por creer en mí y por sus aportes en la redacción de este documento.

A mi gran amigo Óscar Vija por motivarme a iniciar esta maestría, por sus aportes en la comprensión del fundamento físico de una celda solar y por apoyarme cuando hizo falta.

A Mónica Mejía por su apoyo y colaboración en este proceso, por estar siempre cuando la necesite. Gracias.

A la Universidad Nacional de Colombia y al Departamento de Química por la oportunidad y el orgullo de hacer parte de esta comunidad y brindarme los espacios para mi desarrollo profesional, personal y científico.

A Carolina Parra, Diana Cortés, Ludy Cárdenas y directivas de la Corporación Educativa Minuto de Dios por todo apoyo en mi proceso de formación profesional, por tomarse el tiempo de diseñar un horario de trabajo que me permitiera asistir puntualmente a clases, por los permisos para ausentarme de la institución para cumplir con mis responsabilidades académicas y la confianza que han depositado en mí y en mi labor docente.

A mis compañeros del Gimnasio Campestre San Rafael por celebrar junto a mí los avances en la maestría y por todo el apoyo.

## Resumen

Las películas elaboradas con absorbentes de kesterita han adquirido especial interés en la industria fotovoltaica por cuanto permiten conseguir eficiencias de conversión de energía superiores al 12%, presentan un ancho de banda de 1,5 eV y representan una alternativa económica e inocua para el medio ambiente. Dentro de los métodos químicos desarrollados para la síntesis de CZTS, el proceso basado en disoluciones precursoras (CBD, Chemical Bath Deposition) figura como una técnica atractiva, porque incluye el uso de sustancias menos tóxicas, permite la obtención de grandes áreas de película y sus costos de producción son inferiores en comparación con otros métodos químicos. En la práctica, las celdas construidas con absorbentes de kesterita sintetizados por CBD reportan bajas eficiencias de conversión de energía, lo que pone en evidencia la importancia de indagar y evaluar la técnica.

En términos generales, el presente estudio monográfico contempla una revisión crítica documental de las ventajas, retos y limitaciones que tiene la síntesis por el método CBD a escala de laboratorio de películas delgadas de kesterita. En el primer apartado expongo el funcionamiento que tienen los semiconductores empleados en dispositivos fotovoltaicos, características estructurales y electrónicas de la kesterita. Posteriormente incluyo una descripción del proceso experimental empleado en la síntesis de kesterita a partir de disoluciones químicas, así como una revisión de los parámetros más importantes en la síntesis de acuerdo con los reportes disponibles en la literatura y las modificaciones a la técnica. A modo de conclusión, la síntesis de CZTS por la técnica CBD es un proceso químicamente complejo, que involucra una gran cantidad de reacciones en equilibrio y sistemas metal-ligante que pueden variar de acuerdo con la concentración de los precursores, temperatura de recocido y sulfuración, así como del uso de agentes acomplejantes. Por lo tanto, las apreciaciones realizadas en la presente revisión son un punto de partida conceptual que abre paso a futuras investigaciones que permitan optimizar la técnica y los procesos de caracterización de la película de CZTS sintetizada por CBD en dispositivos fotovoltaicos.

**Palabras clave:** Kesterita, CTZS, CBD, celda fotovoltaica, absorbente fotovoltaico, propiedades optoelectrónicas.

# Abstract

Films made with kesterite absorbents have acquired special interest in the photovoltaic industry because they allow to acquire energy conversion efficiencies greater than 12%. They have a bandwidth of 1,5 eV and represent an economic and innocuous alternative for the environment. Among the methods developed for the synthesis of CZTS, the process based on precursor solutions (CBD, Chemical Bath Deposition) appears as an attractive technique, because it includes the use of less toxic substances, allows obtaining large areas of film and its costs production rates are lower than other chemical methods. In practice, cells made with CBD-synthesized kesterite absorbents report low energy conversion efficiencies, which highlights the importance of investigating and evaluating the technique.

In general terms, this monographic research contemplates a critical documentary review of the advantages, challenges and limitations of the synthesis by the CBD method on a laboratory scale of kesterite thin films. In the first section I expose the operation of the semiconductors used in photovoltaic devices, structural and electronic characteristics of kesterite. Then, I include a description of the experimental process used in the synthesis of kesterite from chemical solutions, as well as a review of the most important parameters in the synthesis according to the reports available in the literature and the modifications to the technique. In conclusion, the synthesis of CZTS by the CBD technique is a chemically complex process, which involves a large number of equilibrium reactions and metal-binder systems that can vary according to the concentration of the precursors, annealing temperature and sulfidation as well as the use of complexing agents. Therefore, the appraisals made in this review are a conceptual starting point that make way to future research to optimize the technique and characterization processes of the CZTS film synthesized by CBD in photovoltaic devices.

**Keywords:** Kesterite, CTZS, CBD, photovoltaic cell, photovoltaic absorber, optoelectronic properties.

# Contenido

	PÁG.
Resumen.....	5
Lista de figuras .....	9
Lista de tablas.....	11
Lista de símbolos y abreviaturas .....	12
Introducción.....	14
<b>Capítulo 1. Fundamentos operacionales de un material semiconductor.....</b>	<b>23</b>
<b>Capítulo 2. Parámetros de celda unitaria (Kesterita) .....</b>	<b>30</b>
2.1. Propiedades cristalográficas.....	30
2.2. Band gap.....	33
2.2.1. Coeficiente de absorción.....	35
2.3. Estequiometría correcta.....	36
2.4. Defectos superficiales y profundos.....	42
<b>Capítulo 3. Síntesis a partir de disoluciones precursoras (CBD).....</b>	<b>45</b>
3.1. Nucleación homogénea y heterogénea. ....	51
3.2 Formación de la película.....	53
<b>Capítulo 4. Parámetros de la síntesis. ....</b>	<b>55</b>
4.1. Efecto de la concentración inicial de los precursores. ....	55
4.2. Efecto de pH.....	56
4.2.1. Velocidad de disociación del precursor de azufre.....	56
4.2.2. Adherencia de la película en el sustrato.....	59
4.3. Efecto de la temperatura. ....	60
4.3.1. Temperatura de síntesis .....	60
4.3.2. Temperatura de recocido.....	61
4.4 Efecto de la sustancia complejante.....	63
<b>Capítulo 5. Exploraciones alternativas en CBD.....</b>	<b>65</b>
5.1. Síntesis a partir de otros métodos químicos .....	65
5.1.1. SILAR.....	65
5.1.2. Electrodeposición.....	66
5.2. Cambio de disolvente.....	67
5.3. Capas apiladas.....	68
<b>6. Conclusiones y Recomendaciones.....</b>	<b>70</b>
6.1 Conclusiones .....	70



6.2 Recomendaciones .....	72
<b>A. Anexo: Estudios de casos para la síntesis de CZTS por SILAR.....</b>	<b>73</b>
<b>B. Anexo: Estudios de casos para la síntesis de CZTS por electrodeposición. ....</b>	<b>76</b>
<b>C. Anexo: Estudios de casos para la síntesis de CZTS usando diferentes disolventes. .....</b>	<b>80</b>
<b>D. Anexo: Estudios de casos para la síntesis de CZTS usando capas apiladas.....</b>	<b>82</b>
<b>Bibliografía.....</b>	<b>85</b>

## Lista de figuras

Figura 1. Participación estimada de las energías renovables en el consumo total de energía, 2018 .....	14
Figura 2. Capacidad mundial de energía solar fotovoltaica y adiciones anuales, 2009 - 2019. ....	15
Figura 3. Capacidad mundial de energía solar por país y región, 2009 - 2019. ....	16
Figura 4. Celda fotovoltaica de película fina (corte vertical).....	17
Figura 5. Tabla de eficiencias de celdas solares informada por NREL desde 1976 hasta el presente .....	20
Figura 6. Diferencias de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción de un metal, un semiconductor y un aislante.....	23
Figura 7. Esquemas de generación y recombinación de portadores .....	24
Figura 8. Diagrama de la banda de energía. a) Semiconductor intrínseco. b) Semiconductor de tipo n. c) Semiconductor de tipo p.....	25
Figura 9. Esquema del diagrama de banda de una unión p-n .....	26
Figura 10. Curva I-V de una celda solar mostrando $V_{oc}$ y $I_{sc}$ .....	27
Figura 11. Dependencia de la eficiencia de conversión de energía solar máxima para celdas solares de unión ideal en función del $E_g$ de los absorbentes fotovoltaicos ideales operados a 25 °C e iluminados a AM1,5 (límite de Shockley-Queisser).....	28
Figura 12. Coeficiente de absorción para diferentes materiales semiconductores .....	29
Figura 13. Estructura cristalina kesterita y Estannita.....	31
Figura 14. Banda de alineación calculada para semiconductores que contienen seleniuros y sulfuros.....	33
Figura 15. Diagrama de orbitales moleculares en la CZTS.....	34
Figura 16. Coeficiente de absorción para CZTS y CZTSe.....	35
Figura 17. Distribución de la relación de elementos (Cu/(Zn+Sn) y Zn/Sn) de las celdas solares basadas en CZTS, CZTSe y CZTSSe con diferentes $\eta$ .....	36
Figura 18. Diagrama ternario de la CZTS.....	38
Figura 19. Región de potencial químico estable calculada (área negra) de CZTS en planos ( $\mu_{Zn}$ , $\mu_{Sn}$ ) con diferentes $\mu_{Cu}$ .....	40
Figura 20. Representación esquemática de la estructura de una celda fotovoltaica de película delgada.....	42
Figura 21. Evolución de la eficiencia de la celda solar basada en CZTS(Se) utilizando diferentes técnicas de síntesis .....	45
Figura 22. Sistema de reacción CBD utilizado en la síntesis de las películas delgadas... ..	51
Figura 23. Nucleación y crecimiento del núcleo para un macrocristal ilustrado en dos dimensiones .....	52
Figura 24. Diagrama esquemático del mecanismo ion – ion.....	53

Figura 25. Diagrama esquemático del mecanismo cluster-cluster.....	54
Figura 27. Representación de la desprotonación del SiO <sub>2</sub> a pH superiores al PZC del vidrio .....	60

## Lista de tablas.

Tabla 1. Comparación de diferentes materiales solares empleados en celdas solares de unión simple.....	19
Tabla 2. Valores de red y estructura cristalina de CZTS y CZTSe .....	32
Tabla 3. Comparación de algunas propiedades ópticas y estructurales de los diferentes semiconductores derivados de la CIGS.....	32
Tabla 4. Tipo de defectos y sus impactos en celdas solares de CZTS .....	37
Tabla 5. Características de las fases secundarias en la CZTS.....	41
Tabla 6. Métodos físicos para la síntesis de CZTS .....	46
Tabla 7. Métodos químicos para la síntesis de CZTS .....	47

# Lista de símbolos y abreviaturas

<i>Abreviatura</i>	<i>Término</i>
<b>kwh</b>	Kilovatio hora
<b>REN21</b>	Renewable Energy Policy Network for the 21st Century
<b>GW</b>	Gigavatio
<b>MW</b>	Megavatio
<b>DSSC</b>	Celdas solares sensibilizadas con colorante
<b>CIGS</b>	Calcopirita
<b>CBD</b>	Disoluciones precursoras (en inglés chemical bath deposition)
<b>E<sub>g</sub></b>	Ancho de banda
<b>E<sub>v</sub></b>	Banda de valencia
<b>E<sub>c</sub></b>	Banda de conducción
<b>E<sub>f</sub></b>	Nivel de Fermi
<b>V<sub>oc</sub></b>	Voltaje de circuito abierto
<b>I<sub>sc</sub></b>	Corriente de cortocircuito
<b>FF</b>	Factor de llenado
<b>η</b>	Eficiencia de conversión de energía
<b>SQ</b>	Límite de Shockley – Queisser
<b>AM</b>	Masa de aire
<b>eV</b>	Electronvoltios
<b>α</b>	Coeficiente de absorción
<b>CZTS</b>	Kesterita con iones sulfuro
<b>CZTSe</b>	Kesterita con iones selenuro
<b>XRD</b>	Difracción de rayos X
<b>nS</b>	Nanómetros
<b>VBM</b>	máximo de la banda de valencia
<b>CBM</b>	Mínimo de la banda de conducción
<b>DOS</b>	Densidad de estado
<b>DTF</b>	Teoría de densidad funcional
<b>LDA</b>	Aproximación de la densidad local
<b>GGA</b>	Aproximación de gradiente generalizada
<b>μ</b>	Potencial químico
<b>V<sub>x</sub></b>	Vacancias
<b>ΔH<sub>f</sub></b>	Entalpía de formación
<b>SILAR</b>	Proceso de adsorción y reacción de capas iónicas sucesivas
<b>FTO</b>	Vidrio recubierto con óxido de estaño dopado con flúor
<b>r*</b>	Radio crítico
<b>PZC</b>	Punto de carga cero
<b>K<sub>w</sub></b>	Constante de ionización del agua
<b>EQE</b>	Eficiencia cuántica externa
<b>RF</b>	Radiofrecuencia
<b>SEM</b>	Microscopía electrónica de barrido
<b>FESEM</b>	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo
<b>XRD</b>	Difracción de rayos X
<b>EDS</b>	Espectroscopía de dispersión electrónica
<b>SEM EDAX</b>	Microscopía electrónica de barrido acoplado a un analizador de energía dispersiva de rayos X
<b>UV-Vis</b>	Ultravioleta-visible
<b>PEC</b>	Mediciones fotoelectroquímicas

<b>SCE</b>	Electrodos de calomel saturado
<b>AFM</b>	Microscopia de fuerza atómica
<b>XPS</b>	espectrometría de fotoelectrones inducidos por rayos X

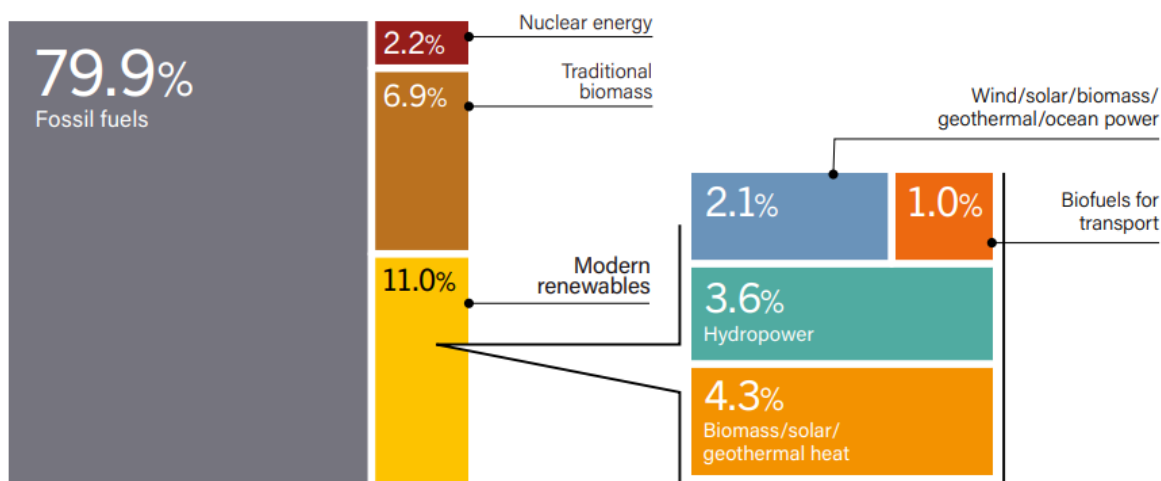
## Introducción.

El uso de un sin número de dispositivos tecnológicos en las últimas décadas, acompañado del acelerado crecimiento demográfico, modernización e industrialización de diferentes sectores económicos, han generado un notable incremento en la demanda energética a nivel mundial [1], [2] (mayor a  $10^{12}$  KWh por año [3]). Se prevé que el consumo de energía sólo en los países en desarrollo aumente del 46 al 58 % entre 2004 y 2030 [4]. Lo que sugiere el desarrollo de nuevas fuentes de energía que respondan a las demandas económicas, legislativas y ambientales implícitas en la producción de electricidad, que a su vez garanticen el acceso de toda la población al recurso energético.

La sociedad depende de fuentes de energía no convencionales principalmente para satisfacer sus necesidades energéticas. De acuerdo con el reporte de la REN21 (**figura 1**), aproximadamente el 82 % de los requerimientos de energía provienen de combustibles fósiles y energía nuclear como consecuencia de los bajos costos en la materia prima, incentivos económicos otorgados por algunos gobiernos para su producción y su contribución al crecimiento económico mundial (3,7%). El uso de estos combustibles han generado impactos adversos en el ambiente, principalmente asociados al aumento en las emisiones de gases de efecto invernadero. En el año 2017 el planeta registró un incremento de 1,4% de emisiones de dióxido de carbono, exacerbando los efectos del cambio climático [5].

**Figura 1.** Participación estimada de las energías renovables en el consumo total de energía, 2018.

Fuente: REN21 [5].



Los combustibles fósiles, así como la energía nuclear son finitos y su producción genera deterioro de los recursos naturales y altos costos de elaboración, lo que supone una limitante a la creciente demanda energética [1]. Está claro que la prioridad de las diferentes organizaciones energéticas debe consistir en garantizar seguridad energética a todas las comunidades sin generar grandes impactos en el equilibrio de los ecosistemas.

Esta preocupación se refleja en los intentos por emplear fuentes renovables como solar, eólica, geotérmica y mareomotriz para la obtención de electricidad. Estas fuentes modernas de energía cubren el 11% de la demanda energética a nivel mundial (**figura 1**) [5], y constituyen una alternativa ecológica para mitigar las problemáticas de sostenibilidad ambiental y conservación de recursos, inherentes a las técnicas de producción de energía eléctrica basadas en combustibles convencionales [3], [6].

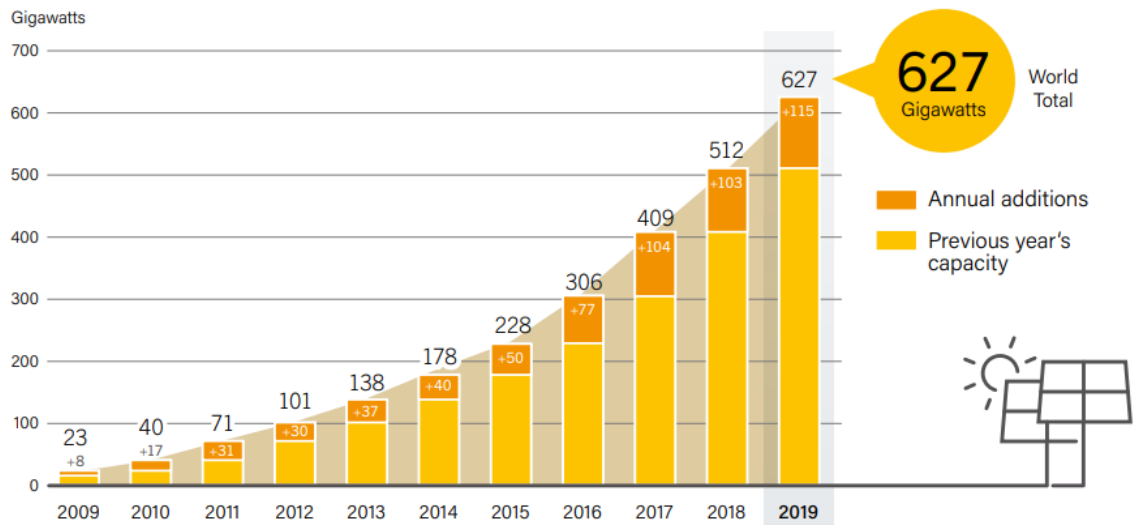
La obtención de electricidad por conversión de la radiación solar ha adquirido gran interés por parte de la comunidad científica. Esta fuente de energía además de representar una fuente limpia, gratuita, y de alta disponibilidad, responde a puntos críticos en el proceso de obtención de electricidad tales como; escasez de agua, emisiones de efecto invernadero, seguridad energética, así mismo representa un medio de diversificación, especialmente en lugares rurales y remotos [6], [7].

La creciente conciencia del potencial de la energía solar fotovoltaica para mitigar el impacto ambiental generado y responder a las dinámicas de consumo energético cumpliendo con los principales elementos del protocolo de Kioto y los acuerdos de Paris, ha dado lugar a un aumento significativo en la producción de energía solar fotovoltaica. Según el informe de la REN21, al finalizar el año 2019 el mercado de la energía solar fotovoltaica aumentó aproximadamente un 12 %, equivalente a 115 GW con respecto a la capacidad energética del año anterior. Así, el mercado global de energía solar fotovoltaica creció un 44% aportando 627 GW [5].

**Figura 2.** Capacidad mundial de energía solar fotovoltaica y adiciones anuales, 2009 - 2019.

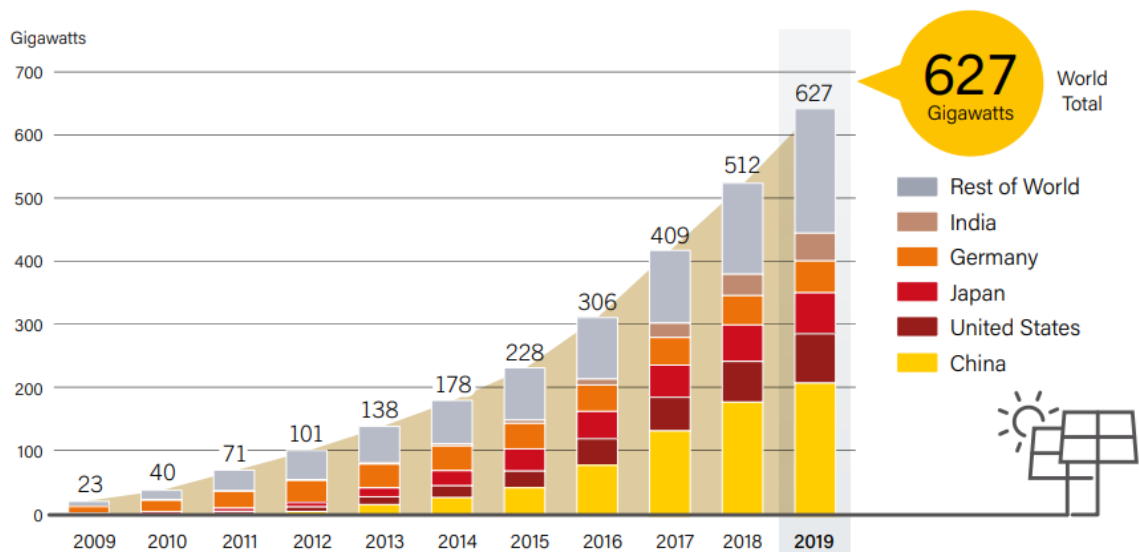
Fuente: REN21 [5].





Si bien el incremento en las cifras de producción de energía solar fotovoltaica se atribuye al aumento en la instalación de paneles solares en países como China, Estados Unidos, Japón Alemania, e Italia (que representan casi el 84% de la nueva capacidad instalada); están surgiendo nuevos mercados en muchos países de los diferentes continentes (**figura 3**). Así a finales de 2017, todos los continentes habían instalado al menos 1 GW y al menos 29 países tenían 1 GW o más de capacidad proveniente de la energía solar fotovoltaica [5].

**Figura 3.** Capacidad mundial de energía solar por país y región, 2009 - 2019. Fuente: REN21 [5].



Colombia ha comenzado a instalar infraestructura fotovoltaica para dar respuesta a las necesidades energéticas de zonas pertenecientes al sistema nacional interconectado y regiones que no pertenecen a este sistema, participando de forma activa en el campo de la

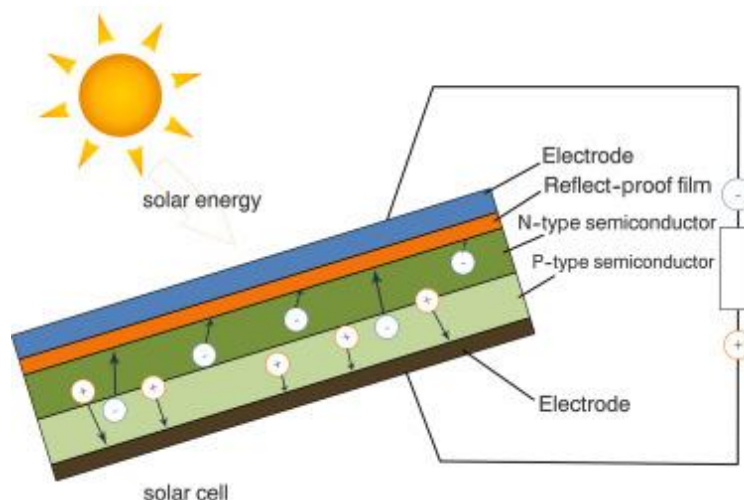
sostenibilidad energética. En el año 2018, el territorio Nacional aportó 5,28 MW a la capacidad global instalada y se espera que esta cifra aumente como consecuencia de las políticas energéticas e investigación en el potencial de la energía solar en el país [8].

Aun cuando se evidencia un avance en el desarrollo de la energía solar fotovoltaica a nivel mundial, todavía deben abordarse algunos desafíos en la elaboración, mantenimiento y distribución de los dispositivos fotovoltaicos, antes que pueda convertirse en una fuente importante de electricidad en todo el mundo [5], [9].

Los bloques de construcción de los módulos fotovoltaicos, las celdas solares; son dispositivos capaces de convertir la radiación solar en electricidad usando un material semiconductor [8], [10], [11], el cual absorbe luz (fotones) y genera el desplazamiento de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, para formar pares electrón hueco guiados en una dirección específica, creando una diferencia de potencial eléctrico en lo que se denomina efecto fotovoltaico [11]. Esta celda contiene un electrodo que conecta los extremos de la celda, una película antirreflejo y los semiconductores tipo n y p. (figura 4).

La cantidad de corriente generada es proporcional al número de fotones absorbidos [11], de forma que el funcionamiento óptimo de la celda depende en gran medida de la naturaleza del semiconductor en el absorbente [12].

**Figura 4.** Celda fotovoltaica de película fina (corte vertical) Fuente: [11].



En el transcurso de la investigación en celdas solares se han desarrollado diferentes semiconductores, con la intención de encontrar un material seguro para el medio ambiente, económico y con altos porcentajes de conversión de energía [7], (Figura 5). Entre los

materiales reportados en la literatura, se destacan los absorbentes de silicio, calcogenuros secundarios, terciarios y cuaternarios que presentan entre otras propiedades fisicoquímicas, altos porcentajes de eficiencia energética [7], [13], [14].

Dependiendo del progreso en la tecnología de las celdas, se pueden agrupar en tres generaciones. Las celdas basadas en silicio monocristalino y multicristalino como semiconductor, se consideran dispositivos de primera generación, que se caracterizan por tener alta eficiencia de conversión de energía (25,8 y 22,3%, respectivamente [15]); haciendo de este semiconductor, el más usado en diferentes mercados fotovoltaicos. Los dispositivos de segunda y tercera generación surgen como una alternativa a los elevados costos de producción de las celdas de silicio cristalino [3], [16].

Las películas de segunda generación se basan en tecnología de películas delgadas, que incluyen: telururo de cadmio (CdTe), seleniuro triple de cobre, indio y galio (CIGS), kesteritas, así como silicio amorfo (a-Si), las cuales revelan menores eficiencias de conversión con respecto a las celdas a base de silicio con eficiencias de 14,0%, 22,1%, 12,6% y 22,6%, respectivamente [15]. Las celdas de tercera generación a menudo se clasifican como una tecnología emergente cuya viabilidad comercial actualmente se encuentra en estudio. Estas celdas solares incluyen una amplia gama de películas como las celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSC), compuestos organometálicos, celdas de puntos cuánticos y perovskitas (comúnmente utilizando un material híbrido orgánico a base de plomo o haluro de estaño [3], [16], [17]. En la tabla 1 se comparan diferentes materiales solares empleados en celdas solares de unión simple.

