



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

CARACTERIZACION ELECTRICA Y ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE DEL COMPUESTO $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ PARA SER USADO COMO CAPA ABSORBENTE EN CELDA SOLARES

Neyder Jesús Seña Gaibao

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física
Bogotá, Colombia
2013

CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA Y ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE DEL COMPUESTO $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ PARA SER USADO COMO CAPA ABSORBENTE EN CELDAS SOLARES

Neyder Jesús Seña Gaibao

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ciencias Física

Director (a):
Doctor en Física, Anderson Dussan Cuenca.

Línea de Investigación:
Materiales para Aplicaciones Fotovoltaicas
Grupo de Investigación:
Materiales Nanoestructurados y sus Aplicaciones

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física
Bogotá, Colombia
2013

Dedicatoria

A mi familia, por su apoyo y comprensión incondicional durante este tiempo. En especial a mi mamá, a quien debo mi dedicación y amor a la ciencia; a mi papá, con quien di mis primeros pasos y de quien debo lo que soy y he logrado, y a mis hermanas por los gratos recuerdos que tengo.

Agradecimientos

Al Dr. Anderson Dussan C., quien me aceptó en el grupo y que ha dirigido esta tesis, por su incondicional, ferviente e inestimable contribución en las sugerencias, interpretaciones y reflexiones surgidas durante el desarrollo de este documento, así como su valiosa personalidad que lo hacen un excelente director y jefe. Al Dr. Rer. Nat. Gerardo Gordillo Guzmán, director del Laboratorio en materiales semiconductores y energía solar, por permitirme trabajar en el laboratorio, y desarrollar mi tesis de maestría satisfactoriamente. Al Dr. Freddy Mesa por su interés en mi trabajo, por los valiosos comentarios acerca del tema y los resultados obtenidos en este documento.

Quiero también agradecer a Johan Manuel Murillo Magister en Ciencias Físicas, por su asesoramiento e importante ayuda en el montaje y la manipulación tanto de la muestras como del sistema experimental. A Heiddy Paola Q estudiante del física quien me ha aportado valiosos comentarios e interpretación de los resultados finales. Al personal del Taller de Mecánica, por su amabilidad y gentileza al momento requerir su ayuda. De antemano le agradezco a todos los que de una u otra forma han permitido que este trabajo llegue a feliz término y que han hecho que mi estadía en esta ciudad haya sido agradable y provechosa.

Resumen

En este trabajo presentamos un estudio de las propiedades de transporte eléctrico de películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) preparadas a través del método PVD variando en un amplio rango la temperatura del sustrato (T_s) y la masa (M_x). Las medidas de conductividad y resistividad en función de la temperatura fueron realizadas entre 120 y 400K. Se evidenció que para la región de altas temperaturas ($> 300\text{K}$) los portadores son térmicamente activados con una única energía de activación que cambia con T_s y M_x . para la región de bajas temperaturas ($< 300\text{K}$), se estableció, para todas las muestras, que el mecanismo de transporte es Hopping de rango variable (VRH). Se obtuvieron los parámetros Hopping a partir del modelo difusional y la teoría de percolación.

Palabras Clave

Semiconductores, propiedades eléctricas, VRH

Abstract

In this work we study the electrical transport properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) thin films prepared by PVD method varying the parameters of deposition as substrate temperature (T_s) and mass (M_x). The conductivity measurements were varied for a range wide. Conductivity and resistivity measurements as a function of temperature were obtained between 120 and 400k. It was observed, that high-temperature range above room temperature ($> 300\text{k}$) the carrier transport is thermally activated, with a single activation energy that changes with the variation of T_s and M_x . In the low-temperature range ($< 300\text{k}$), variable range Hopping (VRH) was established as a predominant electronic transport mechanism for all samples. Hopping parameters were obtained by diffusional model and percolation theory.

Keywords

Semiconductor, electrical properties, VRH

Contenido

Lista de Figuras	Pág.
Lista de Tablas	VII
	IX
1. Capítulo 1:	
1.1 Introducción General	1
1.2 Referencias Capítulo 1	5
2. Capítulo 2: Generalidades de los Semiconductores	
2.1 Semiconductores	6
2.2 Semiconductores de Conducción Intrínseca	7
2.3 Semiconductores de Conducción Extrínseca	8
2.3.1 Dopado de un material semiconductor	8
2.3.2 Semiconductor tipo n	9
2.3.3 Semiconductor tipo p	9
2.4 Semiconductores de Gap Directo e Indirecto	9
2.5 Propiedades de los Semiconductores	10
2.5.1 Propiedades ópticas de los semiconductores	10
2.5.2 Propiedades estructurales de los semiconductores	11
2.5.3 Propiedades eléctricas de los semiconductores	12
2.5.3.1 Conducción eléctrica en semiconductores	12
2.5.3.2 Influencia de la temperatura en la conductividad eléctrica	13
2.6 Fenómenos de Transporte Eléctrico en Semiconductores	14
2.6.1 Conducción en los estados extendidos ($E > E_C$)	14
2.6.2 Conducción en los estados localizados en la cola de la banda de conducción ($E_A < E < E_C$)	15
2.6.3 Conducción en los estados localizados en la vecindad del nivel de Fermi ($E \sim E_F$)	15
2.7 Referencias Capítulo 2	17
3. Capítulo 3: Compuesto Cuaternario $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	
3.1 Introducción	19
3.2 Formación del Compuesto Cuaternario $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	20
3.3 Métodos de Fabricación del Compuesto Cuaternario $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	21
3.3.1 Características del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ crecido por Magnetron Sputtering	22
3.3.2 Características del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ crecido por	23

selenización en varias etapas.	
3.4 Propiedades del Compuesto CZTSe como Capa Absorbente en Celdas Solares	24
3.5 Propiedades Estructurales del Compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	24
3.6 Propiedades Ópticas del Compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	26
3.7 Propiedades Eléctricas del Compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	26
3.8 Aplicaciones del Compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ como Capa Absorbente	27
3.9 Referencias Capítulo 3	29
4. Capítulo 4: Caracterización del Compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	
4.1 Técnicas de Deposición de Películas Delgadas	33
4.1.1 Descripción general de la técnica PVD	33
4.2 Preparación y Obtención del Compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	34
4.3 Caracterización del Compuesto Cuaternario	37
4.3.1 Caracterización estructural y de la fase	37
4.3.2 Caracterización eléctrica	38
4.4 Referencias Capítulo 4	41
5. Capítulo 5: Resultados y Discusión	
5.1 Introducción	42
5.2 Propiedades Estructurales	43
5.3 Propiedades Eléctricas y de Transporte	49
5.3.1 Medidas de Conductividad	50
5.3.2 Mecanismos de Transporte eléctrico	53
5.4 Referencias Capítulo 5	57
6. Conclusiones	59
7. Publicaciones y participaciones en eventos	61
8. Perspectivas y sugerencias para futuros trabajos	65

Lista de figuras

	Pág.
Capítulo 1	
Figura 1.1: Consumo energético mundial de las últimas décadas.	2
Figura 1.2: Generación mundial de energía fotovoltaica 2000 al 2012.	3
Figura 1.3: Instalaciones fotovoltaicas por tecnología al final del 2011.	3
Figura 1.4: Desarrollo en la producción de sistemas fotovoltaicos por tecnologías.	3
Capítulo 2	
Figura 2.1: Comportamiento de conductores y semiconductores en función de T.	7
Figura 2.2: σ Vs T según el dopado en el Si.	7
Figura 2.3: σ Vs energía fotón.	7
Figura 2.4: Estructura cristalina de un material semiconductor.	8
Figura 2.5: a) Enlaces covalentes a 0 K, b) Generación de pares electrón-hueco, (aporte de energía: térmica, fotón,...), c) Regeneración de pares electrón-hueco.	8
Figura 2.6: Semiconductor: a) Gap directo b) Gap indirecto.	10
Figura 2.7: Esquema del movimiento de portadores a) proceso de difusión, b) portadores para un semiconductor extrínseco tipo n (izquierda), y tipo p (derecha).	12
Figura 2.8: Influencia de la temperatura en la conductividad del Ge.	13
Figura 2.9: Influencia T en la conductividad de los semiconductores extrínsecos.	13
Capítulo 3	
Figura 3.1: Evolución de la estructura de la familia diamantina.	20
Figura 3.2: Estructura cristalina de la Calcopirita CIS, Estannita y Kesterita CZTSe.	21
Figura 3.3: XRD en función de la temperatura de sustrato.	23
Figura 3.4: XRD del CZTSe para diferentes temperaturas del sustrato.	25
Figura 3.5: Curvas de transmitancia: a) En función de la temperatura del sustrato, b) En función del material	26
Figura 3.6: Gráfico de Arrhenius para σ Vs $1/T$, semiconductor tipo n.	27
Capítulo 4	

Figura 4.1:	Sistema de evaporación utilizado para la obtención del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ por el método de co-evaporación.	35
Figura 4.2:	Diagrama de fases para la obtención del compuesto CZTSe.	36
Figura 4.3:	Ruta de preparación para la obtención del compuesto CZTSe	36
Figura 4.4:	Patrón de difracción del compuesto cuaternario $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. En el inset de la figura se muestra la estructura cristalográfica en referencia a la ubicación atómica de los átomos del compuesto. Los valores encontrados para cada uno de los planos de difracción se reportan en el cuadro anexo.	38
Figura 4.5:	Esquema del método de las cuatro puntas. ϵ_A y ϵ_B son los potenciales de contacto.	39
Figura 4.6:	Configuración de los contactos sobre la muestra.	39
Figura 4.7:	Muestra contactada sobre el puck de resistividad del PPMS.	40
Capítulo 5.....		
Figura 5.1:	Compuesto cuaternario $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, la correspondencia de los picos característicos indica claramente que el compuesto ha cristalizado con fase CZTSe y estructura cristalina.	43
Figura 5.2:	Espectros XRD del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ variando la temperatura del sustrato en la evaporación del Cu. En el inset de la figura se muestra en detalle el doble pico en $2\theta = 27.1^\circ$	44
Figura 5.3:	Desdoblamiento en el pico principal del $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ cuando se varía la $T_S(\text{Cu})$	45
Figura 5.4:	a) Espectros Raman del CZTSe cuando se varía la $T_S(\text{Cu})$. b) Detalle de la forma del pico $\nu = 195 \text{ cm}^{-1}$ para la muestra CZTSe con $T_S(\text{Cu}) = 673 \text{ K}$. Ajuste Gaussiano.	46
Figura 5.5:	Espectros XRD del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ variando la masa de Cu. En el inset de la figura se muestra en detalle el doble pico para $2\theta = 27.1^\circ$	47
Figura 5.6:	Espectros XRD del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ variando la temperatura del sustrato en la evaporación del ZnSe. En el inset de la figura se muestra en detalle el pico para $2\theta = 27.1^\circ$	48
Figura 5.7:	Espectros XRD del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ variando la masa de ZnSe. En el inset de la figura se muestra en detalle el doble pico para $2\theta = 27.1^\circ$	49
Figura 5.8:	Desdoblamiento de la fase correspondiente al pico principal del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ cuando se varía la $M(\text{ZnSe})$	49
Figura 5.9:	Medidas de conductividad Eléctricas del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$: a) Variando la temperatura del sustrato en la evaporación del Cu, b) Variando la masa de Cu	50
Figura 5.10:	Medidas de Conductividad Eléctricas del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$: a) Variando la temperatura del sustrato en la evaporación del ZnSe, b) Variando la masa de ZnSe.	52
Figura 5.11:	Medidas de Conductividad Eléctricas del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$: a) Variando la temperatura del sustrato en la evaporación del Cu, b) Variando la masa de Cu.	54
Figura 5.12:	$\ln(R)$ Vs $1/T^{1/4}$ para el compuesto CZTSe, donde, a) $M(\text{ZnSe}) = 0.134 \text{ g}$, b) $T_S(\text{ZnSe}) = 573 \text{ K}$	55

Lista de Tablas

	Pág.
Capítulo 2	
Tabla 2.1: Conductividad eléctrica de los materiales según su clasificación.	6
Capítulo 3	
Tabla 3.1: Posiciones atómicas para las Estannita y Kesterita.	21
Tabla 3.2: Reportes en la identificación estructural para la Estannita y Kesterita.	21
Capítulo 4	
Tabla 4.1: Rango de variación de los parámetros de deposición en muestras de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$.	35
Tabla 4.2: Distancia entre los distintos terminales del puck para cada una de las muestras contactadas	40
Capítulo 5	
Tabla 5.1: Picos característicos del $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ y los parámetros de red asociados a este compuesto obtenido experimentalmente para este trabajo.	44
Tabla 5.2: Valores de las energías de activación obtenidos para las muestras de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ variando tanto la temperatura del sustrato en la etapa de evaporación del Cu - " $T_S(\text{Cu})$ " (a) y la variación de la masa del Cu - " $M(\text{Cu})$ " (b).	51
Tabla 5.3: Valores de E_a para el compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. a) Variando la $T_S(\text{ZnSe})$ y b) Variando la masa del ZnSe.	53
Tabla 5.4: Valores para R_{hopp} y W_{hopp} para $T = 100 \text{ K}$, en las muestras CZTSe variando la temperatura del sustrato durante la etapa de evaporación del Cu. Para el cálculo de $N(E_{\text{Fermi}})$ se asumió $c = 2.0$, $\gamma = 257 \text{ \AA}$.	54
Capítulo 6	
Tabla 6.1: Parámetros óptimos para el crecimiento del compuesto cuaternario $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	60

Lista de abreviaturas y símbolos

A lo largo de esta tesis abreviaturas y símbolos pueden aparecer de vez en cuando. La siguiente pretende ser una guía de referencia rápida.

CO₂	Dióxido de Carbono
CBD	Chemical Bath Deposition (Deposición en Baño Químico)
PVD	Physical Vapor Deposition (Deposición por Evaporación Física)
CIGS	Cu(In,Ga)Se ₂
CZT(S,Se)	Cu ₂ ZnSnS ₄ , Cu ₂ ZnSnSe ₄
DC	Direct Current
XRD	X-ray Diffraction
σ, Ω	Conductividad eléctrica, Ohmios
ND	Concentración de impurezas
Eg, Ea	Energía del GAP, Energía de Activación
GaAs	Arseniuro de Galio
InP, GaP	Fosfuro de Indio, Fosfuro de Galio
InSb	Antimonio de Indio
CdS, CdTe	Sulfuro de Cadmio, Telurio de Cadmio
BC, BV	Banda de Conducción, Banda de Valencia
μm, μA	Micrómetro, microamperio
nm	Nanómetro
mm, mV	Milímetro, mili voltio
K	Kelvin
k	Vector de onda
eV	Electronvoltio
T_s	Temperatura del Sustrato,
M(Cu), M(ZnSe)	Masa del Cobre, Masa del ZnSe
Torr	una unidad de presión, 1 Torr = 0.99999985 mm Hg
VRH	Variable Range Hopping (Hopping de Rango Variable)
R_{hopp}, W_{hopp}	Radio Hopping, Energía de Salto Hopping

Capítulo 1

1.1 Introducción

El incremento en la temperatura a nivel mundial ha repercutido en forma desfavorable en la parte ambiental y de salud, este calentamiento es atribuido a la excesiva acumulación en la atmósfera de gases de efecto invernadero. Uno de estos gases el dióxido de carbono (CO_2) se encuentra en concentraciones (partes por millón ppm) por encima de niveles seguros, la quema de combustibles fósiles para satisfacer la gran demanda energética mundial es la principal responsable de dichas concentraciones (ver Fig. 1.1) [1-3]. Si no somos capaces de reducir las concentraciones actuales de CO_2 presentes en la atmósfera en este siglo, existe el riesgo de que se derritan los casquetes polares y se libere a la atmósfera gas metano, el cual es otro gas de efecto invernadero que se encuentra atrapado a nivel subterráneo. Si bien concientizar a la población sobre este problema y hacer que se tomen los respectivos correctivos no es tarea fácil, aunque tampoco inverosímil. Resulta por tanto pertinente minimizar la quema de carbono, gas y petróleo y promover la utilización de fuentes energéticas renovables, como lo son la energía solar, eólica, entre otras. Las investigaciones a nivel mundial referente a este tema, los avances tecnológicos y nuevas políticas gubernamentales han

permitido un crecimiento en capacidad instalada de sistemas fotovoltaicos para la generación limpia de electricidad (ver Fig. 1.2) [2-4]. En su edición número 62 del BP Statistical Review of World Energy revela cómo en el 2012 se presenció el mayor incremento anual, en la producción de petróleo y gas natural debido a la creciente producción de hidrocarburos no convencionales como el petróleo de formaciones compactas tight oil. El desafío es por tanto poder aprovechar las fuentes renovables de energía y suministrar a más lugares los recursos energéticos de formas seguras y competitivas. La gran demanda energética ha sido jalonada por las economías emergentes, siendo China e India quienes sumaron cerca del 90% de ese incremento. Hace solamente veinte años, las economías emergentes suponían solamente el 42% del consumo mundial, esta cifra alcanza el 56% en la actualidad. Por segundo año consecutivo, las interrupciones en el suministro de petróleo de África y Oriente Medio fueron compensadas entre otros por productores de Oriente Medio, el carbón continuó siendo el combustible fósil de más rápido crecimiento, con China consumiendo ahora, por primera vez, la mayoría del carbón mundial pero también fue el combustible fósil que experimentó el crecimiento más débil, teniendo en cuenta su promedio histórico [4-8].

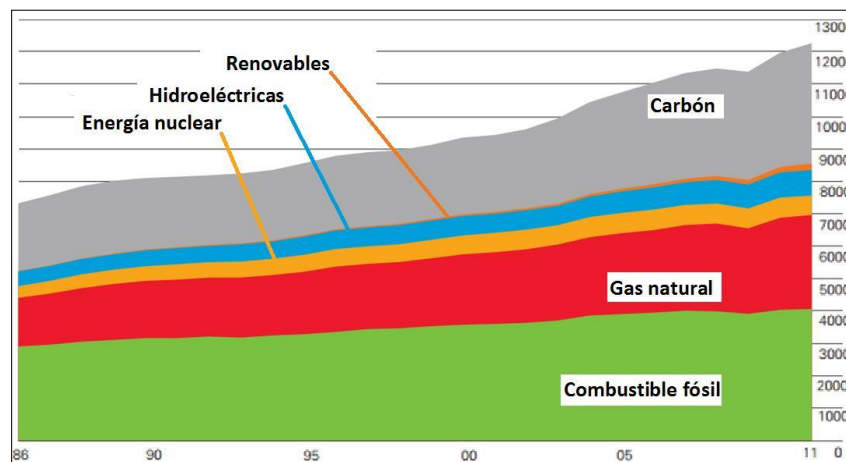


Figura 1.1. Consumo energético mundial de las últimas décadas [3].

Las energías hidroeléctrica y renovable compitieron con el carbón en la generación de electricidad en donde las renovables en la generación eléctrica crecieron un 15,2% y batieron su propio record al alcanzar el 4,7% de la producción eléctrica mundial (ver fig 1.3 y 1.4). Las emisiones globales de dióxido de carbono (CO₂) originadas por el uso de energía continuaron creciendo en 2012, pero a un ritmo más lento que en 2011. El menor uso de carbón contribuyó a que EE.UU. redujese sus emisiones de dióxido de carbono a niveles de 1994, y las emisiones de la UE se redujeron pese a la mayor cuota de mercado del carbón en la generación eléctrica en detrimento del gas natural [4-8].