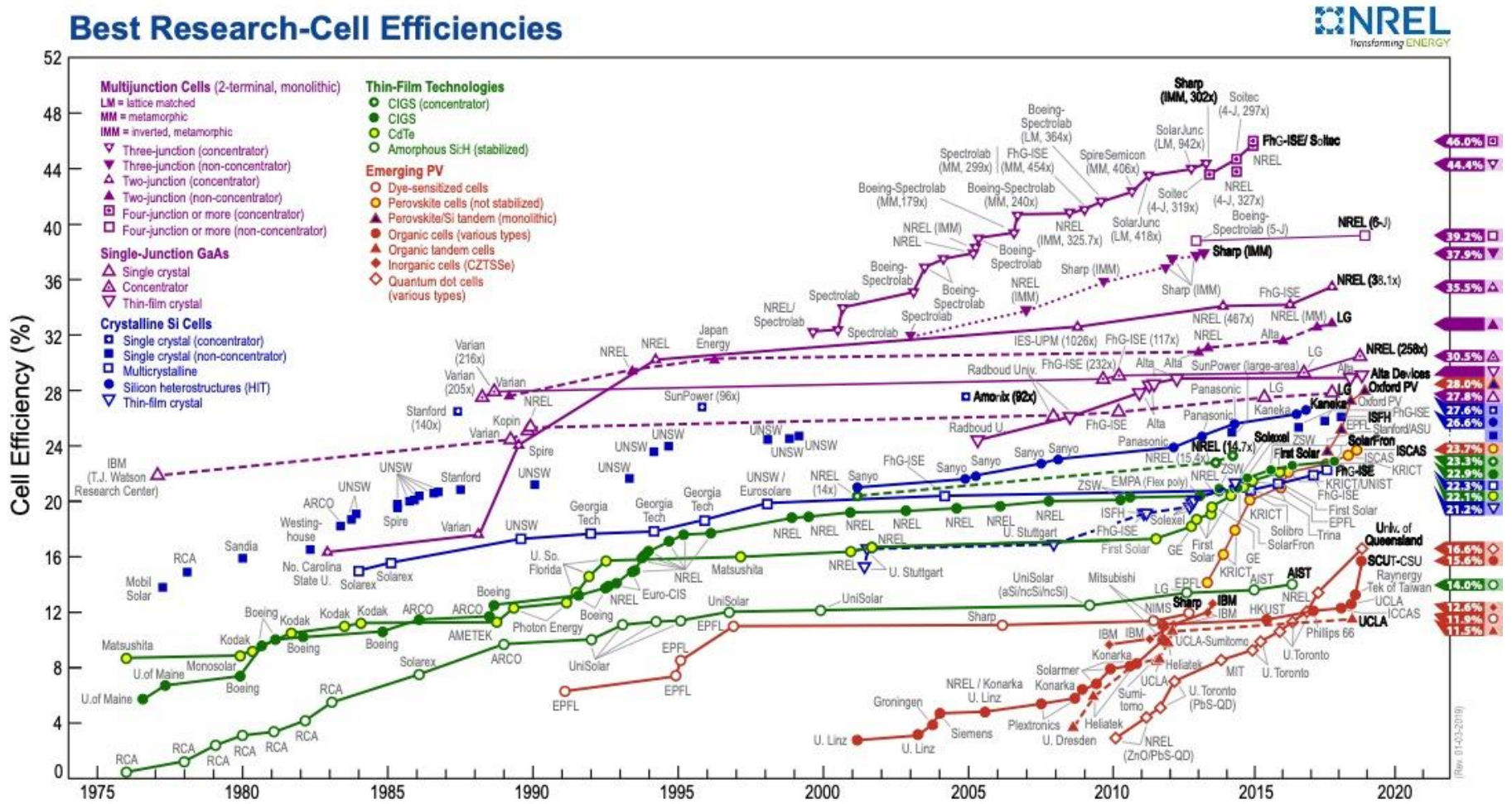
Los valores de la **tabla 1**, permiten evidenciar los alcances de las celdas solares elaboradas con absorbentes de kesterita, por cuanto generan eficiencias de conversión de energía superiores al 12% y representan una alternativa amigable con el medio ambiente, que emplea como materia prima elementos menos tóxicos y más abundantes en la corteza terrestre (en comparación con otras celdas de segunda generación) [3], [13], [18]–[20].

**Tabla 1.** Comparación de diferentes materiales solares empleados en celdas solares de unión simple. Fuente: [15].

	<b>Mono c-Si</b>	<b>Multi c-Si</b>	<b>a-Si</b>	<b>CIGS</b>	<b>CdTe</b>	<b>Kesterita</b>	<b>DSSC</b>	<b>Organometálicos PV</b>	<b>Punto cuántico PV</b>	<b>Peroskitas</b>
<b>Mejor eficiencia verificada de celda en laboratorio</b>	26,3% (Green et al., 2017)	21,3% (Green et al., 2017)	10,2% (Green et al., 2017)	21,0% (Green et al., 2017)	21,0% (Green et al., 2017)	13,8%	11,9% (Green et al., 2017)	11,2% (Green et al., 2017)	12,0% (NREL, 2017)	19,7% (Green et al., 2017)
<b>Mejor eficiencia del módulo</b>	24,4 % (Green et al., 2017)	19,9% (Green et al., 2017)	12,3%* (Green et al., 2017)	17,5% (Green et al., 2017)	18,6% (Green et al., 2017)	12,6 %	10,7% (Green et al., 2017)	8,7% (Green et al., 2017)	–	15,2% (PVTech, 2017)
<b>Cuota de mercado</b>	15,1% (FISE, 2017)	43,9% (FISE, 2017)	0,6% (FISE, 2017)	1,1% (FISE, 2017)	2,5% (FISE, 2017)	–	–	–	–	–
<b>Ventajas</b>	Altamente eficiente. Abundante. Baja toxicidad	Eficiente. Abundante. Estable Baja toxicidad. Requiere menos material que mono c-Si	Tecnología madura. Excelente para dispositivos pequeños (por ejemplo, calculadoras de bolsillo).	Alta eficiencia. Sustratos de vidrio o flexibles.	Bajo costo de fabricación	Elementos abundantes y no tóxicos. Bajos costos de materia prima	Tecnología prometedora	Tecnología prometedora	Tecnología prometedora	Tecnología prometedora
<b>Desventajas</b>	Caro de fabricar	Menos eficiente que mono c-Si	Baja eficiencia. Equipo de alto costo	Proceso tradicional costoso. Se espera que la cuota de mercado crezca. Uso de sustancias tóxicas y poco abundantes	Eficiencia media. Sustratos de vidrio rígido. Cadmio es altamente tóxico	Eficiencia media. Dificultad en la síntesis.	Aún por llegar al mercado	Aún por llegar al mercado	Aún por llegar al mercado	Aún por llegar al mercado

Abreviaturas: a-Si, silicio amorfo; CdTe, telururo de cadmio; CIGS, seleniuro triple de cobre indio y galio; c-Si, silicio cristalino; DSSC, celdas solares sensibilizadas con colorante. **FISE**, Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems. \*Configuración de celda tándem a-Si/nc-Si

Figura 5. Tabla de eficiencias de celdas solares informada por NREL desde 1976 hasta el presente. Fuente: [15].



Se han propuesto una variedad de métodos físicos y químicos para la síntesis de películas delgadas de kesterita [3], [14], [20]–[24]. Los procesos químicos, aunque no han generado películas de eficiencia significativa respecto a aquellas que se obtienen en condiciones de alta presión y temperatura, se consolidan como un método de síntesis prometedor, debido al uso eficiente del material, seguridad y alto rendimiento [23]. Sin embargo, la toxicidad de algunos de los reactivos empleados y la reproducibilidad en la obtención de películas con tamaños de grano uniforme; son aspectos en común en estos métodos que limitan la transición del laboratorio a la producción a gran escala [17], [25]–[27].

Recientemente el método de síntesis con disoluciones precursoras (CBD, por su abreviatura de la palabra en inglés chemical bath deposition) ha adquirido gran interés por parte de la industria fotovoltaica, dado su bajo costo de producción, uso de sustancias menos tóxicas y obtención de grandes áreas de película [26], [28]. Se ha reportado celdas con porcentajes de conversión de energía de 4,5% con películas de kesterita depositadas por CBD [24], [28]. Las bajas eficiencias de conversión se asocian con un tamaño pequeño de grano, composición no homogénea y diversos defectos estructurales en las capas absorbentes de kesterita. Lo anterior evidencia que los estudios sobre la preparación de kesteritas por CBD son insuficientes con respecto a otros métodos y su optimización requiere estudios más rigurosos del proceso [28], [29].

El presente estudio monográfico tiene como objetivo general describir a partir de una revisión crítica documental las ventajas, retos y limitaciones que tiene la síntesis por el método CBD a escala de laboratorio de películas delgadas de kesterita. Para dar cumplimiento a este propósito se procede a:

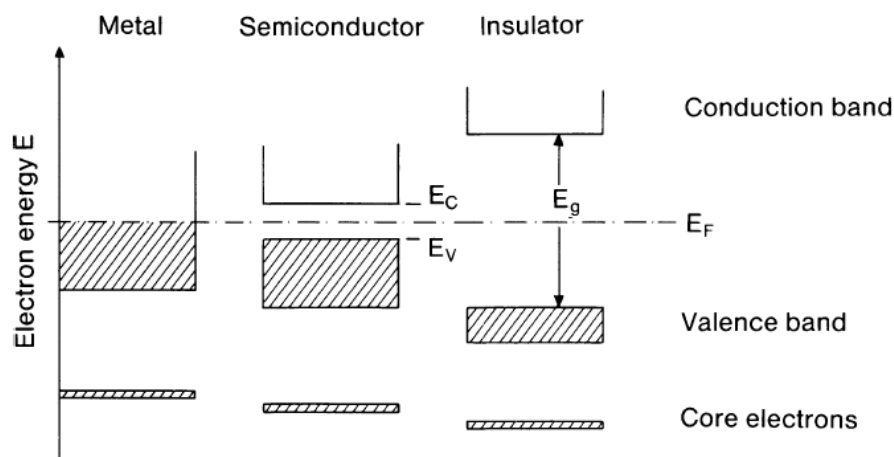
1. Plantear, a partir de una revisión bibliográfica exhaustiva, las características ópticas y electrónicas con que debe contar la kesterita para conseguir un absorbente fotovoltaico de alta eficiencia.
2. Presentar el fundamento conceptual del método para la síntesis de kesterita con disoluciones precursoras y el efecto que tiene sobre la eficiencia fotovoltaica de la película la variación de las condiciones de síntesis.
3. Definir el estado actual de la síntesis de kesteritas a partir de disoluciones precursoras (CBD) en el marco de la producción de materiales fotovoltaicos en términos de sus retos y limitaciones técnicas.

De esta manera se espera consolidar un marco de referencia conceptual para futuras investigaciones, que haga evidente el estado actual de la técnica y le permita al investigador optimizar el diseño experimental implementado para la síntesis de kesterita por CBD.

# Capítulo 1. Fundamentos operacionales de un material semiconductor.

Comprender y evaluar la participación de las películas de kesterita en los procesos de conversión de energía en celdas solares, requiere una revisión previa del funcionamiento de estos dispositivos semiconductores desde una perspectiva detallada. La radiación solar que incide sobre la superficie de la celda se convierte en energía eléctrica en un proceso denominado efecto fotoeléctrico, descubierto en 1839 por Alexander-Edmon Becquerel [12], [15], [20]; por el cual los fotones de la luz solar que golpean la superficie del material son absorbidos por el semiconductor, transfiriendo energía al electrón más externo del material para permitir que éste supere la diferencia de energía (banda prohibida,  $E_g$ ) entre la banda de valencia ( $E_v$ ) de menor energía (**figura 6**) hasta la banda de conducción ( $E_c$ ), generando una corriente eléctrica [30].

**Figura 6.** Diferencias de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción de un metal, un semiconductor y un aislante. Fuente: [31].

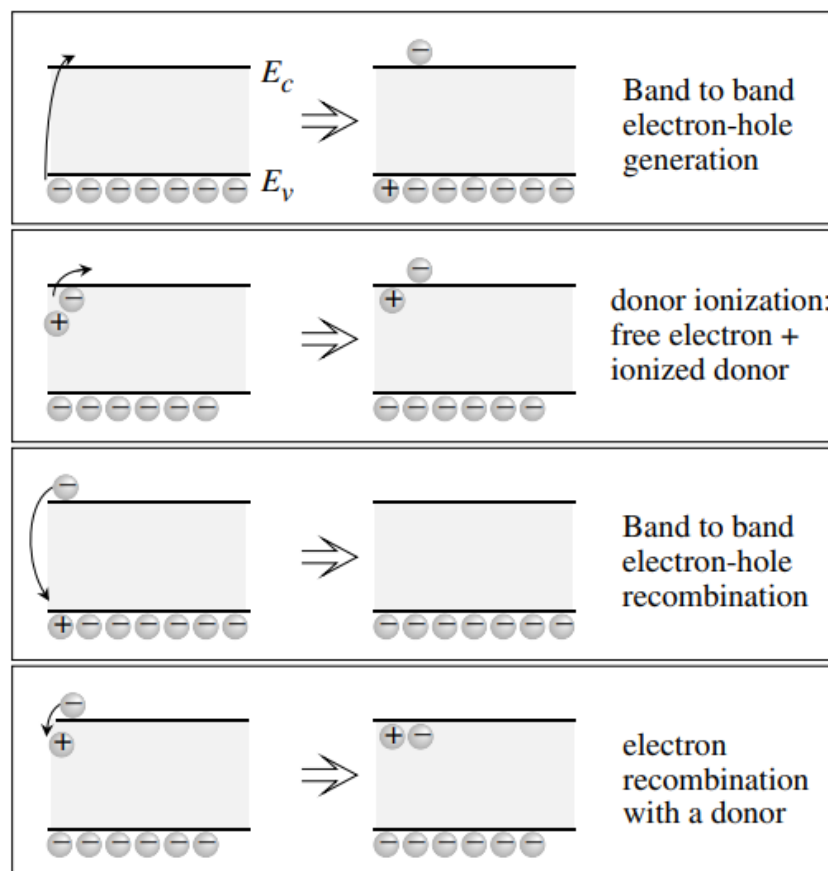


Cuando el electrón adquiere energía suficiente para desligarse del enlace covalente que mantiene unidos los átomos en el semiconductor y experimenta una excitación hasta la banda de conducción, deja una ausencia de carga eléctrica negativa en la banda de valencia, conocida como "hueco" (que tiene características análogas al electrón con carga eléctrica opuesta). Este enlace covalente roto o "hueco" puede cambiar de sitio en el semiconductor, percibiéndose como una carga positiva que se mueve a través de la estructura cristalina [31], [32].



El electrón desligado del enlace y su hueco, conocidos como par electrón – hueco, se consideran portadores intrínsecos minoritarios del material, capaces de inducir una corriente eléctrica [33]. Sin embargo, como consecuencia de la naturaleza antagónica del par electrón-hueco, estos pueden eliminarse por recombinación espontánea (**figura 7**), que implica la reconstrucción el enlace covalente roto. Los procesos de formación y eliminación de portadores tienen lugar simultáneamente en el dispositivo cuando no está sometido a factores físicos externos, estableciendo un equilibrio dinámico entre dos fenómenos opuestos [32].

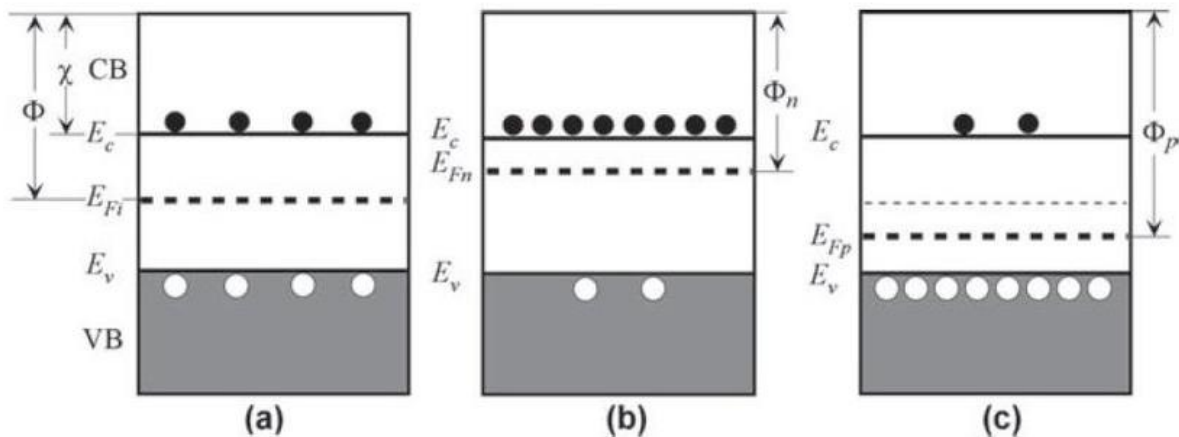
**Figura 7.** Esquemas de generación y recombinación de portadores. Fuente: [34].



Las propiedades eléctricas del semiconductor están directamente relacionadas con la cantidad y tipo de portadores en el dispositivo, así una recombinación neta de los pares electrón-hueco afecta la dinámica unidireccional en el flujo de electrones y consecuentemente la generación de corriente continua [31], [32]; razón por la cual se requiere una unión p-n en la interfaz de dos materiales [7], [19], [20].

Los semiconductores tipo n y p, empleados en esta unión se obtienen de cristales dopados con impurezas eléctricamente activas que aportan electrones libres o huecos, bien sea donando electrones libres en la banda de conducción o aceptándolos en la banda de valencia [32]. En los semiconductores tipo n, (**figura 8-b**) la diferencia de energía entre el nivel de Fermi y la banda de conducción es menor con respecto al comportamiento de un semiconductor intrínseco (**figura 8-a**) dando lugar a una mayor cantidad de electrones libres (esferas negras) en la capa de conducción, predominando las cargas negativas en esta banda. Los semiconductores tipo p (**figura 8-c**) se caracterizan por que el nivel de Fermi está muy cercano a la banda de valencia, lo que favorece una mayor cantidad de huecos o portadores positivos (esferas blancas) con respecto a los electrones libres en el semiconductor.

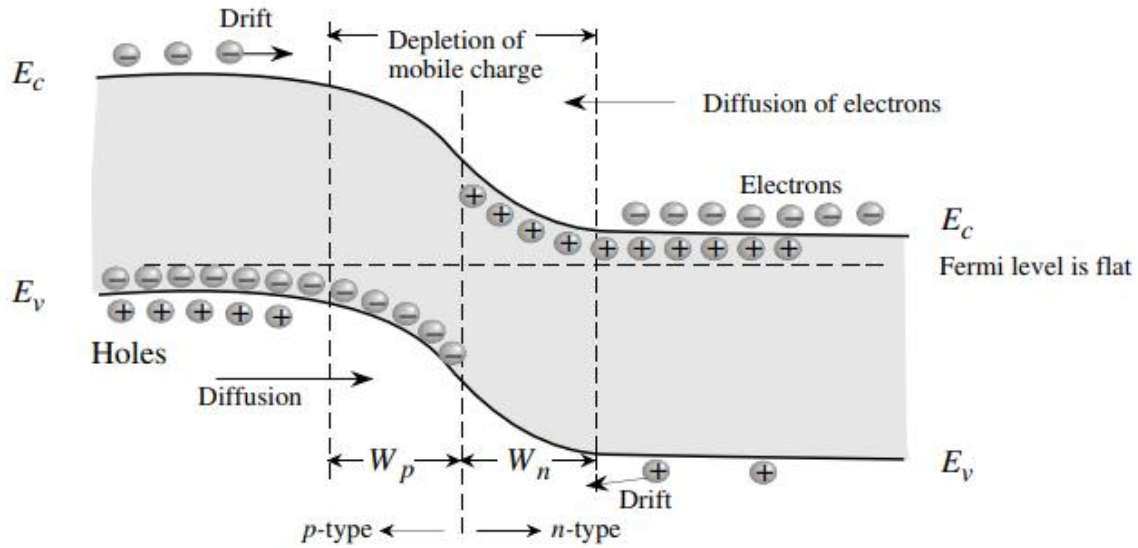
**Figura 8.** Diagrama de la banda de energía. a) Semiconductor intrínseco. b) Semiconductor de tipo n. c) Semiconductor de tipo p. Fuente: [35].



En efecto, cuando se ponen en contacto un semiconductor tipo n y un semiconductor tipo p, la diferencia en la cantidad de electrones y huecos, dan lugar a una difusión de portadores a través de la unión. Los electrones libres pasan desde el lado n al lado p y los huecos desde el lado p al n, hasta que se establece el equilibrio (**figura 9**). El resultado de esta difusión es el transporte neto de cargas positivas del lado p al lado n [35], [36].

Se distinguen tres regiones de la unión p-n; la región neutra p a la derecha de la **figura 9**, en la que el campo eléctrico es nulo; la región de transición entre n y p, donde hay un campo eléctrico intenso generado por un dipolo de carga espacial y finalmente una zona neutra n [34]–[36].

**Figura 9.** Esquema del diagrama de banda de una unión p-n. Fuente [34].



Debido a la movilidad restringida de los electrones en la estructura del semiconductor, estos no pueden propagarse lejos de la unión, razón por la cual la difusión de portadores crea una doble carga de capa en la unión y existe por lo tanto, una diferencia de potencial [34], [36].

Al permitir el paso de la corriente desde el semiconductor tipo p al semiconductor tipo n mediante una diferencia de potencial externo, se disminuye el potencial a través de la unión, permitiendo que la difusión de los pares electrón hueco-incremente. Como respuesta del sistema para restablecer el equilibrio en la región de intersección, se genera una corriente en el circuito [32], [36]. Las cargas generadas por las dinámicas de los portadores libres en la interfaz de la unión p-n, son recolectadas por los contactos metálicos de la celda, (también conocidos como electrodos) permitiendo el movimiento ordenado del flujo de electrones en el circuito [34], [35], [37].

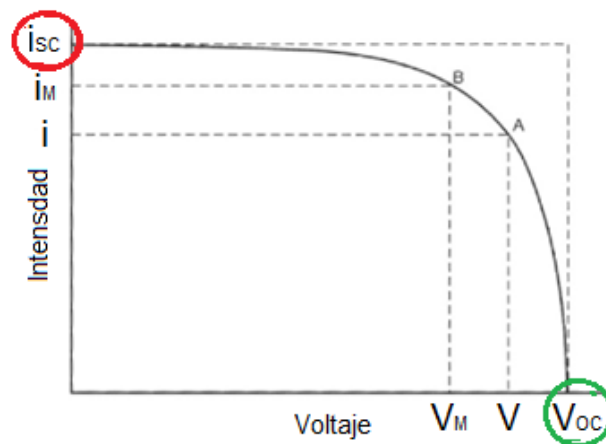
Es evidente que la interfaz p-n, principalmente los procesos de difusión y recombinación de los portadores minoritarios que tienen lugar en esta unión condicionan los parámetros eléctricos de la celda fotovoltaica y consecuentemente su eficiencia. Operacionalmente la eficiencia de una celda se mide por los valores de voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ), corriente de cortocircuito ( $I_{sc}$ ), factor de llenado (FF) y eficiencia de conversión ( $\eta$ ), razón por la cual se deben optimizar estos parámetros para generar una celda de alta eficiencia [38].

El voltaje de circuito abierto  $V_{oc}$  representa el voltaje máximo que proporciona la celda, cuando la corriente es cero (**figura 10**, círculo verde) [38], [39]. Los valores de  $V_{oc}$  son

independiente del área de la celda, pero está directamente relacionado con los procesos de recombinación de los portadores en el dispositivo y el tamaño de grano de los absorbentes en la interfaz de unión [34], [39].

La corriente de cortocircuito  $I_{sc}$ , por otra parte, se refiere a la corriente máxima generada por una celda cuando el voltaje es cero (**figura 10**, círculo rojo); es decir, la corriente total debida a la formación y distribución de los portadores inducidos por la radiación solar [40], [41]. Este parámetro depende del área de la celda, el número de fotones (intensidad de la luz), espectro de la luz incidente, propiedades ópticas de los componentes de la celda y vida útil de los portadores minoritarios.

**Figura 10.** Curva I-V de una celda solar mostrando  $V_{oc}$  y  $I_{sc}$ . Fuente: [41]

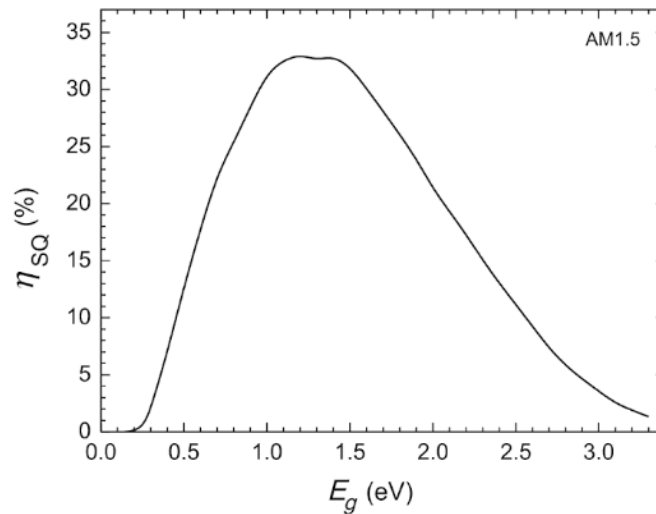


El factor de llenado (FF) se define como la máxima eficiencia de conversión de potencia del dispositivo fotovoltaico [42] y se expresa como la relación entre la potencia máxima que el dispositivo puede generar y el producto de  $V_{oc}$  y  $I_{sc}$ ; de forma que cuanto más cercano este a uno, mayor potencia puede proporcionar el dispositivo [40], [41]. Este parámetro se puede determinar gráficamente a partir de la curva I-V según se indica en la **figura 10**, como el cociente del área del rectángulo definido por el punto B y el rectángulo exterior a la curva, cuyos lados son  $V_{oc}$  y  $I_{sc}$ .

La eficiencia de conversión de energía ( $\eta$ ), mide la capacidad que tiene el dispositivo de convertir la radiación solar en energía eléctrica y se define como la relación entre la potencia de salida de la celda solar y la energía solar que incide en la superficie de la celda. En efecto la eficiencia de conversión depende de  $V_{oc}$ ,  $I_{sc}$  y FF en una irradiancia específica [39], [42].

La máxima eficiencia de conversión de energía en una celda fotovoltaica se puede estimar a partir del límite de Shockley – Queisser (SQ). Este parámetro propuesto por Shockley y Queisser en 1961 deriva del “principio de equilibrio detallado” y describe la eficiencia de conversión de potencia máxima que se puede obtener con una celda solar utilizando un material absorbente con una única unión como el silicio a 25 °C y AM 1,5 [43]–[45].