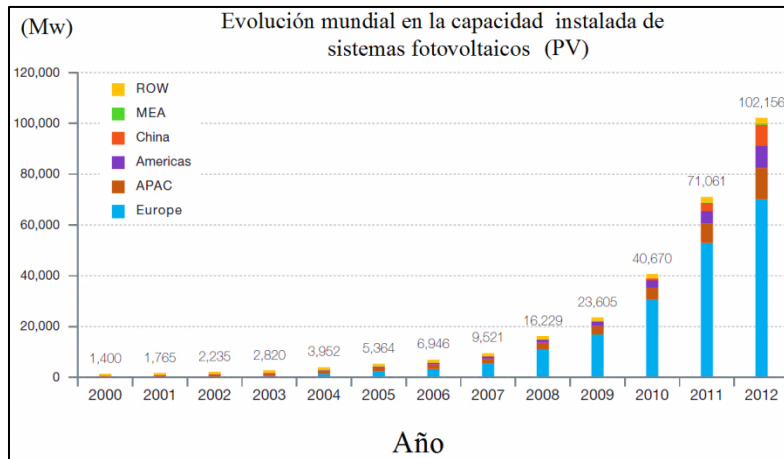


Figura 1.2. Generación mundial de energía fotovoltaica 2000 al 2012 [8]

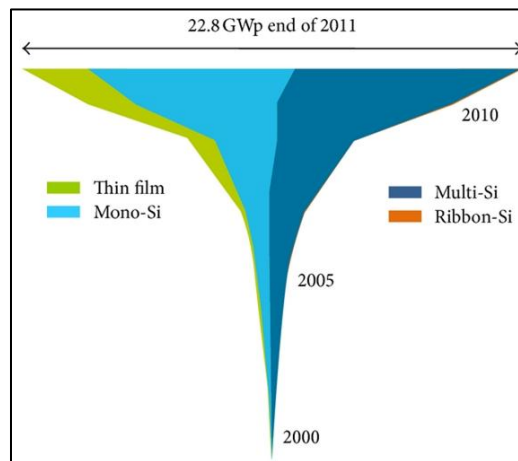


Figura 1.3. Instalaciones fotovoltaicas por tecnología al final del 2011 [8].

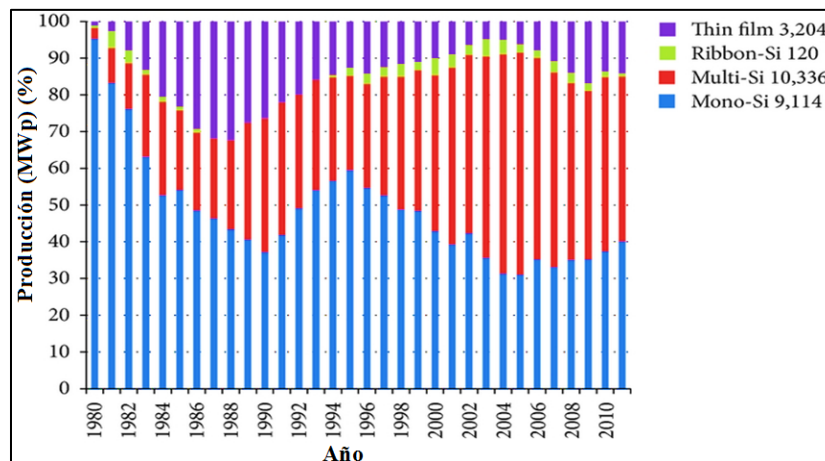


Figura 1.4. Desarrollo en la producción de sistemas fotovoltaicos por tecnologías [8].

Respecto a los sistemas fotovoltaicos, estos pueden utilizarse para producir, regular o acumular energía eléctrica siendo fiables, duraderos (25 ~ 30 años), de fácil instalación y bajo costo de mantenimiento, a pesar de tener un alto

costo inicial para ponerlos en funcionamiento así como su bajo rendimiento comparado con otros sistemas de generación eléctrica (eólica, hidráulica) [2,5-8]. El estudio exhaustivo en las propiedades de los semiconductores ha permitido desarrollar celdas solares con eficiencias superiores al 35% [8-11]. La comprensión de cómo interaccionan los electrones y huecos con la red cristalina dentro del material, ya sea por procesos de difusión, tunelamiento, saltos energéticos, entre otros permiten entender los mecanismos de conducción y de transporte asociados a estos materiales [11-13].

Los conceptos de densidad de estados, estados ocupados, estados vacíos, centros de atrapamiento y su relación con la distribución de Fermi-Dirac, se aplican tanto a materiales cristalinos como para no cristalinos y su entendimiento ha permitido comprender la relación entre el factor cristalino, los estados localizados y el umbral de movilidad, en las propiedades eléctricas y de transporte asociadas a los semiconductores [13-16]. A continuación se describe esquemáticamente el contenido de este trabajo por secciones. La primera parte de esta tesis (capítulos 1 y 2), está relacionada con conceptos básicos referidos a sistemas fotovoltaicos, física de los semiconductores, modelos de transporte eléctrico y la obtención de algunas expresiones básicas de la conductividad. Dentro de los modelos de transporte citados, se propone que dependiendo del rango de temperatura en que él se trabaje, la conducción se produce por diversos factores asociados a diferentes estados: extendidos, de cola de banda y localizados; en ellos es posible la consideración de conducción mediante saltos, conocidos como "Hopping" y pueden estar asociados a dos tipos: saltos de distancia variable (Variable Range Hopping – VRH), saltos entre vecinos cercanos. La segunda sección (capítulos 3 y 4) se presentan diversos resultados experimentales así como las propiedades que adquiere este compuesto según el método de fabricación, de manera análoga se presenta un estudio del compuesto cuaternario $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ detallando el procedimiento experimental para su obtención y los equipos utilizados en su caracterización. La tercera sección (capítulo 5) se muestran los resultados experimentales obtenidos a partir de medidas de difracción de rayos-X (XRD) y conductividad en función de la temperatura (σ Vs $1/T$). Se muestra que a partir de lo obtenido, se pone de manifiesto la existencia de estados localizados en las cercanías del nivel de Fermi, y el efecto que tiene en la conductividad del material los parámetros empleados en la fabricación de las películas. Posterior a esto se propone un modelo que describe el comportamiento del transporte eléctrico en el material para cierto rango de temperatura. Finalmente en la cuarta sección (capítulos 6-8) concluimos los resultados encontrados, resumiendo los principales hallazgos de la tesis y proponiendo líneas de investigación para el futuro.

1.2 Referencias Capítulo 1

- [1] J. Hansen, M. Sato, P. Kharecha, D. Beerling, R. Berner, V. Masson-Delmotte, M. Pagani, M. Raymo, D. L. Royer, J. C. Zachos. (2008): *Target Atmospheric CO₂: Where Should Humanity Aim?*. The Open Atmospheric Science Journal, vol. 2, issue 1, pp. 217-231.
- [2] Hironori Katagiri, Kazuo Jimbo, Win Shwe Maw, Koichiro Oishi, Makoto Yamazaki, Hideaki Araki, Akiko Takeuchi. (2009): *Development of CZTS-based thin film solar cells*. Thin Solid Films. Vol. 517. Issue 7. Pp 2455-2460.
- [3] Solar generation 6. (2009): *Solar photovoltaic electricity empowering the world*. European Photovoltaic Industry Association (EPIA).
- [4] Maycock, P. (2004): *Photovoltaic technology, performance, cost and market forecast*. PV Energy systems.
- [5] World Economic and Social Survey 2009. (2009): *Promoting Development, Saving the Planet*. Department of Economic and Social Affairs. United Nations, New York, 2009 E/2009/50/Rev.1 ST/ESA/319.
- [6] Agrawala, Shardul, and Samuel Fankhauser, eds. (2008): *Economic Aspects of Adaptation to Climate Change: Costs, Benefits and Policy Instruments*. Paris: Organization for Economic Cooperation and Development.
- [7] Beddington, J., and others (2012). *Achieving food security in the face of climate change*. Final report from the Commission on Sustainable Agriculture and Climate Change. Copenhagen: CGIAR Research Program on Climate Change, Agriculture and Food Security.
- [8] U. Gangopadhyay, S. Jana, and S. Das. (2013): State of Art of Solar Photovoltaic Technology. Conference Papers in Energy. Volume 2013. Article ID 764132
- [9] B., Jörn, and K. von Teichman (2010): *Integrating disaster risk reduction and climate change adaptation: key challenges - scales, knowledge, and norms*. Sustainability Science, vol. 5, No. 2, pp. 171-184.
- [10] BP Christof Rühl, Londres. (2013). Statistical Review of World Energy. bp.com/statisticalreview.
- [11] Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa, Wilhelm Warta, Ewan D. Dunlop. (2012): *Solar cell efficiency tables (version 39)*. Research and Applications. Volume 20, Issue 1. pp. 12 - 20.
- [12] L. L. Kazmerski. (2012): *Solar Photovoltaics Technology: No Longer an Outlier*. *Comprehensive Renewable Energy*. pp. 13 - 30.
- [13] T. Unold, C.A. Kaufmann. (2012): *Chalcopyrite Thin-Film Materials and Solar Cells*. pp. 399 - 422.
- [14] Hilary D. Brewster. (2009): *Solid State Physics*. First Edition. Oxford Book Company.
- [15] James Patterson, Bernard Bailey. (2007): *Solid-State Physics Introduction to the Theory*. Second Edition. Springer.
- [16] John J. Quinn, Kyung-Soo Yi. (2009): *Solid State Physics Principles and Modern Applications*. Springer.
- [17] Kevin F. Brennan April S. Brown. (2002): *Theory of modern electronic semiconductor devices*. Georgia Institute of Technology. INC. 2002.

Capítulo 2

Generalidades de los Semiconductores

2.1 Semiconductores

Los semiconductores son elementos que tienen una conductividad eléctrica inferior a la de un metal pero superior a la de un buen aislante (ver Tabla 2.1), cuando aumenta la temperatura interna en los metales la resistencia eléctrica interna aumenta, mientras que en los semiconductores esta disminuye, para semiconductores como el Germanio (Ge) y el Silicio (Si); su conductividad los situarían próximos a los aislantes, pero si introducimos pequeñas cantidades de otros elementos (dopado), la conductividad puede modificarse, por ejemplo, aumentar y situarse cercana al valor de conductividad de los conductores. La figura 2.1 muestra el comportamiento de σ Vs T para el Cu y el Ge [1-3].

Tabla 2.1 Conductividad eléctrica de los materiales según su clasificación.

Conductividad ($\Omega.cm$) ⁻¹	Tipo de material	Ejemplo
$< 10^{-8}$	Aislante	cuarzo, plástico
10^{-8}	Semiconductor puro	Si, Ge
$10^{-8} - 10^6$	Semiconductor con impurezas	Si, Ge dopados
$10^6 - 10^8$	Conductor	plata, cobre

En la figura 2.2 se presentan σ Vs T tanto para el Si puro y para el Si dopado (con dos impurezas diferentes) en el caso del Si dopado con concentraciones de impurezas $N_D \sim 10^{19}$ y $10^{20} m^{-3}$ cuando la temperatura T

aumenta ligeramente se observa un aumento de σ muy por encima del comportamiento presentado por el Si puro, esto pone de manifiesto el mejoramiento en el proceso de transporte de carga del material con la introducción de impurezas.

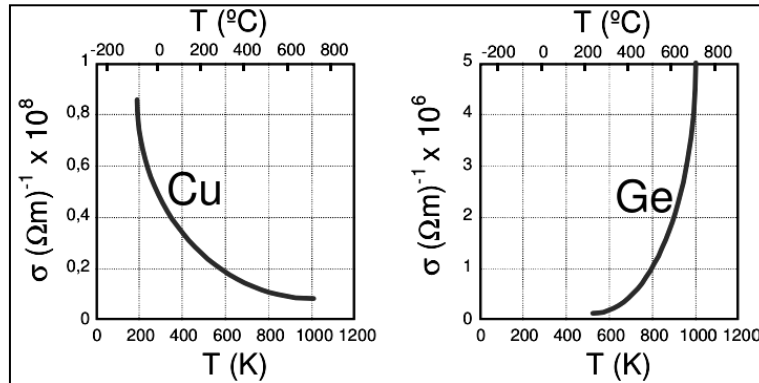


Figura 2.1. Comportamiento de conductores y semiconductores en función de T [1].

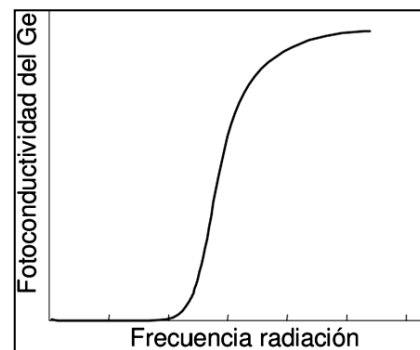
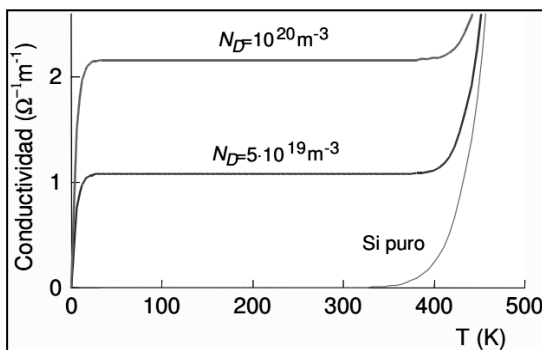


Figura 2.2. σ Vs T según el dopado en el Si [1].

Figura 2.3. σ Vs energía fotón [1].

2.2 Semiconductores de Conducción Intrínseca

En la estructura cristalina del Si cada átomo está rodeado de cuatro átomos vecinos, y con cada uno de ellos comparte dos electrones, uno del propio átomo y otro del átomo vecino, dando lugar a la distribución espacial de la figura 2.4, cada átomo de Si sería el centro de un tetraedro formando enlaces covalentes [1-3]. En la figura 2.5, las esferas grandes representan los núcleos junto con las capas completas de electrones, y las esferas pequeñas representan los electrones compartidos a temperaturas muy bajas, $T \rightarrow 0$ K, donde todos los electrones de valencia se encuentran ligados a sus átomos. Al aumentar T, los electrones ligados pueden adquirir la suficiente energía para romper el enlace y convertirse en electrones libres dentro del sólido, esto explica el aumento de σ al aumentar T

o irradiar al semiconductor (ver Fig. 2.2 y 2.3). Una vez el electrón ha abandonado un enlace se produce una vacante denominada hueco que se comporta, como si de una partícula con carga positiva se tratase, y aunque no sean electrones libres sí pueden saltar de un enlace a otro próximo, necesitando menor energía que la necesaria para romper el enlace [1-3].

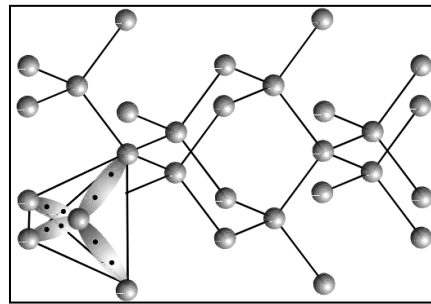


Figura 2.4. Estructura cristalina de un material semiconductor [1].

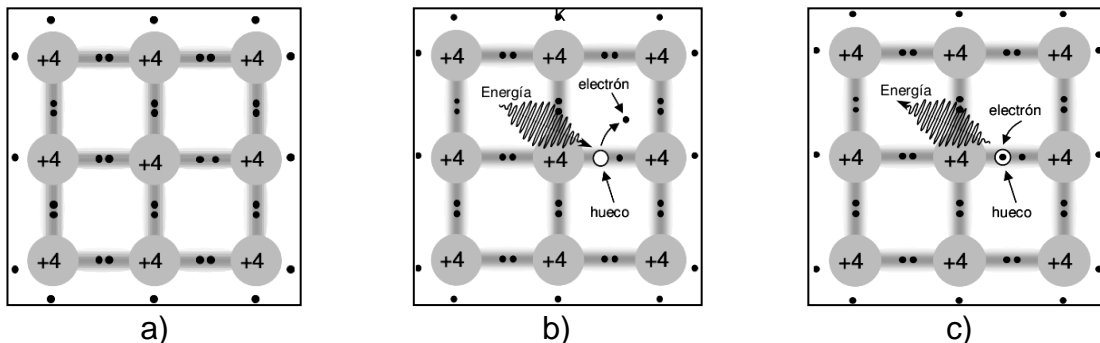


Figura 2.5: a) Enlaces covalentes a 0 K, b) Generación de pares electrón-hueco, (por energía: térmica, fotón,...), c) Regeneración de pares electrón-hueco [2, 3]

2.3 Semiconductores de Conducción Extrínseca

2.3.1 Dopado de un material semiconductor

Si en la estructura del silicio (Fig. 2.4) introducimos pequeñas cantidades de átomos de similar tamaño pero con cinco o tres electrones en su capa de valencia, a manera de impurezas, el efecto sería cambiar la cantidad de portadores de carga en el material, sin perder la neutralidad eléctrica del mismo, por ende se estría (dopado) [1-4]. De esta manera, dependiendo del dopado podemos controlar el valor de la conductividad y cuál sería el portador mayoritario de carga en el semiconductor, y según el tipo de portador responsable de la conducción los semiconductores se pueden clasificar en dos grupos materiales tipo n y tipo p.

2.3.2 Semiconductor tipo n

Si en el semiconductor se sustituyen de la red cristalina algunos sus átomos por otros de radio atómico similar que tengan cinco electrones en la última capa (átomos donadores), por ejemplo fósforo (P), arsénico (As) o antimonio (Sb), el electrón que no forma parte del enlace covalente, incluso a temperaturas bajas se encuentra muy débilmente atraído y con energías del orden de 0,05 eV se convierte en un electrón de conducción. En este caso tenemos un material cuyos portadores mayoritarios son los electrones los cuales no crean huecos puesto que no forman parte del enlace covalente entre los átomos [4,5]. Lo anterior justifica que a energías tan pequeñas incluso a T muy bajas la conductividad aumente hasta cierto valor del cual no crece más hasta que la temperatura es suficientemente alta como para generar pares electrón-hueco (Fig. 2.2). Como la generación de pares electrón-hueco continúa debido al incremento en T aparecen más huecos en el material convirtiéndose estos en los portadores minoritarios. [4,5].

2.3.3 Semiconductor tipo p

Si la sustitución se hace por átomos con un electrón menos en la última capa, por ejemplo aluminio (Al), galio (Ga) o indio (In), se tendrían impurezas aceptoras que generarían vacantes en la red, a este tipo de semiconductor se le denomina tipo p. En este caso un electrón de un enlace próximo puede ocupar ésta vacante con muy poca energía (del orden de 0.05 ~ 0.16 eV en el Si) creándose un hueco que puede moverse por la red [4,5]. Igual que en los semiconductores tipo n, hace falta muy poca energía para que aparezca este hueco, lo cual justifica el aumento brusco de la concentración de huecos y, por lo tanto, de σ desde bajas temperaturas (ver Fig. 2.2). Estos huecos son los portadores mayoritarios, los electrones procedentes de la ruptura de enlaces covalentes, serán los portadores minoritarios [4,5].

2.4 Semiconductores de Gap Directo e Indirecto

En la figura 2.6-a, cuando en un semiconductor de gap directo se le suministra a un electrón la suficiente energía este puede pasar de la banda de

valencia a la banda de conducción sin cambiar su momento, sin embargo para materiales con gap indirecto el borde superior de la banda de valencia y el borde inferior de la banda de conducción no coinciden para el mismo punto en el espacio k , se sucede entonces una variación en el momento del electrón y por lo tanto la transición ocurre con ayuda de la red creando fonón (Fig. 2.6-b) [4-6].

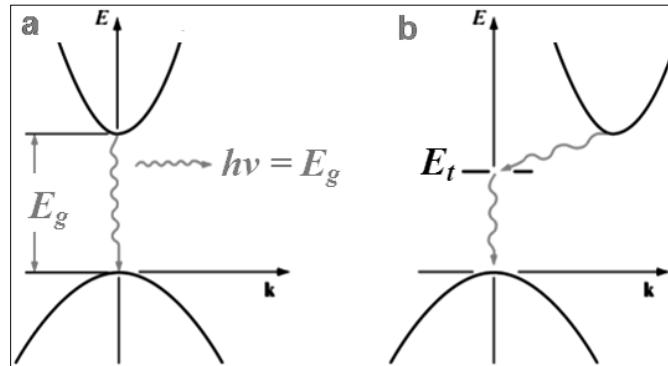


Figura 2.6: Semiconductor: a) Gap directo b) Gap indirecto [6].

2.5 Propiedades de los Semiconductores

2.5.1 Propiedades ópticas de los semiconductores

La interacción entre una onda electromagnética y un medio material puede describirse en términos macroscópicos, mediante sus parámetros ópticos, para los semiconductores el hecho de que muchas de sus propiedades pueden controlarse mediante impurezas al punto de situarlos entre los aislantes y conductores genera una gran variedad de fenómenos de absorción óptica según la naturaleza de las transiciones internas [7]. Dentro de los mecanismos que se pueden resaltar:

- i. **Absorción intrínseca:** Transición de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción y procesos de absorción por estados ligados electrón-hueco.
- ii. **Absorción extrínseca:** Transiciones entre los niveles energéticos internos de las impurezas y defectos.
- iii. **Absorción por vibraciones de la red.**

La absorción de fotones de energía mayor que E_g (foto excitación), promueve electrones de la banda de valencia a la banda de conducción y por cada electrón promovido se produce un hueco en la banda de valencia. Los pares

electrón – hueco foto generados son portadores libres con cargas opuestas que, en ausencia de un campo eléctrico, recombinan rápidamente (~30 ns) liberando el exceso de energía principalmente como calor (recombinación no radiativa) y en algunos casos, con emisión de fotones (recombinación radiativa) [7-9]. La recombinación puede ser parcialmente suprimida mediante un campo eléctrico que separa espacialmente los electrones y los huecos, o en presencia de trampas o de aceptores de electrones o de huecos en la superficie del material. Los portadores de carga atrapados en estados superficiales pueden sobrevivir tiempos suficientemente largos como para reaccionar con otras sustancias cercanas a la superficie del semiconductor. El espectro de absorción del semiconductor define sus posibles usos, la absorbancia aumenta drásticamente para longitudes de onda del orden de $\lambda = E_g/hc$, donde h es la constante de Planck y c es la velocidad de la luz. En el entorno de E_g , la variación del coeficiente de absorción depende del material y la longitud de onda utilizada, en estos casos, la transición de la banda de valencia a la banda de conducción es asistida por un fonón (vibración de la red). Si se busca excitar al semiconductor con luz solar, la cola de la banda de absorción deberá solaparse con el espectro de la radiación solar en la superficie terrestre [7-11].

2.5.2 Propiedades estructurales de los semiconductores

La estructura cristalina de los semiconductores es en general compleja aunque puede visualizarse mediante superposición de estructuras más sencillas. La estructura más común es la del diamante, presente en el Si, Ge y GaAs en donde cada átomo se encuentra unido a otros cuatro mediante enlaces covalentes con simetría tetraédrica en donde puede presentarse en forma mono cristalina, policristalina y amorfa, estas formas permiten vislumbrar el comportamiento eléctrico final en cuanto a la resistividad y la movilidad y su aplicación depende de estas [8-10]. Cuando los átomos vecinos son diferentes, existe una asimetría en la distribución de la carga electrónica que se desplaza hacia el átomo más electronegativo o anión. La contribución iónica es un tanto mayor cuanto mayor es la diferencia de electronegatividad entre los átomos que componen el cristal. Así, los semiconductores III-V (GaAs, InP, GaP, InSb, etc.) son menos iónicos que los semiconductores II-VI (CdS, CdTe, ZnSe, etc.) [11-13].

2.5.3 Propiedades eléctricas de los semiconductores

2.5.3.1 Conducción eléctrica en semiconductores

Las propiedades eléctricas de los semiconductores vienen básicamente determinadas por la presencia de electrones en la BC y de huecos en la BV (dado que son estos portadores de carga los que determinan el flujo de corriente eléctrica en el material). En estos, no existen estados vacíos contiguos al máximo de la banda de valencia. Para hacerse libres, los electrones deben superar la diferencia de energía entre estos dos estados, que es aproximadamente igual a la energía del intervalo prohibido, E_g . A menudo la excitación energética proviene de una fuente no eléctrica tal como calor o luz, sobre todo la primera. El número de electrones excitados térmicamente (por energía calórica) a la banda de conducción depende del intervalo prohibido de energía, así como de la temperatura. A una temperatura dada, cuanto mayor es E_g , menor es la probabilidad que un electrón de valencia pase a un estado energético dentro de la banda de conducción, lo cual resulta en un número menor de electrones de conducción. En otras palabras, cuanto mayor es el intervalo prohibido de energía, menor es la conductividad eléctrica para una determinada temperatura [8, 9]. Al aumentar la temperatura en un semiconductor se produce un aumento de energía térmica disponible para la excitación de los electrones. Por consiguiente más electrones son promovidos a la banda de conducción, lo cual origina un aumento de la conductividad. El enlace en los semiconductores es covalente y es relativamente débil, esto implica que los electrones de valencia no están fuertemente ligados a los átomos y pueden separarse por excitación térmica. Las corrientes que se producen en los semiconductores pueden ser debidas tanto a los electrones libres como a huecos, además existen mecanismos tales como corrientes de desplazamiento, corrientes de difusión que son las responsables de dichas corrientes (Fig. 2.7). Cuando se presentan colisiones ente los portadores y otros portadores o núcleos, iones, etc., se produce una disminución de la movilidad que a su vez varía la conductividad del material [8, 9,13].

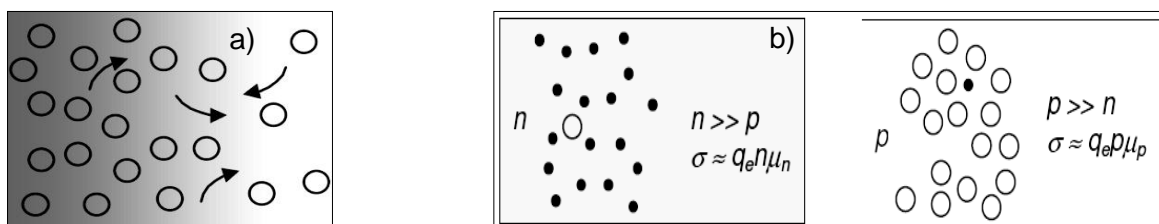


Figura 2.7. Movimiento de portadores a) difusión, b) para un semiconductor extrínseco tipo n (izquierda), y tipo p (derecha).

2.5.3.2 Influencia de la temperatura en la conductividad eléctrica

La conductividad de los semiconductores depende de la concentración y la movilidad de los portadores de carga, estas magnitudes son resultado de procesos físicos diferentes que están relacionadas directamente con la temperatura, la cual define las condiciones en las que tiene lugar la conducción [10]. Dependiendo del rango de temperaturas, el comportamiento eléctrico del semiconductor tendrá características definidas para el movimiento de los portadores. Al aumentar la temperatura (T), la concentración intrínseca de portadores aumenta y es de esperar un aumento en σ , en la figura 2.8 se muestra la influencia de T para el Ge.

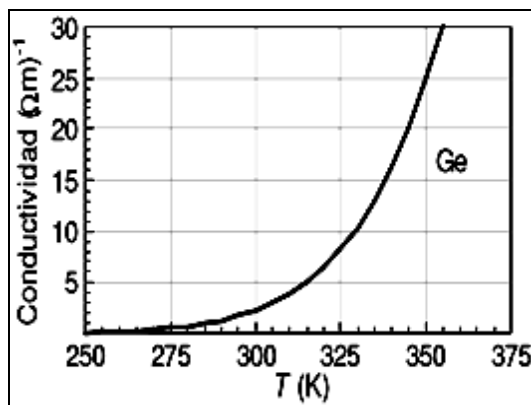


Figura 2.8. Influencia de la temperatura en la conductividad del Ge [10].

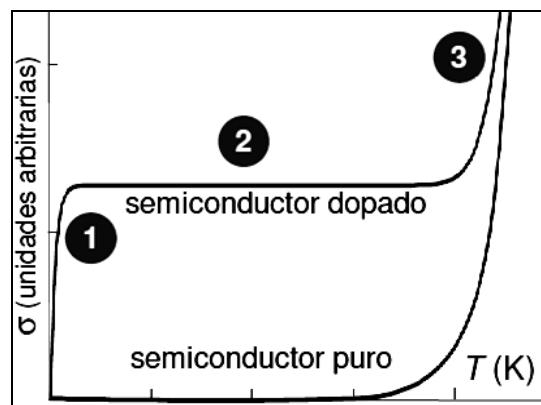


Figura 2.9. Influencia de la T en la conductividad de los semiconductores extrínsecos [10].

En un semiconductor dopado (Fig. 2.9), es distinto por la presencia de impurezas en la que se observa que al aumentar la temperatura ligeramente por encima de $T = 0$ K, (región 1), los átomos de las impurezas se ionizan debido a la baja energía y la concentración de portadores es significativa posibilitando la conducción. En un semiconductor puro o intrínseco, no se ha alcanzado todavía la temperatura en la cual se produce la ionización de los átomos del semiconductor y por tanto la conductividad es prácticamente nula [10]. Cuando T aumenta nuevamente σ no aumenta de modo sensible (Fig. 2.9 - región 2) por que se han ionizado todas las impurezas y el único proceso que aporta nuevos portadores de carga libres es la generación térmica de pares electrón-hueco. Los pares electrón-hueco generados térmicamente son cuantitativamente insignificantes a $T \leq 300$ K, tanto para semiconductores dopados como para intrínsecos pero recordando que es lo mismo trabajar con un semiconductor tipo p o tipo n puesto que no se requiere igual energía para mover un electrón o un hueco, (dependiendo del material y la concentración de portadores) [10-13]. En la región (3), si T alcanza valores más altos, los pares electrón-hueco generados térmicamente empiezan a

ser lo suficientemente significativos como para que su número sea comparable o mayor a los que teníamos procedentes de las impurezas y por tanto se observa un aumento sistemático en la conductividad del material.

2.6 Fenómenos de Transporte Eléctrico en Semiconductores

La medida de la conductividad a oscuras en función de la temperatura, constituye el método más utilizado para la caracterización eléctrica de estos materiales, mediante los resultados obtenidos es posible posterior a un estudio obtener información acerca de los mecanismos de transporte que tienen lugar y la densidad de estados tanto en el gap como en las colas de las bandas. Con base en el modelo desarrollado por Davis y Mott se establecen tres procesos de conducción para el estudio del transporte eléctrico [10-29]. A muy bajas temperaturas $T \leq 20$ K, la conducción puede ocurrir por efecto túnel asistido térmicamente entre los estados en el nivel de Fermi, mientras que a temperaturas intermedias $50 \leq T \leq 300$ K, los portadores de carga son excitados y alcanzan los estados localizados en las colas de la banda; los portadores en estos estados pueden tomar parte en el transporte de carga eléctrica solamente mediante saltos. A temperaturas altas ($T \geq 300$ K), los portadores son excitados a través del borde de movilidad a los estados extendidos [10-29].

2.6.1 Conducción en los estados extendidos ($E > E_C$)

La variación de σ con respecto a la energía, puede expresarse de la forma

$$\frac{d\sigma}{dE} = -e \cdot N(E) \cdot \mu(E) \cdot k \cdot T \cdot \frac{\delta f(E)}{\delta E} \quad (1)$$

Donde $f(E)$ es la función de distribución de Fermi-Dirac, dada por:

$$f(E) = \left[1 - \exp\left(\frac{E_C - E_F}{k \cdot T}\right) \right]^{-1} \quad (2)$$

En el caso no degenerado y suponiendo una densidad de estados y movilidad constantes en la BC, para electrones excitados por encima del umbral de movilidad (E_C) presentará una conductividad (suponiendo $\sigma \propto T$) [10-29]:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_C}{k \cdot T}\right) \quad (3)$$

El factor σ_0 es independiente de la temperatura.

2.6.2 Conducción en los estados localizados en la cola de la banda de conducción ($E_A < E < E_C$)

Si la función de onda está localizada, la conducción puede ocurrir solamente por saltos activados térmicamente "Hopping". Cuando un electrón se mueve de un estado localizado a otro, intercambiará energía con un fonón. Por tanto la movilidad es activada térmicamente, $W \sim kT$, siendo [10-29]:

$$\sigma_{hop} = \sigma_{0-hop} \left[\frac{k \cdot T}{\Delta E} \right] \cdot C_1 \cdot \exp \left(- \frac{E_C - E_F + W}{k \cdot T} \right) \quad (4)$$

Donde W es la diferencia de energías entre los estados, conocida como energía de activación de "Hopping" y C_1 está dado por:

$$C_1 = 1 - \exp \left[- \frac{\Delta E}{k \cdot T} \right] \cdot \left[1 + \frac{\Delta E}{k \cdot T} \right] \quad (5)$$

2.6.3 Conducción en los estados localizados en la vecindad del nivel de fermi ($E \sim E_F$)

Si el nivel de Fermi se encuentra en una banda de los estados localizados, tal como predice el modelo de Davis-Mott, los portadores pueden moverse entre los estados vía tunelamiento asistido por fonones siendo análoga a la conducción por impurezas a bajas temperaturas en semiconductores fuertemente dopados y altamente compensados; a medida que disminuye la temperatura, el número y energía de los fonones decrece y los saltos asistidos por fonones más energéticos se harán progresivamente menos favorables [10-29]. Los portadores tenderán a saltar a largas distancias con el fin de encontrar lugares que estén energéticamente más próximos que los vecinos más cercanos. Este mecanismo es el llamado salto de distancia variable o rango variable y la conductividad queda como:

$$\sigma = \sigma_0(T) \cdot \exp \left(- \frac{A}{T^{\frac{1}{4}}} \right) \quad (6)$$

Donde v_{ph} es la frecuencia típica de los fonones en el material.

$$\sigma_0(T) = \frac{e^2}{2(8 \cdot \pi)^{\frac{1}{2}}} \cdot v_{ph} \cdot \left[\frac{N_F}{\alpha \cdot k \cdot T} \right] \quad (7)$$

$$A = 2.1 \cdot \left[\frac{\alpha^3}{k \cdot N_F} \right]^{\frac{1}{4}} \quad (8)$$

En la zona 3 de la figura 2.9 para semiconductores dopados, está caracterizada por valores altos en μ y N , de modo que df/dE tiene un valor pequeño de tal forma que el producto de los tres términos determina que la conducción sea mediante estados extendidos. En la zona 2 tanto μ como N tienen valores pequeños pero df/dE tiene un valor elevado de tal forma que la conducción es en los estados localizados en las colas de las bandas. Por último en la zona 1 tanto μ como N tienen valores pequeños pero df/dE tiene un valor muy elevado de tal forma que la conducción es predominantemente en los estados de defectos o localizados en las cercanías del nivel de Fermi [10-29].

2.7 Referencias Capítulo 2

- [1] Krishna Seshan. (2002): *Handbook of thin-film deposition process and techniques, Principles, Methods, Equipment and Applications Second Edition*. Santa Clara, California. ISBN 0-8155-1442-5.
- [2] Michael Stavola. (1999): *Identification of defects in semiconductors and semimetals, Volume 51B*. Department of physics Lehigh university Bethlehem, Pennsylvania. ISBN: 978-0-12-752159-6
- [3] Kevin F. Brennan, Aprils S. Brown. (2002): *Theory of modern electronic semiconductor devices*. Georgia Institute of Technology. ISBN-13: 978-0471415411.
- [4] Yuri M. Galperin. (1999): *Doped Semiconductors: Role of Disorder*. Lectures at Lund University October-November 1999. Department of Physics, P.O. Box 1048 Blindern, 0316 Oslo.
- [5] D. R. Askeland, P. P. Phulé. (2004): *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. pp 817-820.
- [6] James Patterson, Bernard Bailey. (2010): *Solid State Physics Introduction to the Theory Second Edition*. Springer Heidelberg Dordrecht L. ISBN 978-3-642-02589-1.
- [7] John J, Quinn Kyung-Soo Yi. (2009): *Solid State Physics, Principles and Modern Applications*. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg. ISBN 978-3-540-92230-8.
- [8] B. Sapoval, C. Hermann. (1995): *Physics of semiconductors*. Springer-Verlag.
- [9] P.Y. Yu y M. Cardona. (1996): *Fundamentals of semiconductors*. Springer-Verlag.
- [10] Jef Poortmans, Vladimir Arkhipov. (2006): *Thin Film Solar Cells Fabrication, Characterization and Applications*. John Wiley & Sons Ltd. West Sussex PO19 8SQ, England.
- [11] Federico Capasso. (2000): *Intersubband Transitions in Quantum Wells Physics and Device Applications I, semiconductors and semimetals*. Volume 62, Institute for microstructural sciences national research council. Ontario, Canada. B. Murray y Hill, New Jersey.
- [12] *Introduction to Modern Solid State Physics*. (2011). Department of Physics. P.O. Box 1048 Blindern, 0316 Oslo.
- [13] *Wide Bandgap Semiconductors: Fundamental Properties and Modern Photonic and Electronic Devices*.(2008): ISBN-10 3-540-47234-7 Springer Berlin Heidelberg New York.
- [14] S. Siebentritt. (2006): *Wide-Gap Chalcopyrites*. ISBN-10 3-540-24497-2 Springer Berlin Heidelberg New York.