**Figura 11.** Dependencia de la eficiencia de conversión de energía solar máxima para celdas solares de unión ideal en función del  $E_g$  de los absorbentes fotovoltaicos ideales operados a 25 °C e iluminados a AM1,5 (límite de Shockley-Queisser). Fuente: [43]

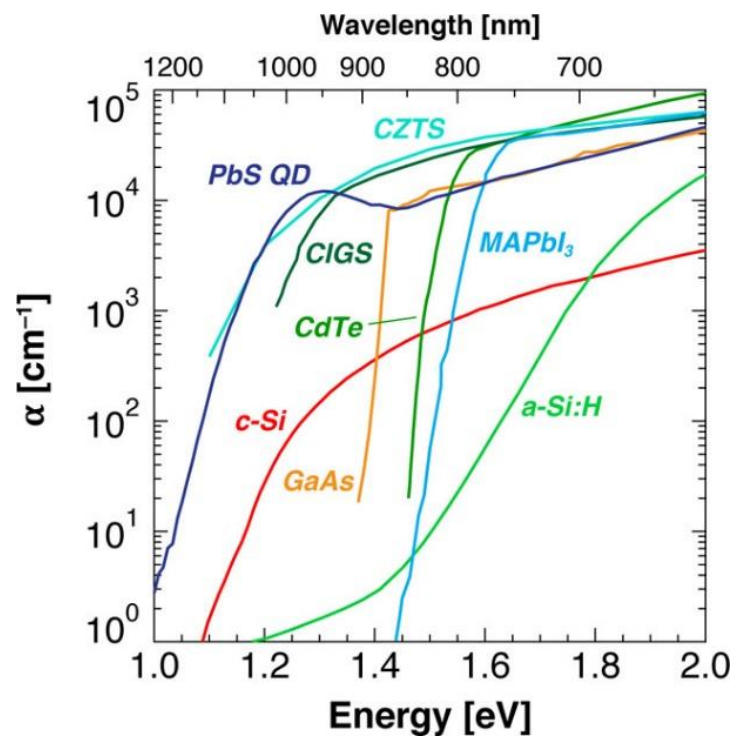


Como se observa en la **figura 11**, la máxima eficiencia en la conversión de energía solar se encuentra alrededor de 32-33%, con anchos de banda prohibida entre 1,0 y 1,6 eV. Es notable la influencia del ancho de banda en la eficiencia de conversión de energía a una temperatura dada, a intervalos de banda más altos (>2 eV) la cantidad de fotones de baja energía no absorbidos es muy alta. Para los huecos en la banda de valencia, la fotocorriente aumenta; sin embargo, la baja energía de los pares electrón hueco conduce a una disminución neta de la eficiencia [42].

Además de conseguir materiales con altos porcentajes de conversión de energía, en el diseño de dispositivos fotovoltaicos se debe evaluar la eficiencia con la que estas películas absorben los fotones incidentes. El coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) es un parámetro óptico que determina hasta qué punto la luz que incide a una longitud de onda específica, penetra en un material antes de ser absorbido [46]. En otras palabras, el coeficiente de absorción refleja la capacidad que tiene un material para absorber la radiación solar incidente conforme ésta se propaga a lo largo de la celda y da lugar a la formación de portadores libres [47]–[49].

El coeficiente de adsorción típico ( $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) varía de acuerdo con el material y la longitud de onda de la luz incidente [48] como se evidencia en la **figura 12**. Semiconductores como CZTS, sulfuro de plomo (PbS QD), calcopirita (CIGS), Teluro de cadmio (CdTe) y peroskita de yoduro de plomo metilamonio (MAPbI<sub>3</sub>), presentan coeficientes de absorción cercanos al valor de referencia ( $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ), lo que evidencia una buena capacidad por parte de estos semiconductores para absorber fotones. De ahí que este parámetro óptico sea determinante en la elección de la naturaleza y grosor de la película absorbente para una celda solar.

**Figura 12.** Coeficiente de absorción para diferentes materiales semiconductores. Fuente: [50].



## Capítulo 2. Parámetros de celda unitaria (Kesterita)

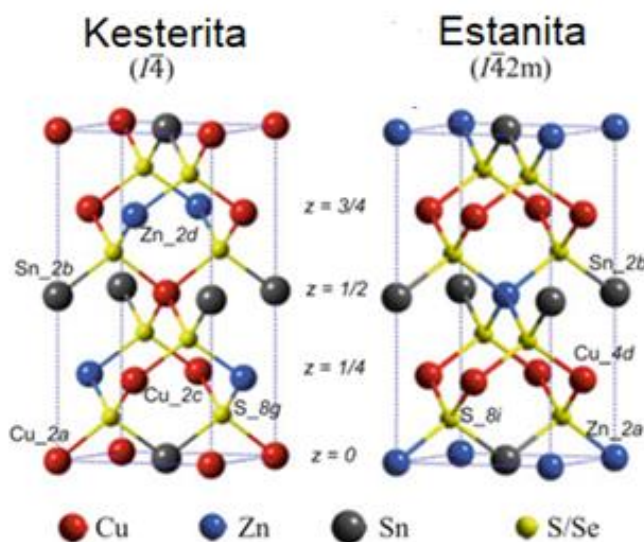
Examinar las propiedades optoelectrónicas de las películas de kesterita y establecer los parámetros con los que debe cumplir este material una vez se realiza la síntesis, requiere una revisión cuidadosa de su estructura cristalina y propiedades eléctricas. En este capítulo se describe de forma general las características de este material.

### 2.1. Propiedades cristalográficas.

El material originalmente denominado kesterita de fórmula empírica  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Sn}_{1.3}\text{S}_4$ , fue descubierto en el año 1958 en depósitos de estaño en forma mineral bajo condiciones de alta presión y temperatura [51]; sin embargo, no fue hasta el año 1988 cuando se determinó la capacidad que tienen las kesteritas, particularmente el  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  para absorber fotones. Desde entonces se han realizado múltiples investigaciones para tratar de comprender la estructura cristalina, así como la relación estequiométrica de los compuestos tipo kesterita, que resulten en la obtención de dispositivos fotovoltaicos exitosos en cuanto a eficiencia de absorción y conversión de energía [32].

Actualmente se emplea el término kesterita para describir la familia de compuestos que contiene en su composición seleniuros y/o sulfuros cuaternarios de la forma  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS),  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe) y  $\text{CZT}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$ , donde  $x = 0 - 1$  [19], [31], [51]. [En este trabajo se evaluará las propiedades optoelectrónicas y conformacionales del  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , que en adelante se denominará kesterita (CZTS)]. Estos semiconductores cuaternarios tipo p, pueden adoptar estructuras cristalinas tipo kesterita y estannita como se muestra en la **figura 13**. Estas estructuras pertenecen al mismo sistema cristalográfico tetragonal [52]–[54], (la red de los cristales tetragonales se puede definir por la longitud de los ejes  $a$  y  $c$ , donde  $a = b \neq c$ ; así como por el valor de ángulos entre los ejes donde,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  [55]) pero muestran una variación en sus grupos espaciales como consecuencia de la distribución de los cationes de Cu y Zn en los planos perpendiculares al eje  $c$  de la celda unitaria del cristal [52], [53].

**Figura 13.** Estructura cristalina kesterita y Estannita. Fuente: [51].



La conformación tipo kesterita tiene un grupo espacial  $S_4^2$  ( $I\bar{4}$ ), en tanto que la estannita presenta un grupo espacial  $D_{2d}^{11}$  ( $I\bar{4}2m$ ) [52]–[54]. Esto indica que las dos estructuras presentan un eje de rotación de orden 4; pero en el caso de la estannita, se presenta además un eje de rotoinversión de orden 4, un orden de rotación de orden 2 no equivalente al primero y un plano de reflexión paralelo a ambos [56].

Determinar experimentalmente la conformación cristalográfica que puede adoptar un semiconductor cuaternario es una tarea compleja. Para este fin se han empleado técnicas instrumentales como difracción de neutrones y de rayos X (XRD) en un solo cristal; encontrando en la mayoría de los casos que la estructura predominante es de tipo kesterita. Las investigaciones señalan que la kesterita presenta energías de formación y de enlace más bajas que la estannita, por lo que esta conformación es termodinámicamente más estable y favorable en la síntesis de CZTS [52], [53], [57], [58].

La kesterita con composición estequiométrica en condiciones estándar presenta valores de red (a, c) específicos (**tabla 2**) [52] que pueden considerarse como un criterio de cuantificación e identificación en la práctica. Los valores reportados en la tabla hacen evidente que la variación de las cantidades de azufre da lugar a constantes de red menores que las generadas por la variación en las cantidades de selenio [58]. Cabe señalar que muestras con composición estequiométrica y no estequiométricas del semiconductor varían los valores de a y c, pero cristalizan en la conformación tipo kesterita ( $I\bar{4}$ ) [52], [54].



**Tabla 2.** Valores de red y estructura cristalina de CZTS y CZTSe. Fuente: [51].

Material	Estructura cristalina	Constante de red (nm)			
		a	c		
CZTS	$t(\bar{1}\bar{4})$	0,5436	1,0841		
		0,5424	1,0869		
		0,5432	1,0840		
		0,5434	1,0856		
		0,5424	1,0861		
		0,5438	1,0857		
		0,5434	1,0838		
		0,5417	1,0790		
		CZTSe	$t(\bar{1}\bar{4}2m)$	0,5693	1,1333
				0,5688	1,1338
0,5684	1,1353				
$t(\bar{1}\bar{4})$	0,5671		1,1302		
	0,5685		1,1329		
	0,5680		1,1360		
		0,5693	1,1342		
		0,5680	1,1392		

La CZTS tendrá mejor desempeño como absorbente fotovoltaico con respecto al seleniuro como consecuencia de los bajos valores de constantes de red e intervalos de banda ( $E_g$ ) cercanos a los reportados en las películas de CGIS como se evidencia en la **tabla 3**. Propiedades como la concentración de portadores y densidad de carga son ligeramente superiores en la CTZS que en CIGS, lo que demuestra su alto potencial como sustituto en materiales fotovoltaicos que emplean CGIS como absorbente [58].

**Tabla 3.** Comparación de algunas propiedades ópticas y estructurales de los diferentes semiconductores derivados de la CIGS. Fuente: [58]

Propiedades	CZTS	CZTSe	CZTSSe	CIGS	CIGSe
Constante de red (a, c) °A	a = 5,43, c = 10,84	a = 5,40 c = 10,85	a = 5,40 c = 10,85	a = 5,6–5,8, c = 11,0–11,5	a = 5,6–5,8, c = 11,0–11,5
Grupo espacial	$\bar{1}\bar{4}$	$\bar{1}\bar{4}/\bar{1}\bar{4}2m$	$\bar{1}\bar{4}/\bar{1}\bar{4}2m$	$\bar{1}\bar{4}2d$	$\bar{1}\bar{4}2d$
Estructura Cristalina	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal
Densidad (gm/cm <sup>3</sup> )	4,56	4,56	4,56	5,7	5,7
Band gap (eV)	1,4–1,5	1,0	1,4 – 1,5	1,0 – 1,7	1,0 – 1,7
Energía del cristal (meV/átomo)	2.86	2.86	2.86	--	--
Coefficiente de absorción $\alpha$ (cm <sup>-1</sup> )	10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup> –10 <sup>5</sup>	10 <sup>4</sup> –10 <sup>5</sup>	10 <sup>4</sup> –10 <sup>5</sup>	10 <sup>4</sup> –10 <sup>5</sup>
Concentración de portadores (cm <sup>-1</sup> )	10 <sup>15</sup> –10 <sup>20</sup>	10 <sup>15</sup> –10 <sup>20</sup>	10 <sup>15</sup> –10 <sup>20</sup>	10 <sup>17</sup> –18	10 <sup>17</sup> –18
Tiempo de vida Portadores mayoritarios/minoritarios (ns)	15/2,5	15/2,5	15/2,5	250	--
Densidad de corriente (mA/cm <sup>2</sup> )	10 <sup>-6</sup> –10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-6</sup> –10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-6</sup> –10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-8</sup>	--
Punto de fusión (°C)	990	990	990	1070 - 990	1070 - 990
Eficiencia (%)	8,4	10,1	12,6	22,6	--

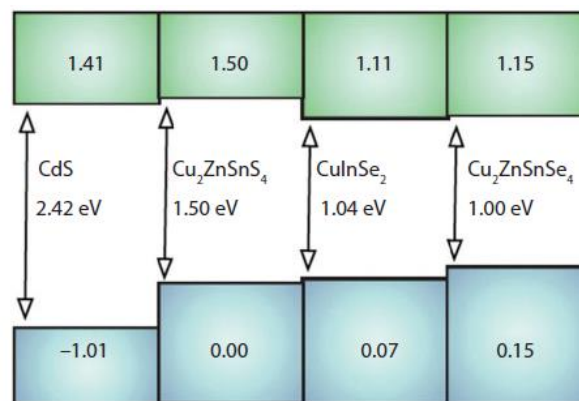
Sin embargo, la eficiencia en la conversión de energía de las CGIS es más alta que las reportadas en películas de CZTS debido a las diferencias en los tiempos de vida de los portadores minoritarios [en las CIGS (250 ns) comparado con las películas de CZTS (15/2,5 ns)], lo que supone la existencia de una alta velocidad de recombinación de portadores en las películas de CZTS [58].

## 2.2. Band gap.

Como se discutió anteriormente (**figura 11**), la máxima eficiencia de conversión de energía ( $\eta$ ) de un dispositivo fotovoltaico depende en gran medida del band gap ( $E_g$ ), que finalmente determina la máxima eficiencia del material [59]. Esta propiedad electrónica también conocida como banda prohibida, establece la diferencia de energía entre el máximo de la banda de valencia (VBM) y el mínimo de la banda de conducción (CBM) que debe superar un electrón para dar lugar a la formación de portadores intrínsecos minoritarios en el material. Así, la  $\eta$  (entre un 32-33%) óptima se registra en intervalos de band gap entre 1,0 – 1,5 eV.

Diferentes estudios reportan valores ajustables de ancho de banda directa de CZTS entre 1,0 y 1,5 eV [53]. Estos valores dependerán de la naturaleza del anión Se o S, la cantidad de elementos presentes en el compuesto o forma de cristalización (**figura 14**). Sin embargo, un intervalo de banda para la CZTS de 1,5 eV sugiere que este material es idóneo para aplicaciones fotovoltaicas.

**Figura 14.** Banda de alineación calculada para semiconductores que contienen seleniuros y sulfuros. Fuente:[53].



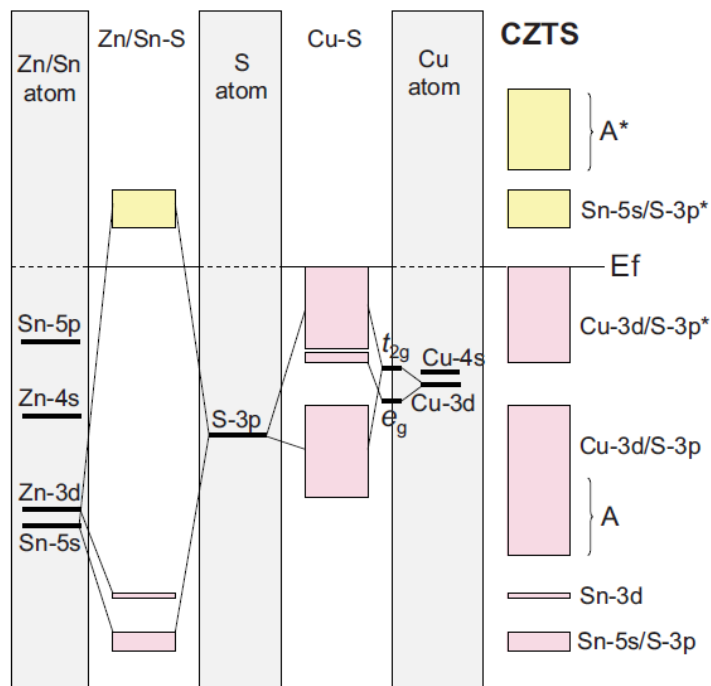
El valor de  $E_g$  se atribuye a la naturaleza química de los estados de banda de valencia y de conducción, particularmente a la baja energía de unión de la banda de valencia 3d llena de

electrones del cobre [53]. Para comprender mejor esta afirmación y el efecto de las interacciones atómicas de todos los componentes en la  $E_g$ , se hace necesario acudir a un diagrama de orbitales moleculares (**Figura 15**). Los cuadros sombreados de azul representan las energías de un electrón de los átomos de Zinc (Zn) / Estaño (Sn), Azufre (S) y Cobre (Cu). La zona intermedia entre estos recuadros representa los estados de enlace (sombreados de color rosado) y anti-enlace (sombreados en color amarillo). Finalmente a la derecha de la figura se representa la suma de todos los estados tanto enlazantes como los de anti-enlace en un esquema de densidad de estado (DOS) final.

Las bandas no enlazantes constituyen la primera banda de conducción que se ubicada en la parte superior de la figura y presentan energías superiores al nivel de Fermi ( $E_f$ ). La banda de conducción se obtiene de la suma de los orbitales 5s del Sn, 3p del S sin ninguna contribución del estado 4s del Zn. En tanto que los orbitales 5p-Sn, 4s-Zn y 4s-Cu están hibridados con el orbital 3p-S que dan como resultado los estados de la banda de valencia con valores de energía inferior al  $E_f$  (marcado con la letra A) [51].

En los semiconductores de CZTS, la VBM se considera un estado de antienviejecimiento de los orbitales p del anión y orbitales d del cobre [53].

**Figura 15.** Diagrama de orbitales moleculares en la CZTS. Fuente: [51].

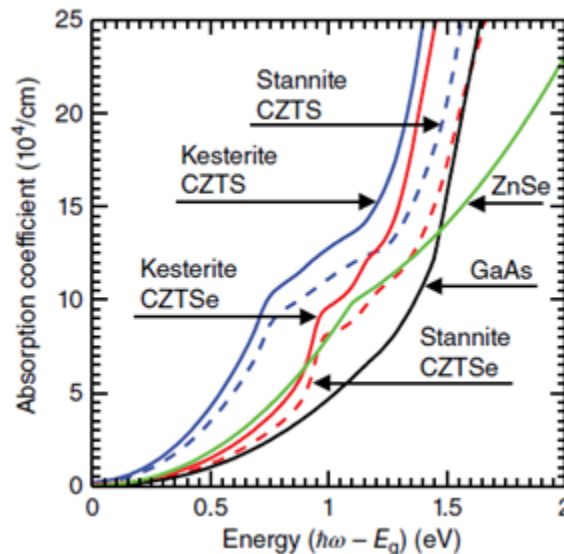


Otros autores [17], [52], [54], [60], [61] han cuantificado los valores de  $E_g$  para semiconductores cuaternarios de CZTS mediante cálculos computacionales fundamentados en la teoría de densidad funcional (DFT) a nivel de la aproximación de la densidad local (LDA) o la aproximación de gradiente generalizada (GGA), así como a partir de la teoría de la perturbación de múltiples cuerpos (GW), indicando que el valor estándar de  $E_g$  para la kesterita en composición estequiométrica coincide con el valor teórico reportado en la literatura. En esta revisión no se hará énfasis en el fundamento conceptual, matemático y computacional de las técnicas descritas, para indagar al respecto consultar las siguientes referencias [17], [34], [52].

### 2.2.1. Coeficiente de absorción.

El coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) de un semiconductor está estrechamente relacionado con el  $E_g$  (**figura 16**), por ejemplo si la energía del fotón es inferior al ancho de banda el  $\alpha$  tendrá valores muy pequeños. Por otra parte, cuando la energía de los fotones aumenta para adoptar  $E_g$  el  $\alpha$  adquiere valores tan grandes como  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  [62]. A valores teóricos de  $E_g$  (1,0 – 1,5 eV) donde la  $\eta$  es máxima, la kesterita presenta  $\alpha$  más altos que los reportados para la CZTS con conformación tipo estannita y otros semiconductores tradicionales (GaAs y ZnSe).

**Figura 16.** Coeficiente de absorción para CZTS y CZTSe. Fuente: [54].



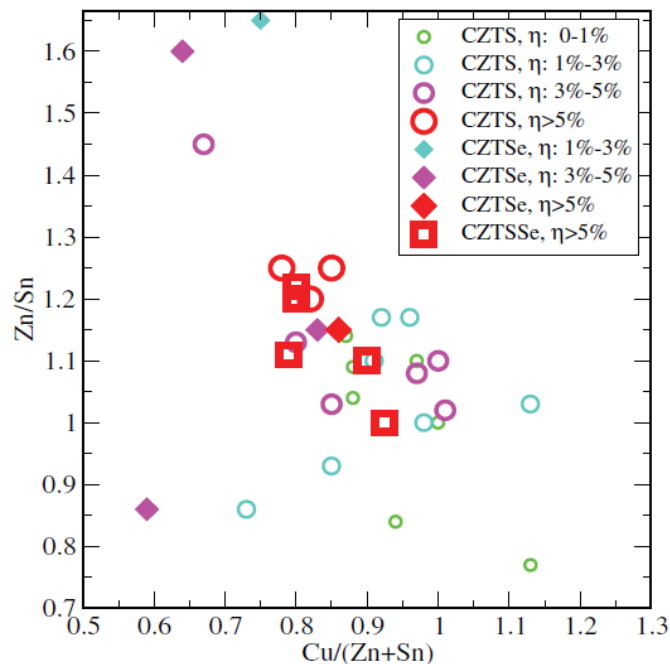
El  $\alpha$  para los semiconductores tipo kesterita se encuentra en valores cercanos a  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  (**figura 12**); lo que sugiere en una interpretación a priori que este semiconductor es un buen material absorbente en celdas solares de películas delgadas, por cuanto tiene la capacidad

de absorber gran cantidad de fotones procedentes de la luz que incide en la superficie de la celda [50], [63].

### 2.3. Estequiometría correcta.

Los semiconductores de CZTS presentan en su composición una relación estequiométrica 2:1:1:4 de Cu, Zn, Sn y S respectivamente; dicho de otra forma, la proporción de  $Cu/(Zn+Sn) = 1$ ,  $Zn/Sn = 1$  y  $(Cu+Zn+Sn)/S = 1$ . Sin embargo, en la síntesis de este compuesto cuaternario las proporciones de los elementos constituyentes se desvían de los valores teóricos [64]. Según se indica en la **figura 17**, la relación estequiométrica de  $Cu/(Zn+Sn)$  en celdas de CZTS se encuentra entre 0,75 y 1, mientras que la proporción de  $Zn/Sn$  varía entre 1 y 1,25 [64]. Estos resultados demuestran que si bien la síntesis de películas de kesterita en proporciones estequiométricas se consigue bajo estrictas condiciones de concentración, el material tolera variaciones en su composición conservando la eficiencia en la conversión de energía. Incluso algunos autores indican que dicha alteración más que representar un obstáculo, mejora el desempeño fotovoltaico de la celda [58], [64], [65]. Por ejemplo, películas con proporciones de 0,8 de  $Cu/(Zn+Sn)$  y 1,2 de  $Zn/Sn$ , presentan valores de  $\eta$  superiores al 5% [64].

**Figura 17.** Distribución de la relación de elementos ( $Cu/(Zn+Sn)$  y  $Zn/Sn$ ) de las celdas solares basadas en CZTS, CZTSe y CZTSSe con diferentes  $\eta$ . Fuente: [64].



La mejora en el funcionamiento del dispositivo como consecuencia de una composición no estequiométrica de la película se describe en ciertas investigaciones como una condición de crecimiento pobre en Cu y rico en Zn [18], que puede atribuirse a defectos intrínsecos en el material. Estos defectos incluyen vacancias  $V_{Cu}$ ,  $V_{Zn}$ ,  $V_{Sn}$  o  $V_S$ , sustituciones (donde un átomo es remplazado por otro en la estructura cristalina) e intersticiales [58], [64]. En la **tabla 4** se registran algunos defectos reportados en la literatura y su impacto en la celda solar. Cabe señalar que los cambios de cationes y aniones en las redes cristalinas ya sea por ausencia o intercambio, generan a su vez niveles superficiales de aceptores y receptores de electrones alterando el  $V_{oc}$  del dispositivo [58].

**Tabla 4.** Tipo de defectos y sus impactos en celdas solares de CZTS. Fuente: [58].

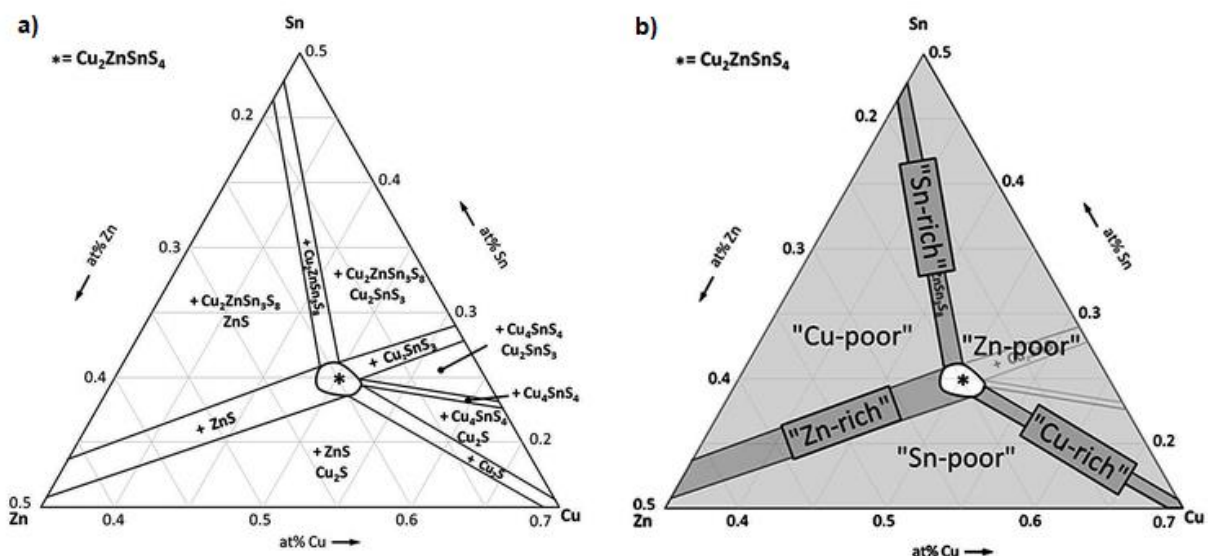
Tipo de defectos	Nivel de ionización de defectos	Energía de formación (eV)	Impacto en la celda solar de CZTS
$V_{Cu}$	1 aceptor (-)	0,02	Ionizado de (0/0) al estado 1 y nivel de transición $\epsilon(-/0)$ forma el estado superficial (favorable)
$V_{Zn}$	2 aceptor (2-)	-	Niveles profundos (desfavorables)
$V_{Sn}$	4 aceptor (4-)	-	Niveles profundos (desfavorables)
$V_{S/Se}$	1 donante (-)	-	Estado de separación media (desfavorable)
$Cu_{Zn}$	1 aceptor (-)	$\geq 0.02$	Más profundo que $V_{Cu}$ (favorable)
$Zn_{Cu}$	1 donante (-)	-	Nivel superficial cerca de la banda de conducción (desfavorable)
$Cu_{Sn}$	1 aceptor (1-)	-	Niveles profundos y multiniveles (desfavorable)
$Sn_{Cu}$	2 donante (2+)	-	Nivel profundo y estado de brecha media (desfavorable)
$Zn_{Sn}$	2 aceptor (2-)	-	Niveles profundos (desfavorables)
$Sn_{Zn}$	2 donante (2+)	-	Estado de separación media (desfavorable)
$Cu_i$	1 donante (2+)	-	Estados poco profundos cerca de la banda de conducción (desfavorable)
$Zn_i$	2 donante (2+)	-	Estado de separación media (desfavorable)
Defecto de estequiometría: $Cu_{Zn}+Zn_{Cu}$ , $Cu_{Sn}+Sn_{Cu}$ , $Zn_{Sn}+ Sn_{Zn}$	-	-	$Cu_{Zn}+Zn_{Cu}$ bajo impacto en las propiedades optoelectrónicas y otros disminuyen la brecha de banda 0.3 eV
Defecto generado de la no estequiometría: $(V_{Cu} + Zn_{Cu})$ , $(V_{Zn} + Sn_{Zn})$ , $(Zn_{Sn}+2Zn_{Cu})$ , $(2Cu_{Zn} + Sn_{Sn})$	-	$\sim 0.3-0.6$	Impacto significativo y responsable de la variación local en el potencial químico

Aun cuando algunos de los defectos descritos en la **tabla 4** resultan favorables en la eficiencia de la celda como  $V_{Cu}$  y  $Cu_{Zn}$  relacionados con la condición de crecimiento pobre en Cu y rico en Zn, otros afectan considerablemente sus propiedades optoelectrónicas; por

ejemplo,  $Zn_{Cu}$  se comporta como un sumidero de electrones y genera una barrera para los agujeros, aumentando la recombinación de portadores [58]. De los defectos reportados, el intercambio de átomos de Cu por Zn en la estructura de CZTS representa el defecto más relevante en las propiedades optoelectrónicas de la película de CZTS, incluso que la vacancia de átomos de Cu [64].