- [15] *Charge Transport in Semiconductors*. (2004): EE 698D. Advanced Semiconductor Physics. Department of Electrical Engineering University of Notre Dame.
- [16] M Jaros. (1985): *Electronic properties of semiconductor alloy systems*. School of Physics, The University, Newcastle upon Tyne NE1 7RU, UK. Rep. Prog. Phys. 48 (1985) 1091-1154.
- [17] A. Krier (Ed.). (2006): *Mid-infrared Semiconductor Optoelectronics*. Physics Department Lancaster University Lancaster UK. ISBN-13: 978-1-84628-208-9.
- [18] J. Michel Lourtioz, H. Benisty, V. Berger, J. Michel Gerard, D. Maystre, A. Tchelnokov. (2008): *Photonic Crystals Towards Nanoscale Photonic Devices*. Second Edition. ISBN 978-3-540-78346-6.
- [19] J. Dyre, Th. Schröder (2004): *Hopping models for ion conduction in noncrystals*. Arxiv.org reference: cond-mat/0407083.
- [20] W. Zhang, E. R. Brown, M. Martin (2013): *Saturated Low-Temperature Conductivity in Ultrafast Semiconductor Nanocomposites*. arXiv:1307.3605v1.
- [21] M. Vaziri. (1994): *Low-temperature conductivity of epitaxial ZnSe in the impurity band regime*. Department of Physics & Engineering Science, The University of Michigan–Flint, Flint, Michigan 48502.
- [22] A.L. Efros *thermodynamics and transport properties of interacting systems with localized electrons*. Department of Physics, University of Utah, Salt Lake City, UT 84112 USA.
- [23] H. Shukla (2008): *Conducting Nanocrystal Solids for Opto Electronic Devices*. Department of Electrical and Computer Engineering University of Toronto.
- [24] J. Daniel Bryan, Daniel R. Gamelin. (2005): *Doped Semiconductor Nanocrystals: Synthesis, Characterization, Physical Properties, and Applications*. Progress in Inorganic Chemistry, vol. 54, 47-126.
- [25] A. Khodja, J. Gemmer (2013): *Effect of short range order on transport in one-particle, tight-binding models*. DOI: 10.1103/PhysRevE.88.042103.
- [26] S.W. Tkaczyk (2000): *Electrical conductivity of the polycrystalline films of p-quaterphenyl*. Synthetic Metals 109. 249 – 254.
- [27] K.G. Lisunov, M.Guk, A. Nateprov, S. Levchenko, V. Tezlevan, E. Arushanov (2013): *Features of the acceptor band and properties of localized carriers from studies of the variable-range hopping conduction in single crystals of p-Cu₂ZnSnS₄*. Solar Energy Materials & Solar Cells 112. 127–133.
- [28] S.K. Mandal, S. Chaudhuri and A.K. Pal (1998): *Hopping conduction in nanocrystalline ZnSe films deposited by high pressure d.c. magnetron sputtering*. PII SO9659773 (98) 00098-1.
- [29] S.B. Concari a, R.H. Buitrago (): *Hopping mechanism of electric transport in intrinsic and p-doped nanocrystalline silicon thin films*. Journal of Non-Crystalline Solids 338–340 (2004) 331–335.

Capítulo 3

Compuesto Cuaternario $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

3.1 Introducción

Recientemente la investigación en celdas solares ha volcado parte de su atención en encontrar nuevos materiales que permitan ser utilizados en la fabricación de celdas solares, uno de estos estudios centra su atención en el remplazo de los materiales utilizados en las celdas solares basadas en CdTe y $\text{Cu}(\text{InGa})(\text{S}, \text{Se}_2)$ (CIGS) las cuales ostentas eficiencias de $\sim 20\%$ pero los materiales Te, Ga, In resultan escasos y algunos tóxicos [1-3]. Dentro de las propuestas para sustituir estas tecnología en la fabricación de celdas solares y sin comprometer la eficiencia alcanzada a futuro tenemos las basadas en el compuesto cuaternario $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ o CZTSe (Cooper Tin Zinc Selenide).

Este compuesto se deriva de la estructura calcopirita (CuFeS_2) la cual se ha destacado como fuerte alternativa de sucesión a los utilizados hasta el momento gracias a su alto rendimiento, estabilidad y con la ventaja de usar elementos abundantes y amables con el ambiente. El conocimiento de las propiedades físico-químicas de este compuesto y su comportamiento en general implica un conocimiento claro de los factores que influyen en el crecimiento de la fase cristalina, las propiedades ópticas, eléctricas y morfológicas [1-3].

3.2 Formación del Compuesto Cuaternario $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

Los materiales basados en las calcopiritas han sido estudiados a nivel mundial gracias a las potenciales aplicaciones se utiliza como capa absorbente en celdas solares (se han reportado eficiencias cercanas al 11 %) [4]. El compuesto se deriva de las calcopiritas, por medio de la sustitución de alguno de sus sus elementos del grupo III por dos elementos de los grupos II y IV. Es de saber que en el proceso de modificación de los átomos y el reordenamiento en los enlaces en la estructura de las Calcopiritas (CuFeS_2) resulta en la ontención de dos tipos de estructura asociadas al mismo compuesto, es to es, las Estanitas y las Kesteritas [5].

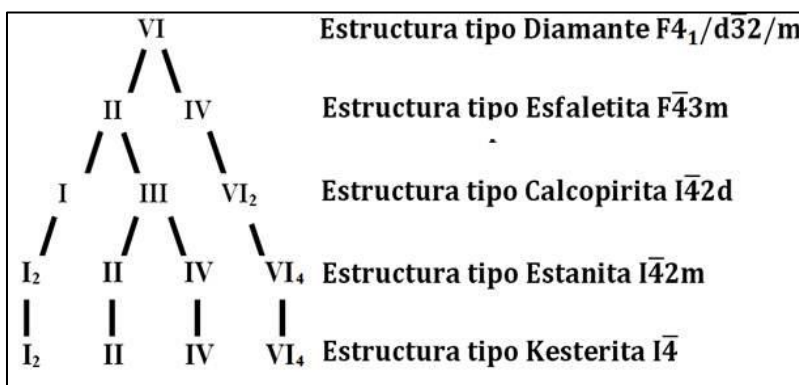


Figura 3.1. Evolución de la estructura de la familia diamantina [5]

En la figura 3.1 se aprecia la derivación de las Kesterita y Estanitas a partir de la manipulación de una estructura tipo diamante, a partir de la figura 3.2 se puede apreciar que esas se diferencian estructuralmente en la permutación en las posiciones que ocupan los átomos de Cu y Zn. Los iones de Cu^+ y Zn^{2+} tienen el mismo número de electrones, su factor de dispersión atómico experimentalmente es idéntico, por tanto estas estructuras son poco distinguibles a través de medidas de XRD lo cual hace necesario el uso de difracción de neutrones como una posible técnica para distinguir estas estructuras [5]. Aunque no son distinguibles estas dos estructuras por difracción de rayos-X (XRD), se puede hacer uso de los parámetros de red asociados a estas [7]. En las Tablas 3.1 y 3.2 se presentan las posiciones atómicas y los parámetros de red asociados a estas respectivamente. Es interesante ver que por distintos métodos de fabricación se pueden obtener las estructuras Kesterita y Estanita y según este método adquiere propiedades características.

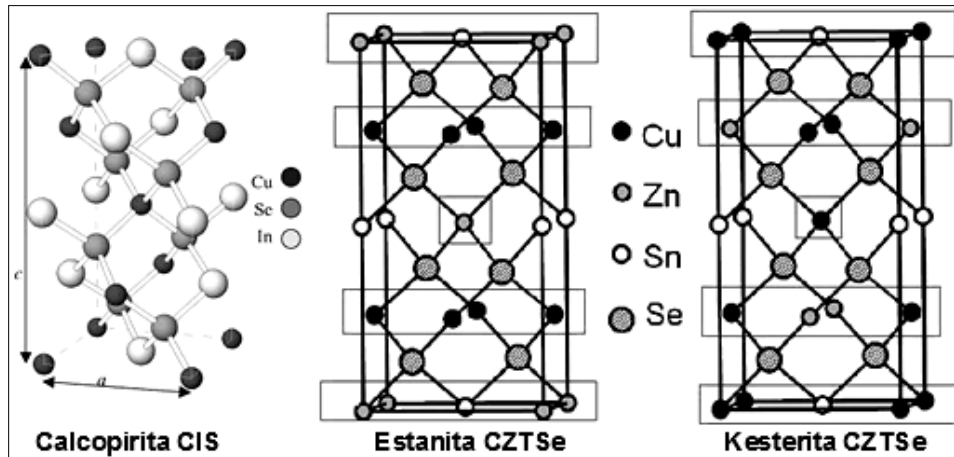


Figura 3.2. Estructura cristalina de la Calcopirita CIS, así mismo la Estanita y Kesterita [6]

Tabla 3.1 Posiciones atómicas para las estructuras Estanita y Kesterita [7]

Posición	Estanita Wyckoff / atom	Kesterita Wyckoff / atom
0, 0, 0	2a Zn ²⁺	2a Cu ¹⁺
1/2, 1/2, 1/2	2b Sn ⁴⁺	2b Sn ⁴⁺
0, 1/2, 1/4	4d Cu ¹⁺	2d Cu ¹⁺
0, 1/2, 1/4	-	2c Zn ²⁺
x, y, z	8i Se ²⁻	-
x, y, z	-	8g Se ²⁻

Tabla 3.2. Reportes en la identificación estructural para la Estanita y Kesterita [7]

Año	a	c	c/2a	Estructura
1997	-	-	-	Kesterita
2005	5.597	11.216	1.002	Estanita
2005	5.693	11.330	0.995	?
2006	-	-	-	Estanita
2007	5.776	11.677	1.011	Estanita
2008	5.680	11.360	1.000	Estanita
2008	5.690	11.410	1.003	Kesterita
2009	5.684	11.353	0.999	Estanita

3.3 Métodos de Fabricación del Compuesto Cuaternario Cu₂ZnSnSe₄

Las tecnologías utilizadas para la fabricación de películas delgadas son muchas y dentro de estas existen unas enfocadas a la fabricación de películas delgadas para celdas solares, las cuales han experimentado grandes avances en

el campo de la optimización. Debido a sus múltiples aplicaciones la deposición de películas delgadas se puede emplear en las siguientes áreas: microelectrónica, biocompatibilidad en implantes medico quirúrgicos, recubrimientos especiales, celdas fotovoltaicas entre otras. Refiriéndonos a los semiconductores la fabricación de estos se basa en procesos en fase gaseosa, sólida, líquida o vapor. No obstante hay procesos basados en descargas luminiscentes y “Sputtering” reactivo que se pueden considerar métodos físico-químicos de deposición [7, 8]. A continuación algunos de los métodos.

- **Métodos Físicos:** Evaporación (al vacío, reactiva, por haces de electrones, entre otros), epitaxia de haces moleculares MBE.
- **Métodos Físico-químicos:** “Sputtering” (de diodo, reactivo, de polarización, magnético, etc.), procesos por plasma (multi-magnético, MIBERS, ECR, ablación), procesos térmicos de formación (oxidación, nitruración, polimerización)
- **Métodos Químicos en Fase Gaseosa:** Deposición química en fase vapor (CVD) (MOCVD, APCVD, LPCVD, PHCVD, LCVD, PECVD), epitaxia en fase vapor, implantación iónica.
- **Métodos Químicos en Fase Líquida:** Electrodeposición (anodización, por desplazamiento, por reducción, electroforética), epitaxia en fase líquida, técnicas mecánicas (inmersión, centrifugación, pulverización)

3.3.1 Características del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ crecido por Magnetron Sputtering

El crecimiento por magnetron Sputtering se realiza en una atmósfera de argón (Ar) y/o Se a diferentes temperaturas de sustrato durante un tiempo determinado, por este método se ha reportado buena formación del compuesto cuaternario con la estequiometría del $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ [9]. Principalmente se ha estudiado la eficiencia final de la celda la cual arroja valores de 3.2 % siendo según algunos autores la mayor eficiencia reportada para un dispositivo basado CZTSe por este método [9]. Si bien, además del compuesto cuaternario se presentaron en la película fases secundarias atribuidas a los compuestos binarios de Cu_5Zn_8 y Cu_6Sn_5 [10]. Los parámetros de red que presenta el compuesto han sido $a = 5.684 \text{ \AA}$ y $c = 11.353 \text{ \AA}$ asociados a una estructura tipo Kesterita, en la cual las películas presentan un crecimiento bastante granular, estos granos se encuentran bastante juntos y con tamaños similares al espesor de la película del compuesto $\sim 2 \mu\text{m}$ [11]. Actualmente la caracterización de las películas por XRD y

Raman sugieren que el rango de temperaturas óptimo para la formación del CZTSe se encuentra entre 623 ~ 673 K, si bien es cierto que a temperaturas de 673 K hay una pérdida significativa en el Sn y Zn, cuando las muestras se depositan a bajas temperaturas aparecen fases secundarias de Cu con Se, Sn y Zn, y a temperaturas inferiores a 623 K no se forma el compuesto de SnSe como si lo hacen los de ZnSe y CuSe [12]. La pérdida en el Sn y el Zn fue resuelta mediante el aumento en la presión en la cámara hasta 1 mbar y aumentando la temperatura del sustrato a 793 K, si bien se mantuvo la fase del compuesto cuaternario aparecieron rastros de Cu_{2-x}Se [12]. Retomando la parte estructural, diversos autores reportaron también que el compuesto presenta estructura tipo Kesterita, conductividad tipo p, coeficientes de absorción y Gap de alrededor de 10^4 cm^{-1} y 1 eV respectivamente, además para el caso de crecimiento con temperaturas que oscilen entre 673 y 773 K la formación del compuesto se caracteriza por no presentar fases secundarias [13, 14].

3.3.2 Características del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ crecido por selenización en varias etapas por PVD

La técnica de crecimiento de películas delgadas mediante PVD es muy utilizada a nivel mundial por sus prestaciones así como por la facilidad de uso, esta técnica consiste en la evaporación de los precursores en diferentes atmósferas (gases) dependiendo de la aplicación final así como evaporarlos a la vez o por separado en varias etapas. El vapor del material fuente es transportado desde la fuente hasta el sustrato donde el vapor se condensa en una película sólida en la superficie [15, 16]. Por este método se obtienen buenos resultados en XRD como se muestra a continuación en la figura 3.3 en donde los patrones de difracción presentan buenas propiedades cristalinas [17-20].

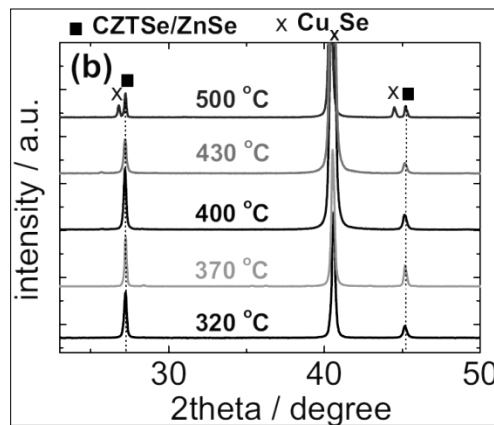


Figura 3.3. XRD en función de la temperatura de sustrato [21].

3.4 Propiedades del Compuesto CZTSe como Capa Absorbente en Celdas Solares

El compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ha demostrado tener buenas propiedades tanto ópticas como eléctricas y como se mencionó anteriormente los avances tecnológicos han permitido maximizar la cantidad de luz convertida en electricidad, se han implementado concentradores que enfocan un haz de luz sobre las celdas, a sí mismo también se han implementado las celdas solares tipo tándem [22, 23]. Uno de los primeros estudios sobre las propiedades de estos compuestos fue desarrollado por investigadores a cargo de H. Katagiri quienes por primera vez desarrollaron una celda solar basada en el compuesto CZTSe, la cual presentó una eficiencia del 0.66% que posteriormente fue mejorada hasta alcanzar un valor de 2.62 % lo anterior se produjo gracias al entendimiento en los procesos involucrados durante la fabricación [24]. Posteriormente se reportaron gracias a otros autores la obtención de la fase pura del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ así mismo se reportó que esta celda alcanzó eficiencias de 3.2 % y en posteriores procesos la celda llegó a valores de 9.15 % en la eficiencia de conversión [25, 26]. Si bien es importante obtener la fase de compuesto resulta más importante entender el efecto que tienen las relaciones de masa de los precursores $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ y Zn/Sn debido a que es con estas que se puede manipular a voluntad las propiedades finales de las películas sin variar la estequiometría, reflejándose esto en las propiedades ópticas, morfológicas y eléctricas óptimas para su uso en celdas solares [26]. En la actualidad es difícil encontrar estudios lo suficientemente detallados sobre el efecto de las relaciones de masas y su correlación con las fases secundarias presentes en las películas y como todo esto influye en la eficiencia final de la celda [27-29].

3.5 Propiedades Estructurales del Compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

Dependiendo del método de fabricación, la relación de masas, la velocidad de evaporación y el orden de evaporación de los precursores, se pueden obtener variaciones en la estequiometría, tamaño de grano y uniformidad de las películas, así mismo dependiendo de estas variaciones los espectros de rayos X revelarán la presencia de fases secundarias al igual que orientaciones preferenciales en el crecimiento de los cristales [30]. Las estructuras típicas en las que sintetiza el compuesto cuaternario CZTSe son las Kesteritas y las Estanitas, y cuando se

analiza el efecto que tiene la temperatura de selenización sobre las propiedades estructurales y morfológicas, se encuentra un favorecimiento en la formación de la estructura Kesterita, con tamaños de grano del orden de los 100 nm para (300 K) hasta aproximadamente 1 μm para (853 K) [31, 32]. En la mayoría de las muestras los patrones XRD presentan los picos correspondientes a la fase del compuesto CZTSe (JCPDS no. 70-8930) con picos principales a $2\theta = 27.2^\circ$, 45.1° , 53.4° , 72.4° , y 83.14° . Los cristales de CZTSe crecieron con orientación preferencial (112) aunque también en algunos casos se presentaron fases secundarias de los compuestos CuSe (JCPDS no. 049-1457) y CuSe₂ (JCPDS no. 071 – 0046) lo cual indicó que los precursores reaccionaron parcialmente [33].

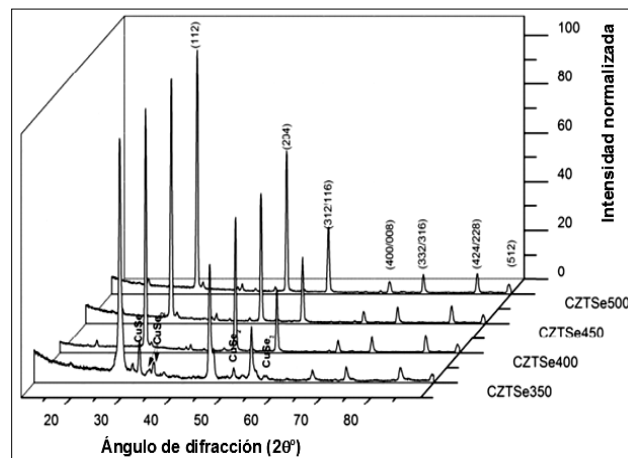


Figura 3.4. XRD del CZTSe para diferentes temperaturas del sustrato [33]

En este mismo estudio se analizaron los efectos que tiene sobre la fase del compuesto cuando se hacen variaciones en la temperatura del sustrato durante la evaporación, aquí se encontró que para temperaturas de sustrato de 523 a 573 K y un posterior recocido a 723 K, las películas presentaron además de la fase del CZTSe una fase secundaria atribuida al compuesto binario de ZnSe, cuando la temperatura del sustrato se elevó a 623 K, el material cristalizó como CZTSe tipo Kesterita y parámetros de red $a = 0,569$ nm, $c = 1,141$ nm, lo anterior mostró que al ser la temperatura del sustrato de 673 K y la temperatura de recocido de 723 K la fase del compuesto binario ZnSe desaparece, pero se favorece la del Cu_{2-x}Se [34]. Queremos resaltar aquí que una de las contribuciones importantes de nuestro trabajo, además de lo presentado más adelante, es la identificación por primera vez, de dos picos asociados a fases binarias que crecen en dependencia con la variación de los parámetros de deposición y hacen del compuesto cuaternario un material no puro sino más bien una mezcla de asociaciones de los elementos precursores.

3.6 Propiedades Ópticas del Compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

A partir de los análisis de transmitancia y UV-Vis-NIR, se encontró que las películas presentan alta transparencia para las longitudes de ondas correspondientes al infrarrojo (750 a 2500 nm) así como un alto grado de absorción para las longitudes de onda ultravioleta (300 a 500 nm). Estas películas exhiben un coeficiente de absorción mayor a 10^4 cm^{-1} así como un Gap directo de valor 1.56 eV [35]. Para este material se ha encontrado que existe una relación entre la fotoluminiscencia y la temperatura de excitación, en la cual, al aumentar T disminuye la intensidad de las bandas [36], y al analizar el efecto de la temperatura del sustrato (Fig. 3.5a) se encuentra que para 673 K el Gap óptico se sitúa entre 1.42 y 1.57 eV [37, 38]. También se ha reportado que si la temperatura del sustrato se encuentra entre 423 o 773 K las películas presentan baja transmitancia en el rango de longitudes de onda de 600 a 1000 nm, esta disminución en las transmitancia por efecto de la T_s es atribuida a una modificación en la configuración de las fronteras de los granos durante el crecimiento, afectando la rugosidad y por tanto la reflexión en la película [39].

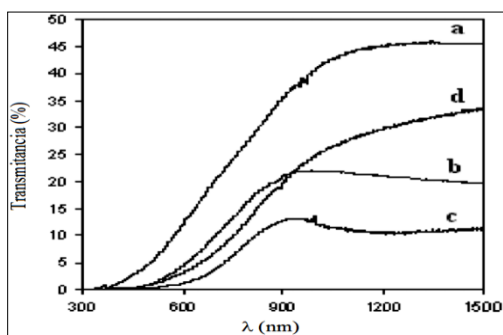


Figura 3.5a. Transmitancia en función de T_s : a) 523 K; b) 573 K; c) 623 K; d) 673 K [37].

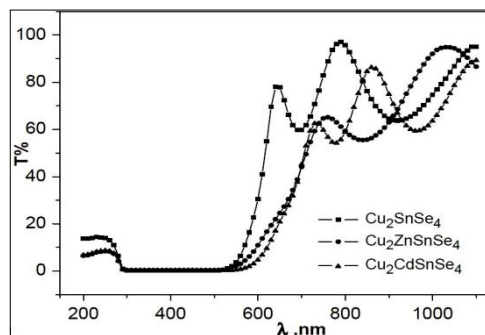


Figura 3.5b. Transmitancia para algunas Calcopiritas [38].

3.7 Propiedades Eléctricas del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

En la actualidad existen pocos estudios sobre las propiedades eléctricas del compuesto, si bien esto dificulta la corroboración de los resultados con los de otros autores, lo anterior permite ser de los primeros en explorar este campo así como obtener el comportamiento de dichas propiedades cuando se varían los parámetros de deposición. A partir de la aplicación del método de las cuatro puntas sobre las películas es posible obtener información que permite, tras un análisis comprender las propiedades eléctricas y de transporte involucradas en el

material. Uno de los pocos estudios reportados a la fecha encontró que para $T_S \sim 300$ K la resistencia eléctrica de las películas era de $4.5 \times 10^4 \Omega$, si se incrementaba la temperatura a 423 K el valor de la nueva resistencia disminuyó hasta $\sim 7.41 \times 10^3 \Omega$, la concentración de portadores en el material para el rango de temperaturas en la cual fue creada la película arroja que dicha concentración se encuentra entre 5.12×10^{17} y $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [40]. Análisis posteriores revelaron que para el intervalo de temperaturas comprendido entre 300 y 420 K en las películas se presentaban dos mecanismos de transporte eléctrico (Fig. 3.6) a bajas temperaturas (LT) y altas temperaturas (HT). En estos intervalos la conductividad del material se estimó en: $\sigma_{HT} = 1.18 \times 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, $\Delta E_{HT} = (0.81 \pm 0.02) \text{ eV}$, y $\sigma_{LT} = 1.18 \times 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ y $\Delta E_{LT} = (0.080 \pm 0.006) \text{ eV}$ [41]. Finalmente se encontró que la conductividad que presentaban las películas era inversamente proporcional a $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ [42, 43]. De la figura 3.6 para T bajas, la conductividad es asociada a la activación térmica en las impurezas, para T intermedias existe una saturación en el número de impurezas ionizadas, y a T altas, existe una transferencia de portadores desde la banda de valencia a la de conducción, mediante excitación térmica. Es importante de nuevo, resaltar aquí, que en este trabajo se reporta por primera vez un estudio de las propiedades eléctricas del material y se asocian los posibles mecanismos de transporte en función de las distintas regiones de T.

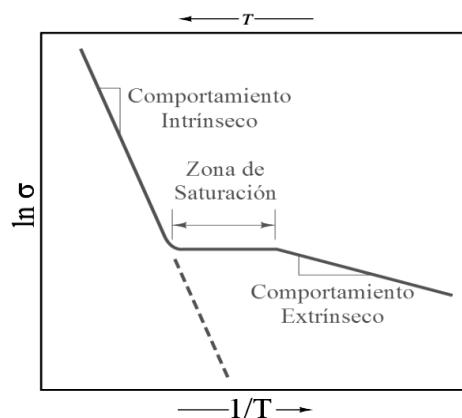


Figura 3.6. Gráfico de Arrhenius para σ Vs $1/T$, semiconductor tipo n [43].

3.8 Aplicaciones del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ como Capa Absorbente

Las celdas basadas en películas delgadas del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ están conformadas por materiales relativamente baratos, abundantes y poco tóxicos (cobre, zinc, estaño, selenio). El análisis en los factores de deposición del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) preparados por la técnica PVD, mostraron que

es posible alcanzar altas eficiencias en la conversión de energía, por mencionar la alcanzada de $\sim 8.9\%$ [44]. Así mismo, en cuanto a la temperatura del sustrato (T_S) valores adecuados de este parámetro permiten la obtención con fase cristalina del compuesto, el rango para el cual esto sucede se ha estimado ente los 523 a los 673 K de igual manera también se ha propuesto que para mejorar la estructura del compuesto es necesario un recocido a 723 K. Según los resultados obtenidos las películas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ tienen estructura tipo Kesterita con un Gap que se sitúa en el intervalo comprendido entre los 1.40 eV y 1.65 eV dependiendo de T_S como se ha mencionado a lo largo de este trabajo ya es claro que existen muchas formas en las que se puede obtener el compuesto, así mismo este compuesto se puede modificar al punto de adaptarlo a las necesidades del momento [45]. En este trabajo centramos nuestro interés en el conocimiento de las propiedades estructurales y eléctricas del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ con el fin de posibilitar el desarrollo futuro de una segunda etapa, de este proyecto, que contempla la fabricación de dispositivos fotovoltaicos de alta eficiencia. Por lo anterior no se contempla el desarrollo de celdas con el material cuaternario como capa absorbente.

3.9 Referencias Capítulo 3

- [1] Phys. Status Solidi (C) Volume 7. (2010): *Special Issue: 23rd International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors (ICANS 23)*. E-MRS 2009 Spring Meeting, Symposium N – Carbon Nanotubes and Graphene. Issue 3-4: pp. 473–1278.
- [2] Martin A. (2006): *Consolidation of thin-film photovoltaic technology: the coming decade of opportunity*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications. 14: pp. 383–392.
- [3] Branker, K. Pearce, J.M, Joshua M. Pearce. (2010): *Financial returns for government support of large-scale thin-film solar photovoltaic manufacturing in Canada*. Elsevier in its journal Energy Policy. Vol. 38. Issue: 8. pp. 4291-4303.
- [4] Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa, Wilhelm Warta, Ewan D. Dunlop. (2012): *Solar cell efficiency tables (version 39)*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications. Volume 20, Issue 1, pp. 12–20.
- [5] S. Schorr. (2007): *Structural aspects of adamantine like multinary chalcogenides*. Thin Solid Films. 515. pp. 5985–5991.
- [6] Min-Ling Liu, Fu-Qiang Huang, Li-Dong Chen, and I-Wei Chen. (2009): *A wide band gap p-type thermoelectric material based on quaternary chalcogenides of Cu_2ZnSnQ_4 (Q=S, Se)*. Applied physics letters 94. 02103.
- [7] P. Manuel P. S. (2011): *Chalcogenide Thin Films for Solar Cells: Growth and Properties*. Universidad de Aveiro, Departamento de Física.
- [8] Guy Brammertz, Marie Buffiere, Yves Mols, Marc Meuris and Jef Poortmans. (2012): *CZTSe thin-film solar cells results*. EE Times University.
- [9] G. Zoppi, I. Forbes, R. W. Miles, P. J. Dalez, J. J. Scragg and L. M. Peter. (2009): *$Cu_2ZnSnSe_4$ Thin Film Solar Cells Produced by Selenisation of Magnetron Sputtered Precursors*, Progress in photovoltaic: Research and applications. Photovolt: Res. Appl. 17: pp. 315–319.
- [10] Ichitsubo T, Matsubara E, Fujiwara K, Yamaguchi M, Irie H, Kumamoto S, Anada T. (2005): *Control of compound forming reaction at the interface between SnZn solder and Cu substrate*. Journal of Alloys and Compounds. 392: pp. 200–205.
- [11] Hiroaki Matsushita, Akinori Katsui. (2005): *Materials design for Cu-based quaternary compounds derived from chalcopyrite-rule*. Journal of Physics and Chemistry of Solids 66: pp. 1933–1936.
- [12] P. M. P. Salomé, P. A. Fernandes, A. F. da Cunha. (2009): *Morphological and structural characterization of $Cu_2ZnSnSe_4$ thin films grown by selenization of elemental precursor layers*. Thin Solid Films. 517. pp 2531–2534.
- [13] P. M. P. Salome, P. A. Fernandes, A. F. da Cunha, J. PLeitao, J. Malaquias, A. Weber, J. C Gonzalez, M. I. N. da Silva. (2010): *Growth pressure dependence*

- of $Cu_2ZnSnSe_4$ properties. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 94. pp. 2176–2180.
- [14] Kyoo-Ho Kim and Ikhlusal Amal. (2011): *Growth of $Cu_2ZnSnSe_4$ Thin Films by Selenization of Sputtered Single-Layered Cu-Zn-Sn Metallic Precursors from a Cu-Zn-Sn Alloy Target*. *Electronic Materials Letters*, Vol. 7, No. 3. pp. 225-230.
- [15] Donald M. Matto. (2010): *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing Second edition*. Elsevier, Kidlington, Oxford.
- [16] Krishna Seshan. (2002): *Handbook of thin-film deposition process and techniques, Principles, Methods, Equipment and Applications Second Edition*. Intel Corporation Santa Clara, California.
- [17] N. kumar, U. Parihar, R. Kumar, K. J. Patel, C. J. Panchal, N. Padha. (2012): *Effect of Film Thickness on Optical Properties of Tin Selenide Thin Films Prepared by Thermal Evaporation for Photovoltaic Applications*. *American Journal of Materials Science*, 2(1): pp. 41-45.
- [18] S. Opanasyuk, D. I. Kurbatov, M. M. Ivashchenko, I. Yu. Protsenko, H. Cheong. (2012): *Properties of the Window Layers for the CZTSe and CZTS Based Solar Cells*. *Journal of nano-and-electronic physics*. Vol. 4 No 1, 01024 (3pp).
- [19] Doyoung Park, Dahyun Nam, Sunghun Jung, SeJin An, Jihye Gwak, Kyunghoon Yoon, Jae Ho Yun, Hyeonsik Cheong. (2011): *Optical characterization of $Cu_2ZnSnSe_4$ grown by thermal co-evaporation*. *Thin Solid Films* 519. 7386–7389.
- [20] Manuel J. Romero, Ingrid Repins, Glenn Teeter, Miguel A. Contreras, Mowafak Al-Jassim, Rommel Noufi. (2012): *A Comparative Study of the Defect Point Physics and Luminescence of the Kesterites Cu_2ZnSnS_4 and $Cu_2ZnSnSe_4$ and Chalcopyrite $Cu(In,Ga)Se_2$* . IEEE Photovoltaic Specialists Conference Austin, Texas June 3–8.
- [21] SeJin Ahn, Sunghun Jung, Jihye Gwak, Ara Cho, Keeshik Shin, Kyunghoon Yoon, Doyoung Park, Hyeonsik Cheong, and Jae Ho Yun. (2010): *Determination of band gap energy E_g of $Cu_2ZnSnSe_4$ thin films: On the discrepancies of reported band gap values*. *Applied physics letters* 97, 021905.
- [22] Hironori Katagiri, Kazuo Jimbo, Win Shwe Maw, Koichiro Oishi, Makoto Yamazaki, Hideaki Araki, (2009): *Development of CZTS-based thin film solar cells*. *Thin Solid Films*. Volume: 517, Issue: 7, Elsevier B.V., pp.: 2455-2460.
- [23] Luis Manuel Hernández García. (2007): *Energía fotovoltaica y celdas solares de alta eficiencia*. *Revista Digital Universitaria*. Volumen 8 Número 12 ISSN: 1067-6079.
- [24] H. Katagiri, K. Jimbo, K. Moriya, K. Tsuchida. (2003): *Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion*. Osaka, 2003, p. 2874.
- [25] G. Zoppi, I. Forbes, R. W. Miles, P. J. Dale, J. J. Scragg, and L.M. Peter. (2011): *$Cu_2ZnSnSe_4$ thin film solar cells produced by selenisation of magnetron sputtered precursors*. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* vol. 19, pp. 93–96.

- [26] Repins, C. Beall, N. Vora, C. De Hart, D. Kuciauskas, P. Dippo, B. To, J. Mann, W- Ch. Hsu, A. Goodrich, and R. Noufi. (2012): *Co-evaporated $Cu_2ZnSnSe_4$ films and devices*. Solar Cells vol. 101. pp. 154-159.
- [27] Redinger, D. M. Berg, P. J. Dale, and S. Siebentritt. (2011): *The Consequences of Kesterite Equilibria for Efficient Solar Cells*. Soc. vol. 133. Pp. 3320–3323.
- [28] Fairbrother, E. García-Hemme, V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, F. A. Pulgarín-Agudelo, O. Vigil-Galán, A. Pérez-Rodríguez, and E. Saucedo. (2012): *Development of a selective chemical etch to improve the conversion efficiency of Zn-rich Cu_2ZnSnS_4 solar cells*. J. Am. Chem. Soc. vol. 134, pp. 8018–8021.
- [29] Platzer-Björkman, J. Scragg, H. Flammersberger, T. Kubart, and M. Edoff. (2012): *Influence of precursor sulfur content on film formation and compositional changes in Cu_2ZnSnS_4 films and solar cells*. Sol. Energy Mater. Sol. Cells vol. 98, pp. 110-117.
- [30] G Suresh Babu, Y B Kishore Kumar, P UdayBhaskar and V Sundara Raja. (2008): *Effect of post-deposition annealing on the growth of $Cu_2ZnSnSe_4$ thin films for a solar cell absorber layer*. Semicond. Sci. Technol. 23 085023.
- [31] G Suresh Babu, Y B Kishore Kumar, P Uday Bhaskar and V Sundara Raja. (2008): *Growth and characterization of co-evaporated $Cu_2ZnSnSe_4$ thin films for photovoltaic applications*. J. Phys. D: Appl. Phys. 41 205305.
- [32] Rachmat Adhi Wibowo, Woo Seok Kim, Eun Soo Lee, Badrul Munir, Kyoo Ho Kim. (2007): *$Cu_2ZnSnSe_4$ thin films by RF magnetron sputtering from binary chalcogenide targets*. Journal of Physics and Chemistry of Solids 68, 1908–1913.
- [33] Jeong, Ah Reum. (2011): *Structural and optical properties of $Cu_2ZnSnSe_4$ thin-films for photovoltaic applications*. Nanotechnology Materials and Devices Conference (NMDC). IEEE, 18-21 Oct.: pp. 436- 437.
- [34] G Suresh Babu, Y B Kishore Kumar, P Uday Bhaskar and V. Sundara Raja. (2008): *Growth and characterization of co-evaporated $Cu_2ZnSnSe_4$ thin films for photovoltaic applications*. J. Phys. D: Appl. Phys. 41 205305.
- [35] Rachmat Wibowo, Woo Seok Kim, Eun Soo Lee, Badrul Munir, Kyoo Ho Kim. (2007): *Single step preparation of quaternary $Cu_2ZnSnSe_4$ thin films by RF magnetron sputtering from binary chalcogenide targets*. Journal of Physics and Chemistry of Solids 68 pp.1908–1913.
- [36] Clas Persson. (2010): *Electronic and optical properties of Cu_2ZnSnS_4 and $Cu_2ZnSnSe_4$* . Journal of Applied Physics 107, 053710.
- [37] G Suresh Babu, Y B Kishore Kumar, P Uday Bhaskar and V Sundara Raja. (2008): *Growth and characterization of co-evaporated $Cu_2ZnSnSe_4$ thin films for photovoltaic applications*. J. Phys. D: Appl. Phys. 41 205305.
- [38] L.A.Wahab, M. B. El-Den, A. A. Farrag, S. A. Fayek, K. H. Marzouk. (2009): *Electrical and optical properties of chalcopyrite compounds*. Journal of Physics and Chemistry of Solids 70: pp. 604–608.

- [39] Kyoo-Ho Kim and Ikhlasul Amal. (2011): *Growth of $Cu_2ZnSnSe_4$ Thin Films by Selenization of Sputtered Single-Layered Cu-Zn-Sn Metallic Precursors from a Cu-Zn-Sn Alloy Target*. Electronic Materials Letters, Vol. 7, No. 3: pp. 225-230.
- [40] Rachmat Wibowo, Woo Seok Kim, Eun Soo Lee, Badrul Munir, Kyoo Ho Kim. (2007): *Single step preparation of quaternary $Cu_2ZnSnSe_4$ thin films by RF magnetron sputtering from binary chalcogenide targets*. Journal of Physics and Chemistry of Solids 68: pp.1908–1913.
- [41] L.A.Wahab, M. B. El-Den, A. A. Farrag, S. A. Fayek, K. H. Marzouk. (2009): *Electrical and optical properties of chalcopyrite compounds*. Journal of Physics and Chemistry of Solids 70. pp. 604–608.
- [42] Suresh Babu G., Kishore Kumar Y. B., Uday Bhaskar P., Sundara Raja Vanjari. (2010): *Effect of Cu/(Zn+Sn) ratio on the properties of co-evaporated $Cu_2ZnSnSe_4$ thin films*. Solar Energy Materials & Solar Cells 94: pp. 221–226.
- [43] J. F. Shackelford. (2002): *Materials Science and Engineering Advanced Materials*. Chapter 17 Semiconductor Materials. Syllabus Spring.
- [44] Ying Liu, De-Yi Kong, Hui You, Chi-lai Chen, Xin-hua Lin, Jürgen Brugge. (2013): *Structural and optical properties of the $Cu_2ZnSnSe_4$ thin films grown by nano-ink coating and selenization*. Journal of Materials Science: Vol. 24, Issue 2: pp. 529-535.
- [45] M. I. Amal, K. H. Kim. (2012): *Optical properties of selenized $Cu_2ZnSnSe_4$ films from a Cu-Zn-Sn metallic precursor*. Chalcogenide Letters Vol. 9, No. 8, August: p. 345 – 353.

Capítulo 4

Caracterización del Compuesto Cuaternario $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

4.1 Técnicas de Deposición de Películas Delgadas

4.1.1 Descripción general de la técnica PVD

La técnica de deposición por evaporación térmica en vacío consiste en el calentamiento hasta la evaporación del material que se pretende depositar. El vapor del material termina condensándose en forma de lámina delgada sobre la superficie del sustrato (ver Fig. 4.1) el cual se encuentra a cierta temperatura. Normalmente la evaporación se hace a presiones reducidas, del orden de 10^{-6} o 10^{-4} Torr con objeto de controlar la reacción del vapor con la atmósfera ambiente [1-4]. A estas presiones bajas, el recorrido libre medio de los átomos de vapor es del orden de las dimensiones de la cámara de vacío por lo que estas partículas viajan en línea recta desde la fuente de evaporación (crisol) hasta el sustrato. Al mismo tiempo, en las técnicas de evaporación térmica la energía media de llegada de los átomos de vapor a la superficie del sustrato suele ser baja (del orden de kT, es decir décimas de eV) lo cual puede afectar seriamente la morfología de las capas, por tanto, dependiendo del material evaporado es indispensable el establecimiento de una temperatura de sustrato adecuada a fin de controlar la porosidad y la adherencia de la película sobre el sustrato. En las técnicas de

evaporación térmica, el calentamiento del material puede llevarse a cabo por diferentes métodos y se utiliza bien sea el calentamiento mediante resistencia (efecto Joule) o bien sometiendo el material a un bombardeo intenso de electrones de alta energía, generalmente varios keV, procedentes de un cañón de electrones (calentamiento por haz de electrones) [3-6].