De modo similar, la composición estequiométrica de la película de CZTS se ve afectada por la presencia de fases secundarias como sulfuros binarios, ternarios y cuaternarios ( $Cu_2S$ ,  $CuS_2$ ,  $SnS$ ,  $SnS_2$ ,  $Sn_2S_3$ ,  $Cu_xSn_y$ ,  $Cu_2SnS_3$ ,  $Cu_2ZnSn_3S_8$ ) que tienen lugar en el sistema de reacción [3]. Estas fases se forman junto a la película de CZTS como resultado de la variación en la concentración de los precursores catiónicos según se indica en el diagrama ternario o de fases (**figura 18**), por ejemplo una baja concentración de Cu (condición pobre en Cu) favorece la formación de  $Cu_2ZnSn_3S_8$  y  $ZnS$ , mientras que una deficiencia en la concentración de Zn y Sn (condición pobre en Zn y Sn) beneficia la formación de  $Cu_2SnS_3$ ,  $ZnS$  y  $Cu_2S$ . Lo anterior, pone en evidencia la complejidad de la síntesis de cristales de kesterita en fase única, puesto que la región donde se obtiene películas de CZTS monofásica es una zona muy estrecha del diagrama (marcada como \*). De ahí que la síntesis tolere una variación muy pequeña en la concentración de los precursores, por lo tanto es fundamental controlar este parámetro en la reacción a fin de evitar la formación de fases secundarias [3], [30], [53], [58]

**Figura 18.** Diagrama ternario de la CZTS. Fuente: [66].



Independientemente de la técnica empleada para la síntesis de CZTS, este semiconductor puede coexistir en equilibrio químico (que se puede dividir en dos pasos, según se indica en la ecuación 1 y 2) con algunos de los sulfuros mencionados anteriormente; de manera que la energía de formación de CZTS debe ser menor que la energía requerida para formar los otros componentes [54]. Aun cuando la formación de CZTS se ve favorecida desde una perspectiva cinética y termodinámica [54]; durante la síntesis de este semiconductor las fases elementales, binarias y terciarias compiten con la fase cuaternaria en el producto resultante. Dicha competencia se hace más evidente en el análisis cuantitativo del límite de los potenciales químicos de los elementos constituyentes [65].



El potencial químico ( $\mu$ ) puede asumirse como una variable que indica la riqueza de un elemento en un entorno específico, empleando como referente la fase elemental de cada componente ( $\mu_{Cu}$ ,  $\mu_{Zn}$ ,  $\mu_{Sn}$  y  $\mu_S$ ). Así para sintetizar un compuesto cuaternario monofásico y hacerlo estable en la condición de equilibrio, el potencial químico de los elementos involucrados debe cumplir con dos condiciones básicas [65]. Primero:

$$2\mu_{Cu} + \mu_{Zn} + \mu_{Sn} + 4\mu_S = \Delta H_f CZTS \quad (3)$$

Donde la  $\Delta H_f$  es la energía de formación calculada para la CZTS a partir de las fases elementales de los componentes. Cabe aclarar que teóricamente el potencial químico no es igual a la entalpía de reacción; sin embargo, se permite hacer esta afirmación cuando no hay datos de la energía libre de Gibbs y se asume que la contribución entrópica es muy pequeña o despreciable. Otra razón puede ser porque no se cuenta con datos de entalpía de los materiales y de la reacción. Dicho esto, para evitar la presencia de fases elementales en el producto final, se requiere que los potenciales de los elementos de partida sean menores que cero ( $\mu_{Cu} < 0$ ,  $\mu_{Zn} < 0$ ,  $\mu_{Sn} < 0$  y  $\mu_S < 0$ ) [65].

Por otro lado, como segunda condición para evitar la precipitación de fases secundarias ( $CuS$ ,  $Cu_2S$ ,  $ZnS$ ,  $SnS$ ,  $SnS_2$ ), y terciarias ( $Cu_2SnS_3$ ) se debe cumplir que:

$$\mu_{Cu} + \mu_S < \Delta H_f (CuS)$$

$$2\mu_{Cu} + \mu_S < \Delta H_f (Cu_2S)$$

$$\mu_{Zn} + \mu_S < \Delta H_f (ZnS)$$



$$\mu_{Sn} + \mu_S < \Delta H_f (SnS)$$

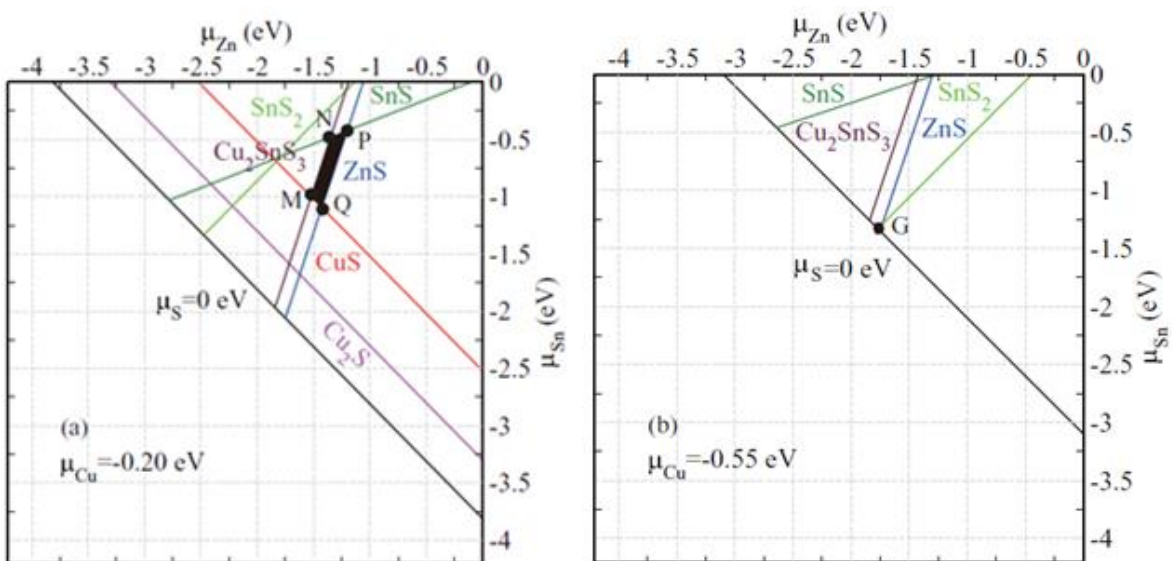
$$\mu_{Sn} + 2\mu_S < \Delta H_f (SnS_2)$$

$$2\mu_{Cu} + \mu_{Sn} + 3\mu_S < \Delta H_f (Cu_2SnS_3)$$

Estas condiciones, limitan los valores de  $\mu_{Cu}$ ,  $\mu_{Zn}$ ,  $\mu_{Sn}$  y  $\mu_S$ . En efecto, según se establece en la ecuación (3) solo tres de los cuatro potenciales químicos son variables. Bajo las restricciones establecidas el rango de las tres variables esta unido en una región que define el rango de potencial químico que determina las condiciones mínimas para formar CZTS estable [65].

La región en la cual se forma kesterita sin fases secundarias, (zona estable de formación) está delimitada en un pequeño poliedro (área sombreada) en el espacio tridimensional resultante del  $\mu$  de Cu, Zn, y Sn (figura 19). Este limitante en el área muestra que la obtención de CZTS monofásica tiene baja tolerancia a la variación en las cantidades de los elementos de partida. Cuando el  $\mu$  de Cu se hace más negativo (de -0,20 eV a -0,55 eV) la región donde convergen todos los elementos constituyentes se reduce y la zona estable se convierte en un solo punto [64]. Así, el rango de  $\mu$  de Cu que estabiliza la formación de CZTS se encuentra entre 0 y -0,55 eV (figura 19). Un valor inferior en el  $\mu$  de Cu afectará la composición monofásica de la película como consecuencia en la reducción en la zona estable de CZTS con respecto a otros sulfuros que se formarían espontáneamente [64].

**Figura 19.** Región de potencial químico estable calculada (área negra) de CZTS en planos ( $\mu_{Zn}$ ,  $\mu_{Sn}$ ) con diferentes  $\mu_{Cu}$ . Fuente: [64].



Por su parte, el  $\mu$  de Zn también representa un límite en la síntesis de películas monofásicas de CZTS. Cuando el sistema presenta bajas cantidades de Zn favorecerá la formación espontánea de  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  junto a las películas de CZTS; en tanto que, los sistemas con altas cantidades de Zn (en exceso) darán lugar a la formación espontánea de ZnS [64]. La presencia de  $\text{SnS}_2$ , SnS, ZnS, CuS,  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  pueden afectar el funcionamiento de la celda (**tabla 5**); estos compuestos pueden actuar como barreras dentro de la película y formar interfases [65]. Por ejemplo, el compuesto de  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  modifica el  $V_{oc}$  y el ZnS puede reducir la fotocorriente de la celda [54], [58]. Dado que las fases secundarias modifican considerablemente las propiedades eléctricas de la película, se ha optado por realizar tratamientos químicos con KCN o HCl [58].

**Tabla 5.** Características de las fases secundarias en la CZTS. Fuente [58].

Propiedades	CZTS	ZnS	CuS	$\text{Cu}_2\text{S}$	$\text{SnS}_2$	$\text{Cu}_2\text{SnS}_3$
Band gap (eV)	1,4 – 1,5	3,54 – 3,68	1,55	1,21	2,2	0,98 – 1,35
Estructurales	Kesterita tipo $\bar{1}\bar{4}$	Esfalerita y Wurtzita $\bar{1}\bar{4}3m$	Cristal hexagonal	Calcocita	Romboédrica	Cubico y tetragonal
Eléctricas	Semiconductor tipo p	Aislante tipo p	Tipo p	Propiedades metálicas, muy defectuoso	Tipo n	Tipo p
Efecto en la celda solar	Material absorbente	Área activa / reducción de fotocorriente	Respuesta positiva	Corta la celda solar	tipo n, forma diodo y barrera para recolección de portadores	Afecta la recogida del portador en el electrodo / $V_{oc}$
Remoción de fases secundarias		ZnS:HCl, ZnSe: ( $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) / $\text{Na}_2\text{S}$ grabado	KCN	KCN	Tratamiento con KCN	Tratamiento con KCN

Finalmente es importante señalar que una película con composición estequiométrica variable no debe afectar la conformación cristalográfica del material, la fase kesterita debe ser la más estable en el material aun cuando se presenten fases secundarias para su implementación como absorbente fotovoltaicos [67].

Aun cuando las películas de kesterita presentan coeficientes de absorción y bandas prohibidas aceptables para su implementación en dispositivos fotovoltaicos, los porcentajes de conversión de energía en celdas de prueba a escala de laboratorio no corresponden a los valores predichos en los límites SQ (Eficiencias cercanas al 32% para  $E_g$  1,0 – 1,5) y se encuentran por debajo del rendimiento del absorbente de referencia (CIGS con 22,6%) restringiendo su implementación en celdas solares a escala industrial. Lo anterior sugiere que las dinámicas de los elementos que conforman la CZTS y de este semiconductor con los otros componentes de la celdas condicionan algunas propiedades optoelectrónicas del

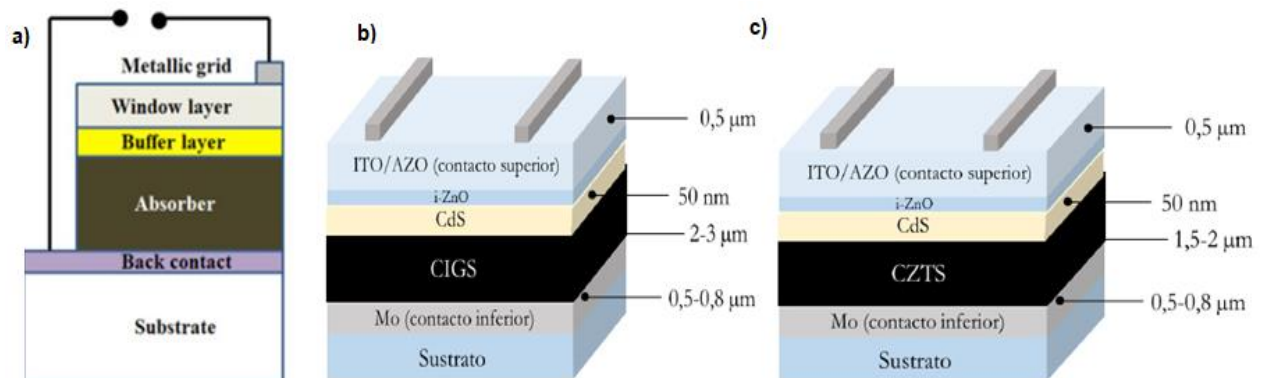
material como  $V_{oc}$ ,  $I_{sc}$ , FF y  $\eta$ . Es necesario entonces hacer una breve revisión de los defectos superficiales y profundos encontrados en los dispositivos construidos con este semiconductor.

## 2.4. Defectos superficiales y profundos

En el apartado anterior se describen los efectos en las propiedades optoelectrónicas de las películas de CZTS generados por la composición no estequiométrica y presencia de fases secundarias; sin embargo, es necesario mencionar algunos defectos de las películas de CZTS con respecto a su interacción con los otros componentes de la celda fotovoltaica.

Un dispositivo fotovoltaico de película delgada como la que se muestra en la **figura 20 a**. se compone estructuralmente (de abajo hacia arriba) de: un sustrato, contacto posterior o inferior, capa absorbente, capa buffer, capa de ventana o contacto superior y contactos metálicos [58], [68].

**Figura 20.** Representación esquemática de la estructura de una celda fotovoltaica de película delgada **a)** Componentes básicos de una celda fotovoltaica **b)** Representación esquemática de la estructura de una celda de CIGS. **c)** Representación esquemática de la estructura de una celda de CZTS. Fuente: [58], [68].



La composición de cada una de las partes de la celda puede variar dependiendo las características del material absorbente; sin embargo, las celdas de CTZS se diseñaron inicialmente conservando la estructura de las celdas de CIGS (**figura 20 b y c**) [68], [69]. Lo anterior, considerando las semejanzas estructurales entre estos semiconductores y los altos rendimientos en la conversión de energía de las celdas basadas en CIGS [18], [68]. Estas celdas emplean vidrio de naturaleza sódico - cálcica como sustrato, Molibdeno (Mo) como contacto posterior, CZTS o CIGS en la capa absorbente, sulfuro de cadmio (CdS) en

la capa buffer, una capa fina de óxido de zinc intrínseco (i-ZnO) antes del contacto superior (para mejorar el  $V_{oc}$  en el dispositivo) y óxidos de zinc dopados con aluminio (AZO,  $Al_2O_3:ZnO$ ) u óxido de estaño ( $SnO_2$ ) dopado con indio (ITO,  $In_2O_3: SnO_2$ ) en el contacto superior [68].

Aun cuando esta composición ha generado altos porcentajes de rendimiento en la conversión de energía (superior a 22%) en celdas basadas en CIGS, estudios realizados en celdas con absorbentes de CZTS [18] indican que las dinámicas entre este semiconductor y los componentes de la celda no son eficientes, generando un déficit en el  $V_{oc}$  así como bajos valores de FF y  $J_{sc}$  [58]. La deficiencia en los valores de  $V_{oc}$  puede atribuirse a defectos estructurales del material (presencia de fases secundarias), recombinación de interfase entre la CZTS y el contacto posterior o con la capa buffer, baja vida útil de los portadores minoritarios, fluctuaciones de potencial electrostático, división insuficiente del nivel cuasi-Fermi y baja movilidad de los portadores [58], [69], [70].

La interacción entre el CdS y CZTS forman la unión p-n del dispositivo responsable de la distribución de portadores libres (capítulo 1). En esta zona puede generarse una pérdida de portadores por recombinación y desplazamiento de la banda de transporte. El tiempo de recombinación en la interfaz de CZTS es menor en relación con las celdas de CIGS, como respuesta a la difusión del Cd en la capa absorbente en el momento de la fabricación de la capa de CZTS [58]. Para dar respuesta a esta problemática se han investigado una amplia gama de compuestos alternativos al CdS que presentan una banda de conducción más alta acorde con el  $E_g$  de la CZTS. Entre los compuestos empleados se encuentran:  $Zn_xCd_{1-x}S$ ,  $Zn_{1-x}Sn_xO_y$ , ZnS, ZnSnO,  $SnO_x$ , CdS/ $In_2S_3$ , Zn(O,OH,S), nanotubos de carbono o nanocapas de grafeno [20], [58], [70]. Por ejemplo, Las capas buffer de ZnSnO parecen ser un candidato prometedor, pues exhiben rendimientos similares a los dispositivos de última generación con  $V_{oc} > 50\%$  del límite de SQ, mientras que el FF y  $J_{sc}$  pueden superar el 70% del límite de SQ, superando las celdas de referencia basadas en CdS [69]

El contacto posterior debe recolectar las cargas generadas en la celda y hacerlas pasar por los contactos metálicos, de ahí que el material empleado en esta capa debe ser capaz de evitar la pérdida de los portadores libres generados. En las celdas de CIGS se emplea Mo en la capa posterior porque actúa como un buen contacto óhmico, presenta buena adhesión y forma una capa de barrera de difusión [58], adicionalmente es estable a altas temperaturas de trabajo y es resistente a las aleaciones de Cu; no obstante, en celdas de CZTS este metal genera un impacto negativo en el funcionamiento del dispositivo [18]. Así,

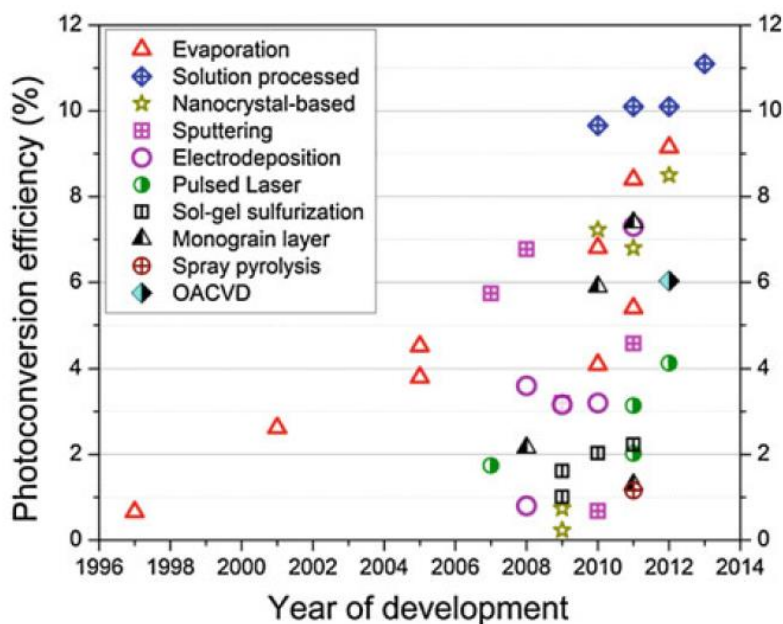
en presencia de Mo y altas temperaturas (500 – 600°C), la CZTS se descompone en los compuestos de partida (el equilibrio de la ecuación **(1)** se desplaza hacia la derecha) y el azufre elemental reacciona en la interfaz de la capa posterior para generar MoS<sub>2</sub>. La reacción de descomposición es favorecida desde una perspectiva cinética y termodinámica y genera inestabilidad en la zona interfacial donde se forma. Dicha inestabilidad de la capa de Mo puede generar un déficit de  $V_{oc}$ ,  $I_{sc}$  y FF en el dispositivo, ya que afecta la vida útil de los portadores minoritarios al aumentar el grosor de la celda [18], [69], [70]. Para evitar la descomposición de CZTS por reacción con Mo, se sugiere reemplazar este metal con un material más inerte como Ni, Pd, Pt [58] o usar una capa intermedia como Bi, películas de carbono, TiN, TiW y MoO<sub>3</sub> entre la capa absorbente y el contacto posterior [18], [20], [70].

Como se mencionó anteriormente, los dispositivos fotovoltaicos basados en CZTS presentan un déficit en el  $V_{oc}$  generado por las interfases entre el absorbente y los contactos de la celda, de manera que aun cuando el método de síntesis sea eficiente esta dificultad es inherente al dispositivo y debe estudiarse. Sin embargo, la composición, propiedades cristalográficas y morfológicas del material si dependerán del método de síntesis, razón por la cual debe asegurarse las mejores condiciones.

## Capítulo 3. Síntesis a partir de disoluciones precursoras (CBD).

En la práctica se puede sintetizar películas de CZTS a partir de una gran variedad de métodos físicos y químicos (**tabla 6** y **7**, respectivamente) que independientemente de las particularidades de cada técnica, deben propender la síntesis de películas con disposiciones morfológicas óptimas (tamaño de grano, estructura cristalina, grosor y composición estequiométrica), altas eficiencias en la conversión de energía y gran estabilidad química; asegurando a su vez reproducibilidad, uso de insumos de bajo costo, inocuos y amigables con el medio ambiente [17]. Por lo anterior, la síntesis de CZTS mediante disoluciones precursoras (CBD) al igual que otros procesos químicos, ha tomado fuerza entre los diferentes métodos de síntesis (**figura 21**).

**Figura 21.** Evolución de la eficiencia de la celda solar basada en CZTS(Se) utilizando diferentes técnicas de síntesis. Fuente: [17]



La síntesis por CBD como se describe en la **tabla 7**, se caracteriza por su simplicidad, rentabilidad, bajo costo, uso de sustancias inocuas, bajas temperaturas de trabajo y síntesis de grandes áreas de película [25], [27], [71], [72].

**Tabla 6.** Métodos físicos para la síntesis de CZTS

Método	Fundamento	Ventajas	Desventajas	Referencias
<b>Sputtering</b>	La técnica de pulverización con magnetrón se divide en dos etapas. Primero los precursores con diferentes proporciones de elementos se depositan por pulverización sobre vidrios de cal sodada recubiertos con Mo y luego en la segunda etapa los precursores pulverizados son recocidos a alta temperatura ( $T > 500^{\circ}\text{C}$ ) en atmósfera de S o Se por radiofrecuencia (RF) de capas metálicas depositadas secuencialmente, que posteriormente se tratan en una atmósfera que contiene S a temperatura elevada para producir la fase deseada.	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Producción a gran escala</li> <li>✓ Obtención de películas con altas eficiencias en la conversión de energía.</li> <li>✓ Uso eficiente de materias primas.</li> <li>✓ Las películas obtenidas por este método tienen un ancho de banda muy llamativo</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Altas temperaturas de trabajo.</li> <li>✓ Alto gasto energético en el proceso de producción.</li> <li>✓ Largos periodos de calentamiento.</li> </ul>	[13], [60], [68]
<b>Evaporación</b>	Se han investigado varios tipos de tecnologías de evaporación, como la evaporación por haz de electrones, la evaporación térmica, incluida la evaporación conjunta, y la evaporación rápida para fabricar la capa absorbente. En términos generales en esta técnica se evapora (en condiciones de vacío) conjuntamente Cu, Zn, Sn, S o Se a baja temperatura ( $150^{\circ}\text{C}$ ) seguido de un proceso de recocido en una atmósfera de S o Se, a alta temperatura.	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Obtención de películas con pequeñas cantidades de impurezas.</li> <li>✓ Obtención de películas con altas eficiencias en la conversión de energía.</li> <li>✓ Alto potencial para su implementación a nivel comercial.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Descomposición de la película y pérdida de S o Se como consecuencia de las altas temperaturas de trabajo.</li> <li>✓ Alto gasto energético en el proceso de producción.</li> <li>✓ Efecto del proceso de recocido en las propiedades de la película.</li> <li>✓ Formación de fases secundarias durante el proceso de cristalización a altas temperaturas.</li> </ul>	[17], [60]
<b>Láser pulsado</b>	En términos básicos, un haz láser de alta potencia se enfoca sobre un objetivo giratorio en una cámara de vacío. La energía extrema del haz enfocado es absorbida por un área pequeña de la superficie del objetivo, causando la ruptura de los enlaces químicos dentro del objetivo. Esto ocasiona que algunas capas superficiales sean expulsadas. Los componentes de estas capas (iones, electrones, átomos, radicales o grupos) viajan a una velocidad extrema a través de la cámara de vacío hasta que	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Obtención de películas con buena composición estequiométrica.</li> <li>✓ Alta velocidad de deposición.</li> <li>✓ Fácil transferencia de las especies desde el objetivo al sustrato.</li> <li>✓ Simplicidad</li> <li>✓ Baja temperatura del sustrato.</li> <li>✓ Películas de alta calidad.</li> <li>✓ Control sobre la velocidad de deposición.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Dificultad para optimizar el proceso de sulfuración (o selenización).</li> <li>✓ Formación de fases secundarias.</li> </ul>	[60], [73]

inciden en la superficie del sustrato. Cuando el material expulsado golpea la superficie del sustrato a altas energías de impacto, las partículas se adhieren a la superficie con una adhesión razonablemente alta y se comprimen, formando una película continua. En general esta técnica produce películas de CZTS mediante tres pasos: i) formación del objetivo de CZTS, ii) irradiación del rayo láser en el objetivo CZTS iii) Recocido de las películas formadas.