4.2 Preparación y obtención del Compuesto Cuaternario $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

Las películas del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ fueron preparadas utilizando la técnica PVD, los precursores fueron evaporados secuencialmente dentro de la cámara en alto vacío y en atmósfera de Se (selenio) (Fig. 4.1). Para encontrar las condiciones adecuadas que permitieran crecer el compuesto cuaternario $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ con fase única se realizaron un total de 150 muestras en las que se variaron en un amplio rango los parámetros de fabricación tales como el orden en la evaporación de los precursores, masas y las temperaturas del sustrato durante cada una de las etapas de evaporación. Las películas fueron depositadas sobre sustratos de vidrio soda lime sometidos a un tratamiento de limpieza estándar. Los valores en las masas que permitieron obtener el compuesto cuaternario fueron de 0.118 g para el Cu, 0.097 g para el Sn, y 0.153 g para el ZnSe, todos los elementos de encontraban con alto grado de pureza 99.99 ± 0.01 %. Durante la formación del compuesto cuaternario se estimó inicialmente la formación del compuesto binario Cu_2Se por co-evaporación del Cu y Se, posteriormente sobre la película de Cu_2Se se adiciona una capa de del compuesto SnSe_2 como resultado de la co-evaporación del Sn y Se, la reacción de estos dos binarios bajo ciertas condiciones teóricamente posibilita la formación del compuesto ternario Cu_2SnSe_3 , a la postre se adiciona el compuesto ZnSe a modo de obtener el compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. En la figura 4.2 se indican las posibles rutas que posibilitan obtener a partir de Cu_2Se , SnSe_2 y ZnSe la fase $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, en donde dependiendo de las proporciones utilizadas de Cu, ZnSe, Sn se pueden afectar las propiedades ópticas, eléctricas y morfológicas del compuesto. A partir de la obtención de la muestra con condiciones reproducibles y óptimas para el compuesto cuaternario CZTSe, se formaron cuatro grupos de tres muestras del total de las 150 mencionadas anteriormente y que ejemplificaban claramente los efectos debido a las variaciones en dichos parámetros. En la Tabla 1 se muestran los rangos de variación para los parámetros usados en la deposición de películas delgadas del compuesto CZTSe. Después de identificar las secuencias y las condiciones bajo las cuales se obtienen películas delgadas de CZTSe crecidas en la fase

$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ con estructura tipo Kesterita como única fase, se procedió posteriormente a estudiar el efecto de la variación de las masas tanto del cobre, como del seleniuro de Zinc partiendo de la de mejor resultado u óptimas. Teniendo como referencia los valores reportados en la tabla 1, se observa que el conjunto de parámetros óptimos para reproducir el compuesto cuaternario con fase CZTSe son dados por $T_s(\text{Cu}) = 673 \text{ K}$, $M(\text{Cu}) = 0.118 \text{ g}$, $T_s(\text{ZnSe}) = 673 \text{ K}$, $M(\text{ZnSe}) = 0.153 \text{ g}$, como se mencionó anteriormente, estos parámetros se mantienen constantes cuando son sometidos a variación cada uno de los demás parámetros.

Tabla 4.1. Rango de variación de los parámetros de deposición en muestras de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$.

Muestras	Parámetros de Síntesis			
	$T_s(\text{Cu}) (\text{K})$ $\pm 1 \text{ K}$	$M(\text{Cu}) (\text{g})$ $\pm 0.001 \text{ g}$	$T_s(\text{ZnSe}) (\text{K})$ $\pm 1 \text{ K}$	$M(\text{ZnSe}) (\text{g})$ $\pm 0.001 \text{ g}$
Grupo 1	573 - 773	0,118	673	0.153
Grupo 2	673	0.104 – 0.131	673	0.153
Grupo 3	673	0.118	573 - 773	0.153
Grupo 4	673	0.118	673	0.131 – 0.171

Se describe a continuación cada una de las etapas en la fabricación, para mayor comprensión ver figura 4.3: En la primera etapa, se co-evaporan simultáneamente Cu y Se_2 con una temperatura del sustrato $T_s(\text{Cu}) = 673 \text{ K}$. Durante esta etapa se forma el compuesto Cu_2Se , como resultado de la reacción de los dos precursores según la relación 9.

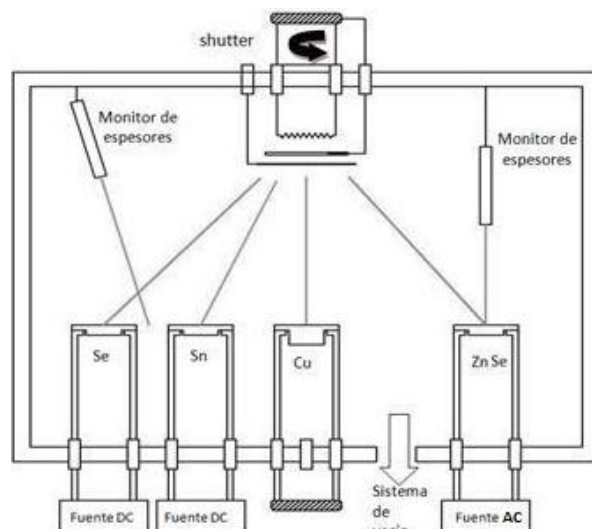


Figura 4.1. Sistema de evaporación utilizado para la obtención del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ por el método de co-evaporación.

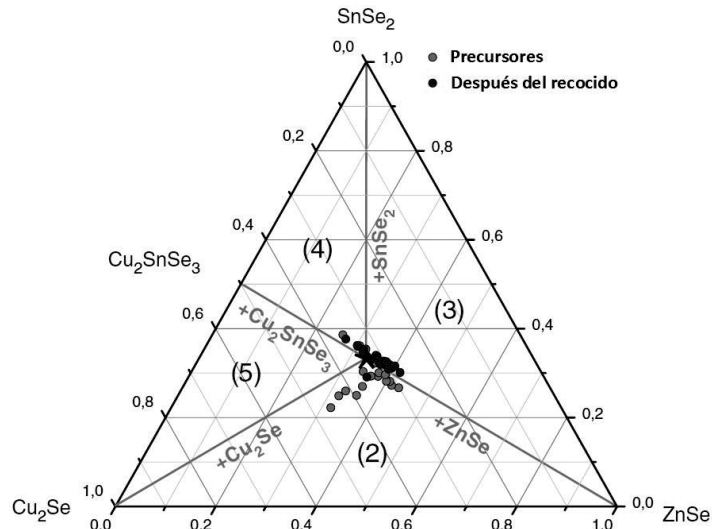


Figura 4.2. Diagrama de fases para la obtención del compuesto CZTSe [8]

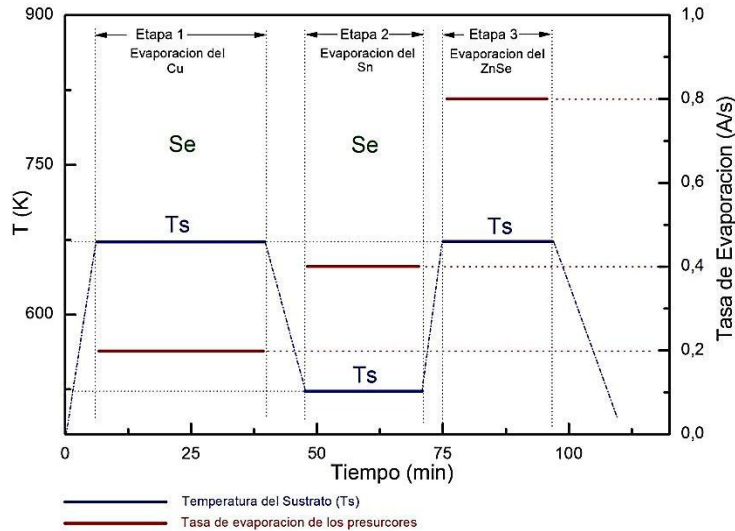
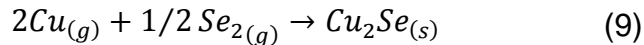
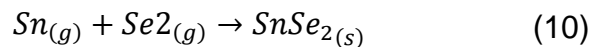
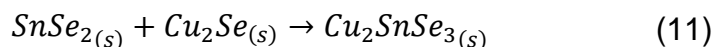


Figura 4.3. Ruta de preparación para la obtención del compuesto CZTSe

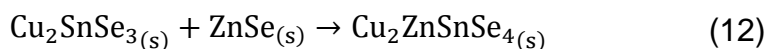


Los subíndices (s) y (g) hacen referencia a que el compuesto se encuentra en fase sólida y de gas respectivamente. En la segunda etapa, se co-evaporan simultáneamente Sn y Se manteniendo $T_S(Sn) = 523$ K, esta nueva capa se deposita sobre la ya existente de Cu_2Se . Durante esta es formado el compuesto $SnSe_2$, el cual a su vez reacciona con el Cu_2Se para dar lugar a la formación en gran medida del compuesto ternario Cu_2SnSe_3 como resultado de 11.





En la tercera etapa se evapora ZnSe manteniendo $T_S(ZnSe) = 673$ K, y este se deposita sobre la capa de $Cu_2SnSe_{3(s)}$ conformada en la segunda etapa, cuya reacción da paso a la formación del compuesto cuaternario $Cu_2ZnSnSe_{4(s)}$ según la relación 12.



4.3 Caracterización del Compuesto Cuaternario

4.3.1 Caracterización estructural y de la fase

Una propiedad fundamental de toda onda, y en particular de las ondas electromagnéticas, es la difracción, la cual cobra gran importancia cuando la longitud de onda de la radiación es del mismo orden que las dimensiones del obstáculo. Para el estudio de la periodicidad atómica de los sólidos, se utiliza una longitud de onda del orden de 10^{-10} m. La radiación difractada por el material presenta máximos de intensidad para ciertos ángulos entre el haz incidente y la muestra según la ley de Bragg [7-10]:

$$2d_{(hkl)}\text{sen}(\theta) = n\lambda \quad (13)$$

Donde n representa el orden de difracción, $d_{(hkl)}$ la distancia interplanar de la familia de planos (hkl) , λ la longitud de onda de la radiación utilizada y θ el ángulo entre el haz incidente y la familia de planos (hkl) para el que aparecerá máximo de difracción. Para la identificación de las fases a través del diagrama de difracción, se compara la posición y relación de intensidades de los máximos de difracción con los valores tabulados en la base de datos ASTM. Para la caracterización por rayos X se ha hecho uso de un difractómetro Philips X'Pert Pro de PANalytical, equipado con una fuente de Cu-K α : 1,540598 Å, a 40 kV, 40 mA y un detector X'Celerator. El software empleado para el cotejo de las muestras fue el X'Pert High Score Plus por medio de refinamiento Rietveld el rango de escaneo fue de $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ con pasos angulares de 0,026 °.

En la figura 4.4 se muestra el espectro de difracción de rayos x obtenido para compuesto CZTSe a partir de la consecución de los parámetros óptimos encontrados para su reproducibilidad.

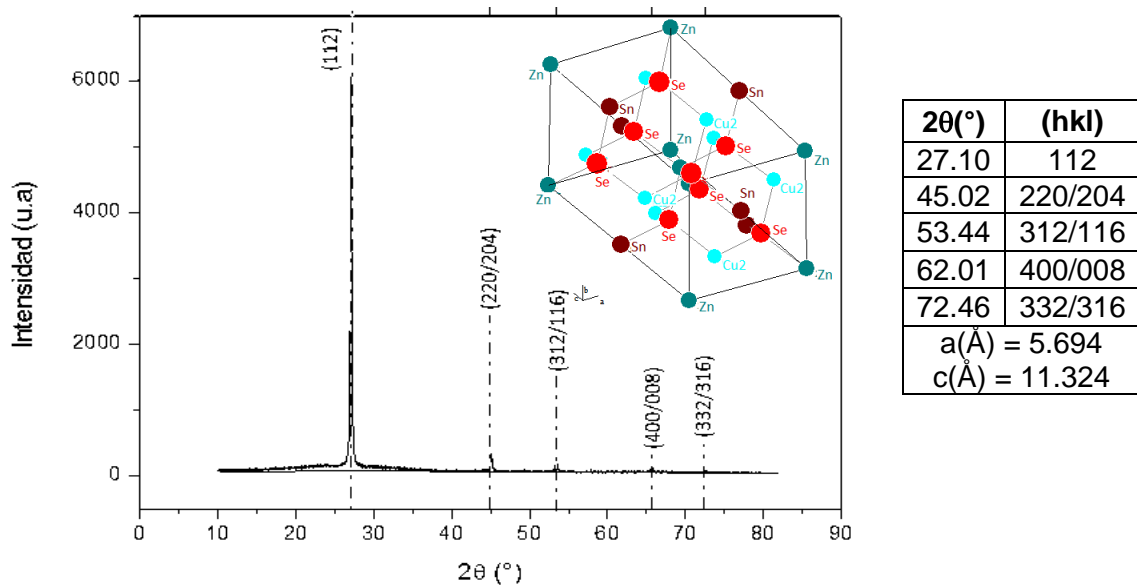


Figura 4.4. Patrón de difracción del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. En el inset de la figura se muestra la estructura cristalográfica en referencia a la ubicación atómica de los átomos del compuesto. Los valores de los planos de difracción se reportan en el cuadro anexo.

4.3.2 Caracterización eléctrica

El estudio de la conductividad o resistividad de materiales es de vital importancia para la determinación de los mecanismos de conducción de los mismo. Para medir la conductividad eléctrica superficial en materiales se suele utilizar el “método de las cuatro puntas”. En general, la conducción se da mayoritariamente a una profundidad similar a la separación de las puntas. Por ello cuanto más superficial sea la conducción, más reducida debe ser la distancia ente los electrodos. El método de las cuatro puntas consiste en la inyección de corriente por dos electrodos exteriores y la determinación de la caída de voltaje entre dos electrodos interiores [11-15]. Conociendo la distancia entre los electrodos se puede determinar el valor de la resistencia del material que se ha contactado. La gran ventaja de este método es que al inyectar corriente por dos electrodos exteriores se evita inyectar corriente por los electrodos que miden la resistencia, con lo que se consigue una medida de las resistencias independientes de las resistencias de los hilos y electrodos así como de la resistencia de contacto facilitando la obtención de medidas fiables. En la figura 4.5 se muestra un esquema del circuito y la tensión medida será:

$$V^+ = \varepsilon_A + I^+R - \varepsilon_B \quad (14)$$

Donde ε_A y ε_B representan los potenciales de contacto en cada unión. El superíndice (+) indica que la corriente circula como se indica en la figura 4.4. Usamos el superíndice (-) cuando la dirección de la corriente se invierte, invirtiendo la polaridad de la fuente, pero sin alterar el resto del circuito. En este caso la tensión medida por el voltímetro será:

$$V^- = \varepsilon_A - I^- R - \varepsilon_B \quad (15)$$

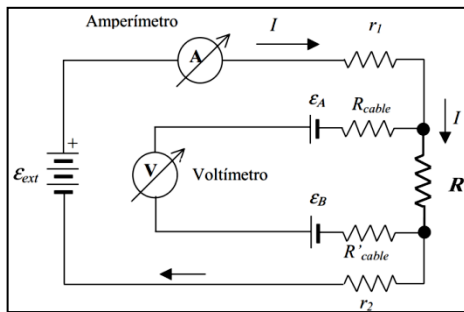


Figura 4.5. Esquema método de cuatro puntas. ε_A y ε_B son los potenciales de contacto [8].

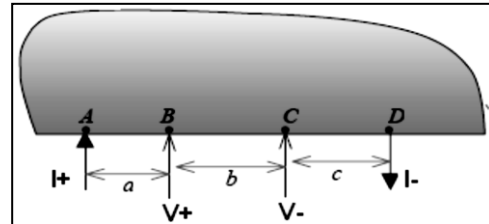


Figura 4.6. Configuración de los contactos sobre la muestra [8].

Invirtiendo el sentido de circulación I y tomando la diferencia de los potenciales medidos, podemos anular el efecto de los potenciales de contacto.

$$R = (V^+ - V^-)/(I^+ - I^-) \quad (16)$$

A partir de las anteriores configuraciones (Fig. 4.5 y 4.6) y aplicando el método de las cuatro puntas o de Va der Paw se realizaron las medidas de resistividad en función de la temperatura al grupo de muestras seleccionadas (refiera Tabal 4.1) el rango de temperatura comprendido fue desde los 100 hasta los 400 K. Brevemente, el método de las cuatro puntas consiste en conectar 4 electrodos sobre una muestra según la configuración de la figura 4.5. Esta configuración contiene dos circuitos; uno a través de cual circula la corriente (I^+ e I^-) y otro en el que se aplica una diferencia de potencial (V^+ y V^-) tal como se indican en las figuras 4.6 y 4.7 respetivamente. Este método reduce en gran medida los aportes resistivos debido a los contactos y los alambres con los cuales se adhiere la muestra al soporte (Puck) en el sistema de medida [9]. Las muestras fueron contactadas con pintura de plata y se emplearon 4 tiras de alambre de aluminio de 0.127 mm de calibre que unieron las muestras con los terminales del soporte, las cuales tenían longitudes de $I^- = 19.25$ mm, $V^- = 17.10$ mm, $V^+ = 12.40$ mm, $I^+ = 15.90$ mm. La ecuación para la ρ resultado del análisis de las figuras 4.5 y 4.6 resulta en: [11-15]:

$$\rho = \Delta V \pi t / \left[I \cdot \ln \left[\frac{(a+b) \cdot (b+c)}{b(a+b+c)} \right] \right] \quad (17)$$

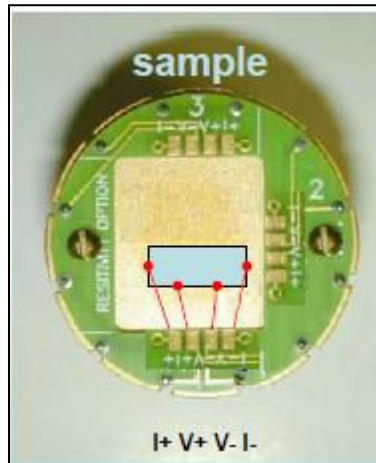


Figura 4.7. Muestra contactada sobre el puck de resistividad del PPMS.