**Tabla 7. Métodos químicos para la síntesis de CZTS**

Método	Fundamento	Ventajas	Desventajas	Referencias
<b>Sol-gel</b>	Este método hace que el compuesto metálico hidrolizable reaccione con el agua en ciertos disolventes para formarse como Sol (suspensión coloidal) por hidrólisis y policondensación. Luego, el Sol se forma como una película líquida sobre el sustrato mediante la técnica de inmersión o recubrimiento por rotación. Después de la gelatinización, el sustrato puede transformarse en películas de forma amorfa mediante tratamiento térmico. Luego se realiza un proceso de sulfuración en una atmósfera que contiene azufre.	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Económico.</li> <li>✓ Amigable con el medio ambiente.</li> <li>✓ Simplicidad.</li> <li>✓ Reproducibilidad.</li> <li>✓ Equipos sencillos.</li> <li>✓ Control de precursores y deposición.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Formación de múltiples recubrimientos uniformes y grietas en la película</li> </ul>	[73]–[76]
<b>Pirólisis por pulverización</b>	Esta técnica consiste en calentar la superficie del sustrato a unos 600 ° C y luego pulverizando una o más disoluciones de sal metálica sobre la superficie del sustrato. El gradiente de temperatura más alto conducirá la pirólisis del recubrimiento por pulverización asegurando una deposición de película delgada en la superficie del sustrato	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Técnica simple</li> <li>✓ No requiere condiciones de vacío.</li> <li>✓ Bajo costo con respecto a los métodos físicos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ El rendimiento de la película depende de la temperatura del sustrato, si hay variaciones drásticas en este parámetro la calidad de la película se ve comprometida.</li> </ul>	[75]



<b>Electrodeposición</b>	<p>La preparación de películas de kesterita CZTSSe por electrodeposición se realiza generalmente mediante calcogenización de películas precursoras electrodepositadas, incluidos metales apilados Cu/ Sn / Zn, aleaciones binarias Cu-Sn y Cu-Zn, Cu-Zn-Sn metálico ternario y Cu-Zn cuaternario. -Sn- (S, Se) sobre un sustrato de Mo o FTO. Sobre la base de diferentes estrategias para electrodepositar una película precursora, la electrodeposición de películas de kesterita se puede dividir en cuatro subclasificaciones: (1) electrodeposición de capa elemental apilada (SEL); (2) co-electrodeposición de aleación metálica; y (3) co-electrodeposición de calcogenuro.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Síntesis de grandes áreas de película.</li> <li>✓ Bajo costo con respecto a los métodos físicos.</li> <li>✓ No requiere altas temperaturas de trabajo.</li> <li>✓ Síntesis de películas en variedad de formas.</li> <li>✓ Velocidad de síntesis controlada y uso efectivo de materiales.</li> <li>✓ Mínima cantidad de desechos.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Formación de múltiples recubrimientos uniformes y grietas en la película.</li> <li>✓ Dificultad para mantener la composición estequiométrica requerida en la película de CZTS.</li> </ul>	[53], [73], [77]
<b>Síntesis basada en nanocristales</b>	<p>Se parte de la elaboración de tintas de nanocristales que se recubren sobre el sustrato para formar precursores de nanocristales que posteriormente se recogen en absorbentes densos de CZTS bajo una atmósfera que contiene calcógeno a una temperatura elevada. La ruta más exitosa para la síntesis de nanocristales es la inyección en caliente, que se basa en un proceso de coprecipitación en un medio no acuoso. El proceso de síntesis general comienza con precursores, compuestos de Cu, Zn y / o Sn cuidadosamente seleccionados, que se disuelven en disolventes de coordinación de cadena larga seguidos de precipitación y crecimiento controlado después de inyectar una fuente de azufre o selenio a la temperatura deseada.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Rapidez en el proceso de síntesis con respecto a los métodos físicos.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Películas con bajas eficiencias de conversión de energía con respecto a los métodos físicos.</li> <li>✓ Baja uniformidad y adhesión de la película.</li> <li>✓ Alta resistencia en serie.</li> <li>✓ Dificultad para controlar el tamaño de grano de las películas de CZTS.</li> <li>✓ Presencia de residuos de carbono en la película después del proceso de calcogenización.</li> <li>✓ Falta mayor investigación en el mecanismo y cinética de la reacción.</li> <li>✓ Alto costo de fabricación.</li> </ul>	[53], [73]
<b>Disoluciones precursoras (CBD)</b>	<p>Procedimientos que producen películas de compuestos inorgánicos sólidos en sustratos que se sumergen (una vez o de forma repetida) en una disolución precursora, comúnmente acuosa. Esta técnica requiere temperaturas inferiores a</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Síntesis de grandes áreas de película.</li> <li>✓ Bajo costo con respecto a los métodos físicos.</li> <li>✓ Metodología sencilla y reproducible.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Bajas eficiencias de conversión de energía con respecto a los métodos físicos.</li> <li>✓ Carencia en la información disponible con respecto a la técnica.</li> </ul>	[27], [29], [71], [72], [78]

	<p>100 °C, un rango específico en la concentración de los precursores así como un pH determinado.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Uso de sustancias inocuas.</li> <li>✓ Técnica rentable y escalable a nivel comercial.</li> <li>✓ No requiere altas temperaturas de trabajo.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Dificultad para controlar las reacciones de precipitación en la superficie del sustrato.</li> <li>✓ Formación de un precipitado pesado, razón por la cual se requiere pasos adicionales para formar una película delgada.</li> </ul>	
<p><b>Disoluciones químicas con hidrazina.</b></p>	<p>La ruta con hidrazina fue desarrollada por el IBM y consiste en disolver una mezcla de sales precursoras en una disolución de hidrazina (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). Este disolvente es ideal para la síntesis de películas de CZTS de alta eficiencia por cuanto es capaz de disolver los calcogenuros metálicos y los calcógenos elementales y excluye la introducción de impurezas en el procedimiento al descomponerse en N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>. Asimismo la hidrazina evita la oxidación de los metales por su fuerte acción reductora.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Síntesis de grandes áreas de película.</li> <li>✓ Las películas obtenidas por este método presentan menor cantidad de huecos en su estructura.</li> <li>✓ Obtención de películas con altas eficiencias en la conversión de energía.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Riesgo por manipulación de sustancias peligrosas y explosivas.</li> <li>✓ Uso de instrumental específico para el tratamiento de hidrazina y sus residuos.</li> </ul>	<p>[53], [60], [71], [73],</p>
<p><b>SILAR</b></p>	<p>En el proceso de adsorción y reacción de capas iónicas sucesivas (SILAR) el sustrato se sumerge en disoluciones precursoras independientes de cationes y aniones para la adsorción y reacción, después de cada inmersión se lava con agua purificada para eliminar el exceso de reactivos y evitar una precipitación homogénea. Al repetir este ciclo, el espesor deseado y las composiciones adecuadas de películas delgadas se pueden obtener con precisión ajustando los ciclos y la relación de concentración de cationes de las disoluciones precursoras.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Síntesis de grandes áreas de película.</li> <li>✓ Control de la velocidad de reacción y del grosor de la película.</li> <li>✓ Bajo costo con respecto a los métodos físicos.</li> <li>✓ Metodología sencilla y reproducible.</li> <li>✓ Uso de sustancias inocuas.</li> <li>✓ Técnica rentable y escalable a nivel comercial.</li> <li>✓ No requiere altas temperaturas de trabajo.</li> <li>✓ No requiere sustratos de alta calidad como en la síntesis por deposición de vapor.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Controlar fácilmente la composición química de la película en el sustrato.</li> <li>✓ Debido a las bajas temperaturas de trabajo, las películas obtenidas por este método tienen poca cristalinidad y deben recocerse en atmósfera de azufre,</li> </ul>	<p>[27], [71], [79]–[81]</p>

En términos generales se denomina CBD a una variedad de procedimientos que producen películas de compuestos inorgánicos sólidos en sustratos que se sumergen (una vez o de forma repetida) en una disolución precursora, comúnmente acuosa [82]–[84]. El disolvente desempeña un papel fundamental en la técnica, así que su elección debe ser cuidadosa a fin de obtener películas de buena calidad. El disolvente debe presentar alta solubilidad para las fuentes de metales y calcógenos, baja tensión superficial, así como una presión de vapor y punto de ebullición bajos [53].

La técnica de CBD requiere temperaturas inferiores a 100 °C, un rango específico en la concentración de los precursores así como un pH determinado [82], [83]. Mantener constante estas variables en el proceso de síntesis es un trabajo complejo, por cuanto estas variables tienden a cambiar significativamente como consecuencia de la alteración en los niveles de sobresaturación cuando tiene lugar la nucleación y el crecimiento de la película [84]. Razón por la cual es necesario emplear disoluciones buffer y agentes acomplejantes para regular la cinética de las reacciones de precipitación y la formación de la película en el sustrato [85].

Los materiales sintetizados a partir de CBD deben cumplir con algunas condiciones [83], tales como:

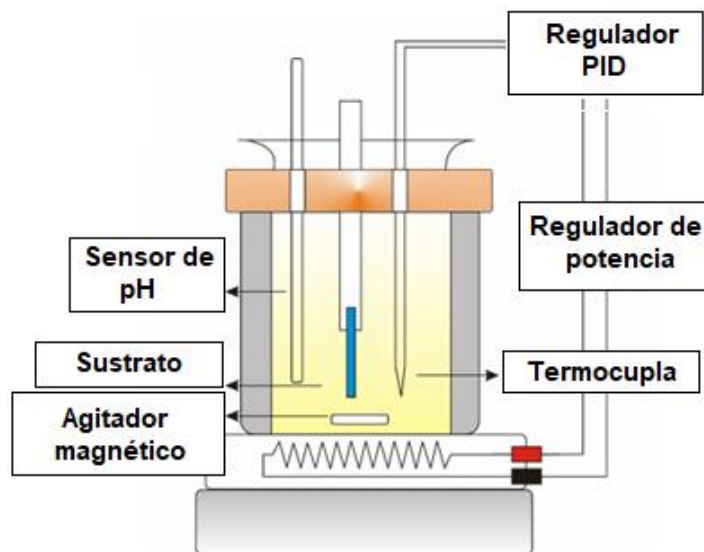
- (1) Formación de la película mediante un proceso de precipitación simple.
- (2) El compuesto obtenido debe ser insoluble y químicamente estable en la disolución empleada.
- (3) La velocidad con la cual se genera el anión en la disolución debe ser relativamente lenta, a fin de evitar precipitaciones repentinas en el proceso.
- (4) Alta capacidad de adherencia sobre el sustrato.

La síntesis de películas de CZTS mediante CBD, se realiza fundamentalmente sobre sustratos de vidrio y FTO (vidrio recubierto con óxido de estaño dopado con flúor); a partir de disoluciones precursoras de las especies catiónicas (principalmente cloruros dada su alta solubilidad en agua, bajo costo y alta disponibilidad; sin embargo, se han empleado otros compuestos inorgánicos y orgánicos como sulfatos, nitratos, citratos y acetatos que han permitido la síntesis de películas de buena calidad) y disoluciones precursoras del anión sulfuro (tiourea, tioacetamida o sales dobles de tiosulfato) [82].

Las concentraciones de los precursores se adicionan en volúmenes iguales en un vaso de precipitado (**figura 22**). Luego se adicionan disoluciones de amoníaco (buffer) para

estabilizar el pH de la disolución final y un agente acomplejante que facilite las reacciones de precipitación que tienen lugar en el sistema [82], [85]. Una vez preparada la disolución, se sumerge el sustrato limpio y se lleva a una temperatura entre 60° - 80°C durante aproximadamente 24 horas, obteniendo la película en la superficie del sustrato [29], [71], [82].

**Figura 22.** Sistema de reacción CBD utilizado en la síntesis de las películas delgadas. Fuente: [85].



De esta forma, el grado de sobresaturación de la disolución representa un punto crítico en la síntesis (nucleación y crecimiento) del material y depende principalmente del pH, la temperatura de la disolución, concentración de los precursores. Estos parámetros se retoman y explican en el capítulo 4 de esta revisión. En cuanto a la síntesis de las películas de CZTS, se pueden originar a partir de una nucleación homogénea o heterogénea y el crecimiento puede estar dado por un método ion – ion o cluster [85].

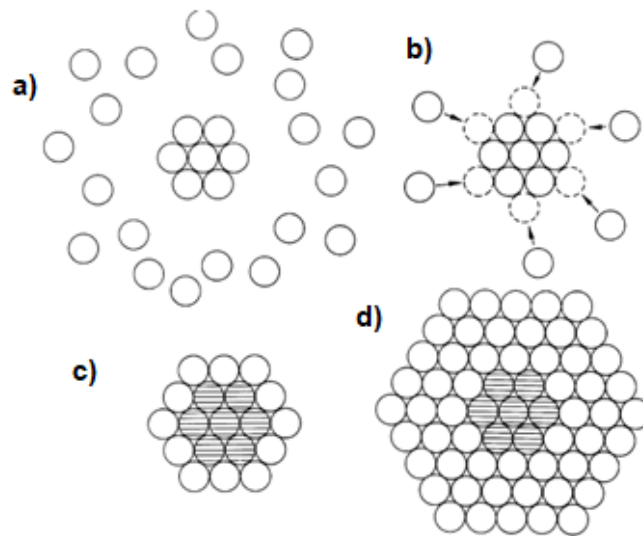
### 3.1. Nucleación homogénea y heterogénea.

La nucleación es la base de la cristalización en disoluciones químicas; por lo tanto, controlar este fenómeno resulta crucial en el número, tamaño, perfección, polimorfismo y otras características propias de los materiales cristalinos como la kesterita [85], [86].

Un precipitado puede formarse a partir de disoluciones sobresaturadas o vapores sobre enfriados, en dos pasos: nucleación y crecimiento. La nucleación se considera la unión de unos pocos átomos para dar lugar a una matriz periódica tridimensional [86]. Una vez se gestan los núcleos estables (en condiciones de sobresaturación) como se indica en la

**figura 23**, estos atraen más átomos y toman las posiciones en sus caras de acuerdo con su periodicidad tridimensional, formando nuevos planos reticulares [86], [87]. Cabe señalar que sólo si el núcleo supera el valor del radio crítico ( $r^*$ ) será termodinámicamente estable y tenderá a crecer [85].

**Figura 23.** Nucleación y crecimiento del núcleo para un macrocristal ilustrado en dos dimensiones. (a) Núcleo (b) Los átomos se adhieren al núcleo. (c) Crecimiento de una nueva capa en las caras de un núcleo. (d) La formación de un macrocristal mediante la adición de capas adicionales de átomos. Fuente [86]



La nucleación puede ser homogénea o heterogénea dependiendo la espontaneidad del proceso. Así, cuando iones de diferentes especies colisionan como consecuencia únicamente de las fluctuaciones locales en la temperatura o concentración y forman núcleos (embriones) estables, tiene lugar una nucleación homogénea [85]–[87].

Por otra parte, cuando el proceso de precipitación se ve facilitado por la presencia de un agente extraño, se genera una nucleación heterogénea. Partículas de polvo y otras impurezas pueden considerarse partículas activas o heteronúcleos que disminuyen la energía libre del sistema y favorecen la formación de un núcleo crítico [87]. Así el sustrato por ejemplo, facilita el proceso de nucleación y la barrera energética del proceso depende del ángulo de contacto [85].

Independientemente del tipo de nucleación que tenga lugar en el sistema, el crecimiento del núcleo y luego del cristal, se caracteriza por un aumento paralelo de sus caras. Este

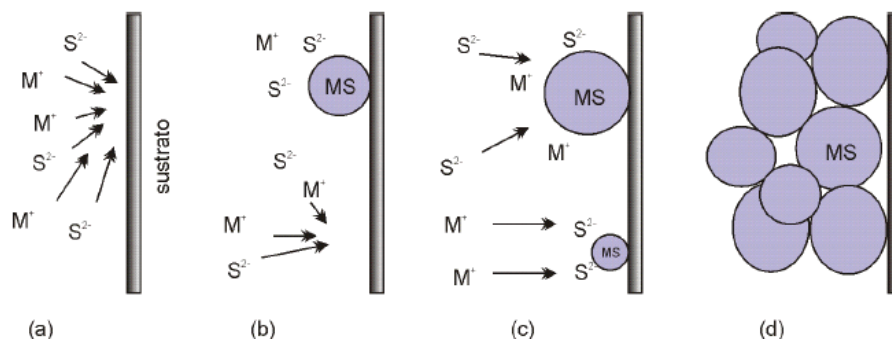
desplazamiento se denomina tasa de crecimiento (propiedad anisotrópica característica de un cristal) y depende de la temperatura, presión y grado de saturación de la disolución [86].

Cuando se sintetiza una película delgada por precipitación en CBD se debe controlar la nucleación homogénea a fin de evitar un agotamiento prematuro de los precursores, favoreciendo así la formación y crecimiento de la película. Una precipitación descontrolada puede generar irregularidades superficiales en la película y consecuentemente un efecto directo sobre las propiedades ópticas del material [85]. Además las condiciones de sobresaturación requeridas en la técnica CBD, tienen como consecuencia final la imposibilidad de eliminar la precipitación homogénea; sin embargo, la temperatura, la agitación del sistema y el uso de complejantes en el proceso aumenta parcialmente la solubilidad de los productos de reacción en la disolución y minimiza la precipitación homogénea [85].

### 3.2 Formación de la película.

En la literatura se han propuesto dos modelos distintos para explicar el mecanismo por el cual se forman las películas delgadas en CBD. La primera posibilidad, el proceso ion-ion ocurre por la reacción directa de los iones presentes en disolución sobre la superficie del sustrato. Según se indica en la **figura 24** el proceso inicia con la difusión de los iones del metal y los iones sulfuro ( $S^{2-}$ ) sobre la superficie del sustrato (**figura (24)a**). Luego se forman los primeros núcleos del semiconductor sobre la superficie del sustrato (**figura (24)b**). Posteriormente los núcleos crecen por adsorción de más iones, mientras que se van formando nuevos núcleos en el sistema (**figura (24)c**). Finalmente, los cristales formados crecen y se adhieren unos a otros sobre el sustrato generando una película del semiconductor (**figura (24)d**) [85].

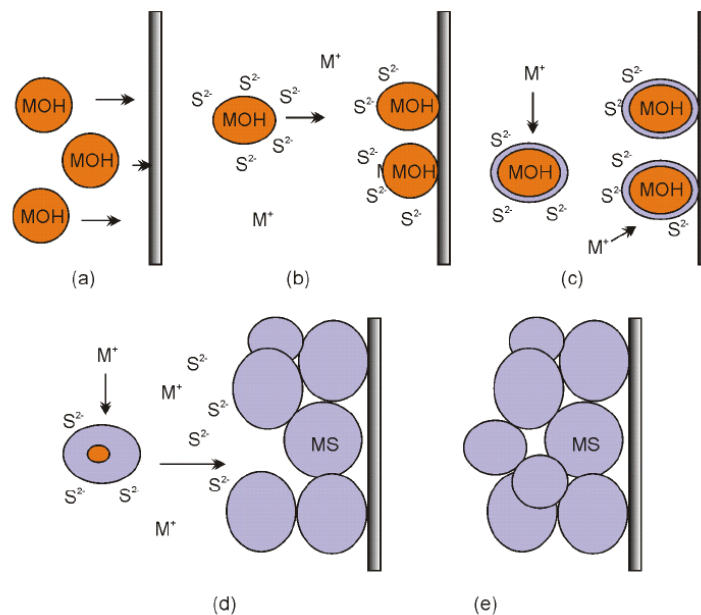
**Figura 24.** Diagrama esquemático del mecanismo ion – ion. a) Difusión de iones. b) nucleación. c) crecimiento de cristales. d) coalescencia y crecimiento de la película. Fuente: [85]



El segundo método implica la formación de agregados o “clusters” en disolución por precipitación homogénea, que puede considerarse un crecimiento vía cluster- cluster. En este caso (**figura 25**), inicialmente se forman en disolución partículas de tamaño coloidal del sulfuro del metal o un posible compuesto intermedio, las cuales difunden sobre el sustrato (**figura (25)a**). Luego en la siguiente etapa se generan los primeros núcleos sobre la superficie del sustrato (**figura (25)b**). A continuación los núcleos crecen por adsorción de más iones  $M^+$  y  $S^{2-}$ . La reacción continua y finalmente las partículas generadas del semiconductor se adhieren unas con otras y forman la película (**figura (25) c, d y e**).

**Figura 25.** Diagrama esquemático del mecanismo cluster-cluster. (a) Formación de sulfuro o intermedio. (b) Nucleación. (c) Reacción de intercambio. (d y e) Formación de la película.

Fuente: [85]



Se ha encontrado que ambos mecanismos pueden estar presentes en la síntesis de películas de CZTS por CBD. Así el dominio de uno sobre el otro estará determinado por la extensión de la nucleación homogénea y heterogénea [85].

## Capítulo 4. Parámetros de la síntesis.

Para comprender los procesos que tienen lugar en la síntesis de películas delgadas a partir de disoluciones precursoras y consecuentemente controlar la velocidad de formación y crecimiento de la película, así como su morfología; es fundamental comprender el efecto del pH, la temperatura y concentración de los precursores en la síntesis a partir de CBD.

### 4.1. Efecto de la concentración inicial de los precursores.

En general, la pureza de la película de CZTS está determinada por las velocidades de reacción y la cinética de la técnica utilizada para la síntesis. No obstante, el tipo y la cantidad de precursores elegidos también puede influir en la composición del material [88]. La síntesis de películas de CZTS de composición no estequiométrica, produce defectos antisitio ( $\text{Cu}_{\text{Zn}}$ ), vacancias ( $\text{V}_{\text{Cu}}$ ), intersitios ( $\text{Cu}_i$ ) fases secundarias, como  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{SnS}_2$ , y CTS, así como grupos de defectos ( $\text{Cu} + \text{ZnCu}$ ) [89]. Por ejemplo, una variación en la concentración de Cu tiene efecto sobre el  $E_g$ , la resistividad y el tamaño del grano. De manera similar, una modificación en la concentración de Zn y Sn también afecta los valores de  $E_g$ . Por su parte, una variación en la concentración de S afecta el tamaño de cristal, la morfología de la película y el  $E_g$ . Estos defectos pueden modificar las propiedades cristalográficas, morfológicas y optoelectrónicas de las películas de CZTS (ver capítulo 2); por lo tanto, es necesario evaluar la composición estequiométrica de los precursores [88], [89].

Aunque el pH y la temperatura permiten cierta modulación de la concentración de calcogenuro libre, una de las formas más fáciles de controlar la velocidad de producción de precipitado y el grado de sobresaturación, es reducir la concentración inicial de la fuente de sulfuro. El grado de sobresaturación (una medida del grado en que las concentraciones de los iones libres en disolución exceden sus límites de solubilidad), desempeña un papel central en la formación de la película y depende de la concentración, el pH y la temperatura de la disolución. Cuando el crecimiento de la película se produce mediante la unión de partículas, el grado de sobresaturación dicta el tamaño, la cantidad y la velocidad de formación de las partículas. En general, la velocidad de crecimiento está determinada por la sobresaturación, mientras que el espesor está limitado por el suministro de reactivos (concentraciones iniciales y control de la precipitación en masa). [82].



## 4.2. Efecto de pH.

El pH controla dos variables fundamentales en la síntesis; primero la velocidad de disociación del precursor de azufre, lo que estará relacionado con el tamaño de grano así como la concentración de azufre en la película final (es decir en la composición estequiométrica); y segundo la adherencia de la película en el sustrato [83].

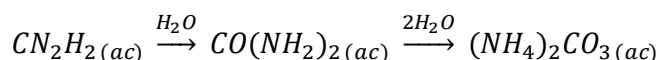
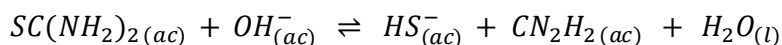
### 4.2.1. Velocidad de disociación del precursor de azufre.

El paso limitante en la velocidad de formación de la película de CZTS a partir de CBD tanto en el método ion – ion o cluster, está dado por la disponibilidad del ( $S^{2-}$ ) en la disolución. Independientemente de las especies precursoras de azufre empleadas, la disociación de estos debe ser lenta; de lo contrario tendría lugar una rápida precipitación del calcogenuro en una película de bajo grosor [83].

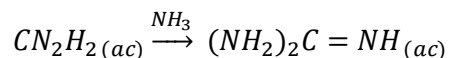
En la síntesis de CZTS por CBD se han empleado diferentes precursores de azufre como tiourea, tioacetamida y tiosulfato, que dependiendo el pH y la temperatura del sistema de reacción dan lugar al ion  $S^{2-}$ . A continuación se describen las reacciones que tienen lugar con cada uno de los precursores mencionados.

#### 4.2.1.1. Tiourea.

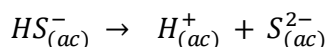
La tiourea es el precursor de azufre más usado en la síntesis de películas de CZTS a partir de CDB. La disociación de esta sal por hidrólisis en medio alcalino inicialmente genera aniones de  $HS^-$  y cianamida. Este último compuesto puede hidrolizarse aún más dando lugar a carbonato de amonio (generando urea como compuesto intermedio de la reacción [83].



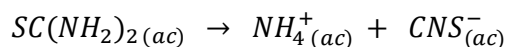
La cianamida, también puede reaccionar con amoníaco presente en la disolución de reacción, para producir guanidina:



El ion  $HS^-$  por otra parte, se descompone generando iones hidronio y sulfuro [83].



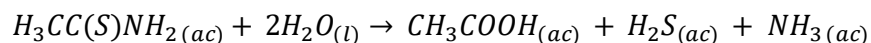
La guanidina y el carbonato de amonio pueden coexistir como impurezas con la CZTS en la película formada, lo que afecta las propiedades físicas del material, Por otra parte, en disoluciones ácidas y neutras, la tiourea puede descomponerse en iones tiocianato que no son útiles en el proceso de síntesis [83].



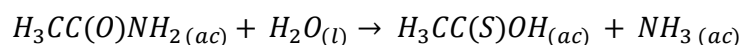
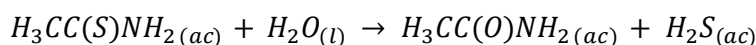
#### 4.2.1.2. Tioacetamida

Este compuesto al igual que la tiourea se usa ampliamente en los métodos de precipitación de sulfuros a partir de disoluciones químicas. Una de las ventajas de usar tioacetamida como precursor de iones sulfuro es que se puede hidrolizar en un amplio rango de pH [83].

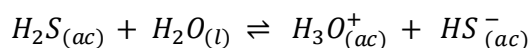
En una disolución fuertemente ácida ( $pH \leq 2$ ), por ejemplo se forma  $H_2S$ :



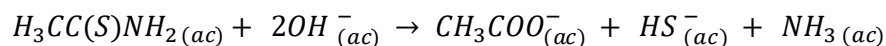
Se ha demostrado que esta reacción puede generarse a partir de dos rutas diferentes. En la primera, el enlace carbono azufre se rompe primero formando acetamida como un intermedio [83]. La segunda vía supone que el enlace carbono-nitrógeno se rompe primero para dar ácido tioacético:



El ácido tioacético luego se hidroliza en ácido acético y  $H_2S$ . Este último se disuelve en agua como ion hidrógeno sulfuro:



Por otra parte, la hidrólisis en disolución alcalina es considerablemente más rápida que en disoluciones ácidas [83]. La reacción general del proceso en medio básico es:



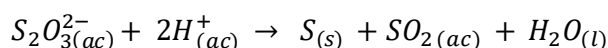
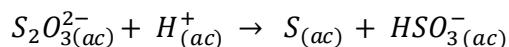
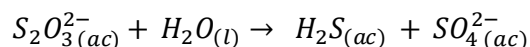
A valores de pH intermedios particularmente en disoluciones débilmente ácidas ( $pH > 2$ ), la formación de sulfuro metálico usando tioacetamida puede proceder a la descomposición de un complejo de ion metálico (o fase sólida) -tioacetamida en lugar de a través de la formación intermedia de sulfuro [83].

La tioacetamida en agua pura es bastante estable y no se hidroliza fácilmente a temperatura ambiente [83].

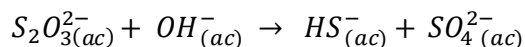
#### 4.2.1.3. Tiosulfato.

Las primeras síntesis a partir de CBD emplearon tiosulfato como precursor del anión sulfuro. Si bien este material se ha reemplazado con tiourea o tioacetamida en algunas investigaciones aún se emplean tiosulfatos. A continuación se describen las posibles vías de reacción por las que se genera iones sulfuros; sin embargo, es importante señalar que los mecanismos de reacción no están claros por lo cual no hay un consenso sobre los pasos involucrados en la síntesis [83].

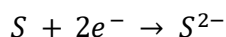
La síntesis a partir de tiosulfato se lleva a cabo principalmente en una disolución débilmente ácida ( $\text{pH} \geq 3$ ).



En disolución alcalina:



Se ha sugerido que el tiosulfato (un agente reductor) puede actuar como donante de electrones y reducir el azufre elemental formado en las reacciones, dando lugar a iones sulfuro:



Debido a los fuertes complejos que forma el tiosulfato con algunos iones metálicos, es muy posible que estos complejos metal-tiosulfato experimenten un mecanismo de descomposición complejo [83].

De los precursores de iones  $S^{2-}$  mencionados anteriormente, en esta revisión se recomienda el uso de tioacetamida por cuanto genera menor cantidad de compuestos secundarios en el material sintetizado. Si bien en algunas investigaciones se recomienda el uso de tiourea en la síntesis de CZTS por CBD, se ha comprobado que este compuesto puede generar sulfuros secundarios o terciarios, así como subproductos orgánicos (guanidina y el carbonato de amonio) que están presentes en las películas de CZTS aun

cuando se usan temperaturas de recocido relativamente altas [90]. La presencia de fases secundarias en el material afecta el  $E_g$  de la celda y consecuentemente su eficiencia fotovoltaica.

En cuanto al pH de trabajo, dado el amplio rango de pH en los que se puede llevar a cabo las reacciones de precipitación se discutirá el efecto de un medio ácido o alcalino en el proceso.

Las reacciones de precipitación que fundamentan la técnica CBD, requieren la formación de grupos hidroxilos intermedios, lo que se logra a pH superiores a 9. Estos complejos metálicos hidroxilados son especies solubles; sin embargo, a pH suficientemente alto el hidróxido metálico precipitará. (El valor de pH al que ocurre la precipitación de hidróxido puede estar relacionado con la acidez del catión y es aproximadamente igual al pKa del catión) [83]. Por lo anterior, se puede inferir que el pH de trabajo debe ser superior a 9 para favorecer la disociación de las sales precursoras e inferior a 12, para evitar una precipitación descontrolada de los iones metálicos en forma de hidróxidos.

Una disolución con mayor concentración de iones  $\text{OH}^-$  (pH 11) acelerará la hidrólisis de tioacetamida (o tiourea) generando un aumento en la concentración de  $\text{HS}^-$  y consecuentemente la disponibilidad de iones  $\text{S}^{2-}$  en el sistema, favoreciendo la aglomeración de las partículas de CZTS en la superficie del sustrato, lo que resulta en cristales de mayor tamaño. El aumento en el tamaño de los cristales de CZTS ha demostrado una ventaja en su implementación en dispositivos fotovoltaicos, pues reduce densidad de dislocación de los átomos en la estructura cristalina durante la nucleación y consecuentemente la velocidad de recombinación de los portadores intrínsecos en la unión p-n de la celda decrece [91], [92]. Por otra parte, el aumento en el tamaño de los cristales de CZTS genera una disminución del  $E_g$  y aumento en la fotosensibilidad de la celda [91].

#### **4.2.2. Adherencia de la película en el sustrato.**

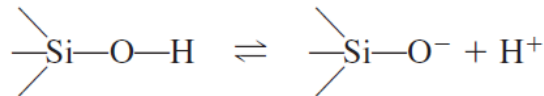
La síntesis de películas delgadas a partir de CBD permite el uso de una gran variedad de sustratos como: teflón, óxidos (en este grupo se incluye el vidrio, así como los óxidos de estaño e indio), metales y polímeros cuyas superficies se han sometido a procesos de activación o recubrimiento con monocapas de compuestos químicos que contienen grupos terminales hidrofóbicos o hidrofílicos, que permiten modificar y controlar las interacciones

del sustrato con la película depositada. De los sustratos mencionados anteriormente, el vidrio (incluyendo vidrio recubierto) es el más usado, entre otras razones por su bajo costo, estabilidad en la disolución de síntesis y buen área de contacto con la película [83].

En la superficie de los sustratos de vidrio y en presencia de agua se forman enlaces silanol. Estos enlaces se protonan o desprotonan dependiendo si el pH de la disolución en la que se sumerge es menor o mayor al punto de carga cero (PZC) del vidrio [78]. Este parámetro depende del porcentaje de SiO<sub>2</sub> y de la presencia de otros componentes en el material; por ejemplo, algunos de los valores de PZC reportados para el SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> (precipitado), SiO<sub>2</sub> (cuarzo), SiO<sub>2</sub> (casiterita) son 6,2, 2-3, 3,7, 5-6, respectivamente [93], [94]. En general, los valores de PZC oscilan entre 2-7 [95] por lo que un valor de pH por encima del PZC favorecerá la desprotonación, haciendo que la superficie de vidrio se cargue negativamente (**figura 27**). Esta carga parcial de la superficie atraerá electrostáticamente los cationes de la disolución hacia sí misma, fijando el precipitado al vidrio [78].

**Figura 27.** Representación de la desprotonación del SiO<sub>2</sub> a pH superiores al PZC del vidrio.

Fuente: [83]



Por otra parte, si el pH se encuentra por debajo del PZC aumenta la acidez e induce protonación de la superficie, lo que confiere una carga parcial positiva en la superficie del sustrato. Esta carga repele los cationes y obstaculiza la adherencia de la película sobre el sustrato [78]. En efecto, controlar el pH garantizando un medio alcalino en el sistema de síntesis, es fundamental especialmente en términos de evitar que la capa de película delgada se desprende de la superficie del sustrato, cuando depositamos otra capa sobre ella [27].

### 4.3. Efecto de la temperatura.

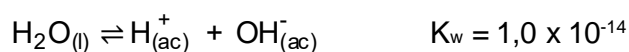
#### 4.3.1. Temperatura de síntesis

De acuerdo con la teoría cinético-molecular y la ecuación de Arrhenius ( $k = Ae^{-E_a/RT}$ ), la velocidad de casi todas las reacciones químicas aumenta con la temperatura, debido que las moléculas adquieren mayor energía cinética y colisionan con más frecuencia. Las reacciones de disociación que tienen lugar en el sistema de reacción, también se ven

favorecidas a altas temperaturas (60°C – 80°C) [96]. Este rango de temperatura (por debajo del punto de ebullición del agua), evita la pérdida del disolvente durante el proceso y consecuentemente una alteración en la concentración de los precursores. También aumenta la concentración de iones S<sup>2-</sup> en la disolución [83].

El aumento del tamaño de partícula con una temperatura de síntesis se debe al aumento de la cinética de iones y partículas en la disolución, que a su vez conduce al crecimiento de cristales según la maduración de Ostwald. En efecto, el aumento del tamaño de partícula con la temperatura está relacionado con el aumento de la cinética de la partícula y en consecuencia, la velocidad de nucleación y el posterior crecimiento de los cristales [97].

Por otra parte, la síntesis a partir de CBD se lleva a cabo en medio acuoso, de manera que la temperatura de la disolución precursora influye en la reacción de disociación del agua que establece un equilibrio químico con H<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup>.



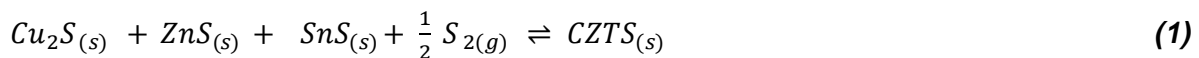
Un aumento en la temperatura desplaza el equilibrio hacia la derecha aumentando la concentración de iones hidroxilos [82] (especies intermedias requeridas para la formación de los sulfuros binarios). A pH alcalinos, la concentración de OH<sup>-</sup> aumenta casi dos órdenes de magnitud entre 0 y 60° C. La constante de disociación entonces dependerá de la temperatura de la disolución precursora [83].

### **4.3.2. Temperatura de recocido.**

La etapa de recocido implica someter la película de CZTS obtenida en la disolución precursora a altas temperaturas con la intención de favorecer la cristalización y eliminar fases secundarias (Cu<sub>2-x</sub>S, SnS, Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>) en el material [98]. Este proceso de calentamiento se lleva a cabo en un horno a altas temperaturas, ambiente sin vacío y generalmente enriquecido con azufre. La adición de azufre ya sea elemental (azufre en polvo) o a partir de precursores como H<sub>2</sub>S o Na<sub>2</sub>S en la etapa de calentamiento, se conoce en la literatura como sulfurización y permite ajustar la concentración de calcogenuro en la película [99]–[102] corrigiendo posibles pérdidas o fallas en la fijación de azufre en la reacción.

La temperatura del proceso de recocido parece estar relacionada con el tamaño de los cristales de CZTS, composición estequiométrica de la película y propiedades optoelectrónicas tales como  $\alpha$  y  $E_g$ . Esta afirmación se respalda en algunas investigaciones donde se sintetizaron películas de CZTS a partir de disoluciones químicas con diferentes temperaturas de recocido [100], [102]–[105]. A temperaturas alrededor de 550 - 575 °C el tamaño de los cristales aumenta y la morfología de la película mejora considerablemente. A esta temperatura de recocido, también se obtienen películas con composición estequiométrica correcta (Cu:Zn:Sn:S = 2:1:1:4 propia de la conformación tipo kesterita), coeficientes de absorción de  $10^4$  a  $10^5$   $\text{cm}^{-1}$  y  $E_g$  de 1,5 eV. Comparativamente, las películas de CZTS sintetizadas a temperaturas de recocido inferiores a 450°C presentan otros sulfuros como  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{SnS}$ ,  $\text{CuS}$  (las fases secundarias se identificaron por espectroscopia Raman y Rayos X-EDS), lo que reduce el  $E_g$ ,  $V_{oc}$  y la fotocorriente. Además genera una composición no estequiométrica de la película [54], [104].

La CZTS es un semiconductor cuaternario, por lo que se espera un gran número de fases secundarias en la disolución de reacción y en el material resultante, haciendo de la síntesis de películas monofásicas una tarea compleja. Esta dificultad se percibe en el diagrama pseudo ternario del sistema Cu-Zn-Sn-S, donde la CZTS libre de impurezas se forma únicamente en condiciones estrictas de concentración de los precursores, lo que se traduce en una zona muy estrecha del diagrama con respecto a los sulfuros binarios y ternarios que también tienen lugar en la síntesis, por lo que es lógico suponer que las fases secundarias coexisten en equilibrio químico con la CZTS en la película [54], como se muestra a continuación.



De acuerdo con la ecuación **(1)** la CZTS está en equilibrio heterogéneo (sólido-gas) con  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{SnS}$  y  $\text{S}$ , lo que significa que en cualquier momento independientemente de la técnica empleada para la síntesis, habrá una pequeña cantidad de sulfuros binarios y azufre (dado por la constante de equilibrio). Sin embargo, una modificación en la concentración o en la presión parcial (en el caso de las especies en estado gaseoso) así como en la temperatura, favorecerá la formación de CZTS [54].

De acuerdo con el principio de Le Chatelier un aumento en la concentración de los reactivos hará que el equilibrio se desplace hacia la derecha de la ecuación **(1)**. El azufre por ejemplo,

es un gas volátil a temperaturas de recocido típicas, razón por la cual debe suministrarse en exceso (proceso de sulfurización) para evitar la pérdida de este precursor y mantener la reacción en el lado del producto, favoreciendo la formación de CZTS. El SnS por otra parte, establece una reacción en equilibrio químico entre la fase sólida y gaseosa (ecuación **(2)**), por lo cual una pequeña cantidad de este compuesto puede volatilizarse haciendo que el equilibrio de la ecuación **(1)** permanezca en los reactivos. Para evitar la pérdida de SnS se recomienda adicionar este compuesto en la atmosfera de trabajo durante el proceso de recocido; de hecho se requiere un exceso de S y SnS para evitar la descomposición de la CZTS [54].

Ahora bien, la temperatura de recocido no evita la formación de las fases secundarias, pero si favorece la volatilización de las mismas una vez se han formado en la película, garantizando la obtención de CZTS monofásica. En esta revisión se recomienda temperaturas entre 550 y 600 °C. A estas temperaturas de recocido se suministra suficiente energía para llevar a cabo las reacciones químicas en estado sólido, favorece el crecimiento de cristales, elimina defectos en los límites del cristal, volatiliza especies secundarias e impurezas así mismo, permite insertar especies volátiles de la fase gaseosa en la fase sólida. Estos ajustes en la composición estequiométrica producen películas de alta calidad con homogeneidad química y uniformidad lateral [54]

#### **4.4 Efecto de la sustancia complejante.**

El crecimiento de las películas de CZTS como se ha mencionado, procede de la liberación y consecuente reacción de los iones metálicos con los iones  $S^{2-}$  de las sales precursoras; por lo cual, la vía de reacción depende no sólo de la concentración inicial de las especies involucradas y la temperatura del sistema, también del uso de sustancias químicas que regulen la concentración de los cationes disponibles en la disolución. Para lograr este propósito, se emplean agentes complejantes (también llamado complejante) que han demostrado ser eficaces para controlar la velocidad de liberación de los iones metálicos así como la cinética de reacción y formación de la película [82], [106].

En general, un complejante suministra ligandos para el metal, formando complejos metálicos intermedios que se mantienen disueltos en la disolución, lo que consecuentemente reduce la concentración de iones metálicos libres, previniendo una rápida precipitación masiva de la película o hidróxidos de los cationes presentes. [83]. y



cuanto mayor es su afinidad por el metal (en relación con la del sulfuro), la velocidad con la que se lleva a cabo la hidrólisis que conduce a la fase sólida es menor. Por ejemplo, para la síntesis de compuestos que contienen múltiples metales como la CZTS, el uso de un complejante puede ser particularmente útil para desacelerar la cinética de deposición de las especies más fácilmente hidrolizadas [82] generando una lenta liberación de los cationes, dando mayor control en la incorporación y orientación de todas las especies en la película, favoreciendo una cristalización controlada. El uso de agentes complejantes permite la formación de películas uniformes y homogéneas sobre el sustrato evitando la reacción y precipitación inmediatamente en la disolución [96] . La concentración del complejante se elige usualmente para que sea una relación predeterminada de la concentración del precursor metálico [82].

Dada la variedad de precursores catiónicos disponibles para la síntesis de CZTS, existe una amplia gama de posibles agentes acomplejantes; de los cuales se recomienda el uso de aquellos compuestos que generen enlaces con fuerza intermedia entre el metal y el ligante. No demasiado débil como para evitar la precipitación masiva de los hidróxidos, pero tampoco muy fuerte que evite la rápida deposición de la película [83].

## Capítulo 5. Exploraciones alternativas en CBD.

### 5.1. Síntesis a partir de otros métodos químicos.

#### 5.1.1. SILAR.

El método SILAR se puede considerar una versión de la síntesis a partir de CBD [107], puesto que las reacciones de precipitación se llevan a cabo de forma secuencial, separando los precursores catiónicos y aniónicos (con lavados de agua doblemente desionizada) que se adhieren al sustrato en tiempos diferentes. En este sentido, el mecanismo de crecimiento de la película implica tres pasos importantes: (i) adsorción específica de los iones del compuesto a sintetizar por inmersión del sustrato en una disolución de precursor catiónico, (ii) lavado con agua del exceso de disolución que todavía se adhiere al sustrato y (iii) reacción química entre los cationes fuertemente adsorbidos y los aniones recientemente adheridos al sustrato por la subsiguiente inmersión en la disolución aniónica [83], [107].

Los ajustes en la técnica SILAR han permitido sintetizar películas con mejores propiedades cristalográficas que las obtenidas por métodos basados en disoluciones químicas como CBD. Esto obedece en términos generales, a que en la síntesis de CZTS por CBD donde la reacción entre los precursores catiónicos y aniónicos tiene lugar en un mismo sistema de reacción, se obtiene un precipitado pesado que debe procesarse para generar una película delgada, mientras que en la técnica SILAR se puede controlar el grosor de la película formada sobre el sustrato a través del número de ciclos de inmersión, sin emplear pasos adicionales [78], [79]. El carácter secuencial de esta técnica favorece el crecimiento epitaxial a temperatura ambiente de la película, un hecho relacionado con los altos coeficientes de difusión superficial de los iones adsorbidos y el largo tiempo de difusión superficial disponible para alcanzar los pliegues de la red. Separar los precursores catiónicos y aniónicos, evita a su vez algunas de las incompatibilidades en las condiciones de precipitación que pueden presentarse entre los componentes de una película [82].

Por otra parte, la reacción secuencial de los precursores proporciona una manera simple de superar el "agotamiento" del proceso de precipitación cuando la sobresaturación de la disolución original cae a un nivel demasiado bajo para mantener un mayor crecimiento de la película. Esta situación como se explicó en el capítulo cuatro, está relacionada con los procesos de nucleación y crecimiento de la película.

En general, con este método se pueden generar películas más gruesas que las deposiciones individuales, por cuanto puede repetirse indefinidamente a criterio del experimentador, controlando el grosor de la película y la velocidad de deposición [81], [82]. La técnica SILAR se ha empleado en la síntesis de compuestos binarios, terciarios y recientemente en la obtención de CZTS [79], [81], [107]–[110], encontrando que si bien se obtienen películas con conformación tipo kesterita de características morfológicas y cristalográficas apropiadas, se debe investigar el efecto de todas las variables experimentales en la síntesis, a fin de optimizar y estandarizar el proceso. En el **anexo A** de la presente revisión se describe a groso modo, algunas de las investigaciones realizadas.

### **5.1.2. Electrodeposición.**

La síntesis de CZTS por electrodeposición requiere inicialmente la inmersión de un sustrato en una disolución que contenga los precursores catiónicos (principio básico de la síntesis de películas delgadas por disoluciones químicas) seguido de la aplicación de una diferencia de potencial que permite la reducción química de los iones en la superficie del sustrato [66], [111]. Posteriormente, esta película se somete a un proceso de recocido y sulfurización, que adiciona el precursor aniónico e induce la formación y cristalización de la fase deseada [66]. Cuando se trata de una electrodeposición de múltiples elementos para formar una aleación, el principal requisito es una estrecha diferencia entre los potenciales de reducción de las especies metálicas a depositar. En caso de una diferencia significativa en los potenciales de reducción, se cambia la concentración de las sales en la disolución o se usan agentes acomplejantes para acercar sus potenciales de deposición [112].

Existen dos estrategias para la preparación de precursores metálicos de CZTS por electrodeposición: a) reacción directa de todos los precursores o co-electrodeposición y b) electrodeposición de capas secuenciales o apiladas. El primer enfoque es experimentalmente complejo, por cuanto se debe garantizar que las condiciones de síntesis sean idóneas para todas las especies metálicas y no causen interferencias entre sí. Por ejemplo, se debe seleccionar adecuadamente el electrodo de trabajo, el voltaje y el pH, a fin de controlar la velocidad de deposición, asegurar la estabilidad del electrolito con el tiempo y evitar formación de aleaciones no deseadas. El segundo enfoque permite depositar capas secuenciales de los elementos individuales, que resultan en una capa apilada. Entre los beneficios de usar capas apiladas en la síntesis de CZTS, está la capacidad de ajustar fácilmente la composición del precursor (simplemente variando el

grosor de la capa) y el uso de un electrolito específico para cada metal, lo que posibilita controlar otras variables como el pH y la naturaleza de los aditivos que a su vez mejoran la calidad de las películas y las velocidades de deposición. Aunque los elementos precursores estén distanciados espacialmente, se pueden mezclar durante el proceso de recocido y sulfurización [66].

Algunas de las ventajas económicas y técnicas de usar electrodeposición en la síntesis de películas delgadas, son: ejecución en condiciones ambientales (por lo que es fácilmente escalable), bajo costo, se puede emplear en un área grande de trabajo, permite controlar eficazmente la composición y el uso de pequeñas cantidades de energía [66], [112].

El uso de electrodeposición para sintetizar películas delgadas de CZTS tomó fuerza a partir del año 2008 [66], [77], [113]–[121] (tres de estas investigaciones se resumen en el **anexo B**), desde entonces se ha evaluado el efecto del voltaje, naturaleza de los precursores y electrolitos, pH de la disolución, uso de aditivos, y optimización del proceso de recocido que permita la síntesis de materiales con características cristalográficas óptimas.

## 5.2. Cambio de disolvente.

Existen numerosos grupos de investigación que han estudiado la síntesis de CZTS a partir de disoluciones precursoras [122]. De acuerdo con el disolvente empleado, este método se puede clasificar en cuatro grupos: a) basado en sal metálica/tiourea, b) tiol/amina, c) hidrazina y d) ditiocarbamato. Las celdas fabricadas con películas de CZTS obtenidas a partir de hidrazina, han generado buenas eficiencias de conversión de energía ( $\eta = 12,6\%$ ); sin embargo, su alta toxicidad e inflamabilidad han limitado su aplicación en procesos a escala industrial [122].

Por su parte, la síntesis de CZTS con 2-metoxietanol o DMSO también han generado celdas eficientes ( $\eta = 6,82\% - 10,1\%$  y  $10,7\%$ , respectivamente); sin embargo, su uso puede generar efectos adversos para el medio ambiente. Por lo tanto, existe la necesidad de experimentar con disolventes menos tóxicos, más seguros, económicos y que permitan obtener dispositivos fotovoltaicos de alto rendimiento [122], [123]. El etanol ha demostrado ser un buen disolvente orgánico, puesto que además de ser un disolvente ecológico, solvata una gran variedad de sales inorgánicas (comunes el método CBD) y se evapora rápidamente (el punto de ebullición es  $\sim 78.5^\circ \text{C}$ ) minimizando las posibles impurezas residuales relacionadas con el carbono y/u oxígeno en las películas [123]. Por otra parte, se ha encontrado que el uso de alcoholes u otros disolventes polares para los precursores

catiónicos y aniónico, pueden ofrecer un control más preciso sobre la sobresaturación de la disolución y por ende, de la velocidad de síntesis [82]. Estas propiedades han hecho viable el uso de este disolvente en la síntesis de CZTS a partir de CBD. Por ejemplo, investigaciones en las que se usó etanol como disolvente en la síntesis de CZTS [122]–[126] (en el **anexo C** se resumen 3 de las investigaciones referenciadas) o mezclas de etanol-agua [127], [128] han reportado buenas eficiencias de conversión de energía ( $\eta$  máxima de 10,8% [123]), lo que pone en evidencia el potencial de este disolvente en la síntesis a gran escala del material, que además mejora significativamente la estabilidad y la vida media de las disoluciones precursoras [122].

De acuerdo con esta revisión, se observa que el uso de etanol como sustituto del agua en el proceso CBD, puede mejorar el  $\eta$  en los dispositivos fotovoltaicos que emplean películas de CZTS. Sin embargo, esta apreciación debe validarse desde un enfoque experimental, pues es necesario mantener constante variables como: naturaleza y concentración de los precursores, temperatura de síntesis, concentración y naturaleza del agente complejante, sulfuración así como la temperatura de recocido; que permita una comparación rigurosa de las características físicas y optoelectrónicas de las películas sintetizadas con los disolventes mencionados. De los artículos disponibles en la literatura, ninguno pone en evidencia estas particularidades.

### **5.3. Capas apiladas.**

En general, la síntesis de CZTS a partir de capas apiladas implica la deposición por separado de los precursores metálicos en forma de sulfuros (habitualmente) usando CBD. Este proceso se lleva a cabo en un único sistema de reacción asegurando las condiciones de concentración, temperatura, pH y agente complejante requerido para cada compuesto. También se puede incluir dentro de la técnica de capas apiladas, el proceso efectuado por CBD y que requiere repetir el proceso de inmersión haciendo que se deposite una película sobre otra. En cualquiera de los casos mencionados, el proceso de síntesis requiere recocido y sulfuración de la película a fin de ajustar la composición de azufre. Esta técnica se ha empleado para la síntesis de CZTS [23], [24], [27], [72], [129], [130] (en el **anexo D** se describen a groso modo 3 de las investigaciones mencionadas) encontrando que si bien se encuentran pequeñas mejoras en la eficiencia y morfología de las películas obtenidas,

se debe establecer la secuencia más adecuada para evitar la formación de fases secundarias como resultado de la reacción de los compuestos en cada capa [23], [130].

En general esta técnica tiene algunas ventajas sobre la síntesis de CZTS por CBD de un solo paso; por ejemplo al permitir una deposición de cada capa por separado brinda mayor control en el tiempo de deposición, grosor de la película y concentración de Cu, Zn y Sn [24] [72].

## 6. Conclusiones y Recomendaciones.

En esta revisión bibliográfica se mencionó la situación actual de la energía solar fotovoltaica, los fundamentos operacionales y propiedades optoelectrónicas de los semiconductores, así como las propiedades cristalográficas y estructurales de la CZTS. También se describió algunas de las técnicas físicas y químicas empleadas para la síntesis de CZTS, evaluando particularmente la base conceptual y operacional de la técnica CBD, así como las modificaciones realizadas a esta técnica. Lo anterior, permitió realizar una descripción de las ventajas, retos y limitaciones de la técnica CBD para la síntesis de CZTS.

A continuación se describen las conclusiones y recomendaciones obtenidas en la presente revisión; con la intención de establecer un punto de partida claro para futuras investigaciones.

### 6.1 Conclusiones

Los reportes de las publicaciones consultadas indican que el sulfuro triple de cobre, zinc y estaño (CZTS) es un semiconductor cuaternario tipo p que adopta una estructura cristalina tipo kesterita. Entre las ventajas de este compuesto se resalta: uso de elementos abundantes, inocuos y de bajo costo en su elaboración, altos  $\alpha$  (aproximadamente  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ), límite de Shockley – Queisser superior al 30% y un  $E_g$  en el rango de 1,0 a 1,5 eV; que facilita una absorción directa de los fotones incidentes para la generación de pares electrón hueco crucial en el desempeño de materiales absorbentes fotovoltaicos.

En cuanto a la síntesis de CZTS por el método CBD, este implica la liberación y consecuente reacción de los iones metálicos con los iones  $S^{2-}$  de las sales precursoras; por lo cual, la vía de reacción dependerá de la concentración inicial de las especies precursoras, temperatura del sistema, uso de agentes acomplejantes, pH, temperatura de recocido y sulfuración. Por ejemplo, de acuerdo con la revisión realizada se afirma que la concentración desempeña un papel crucial en la disponibilidad de los iones en la disolución, el grado de sobresaturación, así como en el mecanismo por el cual se forma la película. Sin embargo, establecer un rango de concentración ideal desde un enfoque teórico no es sencillo, pues esta variable está relacionada con la complejidad de la técnica y las características de la película (área y grosor). Por su parte, el uso de agentes acomplejantes

en el sistema, favorece el control de la velocidad en la cual se liberan los iones metálicos, cinética de la reacción y formación de la película. Especificar el tipo y cantidad del agente complejante, dependerá de la naturaleza y concentración de las especies precursoras, de manera que no es viable desde una revisión bibliográfica. Entonces es válido mencionar que la concentración de los precursores y el agente acomplejante deben establecerse a partir de estudios experimentales y representa un tema de investigación fundamental a fin de optimizar la síntesis de CZTS a partir de CBD.