Donde ρ es la resistividad, ΔV es la diferencia de potencial aplicada; I es la corriente y t es el espesor de la muestra. Los valores utilizados fueron los siguientes: 5 mV, 100 μ A respectivamente, esto valores se mantuvieron constantes durante la medición de la resistividad. La distancia promedio medida entre los terminales del PUCK para las distintas muestras (Tabla 4.2) [11-15]

Tabla 4.2. Distancia entre los distintos terminales del puck para cada una de las muestras contactadas (± 0.01 mm)

Distancia entre los contactos			
I+ a V+	V+ a V-	V- a I-	Tamaño muestra
1.60 mm	2.26 mm	2.11 mm	8.34 mm \times 6.41 mm

A continuación se presenta el procedimiento seguido para la medición de las propiedades eléctricas, según la rutina:

1. Limpieza del Puck con alcohol isopropílico para retirar cualquier impureza o residuo de pintura de plata que quedara de una medición anterior.
2. Se colocan los alambres sobre la muestra en la configuración mostrada en la figura 4.6, aplicando pintura de plata sobre cada una de las puntas de los alambres.
3. Se introduce la muestra en la cámara del PPMS
4. Se purga y se sella la cámara.
5. Empieza la secuencia de medición, en la cual, el equipo sube la temperatura desde 100 K hasta 400 K a una tasa de 2 K por minuto, tomando datos de resistividad cada 1 K.
6. Terminada la medición, se baja desde 400 K hasta la temperatura ambiente (295 K aproximadamente) [11-15].

4.4 Referencias Capítulo 4

- [1] J L. Vossen y W. Kern. (1978): *Thin Films Processes*. Academic Press.
- [2] Mattox D. (1998): *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) – Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control*, 1ed. Westwood. New Jersey. Noyes Publications. pp. 290. Chapter 5.
- [3] Krishna Seshan. (2009): *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniq Principles, Methods, Equipment and Applications Second Edition*. Intel Corporation Santa Clara, California. Noyes Publications. ISBN: 0-8155-1442-5.
- [4] A.J.Garratt-Reed . (2003): *Energy-Dispersive X-Ray Analysis in the Electron Microscope*. Royal Microscopical Society. BIOS Scientific Publishers Limited. ISBN 0-203-53754-8 Master e-book ISBN
- [5] Ohring M. (2002): *Materials Science of Thin Films – Deposition & Structure*, 2ed. Academic Press. Chapter 3. pp. 122.
- [6] Donald M. Mattox. (2010): *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing Second edition*. Elseviser. ISBN: 978-0-8155-2037-5
- [7] B. D. Cullity. (1978): *Elements of X-Ray Diffraction*. Ed. Addison Wesley. Londres.
- [8] Marina Mousel, Alex Redinger, Rabie Djemour, Monika Arasimowicz, Nathalie Valle, Phillip Dale, Susanne Siebentritt. (2013): *HCl and Br₂-MeOH etching of Cu₂ZnSnSe₄ polycrystalline absorbers*. Thin Solid Films Article in Press.
- [9] Terry L. Alford, Leonard C. Feldman, James W. Mayer. (2007): *Fundamentals of Nanoscale Film Analysis*. Springer. ISBN 13: 978-0-387-29260-1.
- [10] Goetzberger, V.U. Hoffmann. (2008): *Photovoltaic Solar Energy Generation*. ISBN 3-540-23676-7 Springer Berlin Heidelberg New York.
- [11] Sheng S. Li. (2006): *Semiconductor Physical Electronics Second Edition*. Springer. ISBN 13: 978-0387-28893-2.
- [12] M.A. Green. (2008): *Third Generation Photovoltaics Advanced Solar Energy Conversion*. ISBN-10 3-540-26562-7 Springer Berlin Heidelberg New York.
- [13] Jef Poortmans and Vladimir Arkhipov. (2006): *Thin Film Solar Cells Fabrication, Characterization and Applications*. John Wiley & Sons Ltd. ISBN-13 978-0-470-09126-5 (HB).
- [14] LB Valdes. (1954): *Resistivity Measurements on Germanium for Transistors*. Proc IRE, pp. 420-427.
- [15] Quantum Design. (1999): *Physical Properties Measurement System Resistivity Option Users Manual*. Second edition of manual. Section 1.2.1. pp. 1-2.

Capítulo 5

Resultados y Discusión

5.1 Introducción

Uno de los principales objetivos de este trabajo se ha enmarcado en estudiar las propiedades estructurales asociadas a los parámetros de deposición y los mecanismos de transporte eléctrico en el compuesto cuaternario $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Igualmente nos propusimos ajustar un modelo de transporte eléctrico que describiera el comportamiento de los portadores de carga; estos dos aportes son significativos ya que aún no se encuentra reporte alguno en la literatura tanto de los picos asociados a las fases binarias y ternarias del compuesto cuaternario ocurridas con la variación de los parámetros de deposición, así como también los hallazgos referidos a las propiedades de transporte eléctrico. La estructura cristalográfica de las películas ha sido estudiada por difracción de rayos X en un rango de barrido de 2θ entre 10° y 90° ; las medidas de transporte fueron sustraídas de los valores de resistividad en función de la temperatura y analizadas teniendo en cuenta los diferentes regímenes de temperatura donde se pudieron apreciar cambios significativos en el comportamiento de la conductividad y/o resistividad eléctrica. En orden de poder establecer los análisis más relevantes de los resultados obtenidos para el compuesto cuaternario $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, hemos seleccionado un conjunto de nueve muestras de un total de medio centenar de ellas, agrupadas teniendo en cuenta las variaciones de los parámetros de síntesis en cada una de las deposiciones. Los valores correspondientes a cada uno de los

grupos y asociados con los parámetros de síntesis son relacionados a continuación.

5.2 Propiedades Estructurales

Una variación amplia de los parámetros de síntesis (anotados anteriormente, ver capítulos iniciales) nos permitieron encontrar los parámetros óptimos para la consecución del compuesto cuaternario $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ que es referenciado por nosotros, de aquí en adelante como la muestra de referencia o estándar para su comparación con los grupos de muestras cambiando la relación de masas o temperaturas del sustrato durante la deposición de cada uno de los materiales.

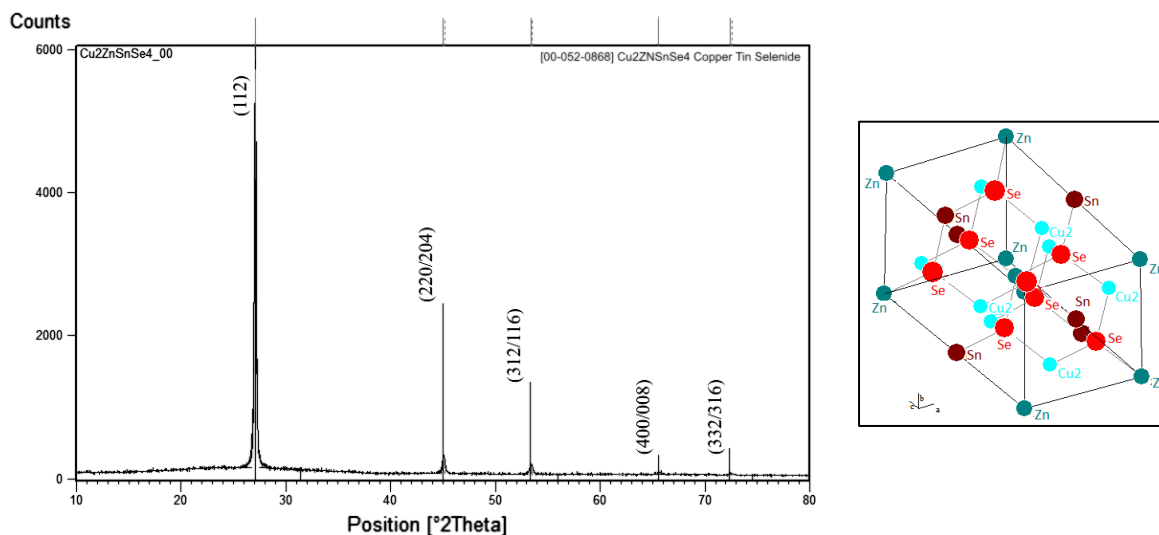


Fig. 5.1. Compuesto cuaternario $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, la correspondencia de los picos característicos indica claramente que el compuesto ha cristalizado con fase CZTSe y estructura cristalina.

En la figura 5.1; se observa el patrón de difracción para la muestra de referencia cuya estequiometría coincide con la del compuesto cuaternario $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, la indexación de los picos de la muestra de referencia con la base de datos se llevó a cabo con el programa de computo X'Pert HighScore Plus, a partir de los datos XRD obtenidos de las muestras (refiérase capítulo 4) con base en ellos se pudo conocer los parámetros característicos del compuesto como se puede observar en la Tabla 5.1, los anteriores resultados están en concordancia con lo reportado por otros autores [1-6]. Con base en el patrón de referencia, correspondiente a los parámetros de fabricación óptimos para las películas del

compuesto cuaternario, se procedió a realizar las variaciones presentadas en la Tabla 4.1 (capítulo 4) con el fin de establecer los posibles efectos generados en el compuesto según estas variaciones. En la figura 5.2, se presentan los espectros de difracción de rayos X para las muestras de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, variando la temperatura del sustrato durante la etapa de evaporación del cobre $T_S(\text{Cu})$, manteniendo constantes parámetros tales como la temperatura del sustrato cuando se evapora el Sn y ZnSe, en 523 K y 673 K respectivamente, y las masas de los precursores Cu, Sn y ZnSe, en 0.118 g, 0.097 g, 0.153 g respectivamente. En la figura 5.2 se puede observar el efecto sobre la fase del compuesto cuaternario $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ cuando se eleva la temperatura $T_S(\text{Cu})$ desde 573 K hasta 773 K; existen claramente nuevas fases siendo más visible un desdoblamiento o bifurcación en el pico de difracción principal para el espectro de rayos X del $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ubicado en $2\theta \sim 27.1^\circ$.

Tabla 5.1. Picos característicos del $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ y los parámetros de red asociados a este compuesto, obtenidos experimentalmente para este trabajo

$2\theta(^{\circ})$	(hkl)	a(Å)	c(Å)
27.10	112	5.694	11.324
45.02	220/204		
53.44	312/116		
62.01	400/008		
72.46	332/316		

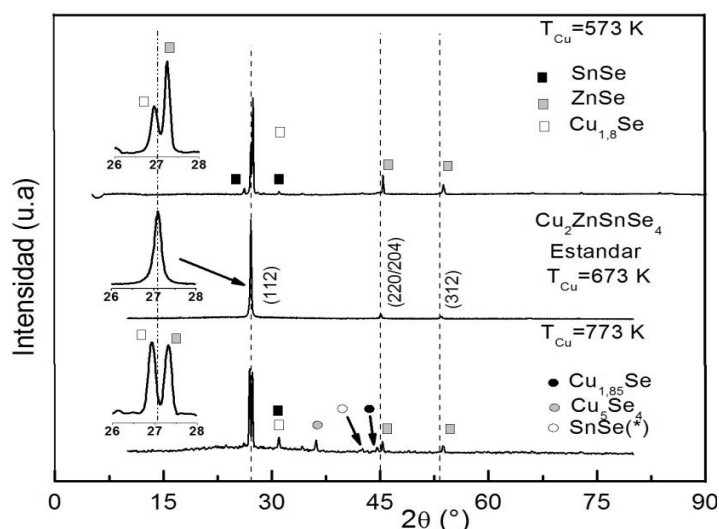


Figura 5.2. Espectros XRD del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ variando la temperatura del sustrato en la evaporación del Cu. En el inset de la figura se muestra en detalle el doble pico para $2\theta = 27.1^\circ$.

Un análisis posterior (ver figura 5.3, se presenta de manera ampliada y detallada la región del espectro de difracción de rayos X para las temperaturas del sustrato durante la co-evaporación del cobre de $T = 573 \text{ K}$ y $T = 773 \text{ K}$,

correspondientes al compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$.) a los compuestos binarios usados como insumo en la síntesis del material nos permitió evidenciar que estos picos están asociados a fases secundarias de dichos compuestos. Por otra parte se debe anotar que el patrón de difracción de rayos X analizado no confirmó la existencia de la fase ternaria Cu_2SnSe_3 posiblemente debido a que las concentraciones son menores a las que pueden ser detectadas o a la no presencia de ésta fase de forma homogénea en la película; lo anterior está en concordancia con lo que se ha reportado del compuesto cuaternario $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ caracterizado por tener una mayor probabilidad en la formación de otras fases [7]. Cuando la temperatura del sustrato se aumenta a 673 K la fase principal del $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ para $2\theta \sim 27.1^\circ$ se hace dominante y la ausencia de las otras fases disminuyen claramente con el aumento en la temperatura (ver figura 5.2); lo anterior coincide con el hecho de que a una $T_S(\text{Cu})$ menor a 673 K aparecen fases secundarias que afectan la formación del compuesto CZTSe [8]. La fase correspondiente al CuSe_2 no fue observada para temperaturas inferiores a 673 K debido posiblemente a la alta energía necesaria para enlazar el Cu y Se en dicha fase binaria y que favorecería la formación del compuesto CZTSe [8, 9, 10].

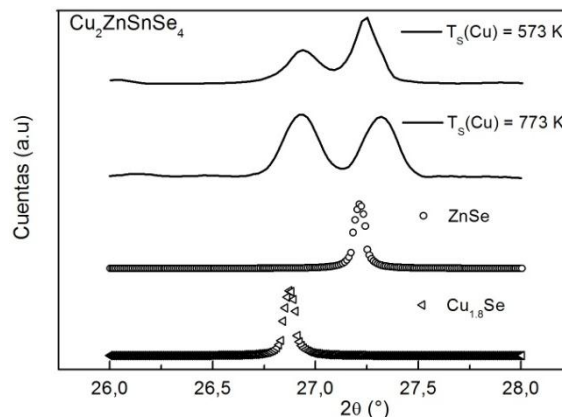


Fig. 5.3. Desdoblamiento en el pico principal del $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ cuando se varía la $T_S(\text{Cu})$

Por otro lado, podemos decir que la ausencia de reflexiones de Cu en el patrón XRD nos indica que el Cu elemental reaccionó completamente para formar los seleniuros de cobre; se ha reportado una incidencia no directa de la formación de los seleniuros con la formación del CZTSe [11]. La presencia del compuesto $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ en el patrón de XRD (ver figura 5.2) se le atribuye a los posteriores procesos en los cuales la temperatura del sustrato es lo suficientemente alta para que este se forme cuando reaccionan durante el recocido tanto el Cu sobrante de la segunda etapa y el Se procedente en la tercera etapa (evaporación del ZnSe). Al incrementar nuevamente la temperatura $T_S(\text{Cu})$ de 673 K a 773 K, se presenta lo que hemos denominado una bifurcación o desdoblamiento de la fase

correspondiente al pico principal, donde podemos observar que las fases corresponden a compuestos binarios de, $\text{Cu}_{1.85}\text{Se}$, ZnSe (ver figura 5.3). La no formación del compuesto cuaternario es atribuida al hecho de que a temperaturas por encima de 683 K el CuSe y el Cu_2Se se disocian en Cu y Se , lo que afecta la formación nuevamente del compuesto binario Cu_2Se necesaria en las posteriores etapas, nuevamente la presencia de múltiples seleniuros de cobre determina posiblemente que estas fases se generaron en los pasos posteriores de la evaporación como se mencionó anteriormente [12].

Analizando el resultado que se muestran en la figura 5.3 es posible observar claramente la asociación de los picos resultantes en el compuesto cuaternario cuando se varía la temperatura del sustrato durante la evaporación del cobre, la presencia de picos característicos de los espectros de difracción de los compuestos binarios ratifica la identificación de las fases presentes en el material cuando es variado este parámetro " $T_{\text{S}}(\text{Cu})$ ". Para una mayor certeza de lo anteriormente concluido, se realizaron medidas de espectroscopia Raman en la región de 100 a 500 cm^{-1} ; región caracterizada por la presencia de fases asociadas a los compuestos binarios observados en los espectros de difracción. En la figura 5.4 se presentan los espectros Raman obtenidos para las muestras cuaternarias variando la temperatura de sustrato durante la etapa de evaporación del Cu .

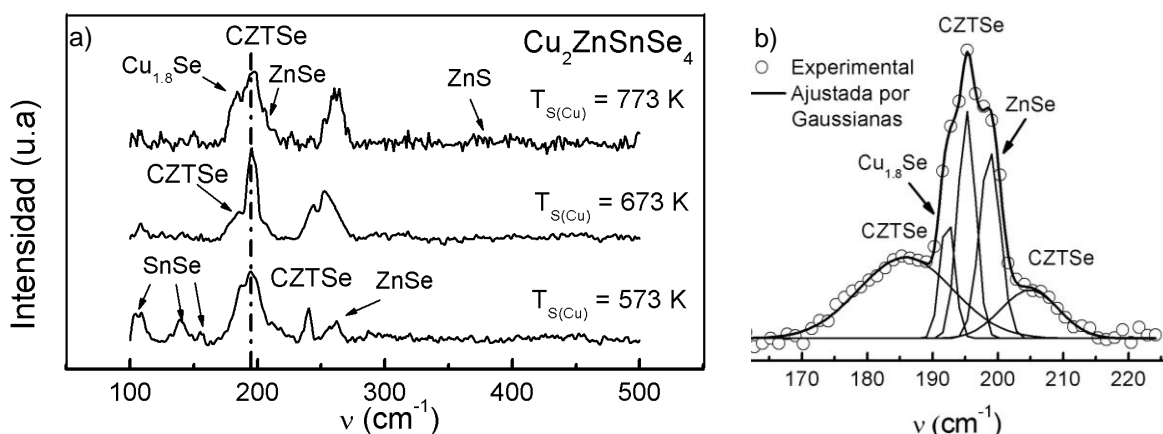


Figura 5.4. a) Espectros Raman del CZTSe variando la $T_{\text{S}}(\text{Cu})$. b) Detalle de la forma del pico $\nu = 195 \text{ cm}^{-1}$ para la muestra CZTSe con $T_{\text{S}}(\text{Cu}) = 673 \text{ K}$. Ajuste Gaussiano.

A partir de esta figura (Fig. 5.4) se observa en b) que para el pico con un corrimiento Raman $\gamma = 195 \text{ cm}^{-1}$ y $T_{\text{S}} = 673 \text{ K}$ el ajuste de la curva experimental es dado por la presencia de corrimientos traslapados que dan cuenta de las contribuciones de las fases binarias en el compuesto: $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ y ZnSe . Como se mencionó al inicio del capítulo, otro de los parámetros que fue variado para estudiar la formación del compuesto cuaternario fue la masa de los elementos

usados en la síntesis. Respecto a estas se nota nuevamente (ver Fig. 5.5) que una variación en la masa de Cu, repercute enormemente en la no consecución del compuesto, si se incrementa o se disminuye dicho valor respecto a valor encontrado para la muestra denominada estándar (obtenida con parámetros óptimos); tenemos en uno de los casos exceso de Cu que reaccionara con el Se formando múltiples fases binarias y para el caso de poco Cu, el exceso de Se durante la primera etapa de síntesis, afecta la conformación del compuesto evidenciándose la falta de Cu_2Se para reaccionar con el SnSe y el ZnSe .