La temperatura es un parámetro crítico en la síntesis, pues está relacionado con la cinética de disociación de las sales precursoras, velocidad con la que se forman los compuestos binarios y ternarios intermedios, así como con el control de la constante de disociación del agua. En esta revisión se recomienda un rango de temperatura de 60° a 80° C, a fin de favorecer los procesos descritos y evitar pérdidas del disolvente u otros compuestos por volatilización. Por otra parte, El pH está relacionado con la velocidad de disociación del precursor de azufre y la adherencia de la película en el sustrato. Aunque el valor de pH dependerá de la naturaleza del precursor de azufre, se recomienda emplear tioacetamida y trabajar en un rango de pH entre 10 y 12, así como el uso de una sustancia buffer.

Finalmente, se recomienda recocer y sulfurar la película obtenida en la síntesis a fin de ajustar la composición estequiométrica y eliminar posibles fases secundarias. De acuerdo con la revisión realizada, la temperatura de recocido debe estar en un rango entre 550 – 600°C y las sustancias empleadas en el proceso de sulfuración deben ser económicas y seguras.

Cabe aclarar que, aun cuando se describen algunas recomendaciones para la síntesis de CZTS a partir de CBD, la revisión realizada deja ver que si bien este método es experimentalmente práctico, conceptualmente es un proceso complejo, por cuanto involucra un gran número de reacciones en equilibrio y formación de complejos. Razón por la cual todas las variables mencionadas, tendrán un efecto en la calidad de las películas y será responsabilidad del experimentador ajustar estos rangos a sus necesidades. La técnica no se ha explorado rigurosamente y ofrece muchas oportunidades de investigación.

En cuanto a las limitaciones de la técnica CBD, los autores mencionan la dificultad para controlar las reacciones de precipitación que tienen lugar sobre la superficie del sustrato y el grosor de la película resultante, lo que genera bajas eficiencias en la conversión de energía de los dispositivos elaborados con CZTS. Como respuesta a esta situación, se han



investigado modificaciones a la técnica de CBD, como electrodeposición, SILAR, capas apiladas y uso de disolventes ecológicos no acuosos con el etanol. Estas técnicas permiten controlar el orden en que se depositan los iones en la película, así como el grosor de la misma, generando películas de mejor calidad y eficiencias de conversión más altas (hasta de 10,1%) que las reportadas por el método CBD. Estas técnicas son prometedoras pero aun requieren mayor investigación y optimización de variables.

## 6.2 Recomendaciones

A lo largo de la revisión se observó que no hay una estandarización de los parámetros de síntesis de CZTS por CBD, lo que dificulta su optimización e implementación en la producción a gran escala de películas delgadas de CZTS. Es necesario entonces, realizar estudios experimentales que permitan establecer si la naturaleza de los precursores afecta la calidad de la película, la posibilidad de establecer un rango de concentraciones optimo, o si existe un agente complejante ideal para la síntesis de CZTS en medios acuosos.

Sería adecuado además, explorar y optimizar las técnicas alternativas para la síntesis de CZTS como SILAR y electrodeposición, que permitan mejorar las eficiencias de conversión de energía reportadas actualmente. Estas técnicas conservan la simplicidad, bajo costo, uso de sustancias inocuas del método CBD, pero permiten un mayor control de las condiciones de síntesis.

Finalmente se recomienda considerar el efecto de las interacciones entre el absorbente de CZTS y los contactos de la celda. En la literatura se describen algunos ajustes en la estructura de la celda, particularmente en los límites entre la CZTS y el contacto posterior o entre la CZTS y la capa buffer; que han generado mejoras significativas en el  $V_{oc}$  del dispositivo. Sin embargo, en la mayor parte de las investigaciones consultadas, no se toman en cuenta dichos ajustes y se emplea Mo (contactos posteriores) y CdS (capa buffer) en los dispositivos fotovoltaicos, generando fallas que no están asociadas directamente a la naturaleza de la película o el método de síntesis.

## A. Anexo: Estudios de casos para la síntesis de CZTS por SILAR

Sinde et. al, [107] realizan la síntesis de películas de CZTS por el método SILAR, empleando un sistema de cuatro vasos de precipitados a temperatura ambiente (300 K). El primer recipiente a pH 3, contiene los precursores catiónicos ( $\text{CuCl}_2$  [0,1 M],  $\text{ZnSO}_4$  [0,05 M], y  $\text{SnCl}_4$  [0,05 M], en relación (1:1:1)); en tanto que el precursor aniónico tioacetamida ( $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NS})$  [0,2 M]) se dispuso en el tercer recipiente y se ajustó a pH 6. El segundo y cuarto vaso de precipitado contienen agua doblemente destilada, usada después de la inmersión del sustrato en la disolución con precursores catiónicos y tioacetamida. Una vez preparadas las disoluciones, el sustrato se sumerge en orden en los vasos 1, 2 3 y 4 por 10 segundos hasta la formación de CZTS. El ciclo de inmersión se llevó a cabo en repetidas ocasiones para aumentar el espesor de la película y una vez obtenida la película, esta se recoció al vacío a una temperatura de 673 K durante 4 horas, lo que permitió obtener cristales de CZTS de mejor calidad.

Las películas sintetizadas se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía UV-vis, estudios eléctricos y de humectabilidad. De los estudios realizados se demuestra la formación de CZTS en las películas, las cuales son densamente compactas y de gran tamaño, con  $\alpha$  de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  y  $E_g$  de 1.55 eV. En cuanto a la foto respuesta de la película sintetizada, los valores de  $I_{sc}$  y  $V_{oc}$  son de  $0,96 \text{ mA cm}^{-2}$  y 288 mV, respectivamente. Se han obtenido con una intensidad de iluminación de  $60 \text{ mW cm}^{-2}$  y se logró la eficiencia de fotoconversión 0,12% con FF del 24%.

Por su parte Ma et al [108], analizaron el efecto de los ciclos de inmersión y proceso de sulfurización en la síntesis de películas de CZTS mediante SILAR. Los efectos de estas variables experimentales en la película, se evaluaron por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), difracción de rayos X en polvo (XRD), espectroscopía de dispersión de energía (EDS), banda prohibida y respuesta de fotocorriente. La síntesis se efectuó siguiendo el esquema básico de la técnica, que consta de cuatro recipientes diferentes que contienen precursores catiónicos ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [0,02 M],  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  [0,01 M] y  $\text{SnCl}_2$  [0,02 M]), agua desionizada (en dos recipientes separados) y precursor aniónico (0.16 M  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ). El pH del

precursor catiónico se ajustó a pH 3 y según estos autores, es necesario adicionar urea como disolución buffer que permite en disolución ácida formar complejos de los cationes y controlar la velocidad de precipitación de estas especies en el sustrato, lo que favorece en términos generales la composición estequiométrica de la película. Por su parte, el pH del precursor aniónico se ajustó a 6 para favorecer la disociación del  $\text{Na}_2\text{S}$ . El sustrato se sumergió durante 15 minutos en todos los recipientes, que se mantuvieron a una temperatura de  $50^\circ\text{C}$ . El ciclo de inmersión se repite 15 veces y finalmente las películas sintetizadas se recocieron a  $550^\circ\text{C}$  durante 60 minutos en un horno con argón y vapor de azufre.

Del efecto de los ciclos de inmersión en las propiedades de la película, se concluyó que la velocidad de crecimiento aumenta significativamente sólo durante los primeros ciclos de inmersión, disminuyendo gradualmente después de 50 ciclos. Considerando simultáneamente tanto la micromorfología de la película como el estado de la superficie, el espesor óptimo de la película se aproxima a 800 nm con un número apropiado de ciclos de alrededor de 50-60. También se afirma que una vez se asegure la formación de CZTS, un aumento significativo en los ciclos de inmersión influye en el espesor de la película sin que esto asegure mejoras en la cristalización y consecuentemente en las propiedades de la película como  $E_g$ . En cuanto al proceso de recocido, se sabe que altas temperaturas de trabajo elimina no solo los precipitados residuales, pero también para eliminar el estrés entre los iones y posteriormente, mejorar la cristalinidad de las películas y la sulfurización es esencial. La pobre cristalinidad y las vacantes excesivas de azufre dentro de las películas degradarán las propiedades fotoeléctricas de CZTS. Finalmente las mediciones preliminares de respuesta de fotocorriente-tiempo confirman la viabilidad de emplear la técnica SILAR para fabricar películas CZTS como material fotoactivo.

Mali et. al [109], también obtuvieron películas de CZTS por el método de SILAR. En su investigación se evaluó el efecto del número de ciclos de inmersión en la síntesis de películas de CZTS, puntualmente en sus propiedades fotoelectroquímicas. Para este procedimiento se emplearon como precursores catiónicos disoluciones de  $\text{CuSO}_4$  [0,02M],  $\text{ZnSO}_4$  [0,01M],  $\text{SnSO}_4$  [0,02M] y  $\text{Na}_2\text{S}$  [0,16M] como precursor aniónico, ambos disueltos en disolución acuosa. Las películas se depositaron sobre FTO con un área activa de  $2\text{ cm}^2$  y se secaron al horno a  $60^\circ\text{C}$  durante 30 minutos. La película de CZTS se formó después de 10 ciclos y este número se amplió a 20,30 y 40 ciclos, de acuerdo

con el objetivo del estudio realizado. El espesor de las películas de CZTS fue de 120, 256, 345 y 468, respectivamente.

Las propiedades estructurales de las películas de CZTS se estudiaron empleando un difractor de rayos x de alta resolución con radiación  $\text{Cu } K\alpha$ . La morfología de la superficie. Así como el estudio de la composición se llevaron a cabo utilizando SEM-EDAX. Los estudios de absorción óptica se efectuaron en el rango de longitud de onda de 350–800 nm utilizando un espectrofotómetro UV-vis. Las mediciones fotoelectroquímicas (PEC) se llevaron a cabo en una configuración estándar de 3 electrodos en 0.2 M  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  electrolito con CZTS / FTO / G como electrodo de trabajo, alambre de platino como contraelectrodo y Ag/AgCl como referencia electrodo. Las muestras de CZTS se iluminaron usando una lámpara de filamento de tungsteno de 500W (intensidad 30  $\text{mW}/\text{cm}^2$ ). De esta caracterización se encontró que el  $E_g$  disminuye ligeramente de 1,61 a 1,51 eV con un aumento en el número de ciclos de inmersión de 10 a 40.

Todos los cristales obtenidos tienen una orientación y parámetros de red coherentes con la conformación tipo kesterita reportada en la literatura. El tamaño del cristal de las películas CZTS está en el rango de 130-140 nm y aumenta con el incremento en el número de ciclos, mejorando la cristalización de la película. Así, las películas de CZTS sintetizadas con ciclos, tienen un tamaño más grande de grano y composición estequiométrica correcta, lo que se ve reflejado en mayores de  $\eta$ , FF,  $I_{sc}$  y  $V_{oc}$ . Los autores concluyen que el estudio adicional de la optimización del espesor de la película y el efecto de recocido también aumentará la eficiencia de conversión de energía de la celda.

## **B. Anexo: Estudios de casos para la síntesis de CZTS por electrodeposición.**

Algunos autores han sintetizado con éxito películas de CZTS mediante co-electrodeposición. Por ejemplo Azmi, et. al [115] informan el crecimiento de CZTS por electrodeposición en un solo paso, sobre sustratos de vidrio recubiertos con (Mo) con diversos potenciales aplicados, evaluando además el efecto del tratamiento de recocido sobre la calidad del material. Las películas sintetizadas se caracterizaron a partir de sus propiedades electroquímicas, estructurales, compositivas, morfológicas y ópticas. Para este procedimiento se empleó un sistema de celdas electroquímicas conformado por tres electrodos: un electrodo de Mo (electrodo de trabajo) un electrodo de calomel saturado (electrodo de referencia) y una malla de platino (contraelectrodo) sumergidos en una disolución acuosa de  $\text{ZnSO}_4$  [20 mM],  $\text{CuSO}_4$  [5 mM],  $\text{SnCl}_2$  [10 mM] y  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  [20 mM] en  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  [0,1 M]. Se añadió  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  para alcanzar un valor de pH entre 4 y 4,5 y se usó  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  como agente complejante. Las muestras de CZTS se obtuvieron usando un proceso electroquímico de un solo paso en un modo potencioestático, aplicando potenciales de  $-0,8$  V,  $-1,0$  V,  $-1,1$  V y  $-1,2$  V con respecto al electrodo de referencia, a temperatura ambiente sin agitación. Después de la electrodeposición, las películas depositadas se enjuagaron con agua destilada y se secaron. El recocido de la película se realizó en un horno tubular bajo atmósfera de argón durante 60 minutos a una temperatura de  $450$  °C.

Del estudio realizado se encontró que los potenciales de reducción son diferentes de un elemento a otro, por lo cual es fundamental efectuar un estudio del valor potencial aplicado para encontrar el potencial óptimo que favorezca la síntesis de películas delgadas CZTS de alta calidad. Según los análisis de XRD, SEM-EDS y Raman de todas las muestras, queda claro que la composición y la morfología dependen en gran medida del potencial aplicado durante el proceso de electrodeposición. Así, la muestra preparada usando  $-1,1$  V como potencial aplicado, genera fases de CZTS casi puras con buena morfología y con la mejor composición estequiométrica.

Por otra parte, es bien sabido que el recocido se usa para mejorar las propiedades físicas y químicas de los materiales, así como para ocultar defectos superficiales modificando

las propiedades de la superficie. Los autores evaluaron las características de las películas sintetizadas con un potencial aplicado de -1,1 V con y sin recocido. De acuerdo con los resultados del análisis SEM, los valores del tamaño de grano promedio aumentan y se obtiene una superficie relativamente uniforme con el tratamiento de recocido para películas delgadas CZTS, lo que es beneficioso en aplicaciones fotovoltaicas, ya que se reducirá su combinación del electrón fotogenerado. Se concluye, que la película de CZTS recocida, está libre de grietas, huecos y tiene una morfología de grano grande densamente empaquetada. En cuanto a la respuesta de las películas a la foto excitación, se observó que la señal de fotoluminiscencia aumenta después del recocido como consecuencia de la mejora de la cristalinidad de las muestras. Los estudios de fotoluminiscencia demostraron que la energía de banda prohibida de la muestra recocida era de alrededor de 1,5 eV.

Por su parte, Tang et. al [131] no sólo sintetizaron películas de CZTS por co-electrodeposición, también analizaron el efecto de usar aditivos como citrato trisódico  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  y ácido tartárico  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  en el proceso. En este estudio se usó una disolución de pH ácido (4 - 6) que contiene  $\text{CuSO}_4$  [10 mM],  $\text{ZnSO}_4$  [5 mM],  $\text{SnSO}_4$  [10 mM],  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  [10 mM],  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  [50-200 mM], y  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  [0- 50 mM]. Las películas fueron electrodepositadas potencioestáticamente a una temperatura de trabajo de 25 °C en una celda de tres electrodos [una placa de platino como electrodo auxiliar, electrodo de calomel saturado (SCE) como electrodo de referencia y óxido de indio-estaño (ITO) como electrodo de trabajo]. El potencial de electrodeposición fue -1,05 V con respecto al electrodo de referencia y el tiempo de deposición fue de 30 minutos. Después de la electrodeposición, las películas se recocieron a 550 °C y se sometieron a sulfurización.

Se caracterizó la estructura cristalina de las películas sintetizadas usando DRX mediante un difractómetro de rayos X con radiación  $\text{Cu K}\alpha$ ; la morfología se observó usando un microscopio electrónico de barrido, la composición química a través de un analizador de rayos X de dispersión de energía, los espectros de transmitancia se registraron mediante un espectrofotómetro UV-vis y el  $E_g$  se determinó mediante la ecuación de Tauc. En cuanto al estudio del efecto de los aditivos en la reducción de los iones metálicos y la cinética de deposición se realizaron mediciones de polarización dinámica potencial y espectros de impedancia electrolítica en una serie de electrolitos a temperatura ambiente.

De la revisión realizada, se evidencia que el efecto complejante fue fuertemente influenciado por el pH del electrolito estrechamente relacionado con la concentración de  $C_4H_6O_6$ . Por lo tanto, la concentración de ácido tartárico es el factor principal en la composición química de las películas delgadas depositadas. Los resultados de los espectros XRD y Raman muestran que la película delgada CZTS sometida a procesos de recocido presentan una estructura de kesterita pura. Por otra parte, el espectro de transmitancia UV-Vis reveló que las películas presentan un  $E_g$  de 1,51 eV. En cuanto a los agentes acomplejantes adicionados, en presencia del  $Na_3C_6H_5O_7$  y  $C_4H_6O_6$ , el gran cambio negativo del potencial de inicio causado por el citrato trisódico fue parcialmente contrarrestado por el  $C_4H_6O_6$  y el pico de reducción se redujo a un rango potencial de  $-0,4$  V a  $-1,1$  V con respecto al electrodo de referencia, lo que está a favor de la co-electrodeposición de los cuatro elementos. Así, el potencial de co-electrodeposición de los cuatro elementos alcanzó el rango de  $-0,8$  V a  $-1,2$  V con respecto al electrodo de referencia, como resultado de un efecto sinérgico del  $Na_3C_6H_5O_7$  y  $C_4H_6O_6$  en los iones metálicos y la promoción de los átomos metálicos. Finalmente los autores afirman que debería ser un principio experimental adicionar dos tipos de aditivos para el diseño electrolítico de la co-electrodeposición de películas delgadas CZTS. Por un lado, los agentes acomplejantes deben aplicarse para inhibir la reducción de iones con potencial de reducción relativamente positivo, como  $Cu^{2+}$  y  $Sn^{2+}$ . Por otro lado, el ácido orgánico debe aplicarse para promover la reducción de iones con potencial de reducción relativamente negativo, como  $Zn^{2+}$ .

Otros autores como Panzeri et. al [113] han sintetizado películas de CZTS por electrodeposición secuencial de los precursores, evaluando la calidad del material resultante al usar capas apiladas de Zn/Cu/Sn e incorporando en el sistema una disolución de recubrimiento no acuoso para la capa de cobre. Para la fabricación de la pila de precursores metálicos (área de película de  $1,5 \times 1,5$  cm<sup>2</sup>), se consideró la deposición galvanostática para todas las capas. La capa de zinc se sometió a electrodeposición a partir de una disolución ácida disponible comercialmente basada en química de sulfato con una densidad de corriente de  $-10$  mA/cm<sup>2</sup> durante 60s, manteniendo la temperatura del baño a  $T = 25$  °C bajo condiciones de agitación. El segundo paso implicó la electrodeposición de cobre disuelto en etilenglicol en presencia de acetato de sodio, dietanolamina y dimetilamina borano, imponiendo una densidad de corriente de  $-2$  mA/cm<sup>2</sup> durante 16 minutos a una temperatura del baño de  $T = 70$  °C, en condiciones de reposo. Finalmente, la capa de estaño se sometió a electrodeposición

usando una disolución acuosa que comprende ácido metanosulfónico, metanosulfonato de estaño y 0,1% v. de EMPIGEN BB a una corriente de deposición de  $-20 \text{ mA/cm}^2$  durante 16 s a una temperatura del baño de  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  bajo agitación vigorosa. La capa precursora se recoció a  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 min bajo una atmósfera de nitrógeno y se sulfuró. Los análisis morfológicos y composicionales se llevaron a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica (AFM) y espectroscopía de dispersión electrónica (EDS).

A grandes rasgos, los autores reportan la electrodeposición exitosa de una capa de cobre de alta calidad sobre zinc, mediante el uso de una disolución de etilenglicol que contiene dietanolamina en ausencia de ion cloruro. La caracterización electroquímica mostró cómo la presencia de dietanolamina redujo y minimizó en gran medida la reacción de desplazamiento entre el zinc y el cobre, haciendo posible llevar a cabo la electrodeposición. La pila de Zn/Cu/Sn, fabricada mediante deposición galvanostática que emplea disoluciones ácidas de zinc y estaño, mostró un acabado superficial liso y una morfología compacta. El precursor metálico fue recocido y posteriormente sulfurado, convirtiéndolo en kesterita, demostrando la idoneidad de la ruta de fabricación electroquímica para producir capas absorbentes de CZTS para dispositivos fotovoltaicos.



## C. Anexo: Estudios de casos para la síntesis de CZTS usando diferentes disolventes.

Se han investigado diferentes disolventes orgánicos para sustituir el uso de hidrazina o agua en la síntesis de CZTS a partir de disoluciones químicas. Gupta et. al [123] emplearon etanol como disolvente para preparar películas delgadas de CZTS en un método de disolución directa de recubrimiento por inmersión. La disolución precursora se elaboró adicionando  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y tioacetamida disueltos en etanol, separando los precursores catiónicos de la fuente de azufre. La síntesis se realizó usando dos sustratos diferentes (uno de vidrio y otro de Mo/Vidrio), que se introdujeron primero en la disolución de precursores catiónicos y luego en la disolución de tioacetamida. Una vez formada la película de CZTS se recoció y sulfuró a  $500^\circ\text{C}$ .

Se analizó la estructura, composición, morfología y transmitancia óptica del material sintetizado empleando un difractómetro de rayos x, espectroscopia Raman, FESEM y espectroscopia UV-Vis, respectivamente. Los autores evaluaron el efecto de la concentración de los precursores catiónicos y aniónicos, número de inmersiones y proceso de sulfuración en las propiedades morfológicas de las películas; concluyendo que el procesamiento con disolución precursora de menor concentración iónica y sulfuración empleando una cantidad representativa de azufre, aunque produjo películas de fase pura, tuvo varios problemas, incluido el requisito de múltiples pasos de proceso para producir películas de espesor y tamaño de grano apropiados. Aparentemente, este problema se reduce aumentando la concentración iónica en la disolución precursora y la cantidad de azufre. También se destaca que con sólo dos ciclos de inmersión en la disolución de  $\text{Cu}$  1 M, seguido de sulfuración a  $500^\circ\text{C}$ , pueden obtenerse películas de fase pura Kesterita CZTS de  $\sim 850$  nm de espesor. Además, las películas resultantes exhibieron una microestructura con granos razonablemente grandes, intervalo de banda de 1,42 eV y una fotosensibilidad muy alta, tras la iluminación de luz blanca de intensidad de  $100 \text{ mW/cm}^2$

Por su parte Wang et. al [122] también prepararon una disolución precursora de cationes y aniones en etanol, adicionando  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ácido tioglicólico, 1-butilamina y azufre en polvo (todo el sistema se mantuvo en agitación

durante dos minutos). La película se recoció y sulfuró para ajustar su composición y cristalización. Después, se diseñó una celda fotovoltaica típica para evaluar el desempeño de la película sintetizada; para ello se depositó 60 nm de CdS sobre la película de CZTS, seguido de una capa de 50 nm i-ZnO, 250 nm de ITO como contacto superior y se finalizó el dispositivo con un electrodo de Ag. El área de cada dispositivo CZTSSe fue de 0,21 cm<sup>2</sup>

Se usó DRX, espectroscopia Raman, XPS, SEM y EDS para evaluar la cristalografía y composición del material obtenido. Los resultados evidencian la formación de películas de CZTS con conformación tipo kesterita, sin presencia de fases secundarias y proporción estequiométrica Cu/(Zn+Sn) de 0,87 y una relación Zn/Sn de 1,07, aproximadamente; favorable para su uso en dispositivos fotovoltaicos. En cuanto a la morfología del material se formó una película densa, libre de agujeros y de gran tamaño.

En términos generales, los autores afirman haber desarrollado técnica efectiva y rentable para preparar películas de CZTS de buena calidad, con un porcentaje de conversión de energía (PCE) del 9,71% del dispositivo diseñado. La eficiencia se puede mejorar aún más mediante la pasivación con metal alcalino y la optimización de las condiciones de fabricación del dispositivo. Este enfoque a base de sales metálicas/alcohol además, posee gran estabilidad química en el ambiente al aire y dura varios meses.

## D. Anexo: Estudios de casos para la síntesis de CZTS usando capas apiladas.

Varios autores han empleado CBD para obtener capas separadas de precursores catiónicos que luego son organizados secuencialmente para sintetizar películas de compuestos cuaternarios como la CZTS. Por ejemplo, Li et al [24], realizaron una discusión detallada del orden de apilamiento óptimo para la obtención de materiales absorbentes de CZTS en dispositivos fotovoltaicos. La película de CZTS se obtuvo sobre un sustrato de vidrio recubierto con Molibdeno (Mo) y se evaluaron los siguientes ordenes de apilamiento: **1) SnS/Cu/ZnS/Mo, 2) Cu/SnS/ZnS/Mo, 3) Cu/ZnS/SnS/Mo, 4) ZnS/Cu/SnS/Mo, 5) ZnS/ SnS/Cu/Mo y 6) SnS/ZnS/Cu/Mo**). De los órdenes descritos, los autores establecen que el más adecuado es el **4**, dado que con esta secuencia se evitó entre otras dificultades experimentales, la formación de fases secundarias. Una vez validada la secuencia más apropiada, la película se sometió a un proceso de recocido ( $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y sulfuración. Las celdas se construyeron usando una capa buffer de CdS, absorbente de CZTS y contacto superior de i-ZnO y AZO.

De la caracterización realizada, se observó la formación de películas con buena morfología relativamente lisas y densas. El tamaño de grano típico y el grosor de las películas de CZTS fueron de aproximadamente 730 nm / 620 nm. Sin embargo, también hubo algunos agujeros pequeños en dos tipos de capas absorbentes y algunos huecos entre la capa absorbente y el contacto posterior de Mo, como consecuencia de la sublimación de la película delgada de SnS que afectarían el rendimiento final del dispositivo. En general, la respuesta de la fotocorriente de estas películas sobre el área de la muestra se consideró significativamente más alta que las obtenidas por el método CBD de un solo paso y la eficiencia cuántica de CZTS alcanzó el valor máximo del 37 % alrededor de 520 nm. Los autores concluyen que se debe seguir trabajando para mejorar la composición del elemento y la pureza de la fase de las capas de absorción CZTS recocidas para obtener una mejor eficiencia de la fotocorriente.

Rana, Shinde y Kim [27], también emplearon capas apiladas obtenidas a partir de CBD para sintetizar películas de CZTS. En su estudio evaluaron dos secuencias de apilamiento: **1) SLG/SnS/CuS/ZnS y 2) SLG/ZnS/CuS/SnS**. La secuencia 1 se preparó

depositando SnS sobre un sustrato de vidrio, empleando una disolución precursora a 70°C de SnCl<sub>2</sub> [0,2 M], C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NS [0,4 M], ácido tartárico [0,01 M] en pH 2. Luego se depositó CuS sobre SnS utilizando una disolución de CuSO<sub>4</sub> [0,1 M] y C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NS, (Se usó CH<sub>3</sub>COOH [2 N] para establecer el pH 2) a 60°C. Finalmente se depositó ZnS usando una disolución de acetato de zinc Zn (COOH(CHOH)<sub>2</sub>COOH) [0,016 M], tiourea (SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) [0,2 M], ácido tartárico y amonio acuoso. Por otro lado, la película propuesta en secuencia 2 requirió algunos ajustes en el proceso experimental. Por ejemplo, se cambió la condición de deposición del apilamiento de la capa de CuS sobre la capa de ZnS para evitar que se despegara de la superficie del sustrato. También se cambió la condición de la disolución precursora de CuS usando CuCl<sub>2</sub>, tiourea [0,1 M] y amonio acuoso (gota a gota para obtener un pH de alrededor de 12). Posteriormente las películas sintetizadas por las dos secuencias de apilamiento se recocieron y sulfuraron a 500°C.

Las películas de CZTS se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD), la espectroscopía Raman, la microscopía electrónica de barrido (SEM), la espectroscopía de rayos X dispersiva de energía (EDS) y la espectroscopía ultravioleta visible (UV-vis). Del análisis realizado se encontró que las dos secuencias de apilamiento generan películas con composiciones estequiométricas cercanas a las de CZTS, con granos compactos y más grandes sobre la superficie del sustrato. También se encontró que después del proceso de sulfurización las películas están libres de fases secundarias como Cu<sub>2-x</sub>S y Sn<sub>x</sub>S<sub>y</sub> (SnS, SnS<sub>2</sub>, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>). El tamaño promedio de cristal obtenido con la secuencia 1 es mayor que el obtenido con la secuencia 2 (~ 24 nm y ~ 15 nm, respectivamente), indicando que la muestra de la secuencia 1 presenta mejor cristalinidad que la secuencia 2. Finalmente los E<sub>g</sub> de las películas sintetizadas fueron de 1,48 – 1,51 eV. Lo anterior, les permitió a los autores proponer el método de CBD con capas apiladas como un método prometedor para fabricar películas CZTS a gran escala con instalaciones baratas.

Por su parte, Li et al [23] evaluaron el efecto de la fuente de cobre en la síntesis de películas de CZTS por capas apiladas. En su investigación, los autores proponen una secuencia de SnS/Cu<sub>(s)</sub>/ZnS reemplazando el CuS tradicional en la técnica por cobre metálico. Cada una de las capas se depositaron por CBD, posteriormente se recocieron y sulfuraron a 600° C. Finalmente se diseñó una celda con estructura de Al/AZO/ZnO/CdS/CZTS/Mo/sustrato de vidrio.

Se evaluó la morfología, composición química, estructura de fase y propiedades fotoeléctricas de las películas elaboradas a partir de las dos secuencias. Además, para comprender mejor cuál es la diferencia entre dos tipos de capas apiladas, se realizó una discusión detallada del mecanismo de formación de películas delgadas CZTS con la secuencia 1) SnS/CuS/ZnS y la secuencia 2) SnS/Cu/ZnS. Las películas delgadas CZTS fabricadas con la secuencia 2 muestran morfologías más uniformes, suaves y densas que las de la secuencia 1. En esta última, se forman fases secundarias que coexisten en la película aun cuando se lleva a cabo el proceso de recocido, afectando inevitablemente el rendimiento de los dispositivos solares finales. La mejor celda solar de CZTS obtenida con la secuencia de apilamiento por el método de recocido de CBD logró una eficiencia de conversión de 3,79% con un Voc de 0,634 V, Jsc de 14,22 mA/cm<sup>2</sup> y FF de 41.99%.

## Bibliografía.

- [1] M. Asif and T. Muneer, "Energy supply, its demand and security issues for developed and emerging economies," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 11, no. 7, pp. 1388–1413, 2007.
- [2] A. Shahsavari and M. Akbari, "Potential of solar energy in developing countries for reducing energy-related emissions," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 90, no. June 2017, pp. 275–291, 2018.
- [3] S. A. Khalate, R. S. Kate, and R. J. Deokate, "A review on energy economics and the recent research and development in energy and the Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>(CZTS) solar cells: A focus towards efficiency," *Sol. Energy*, vol. 169, no. January, pp. 616–633, 2018.
- [4] F A O Forestry, "Forests and energy: key issues," p. 56, 2008.
- [5] R. Adib REN, M. Folkecenter, A. Development Bank, M. Eckhart Mohamed El-Ashry David Hales Kirsty Hamilton Peter Rae, and F. Bariloche, *Renewables 2020 · Global Status Report. 2020*.
- [6] M. Kahia, M. S. Ben Aïssa, and L. Charfeddine, "Impact of renewable and non-renewable energy consumption on economic growth: New evidence from the MENA Net Oil Exporting Countries (NOECs)," *Energy*, vol. 116, pp. 102–115, 2016.
- [7] P. Gonçalves, V. Sampaio, M. Orestes, and A. González, "Photovoltaic solar energy : Conceptual framework," vol. 74, no. March, pp. 590–601, 2017.
- [8] D. Rodríguez-urrego and L. Rodríguez-urrego, "Photovoltaic energy in Colombia : Current status , inventory , policies and future prospects," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 92, no. April, pp. 160–170, 2018.
- [9] E. Kabir, P. Kumar, S. Kumar, A. A. Adelodun, and K. Kim, "Solar energy : Potential and future prospects," vol. 82, no. September 2016, pp. 894–900, 2018.
- [10] A. Mohammad Bagher, "Types of Solar Cells and Application," *Am. J. Opt. Photonics*, vol. 3, no. 5, p. 94, 2015.
- [11] A. A. F. Husain, W. Z. W. Hasan, S. Shafie, M. N. Hamidon, and S. S. Pandey, "A

review of transparent solar photovoltaic technologies,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 94, no. January 2017, pp. 779–791, 2018.

- [12] L. Fraas and L. Partain, *Semiconductor Device Physics*. 2010.
- [13] D. B. Mitzi, O. Gunawan, T. K. Todorov, K. Wang, and S. Guha, “The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 6, pp. 1421–1436, 2011.
- [14] F. Alta, “Best Research-Cell Efficiencies,” p. 2020, 2020.
- [15] Y. Alajlani, U. Kingdom, and S. Arabia, *Inorganic Thin Film Materials for Solar Cell Applications*, vol. 7. Elsevier Ltd., 2018.
- [16] N. A. Ludin *et al.*, “Prospects of life cycle assessment of renewable energy from solar photovoltaic technologies: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 96, no. July, pp. 11–28, 2018.
- [17] M. P. Paranthaman, W. Wong-Ng, and R. N. Bhattacharya, *Semiconductor materials for solar photovoltaic cells*. 2015.
- [18] X. Liu *et al.*, “The current status and future prospects of kesterite solar cells: a brief review,” *Prog. photovoltaics Res. Appl.*, vol. 24, pp. 879–898, 2016.
- [19] S. Delbos, “Kesterite thin films for photovoltaics : a review,” *EPJ Photovoltaics*, vol. 3, p. 35004, 2012.
- [20] C. Platzer-Björkman, “Kesterite compound semiconductors for thin film solar cells,” *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, vol. 4, pp. 84–90, 2017.
- [21] S. Zhuk, A. Kushwaha, T. K. S. Wong, S. Masudy-Panah, A. Smirnov, and G. K. Dalapati, “Critical review on sputter-deposited  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) based thin film photovoltaic technology focusing on device architecture and absorber quality on the solar cells performance,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 171, no. May, pp. 239–252, 2017.
- [22] Y. E. Romanyuk *et al.*, “Recent trends in direct solution coating of kesterite absorber layers in solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 119, pp. 181–189, 2013.
- [23] J. Li *et al.*, “Formation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cell by CBD-annealing route: Comparison of Cu and CuS in stacked layers SnS/Cu(S)/ZnS,” *Sol. Energy*, vol.

129, pp. 1–9, 2016.

- [24] J. Li, G. Chen, C. Xue, X. Jin, W. Liu, and C. Zhu, “Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>-xSex solar cells fabricated with precursor stacked layer ZnS/Cu/SnS by a CBD method,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 137, pp. 131–137, 2015.
- [25] A. Wangperawong, J. S. King, S. M. Herron, B. P. Tran, K. Pangan-Okimoto, and S. F. Bent, “Aqueous bath process for deposition of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> photovoltaic absorbers,” *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 8, pp. 2488–2492, 2011.
- [26] R. Martí Valls, T. Stoyanova Lyubenova, I. Calvet Roures, L. Oliveira, D. Fraga Chiva, and J. B. Carda Castelló, “Easy and low-cost aqueous precipitation method to obtain Cu<sub>2</sub>ZnSn(S, Se)<sub>4</sub> thin layers,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 161, no. December 2016, pp. 432–438, 2017.
- [27] T. R. Rana, N. M. Shinde, and J. Kim, “Novel chemical route for chemical bath deposition of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>(CZTS) thin films with stacked precursor thin films,” *Mater. Lett.*, vol. 162, pp. 40–43, 2016.
- [28] K. Tanaka, M. Oonuki, N. Moritake, and H. Uchiki, “Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin film solar cells prepared by non-vacuum processing,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, no. 5, pp. 583–587, 2009.
- [29] A. Wangperawong, J. S. King, S. M. Herron, B. P. Tran, K. Pangan-Okimoto, and S. F. Bent, “Aqueous bath process for deposition of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> photovoltaic absorbers,” *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 8, pp. 2488–2492, 2011.
- [30] S. Siebentritt, “Why are kesterite solar cells not 20% efficient?,” *Thin Solid Films*, vol. 535, no. 1, pp. 1–4, 2013.
- [31] H. Ibach and H. Luth, *Solid-state physics: an introduction to principles of material science*, vol. 2, no. 1. 2003.
- [32] L. Prat Viñas and J. Calderer Cardona, *Dispositivos electrónicos y fotónicos: fundamentos*. 2003.
- [33] D. Wang, W. Zhao, Y. Zhang, and S. Liu, “[1] D. Wang, W. Zhao, Y. Zhang, and S. Liu, ‘Path towards high-efficient kesterite solar cells,’ *Journal of Energy Chemistry*. 2017. Path towards high-efficient kesterite solar cells,” *Journal of Energy Chemistry*. 2017.



- [34] U. Mishra and J. Singh, *SEMICONDUCTOR DEVICE PHYSICS AND DESIGN*. 2008.
- [35] S. . Kasap, *Optoelectronics and Photonics: Principles and Practices*, Pearson Ed. 2013.
- [36] P. Tipler and G. Mosca, *Física para la ciencia y la tecnología*, Revertéfil. 2010.
- [37] M. Girtan, *Future Solar Energy Devices*, Springer. 2018.
- [38] Y. Wei *et al.*, “An investigation on the relationship between open circuit voltage and grain size for CZTSSe thin film solar cells fabricated by selenization of sputtered precursors,” *J. Alloys Compd.*, vol. 773, pp. 689–697, 2019.
- [39] L. Castner, Luis Silvestre, *Modelling PV Systems Using PSpice*, John Wiley., vol. 53, no. 9. 2002.
- [40] M. Garcia Villas and L. Arribas, *Energía solar fotovoltaica y cooperación al desarrollo*, IEPALA. 2001.
- [41] M. F. Barrera, *Energía Solar: electricidad fotovoltaica.*, Liber Fact. 2010.
- [42] I. Dincer and M. A. Rosen, *Exergy*. 2000.
- [43] T. Dittrich, “Material Concept for solar cell.” .
- [44] T. Kirchartz, *Generalized detailed balance theory of solar cells.* .
- [45] R. Uwe and T. Kirchartz, *The principle of detailed balance and the optoelectronic properties of solar cells.*, Photon Man. 2015.
- [46] S. Bae, H. Zhao, Y. Hsieh, L. Zuo, and N. De Marco, “Printable Solar Cells from Advanced Solution-Processible Materials,” *Chem*, vol. 1, no. 2, pp. 197–219, 2016.
- [47] S. Li, *Semiconductor Physical Electronics*, Springer. 2006.
- [48] C. S. Solanki, *Solar photovoltaics: fundamentals, technologies and applications*, PHI Learni. 2015.
- [49] M. Fukuda, *Optical semiconductor devices*, John Wiley. 1998.
- [50] J. Jean *et al.*, “Radiative Efficiency Limit with Band Tailing Exceeds 30% for Quantum Dot Solar Cells,” *ACS Energy Lett.*, vol. 2, no. 11, pp. 2616–2624, 2017.

- [51] A. S. Ionkin, B. M. Fish, W. J. Marshall, and R. H. Senigo, "Use of inorganic fluxes to control morphology and purity of crystalline kesterite and related quaternary chalcogenides," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 104, pp. 23–31, 2012.
- [52] S. Adachi, *Earth-Abundant Materials for Solar Cells*, John Wiley. 2015.
- [53] N. Sankir and M. Sankir, *Printable solar cells*, John Wiley. 2017.
- [54] K. Ito, *Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells*. 2015.
- [55] R. Tilley, *Crystals and Crystal Structures*, John Wiley. 2006.
- [56] W. Borchardt-Ott, *Crystallography: an introduction*, Springer S. 2011.
- [57] Z. Shi, D. Attygalle, and A. H. Jayatissa, "Kesterite-based next generation high performance thin film solar cell: current progress and future prospects," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 2, pp. 2290–2306, 2017.
- [58] K. Pal, P. Singh, A. Bhaduri, and K. B. Thapa, "Current challenges and future prospects for a highly efficient (>20%) kesterite CZTS solar cell: A review," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 196, no. February, pp. 138–156, 2019.
- [59] S. Siebentritt *et al.*, "What is the bandgap of kesterite? Siebentritt, S., Rey, G., Finger, A., Regesch, D., Sendler, J., Weiss, T. P., & Bertram, T. (2016). What is the bandgap of kesterite? *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 158, 126–129. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.02.012>," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 158, pp. 126–129, 2016.
- [60] D. Wang, W. Zhao, Y. Zhang, and S. Liu, "Path towards high-efficient kesterite solar cells," *J. Energy Chem.*, vol. 0, pp. 1–14, 2017.
- [61] S. Siebentritt and S. Schorr, "Kesterites — a challenging material for solar cells," no. February, pp. 512–519, 2012.
- [62] Y. U. Peter and M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties*, Springer S. 2010.
- [63] G. K. Gupta, R. Chaurasiya, and A. Dixit, "Theoretical studies on structural, electronic and optical properties of kesterite and stannite Cu<sub>2</sub>ZnGe(S/Se)<sub>4</sub> solar cell absorbers," *Comput. Condens. Matter*, vol. 19, p. e00334, 2019.
- [64] S. Chen, A. Walsh, X. Gong, and S. Wei, "Classification of Lattice Defects in the

- Kesterite Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> Earth-Abundant Solar Cell Absorbers,” pp. 1522–1539, 2013.
- [65] C. Wang *et al.*, “Design of I<sup>2</sup>-II-IV-VI<sub>4</sub> semiconductors through element substitution: The thermodynamic stability limit and chemical trend,” *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 11, pp. 3411–3417, 2014.
- [66] J. J. Scragg, *Copper Zinc Tin Sulfide Thin Films for Photovoltaics*. Springer, 2011.
- [67] M. P. Suryawanshi *et al.*, “Aqueous-solution-processed Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> thin-film solar cells via an improved successive ion-layer-adsorption reaction sequence,” *ACS Omega*, vol. 2, no. 12, pp. 9211–9220, 2017.
- [68] R. Martí Valls, “Obtención de estructuras calcopirita (CIGS) y kesterita (CZTS) como absorbentes para dispositivos fotovoltaicos de capa fina mediante métodos de síntesis de bajo coste,” Universitat Jaume I, Castelló de la Plana, 2016.
- [69] L. Grenet, M. A. A. Suzon, F. Emieux, and F. Roux, “Analysis of failure modes in Kesterite solar cells,” *ACS Appl. Energy Mater.*, p. acsaem.8b00194, 2018.
- [70] S. Siebentritt, S. Schorr, S. Giraldo, M. Placidi, and E. Saucedo, *Kesterite: New Progress Toward Earth-Abundant Thin-Film Photovoltaic*, no. February. Elsevier Inc., 2019.
- [71] N. M. Shinde, C. D. Lokhande, J. H. Kim, and J. H. Moon, “Low cost and large area novel chemical synthesis of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) thin films,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 235, pp. 14–20, 2012.
- [72] C. Gao *et al.*, “Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> solar cells based on chemical bath deposited precursors,” *Thin Solid Films*, vol. 562, pp. 621–624, 2014.
- [73] S. A. Vanalakar *et al.*, “A review on pulsed laser deposited CZTS thin films for solar cell applications,” *J. Alloys Compd.*, vol. 619, pp. 109–121, 2015.
- [74] X. Guo, J. Han, H. Zhang, X. Lv, J. Yan, and R. Sun, “Sol-gel synthesis of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films under mild conditions,” *J. Alloys Compd.*, vol. 697, pp. 361–366, 2017.
- [75] M. Ravindiran and C. Praveenkumar, “Status review and the future prospects of CZTS based solar cell – A novel approach on the device structure and material

- modeling for CZTS based photovoltaic device,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 94, no. December 2017, pp. 317–329, 2018.
- [76] T. Atwee, A. S. Gadallah, M. A. Salim, and A. M. Ghander, “Effect of film thickness on structural, morphological, and optical properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films prepared by sol–gel spin coating,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 125, no. 4, pp. 1–10, 2019.
- [77] H. Kirou *et al.*, “Towards phase pure Kesterite Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films via Cu-Zn-Sn electrodeposition under a variable applied potential,” *J. Alloys Compd.*, vol. 783, pp. 524–532, 2019.
- [78] G. Banerjee, S. Das, and S. Ghosh, “Optical Properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) Made by SILAR Method,” *Mater. Today Proc.*, vol. 18, pp. 494–500, 2019.
- [79] S. Mahajan, E. Stathatos, N. Huse, R. Birajdar, A. Kalarakis, and R. Sharma, “Low cost nanostructure kesterite CZTS thin films for solar cells application,” *Mater. Lett.*, vol. 210, pp. 92–96, 2018.
- [80] Z. Su *et al.*, “Preparation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by sulfurizing stacked precursor thin films via successive ionic layer adsorption and reaction method,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 19, pp. 7678–7682, 2012.
- [81] S. S. Mali *et al.*, “Novel synthesis of kesterite Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> nanoflakes by successive ionic layer adsorption and reaction technique: Characterization and application,” *Electrochim. Acta*, vol. 66, pp. 216–221, 2012.
- [82] T. Schneller, R. Waser, M. Kosec, and D. Payne, *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*. Springer, 2013.
- [83] G. Hodes, *CHEMICAL SOLUTION DEPOSITION OF SEMICONDUCTOR FILMS*, Marcel Dek. 2002.
- [84] R. S. Mane and C. D. Lokhande, “Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 65, no. 1, pp. 1–31, 2000.
- [85] W. Andrés and V. Lozada, “DESARROLLO DE MATERIALES FOTOVOLTAICOS USADOS COMO VENTANA OPTICA EN CELDAS SOLARES,” 2011.
- [86] Walter Borchardt-Ott, *Crystallography An Introduction*, Tercera. Springer, 2011.

- [87] J. . Mullin, "crystallization," in *Crystallization*, Elsevier Ltd., 2001, p. 600.
- [88] S. Gupta *et al.*, "A low-cost, sulfurization free approach to control optical and electronic properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> via precursor variation," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 157, pp. 820–830, 2016.
- [89] E. M. Mkawi, Y. Al-Hadeethi, E. Shalaan, and E. Bekyarova, "Fabricating chalcogenide Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) nanoparticles via solvothermal synthesis: Effect of the sulfur source on the properties," *Ceram. Int.*, vol. 4, no. June, pp. 0–1, 2020.
- [90] A. Fischereder *et al.*, "Investigation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> formation from metal salts and thioacetamide," *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 11, pp. 3399–3406, 2010.
- [91] J. Henry, K. Mohanraj, and G. Sivakumar, "Effect of pH-induced on the photosensitivity of non-toxic Cu<sub>2</sub> ZnSnS<sub>4</sub> thin film by chemical bath deposition," *Int. J. Light Electron Opt.*, vol. 141, pp. 139–145, 2017.
- [92] F. Aslan, A. Göktaş, and A. Tumbul, "Influence of pH on structural, optical and electrical properties of solution processed Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin film absorbers," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 43, pp. 139–143, 2016.
- [93] T. F. Tadros, *Basic Principles of Interface Science and Colloid Stability*, Walter de. 2017.
- [94] P. Somasundaran, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, CRC press. 2006.
- [95] K. L. Mittal, "Contact Angle, Wettability and Adhesion," 2006, p. 600.
- [96] O. Reyes, D. Maldonado, J. Escorcía-García, and P. J. Sebastian, "Effect of temperature and pH on direct chemical bath deposition of cuprous oxide thin films," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, no. 18, pp. 15535–15545, 2018.
- [97] R. Zein and I. Alghoraibi, "Influence of bath temperature and deposition time on topographical and optical properties of nanoparticles ZnS thin films synthesized by a chemical bath deposition method," *J. Nanomater.*, vol. 2019, 2019.
- [98] S. Pandharkar *et al.*, "Soft annealing effect on the properties of sputter grown Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) thin films for solar cell applications," *Mater. Today Proc.*, vol. 4, no. xxxx, pp. 1–7, 2020.
- [99] C. Gao, H. Shen, F. Jiang, and H. Guan, "Preparation of Cu<sub>2</sub> ZnSnS<sub>4</sub> film by

- sulfurizing solution deposited precursors,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 261, pp. 189–192, 2012.
- [100] E. Indubala, V. Sudha, S. Sarveshvaran, S. Harinipriya, and A. Y. Mamajiwala, “Unusual composition of CZTS: Elemental sulfurization and solution method,” *Mater. Today Proc.*, vol. 8, pp. 393–401, 2019.
- [101] C. Sripan, V. E. Madhavan, A. K. Viswanath, and R. Ganesan, “Sulfurization and annealing effects on thermally evaporated CZTS films,” *Mater. Lett.*, vol. 189, no. November 2016, pp. 110–113, 2017.
- [102] A. Emrani, P. Vasekar, and C. R. Westgate, “Effects of sulfurization temperature on CZTS thin film solar cell performances,” *Sol. Energy*, vol. 98, no. PC, pp. 335–340, 2013.
- [103] M. P. Suryawanshi *et al.*, “A chemical approach for synthesis of photoelectrochemically active Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) thin films,” *Sol. Energy*, vol. 110, pp. 221–230, 2014.
- [104] E. Indubala, S. Sarveshvaran, V. Sudha, A. Y. Mamajiwala, and S. Harinipriya, “Secondary phases and temperature effect on the synthesis and sulfurization of CZTS,” *Sol. Energy*, vol. 173, no. July, pp. 215–224, 2018.
- [105] Y. Altowairqi *et al.*, “The effect of annealing conditions: Temperature, time, ramping rate and atmosphere on nanocrystal Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) thin film solar cell properties,” *Mater. Today Proc.*, vol. 18, pp. 473–486, 2019.
- [106] I. Gupta and B. C. Mohanty, “Eliminating secondary phases: Understanding kesterite phase evolution of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films grown from ethanol based solutions with high photosensitivity,” *Sol. Energy*, vol. 181, no. January, pp. 214–221, 2019.
- [107] N. M. Shinde, D. P. Dubal, D. S. Dhawale, C. D. Lokhande, J. H. Kim, and J. H. Moon, “Room temperature novel chemical synthesis of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) absorbing layer for photovoltaic application,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 47, no. 2, pp. 302–307, 2012.
- [108] S. Ma *et al.*, “Synthesis of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin film through chemical successive ionic layer adsorption and reactions,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 349, pp. 430–436, 2015.

- [109] S. S. Mali, P. S. Shinde, C. A. Betty, P. N. Bhosale, Y. W. Oh, and P. S. Patil, "Synthesis and characterization of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by SILAR method," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 73, no. 6, pp. 735–740, 2012.
- [110] R. Garza-Hernández, S. Lugo-Loredo, and F. S. Aguirre-Tostado, "The role of copper during the growth of stoichiometric Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> by successive ionic layer adsorption and reaction method," *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 4, pp. 5185–5192, 2020.
- [111] G. Zangari, *Fundamentals of electrodeposition*, no. 1836. Elsevier, 2018.
- [112] R. Manivannan and S. N. Victoria, "Preparation of chalcogenide thin films using electrodeposition method for solar cell applications – A review," *Sol. Energy*, vol. 173, no. August, pp. 1144–1157, 2018.
- [113] G. Panzeri *et al.*, "Copper electrodeposition onto zinc for the synthesis of kesterite Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> from a Mo/Zn/Cu/Sn precursor stack," *Electrochem. commun.*, vol. 109, no. October, p. 106580, 2019.
- [114] M. Jeon, Y. Tanaka, T. Shimizu, and S. Shingubara, "Formation and characterization of single-step electrodeposited Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films: Effect of complexing agent volume," *Energy Procedia*, vol. 10, pp. 255–260, 2011.
- [115] S. Azmi *et al.*, "Towards phase pure kesterite Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> absorber layers growth via single step free sulfurization electrodeposition under a fixed applied potential on Mo substrate," *J. Alloys Compd.*, vol. 842, p. 155821, 2020.
- [116] H. Toura, Y. H. Khattak, F. Baig, B. M. Soucase, M. E. Touhami, and B. Hartiti, "Effect of complexing agent on the morphology and annealing temperature of CZTS kesterite thin films by electrochemical deposition," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 19, no. 5, pp. 606–613, 2019.
- [117] K. V. Gurav *et al.*, "Electrosynthesis of CZTS films by sulfurization of CZT precursor: Effect of soft annealing treatment," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 283, pp. 74–80, 2013.
- [118] B. S. Pawar *et al.*, "Effect of complexing agent on the properties of electrochemically deposited Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) thin films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 5, pp. 1786–1791, 2010.
- [119] Y. H. Khattak, F. Baig, H. Toura, I. Harabi, S. Beg, and B. M. Soucase, "Single step electrochemical deposition for the fabrication of CZTS kesterite thin films for solar

- cells,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 497, no. May, p. 143794, 2019.
- [120] A. Tang, J. Liu, J. Ji, M. Dou, Z. Li, and F. Wang, “One-step electrodeposition for targeted off-stoichiometry Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 383, pp. 253–260, 2016.
- [121] T. Shiyani, D. Raval, M. Patel, I. Mukhopadhyay, and A. Ray, “Effect of initial bath condition and post-annealing on co-electrodeposition of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 171, pp. 63–72, 2016.
- [122] Y. Wang, Y. Du, L. Meng, Y. Li, Z. Li, and Q. Tian, “Solution-processed method for high-performance Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> thin film solar cells and its characteristics,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 98, no. October, p. 109485, 2019.
- [123] I. Gupta, K. J. Tiwari, P. Malar, and B. C. Mohanty, “Evaluating the role of precursor concentration in facile conformal coating of sub-micrometer thick Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> films using non-toxic ethanol based solutions,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 494, no. January, pp. 795–804, 2019.
- [124] C. Xue, J. Li, Y. Wang, G. Jiang, L. Weifeng, and C. Zhu, “Fabrication of Cu<sub>2</sub>ZnSn(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub> solar cells by ethanol-ammonium solution process,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 383, pp. 90–97, 2016.
- [125] A. Manuscript, “Novel Non-Hydrazine Solution Processing of Earth-Abundant Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> Absorbers for Thin-Film Solar Cells,” *J. Mater. Chem. A*, no. 207890, p. 21, 2013.
- [126] Y. Sun, H. Zheng, X. Li, K. Zong, H. Wang, and J. Liu, “Reaction routes for the formation of a Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> absorber material from homogenous ethanol-based solution,” *RSC Adv.*, vol. 3, pp. 22095–22101, 2013.
- [127] M. Jiang, F. Lan, X. Yan, and G. Li, “Cu<sub>2</sub>ZnSn(S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>4</sub> thin film solar cells prepared by water-based solution process,” vol. 227, no. 3, pp. 223–227, 2014.
- [128] V. T. Nguyen *et al.*, “Influence of sulfate residue on Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films prepared by direct solution method,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 136, pp. 113–119, 2015.
- [129] M. Cao *et al.*, “One-step deposition of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films for solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 117, pp. 81–86, 2013.



- [130] S. W. Shin *et al.*, "Studies on Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) absorber layer using different stacking orders in precursor thin films," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 12, pp. 3202–3206, 2011.
- [131] A. Tang *et al.*, "Electrodeposition mechanism of quaternary compounds Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>: Effect of the additives," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 427, pp. 267–275, 2018.