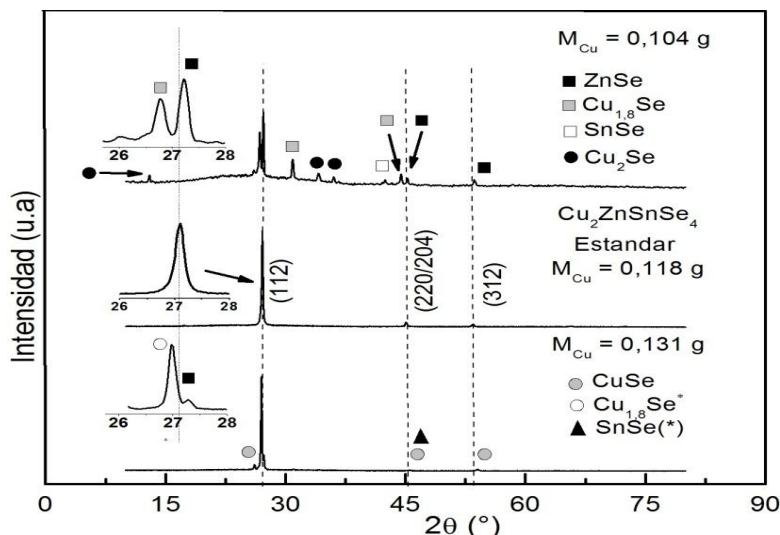


Figura 5.5. Espectros XRD del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ variando la masa de Cu. En el inset de la figura se muestra en detalle el doble pico para $2\theta = 27.1^\circ$

En los dos casos no es posible discernir la fase del $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Durante el proceso de selenización, el selenio en exceso es posible que se segregue en la película, afectando junto con la presencia de átomos de Cu, la resistividad del material. Por otro lado, cuando es el Cu quien se presenta en exceso, los átomos de Cu que pueden posicionarse en la estructura cristalina en los intersticios o creando dislocaciones en la red, generando a su vez defectos y posiblemente impidiendo la formación del compuesto cuaternario.

De manera análoga a lo anterior, también fueron variados los parámetros de síntesis relacionados con la masa y la temperatura de evaporación del ZnSe . A partir de la figura 5.6 podemos observar que al reducir la temperatura del sustrato durante la evaporación del ZnSe se resalta, en la figura, un desplazamiento hacia las fases del ZnSe además de la presencia de numerosas fases atribuidas a compuestos binarios; es interesante notar que no se reporta nuevamente la conformación de ternarios, por lo que es posible que se hayan dissociado por re-evaporación del Cu y el Sn al no encontrar el ZnSe las condiciones óptimas para sintetizar en el compuesto cuaternario. Cuando se aumenta la temperatura a 673

K se brinda la condición necesaria para que se forme el cuaternario (por disociación el ZnSe). Cuando se incrementa la temperatura a 773 K se observa, a partir de la figura 5.6 un nuevo corrimiento del pico principal hacia la fase del CuSe, identificándose además la presencia una fase elemental del Se; esto se puede explicar por el hecho de que a estas temperaturas tanto el ZnSe y el SnSe se han disociado y re- evaporado, al punto de no ser posible su identificación o encontrarse en cantidades demasiado pequeñas [12]. Cuando se analiza el efecto de la masa del ZnSe en la formación del compuesto (ver Fig. 5.7), al reducir su valor respecto al usado para la obtención de la muestra estándar, se afecta sensiblemente la formación del compuesto hasta de perder la fase que lo caracteriza. Al tener menor masa de Zn la proporción que se pierde por re- evaporación es mayor comparada con la proporción perdida generada durante la fabricación de la muestra estándar, la cantidad de- evaporada es estimada en cerca del 30 % cuando la temperatura del sustrato es superior a 673 K lo anterior favorece la existencia de fases binarias de Cu_2Se y de ZnSe, como se puede apreciar en la figura 5.7 lo que afectaría la formación final del $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. [12].

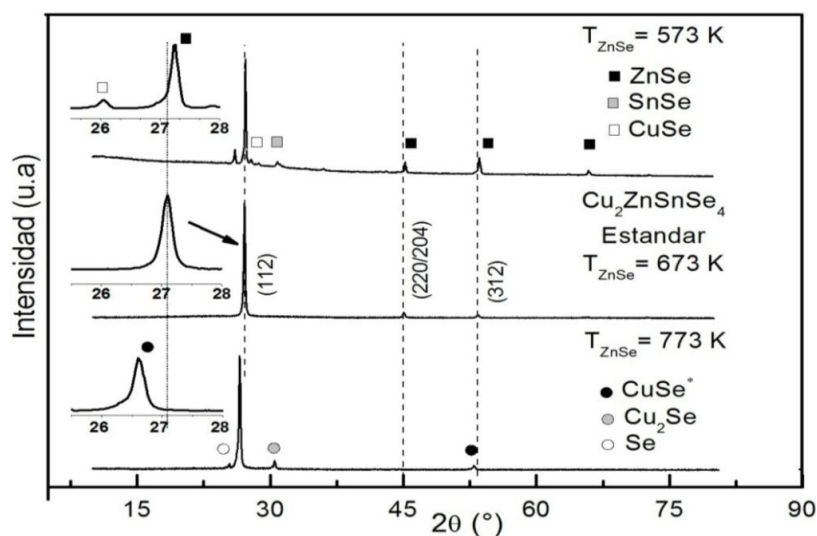


Figura 5.6. Espectros XRD del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ variando la temperatura del sustrato en la evaporación del ZnSe. En el inset de la figura se muestra en detalle el pico para $2\theta = 27.1^\circ$

Un estudio adicional a partir de medidas de difracción de rayos X de los compuestos binarios mostraron que la asociación de los picos a dichas fases se hace en concordancia con lo encorado y dan validez a nuestros hallazgos y argumentos para la asignación de las fases en los espectros de difracción. En la figura 5.8 se presentan en detalle en forma comparativa los picos observados para los espectros del compuesto variando la masa del ZnSe.

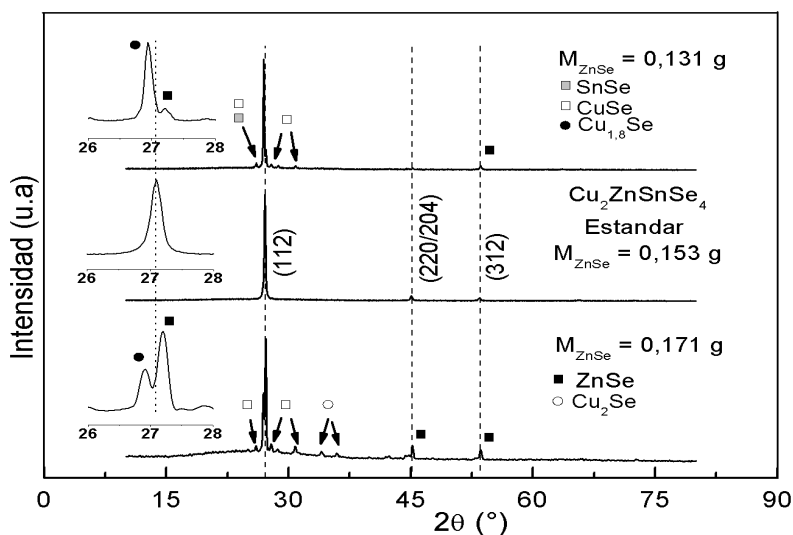


Figura 5.7. Espectros XRD del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ variando la masa de ZnSe. En el inset de la figura se muestra en detalle el doble pico para $2\theta = 27.1^\circ$

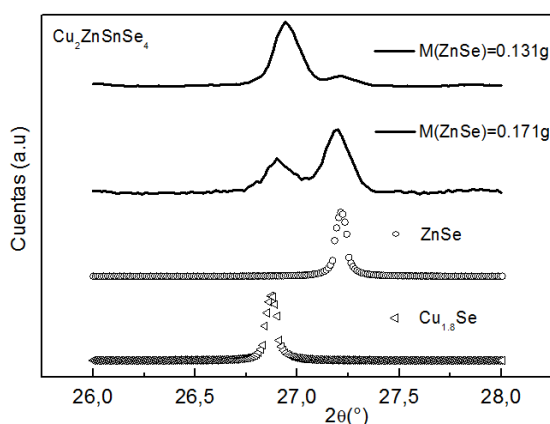


Figura 5.8. Desdoblamiento de la fase correspondiente al pico principal del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ cuando se varía la $M(\text{ZnSe})$

5.3 Propiedades Eléctricas y de Transporte

Las medidas de la conductividad en función de la temperatura (T), constituyen el método más utilizado para la caracterización eléctrica del material, así como de sus propiedades térmicas, de defectos, etc. En esta sección presentaremos las curvas de conductividad eléctrica en función de T para un amplio rango de temperaturas. Las medidas fueron realizadas en un sistema de vacío y en un rango entre 100 y 400 K. El voltaje aplicado durante la medición fue de 5 mV mientras que la corriente variaba en orden a obtener el voltaje constante. Para las medidas de conducción se depositaron contactos coplanarios con la

configuración del sistema de cuatro puntas descrito en el capítulo 4 sección 3.2. La distancia de separación de los contactos fue la indicada en la Tabla 4.1 y el espesor promedio de las películas fue de (700 ± 40) nm. Para las medidas de conductividad fueron depositados contactos de aluminio con la configuración del sistema de cuatro puntas (Fig. 4.5).

5.3.1 Medidas de Conductividad

En la figura 5.9 se presentan en un gráfico Arrhenius de las medidas de conductividad eléctrica (σ) encontradas para el compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, variando la temperatura del sustrato durante la etapa de evaporación del Cu (Fig. 5.9-a) y la masa de evaporación del Cu (Fig. 5.9-b).

Las medidas de σ , fueron obtenidas en un amplio rango de temperaturas $100 \leq T \leq 400$ K. A partir de la figura 5.9 es posible observar para todos los casos la presencia de dos zonas marcadas por tendencias lineales, en el comportamiento de la conductividad en función de $1/T$; la región correspondiente a altas temperaturas, esto es por encima de T ambiente, tiene un comportamiento lineal que se ajusta satisfactoriamente a la ecuación de la conductividad dada por de Arrhenius (ver ecuación 3, sección 2.6.1). A partir de ésta característica y mediante la deconvolución de la ecuación 3 (cálculo de la pendiente), es posible obtener información de la energía de activación del material [13-29].

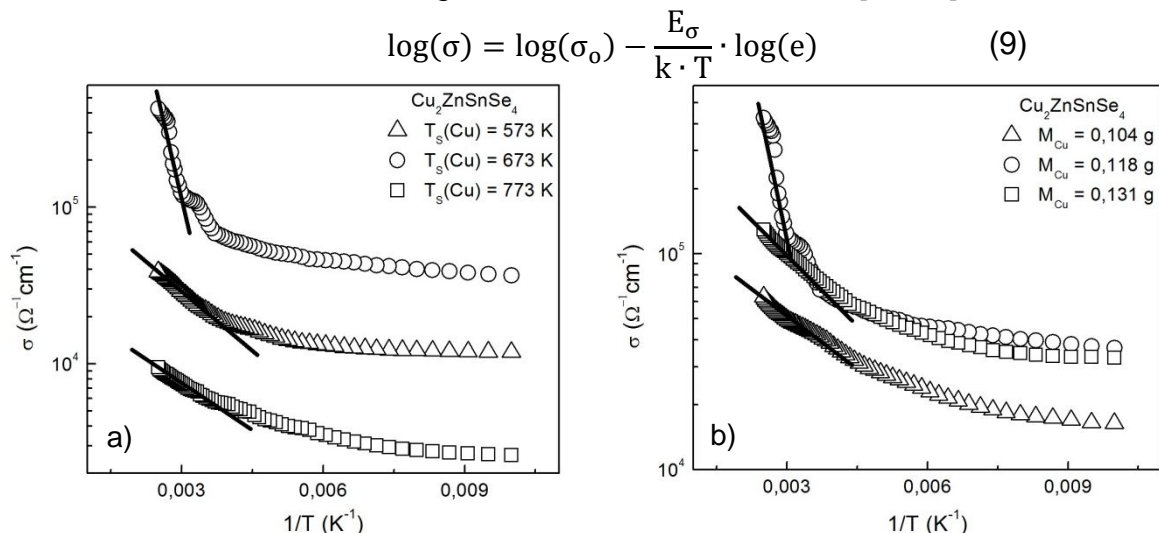


Figura 5.9. Medidas de conductividad eléctricas del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$: a) Variando la temperatura del sustrato en la evaporación del Cu, b) Variando la masa de Cu.

En donde, al ser comparada con la ecuación de una recta, se encuentra que:

$$Y = \log(\sigma); \ln = \log(\sigma_0); \ln = -E_\sigma \log(e)/k; x = 1/T \quad (10)$$

Por tanto la energía de activación es:

$$E_\sigma = -\ln \cdot k / \log(e) \quad (11)$$

Por otra parte, a través de medidas de termo potencia a presión atmosférica, fue posible verificar que el tipo de conductividad que gobierna al compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ es tipo n; es decir que el transporte es realizado por electrones, como portadores mayoritarios, y está caracterizado por la cercanía del nivel de Fermi a la banda de conducción. Los valores obtenidos para las diferentes energías de activación (E_a) se reportan en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Valores de las energías de activación obtenidos para las muestras de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ variando tanto la temperatura del sustrato- $T_s(\text{Cu})$, como la masa- $M(\text{Cu})$ respectivamente durante la evaporación del Cobre.

M(Cu) (g)	$T_s(\text{Cu})$ (K)	E_a (eV)
0.104	673	0.028
0.118		0.337
0.131		0.041
0.117	573	0.051
	673	0.337
	773	0.036

De la Tabla 5.2-a, se puede observar que a medida que la T_s aumenta pasando de 573 a 673 K la energía de activación evidencia un crecimiento significativo de 0.051 eV a 0.337 eV, traducido en un alejamiento del nivel de Fermi de la Banda de Conducción; sin embargo el aumento en la curva de conductividad reflejado en la figura 5.9-a es asociado a la mayor presencia de átomos de cobre enlazados en la estructura de la Kesterita con posible reducción en los defectos asociados a la posición del Cu dentro de la red. Lo anterior está en concordancia con lo encontrado en las medidas de difracción de rayos-X (Fig. 5.2), donde se aprecia de manera clara la obtención de la fase cuaternaria cuando la T_s es de 673 K; las dos estructuras encontradas para las T_s de 573 y 673 K reportan fases secundarias asociadas a compuestos binarios; esto es posible observarlo en la misma figura (Fig. 5.2). Cuando se aumenta nuevamente T_s pasando de 573 a 673 K, se observa una disminución de la conductividad y de manera similar de la E_a ; lo anterior, de nuevo, está asociado a la presencia de fases secundarias en el compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ que posibilitan un aumento en la formación de defectos durante el proceso de crecimiento del material. Por otro lado, cuando se cambia la masa de Cu en el proceso de deposición del material (Fig. 5.9-b), se observa un aumento de la conductividad con $M(\text{Cu})$ indicando una mayor contribución de átomos de Cu en proceso de conducción; sin embargo es posible, sustrayendo valores de σ a temperatura ambiente (ver Tabla 5.9-b), observar un valor similar cuando $M(\text{Cu})$ pasa de 0.118 a 0.131 g, evidenciándose una posible saturación de

los enlaces en la formación de la Kesterita. En la Tabla 5.2 se reportan los valores para las E_a de las muestras de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ variando la masa del Cu; se observa un comportamiento similar al encontrado cuando se varía la T_S en la etapa de deposición del Cu. De manera análoga, se prepararon muestras del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ variando tanto la temperatura de sustrato en la etapa de evaporación del compuesto binario ZnSe y su masa en los procesos de deposición. En la figura 5.10 se presentan en gráficos Arrhenius los resultados obtenidos para la conductividad eléctrica del material [13-29].

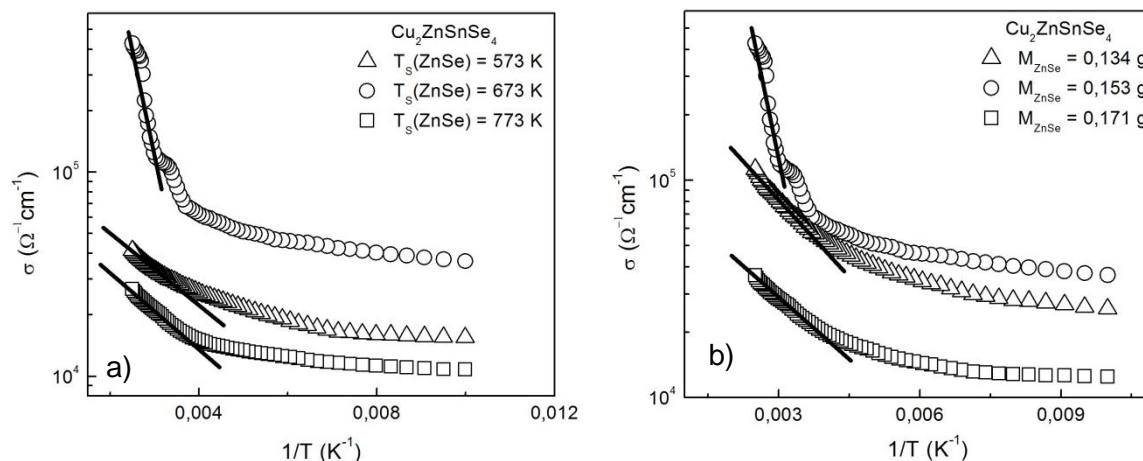


Figura 5.10. Medidas de Conductividad Eléctricas del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$: a) Variando la temperatura del sustrato en la evaporación del ZnSe, b) Variando la masa de ZnSe.

A partir de las curvas de conductividad para el caso de la variación de la T_S en la etapa de evaporación del ZnSe (Fig. 5.10-a) se pueden apreciar dos cambios importantes en σ cuando se suceden incrementos en T_S . El primero de ellos se resalta en la formación de fases binarias cuando en el proceso de síntesis la T_S es de 573 K; para ésta temperatura se favorece la formación de fases binarias asociadas a los compuestos ZnSe y Cu_xSe (Fig. 5.6 rayos X) inhibiéndose la incorporación del Sn en las etapas iniciales en este rango de T_S . Lo anterior ha sido evidenciado recientemente [13-29]. Cuando se aumenta T_S de 573 a 673 K, en la etapa de evaporación del ZnSe en la síntesis del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, se observa un aumento en la conductividad del material (círculos abiertos, Fig. 5.10-a); lo anterior se debe al favorecimiento en la incorporación del Sn en la formación de la estructura tipo Kesterita. Cuando se eleva aún más la T_S a 773 K, la conductividad disminuye alrededor de un orden de magnitud, evidenciándose con mayor presencia la formación de fases binarias producto de los procesos de evaporación del Sn durante la síntesis. Este análisis está en concordancia con los resultados obtenidos por Alex Redinger y colaboradores, para altas temperaturas durante la etapa del ZnSe [13-29]. En la figura 5.10-b se presentan las curvas de

conductividad obtenidas para el compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ en función de la variación de la masa del ZnSe. Se observa claramente que un cambio alrededor de un 15% en relación a la masa $\text{ZnSe}/(\text{Cu} + \text{Sn})$ se traduce en una variación de σ en el compuesto. Un primer incremento, realizado en el proceso de síntesis, en el contenido de Zn produjo un ligero aumento de la conductividad producto posiblemente de un mejor ordenamiento de los elementos en la estructura y a una mezcla completa de los binarios a fin de obtener el compuesto cuaternario, lo anterior está en concordancia con los resultados de XRD para este conjunto de muestras (Fig. 5.7); mientras que a mayor relación $\text{ZnSe}/(\text{Cu} + \text{Sn})$ se presenta una disminución de σ ; esta última puede ser atribuido a las posiciones de los átomos de Zn embebidos en la red y/o dispersos en las fronteras de grano [14-29]. Lo anterior está relacionado con la generación de defectos en el material y por ende en la afectación de sus propiedades eléctricas. En la Tabla 5.3 se reportan los valores obtenidos para las E_a de las muestras del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ variando tanto la T_S en la evaporación del ZnSe y su masa. Se observa de manera comparativa que los valores encontrados son similares a los obtenidos para todas las muestras anteriormente reportadas, evidenciándose una constante en respecto a las variaciones hechas tanto del ZnSe como del Cu para sus masas y temperaturas del sustrato.

Tabla 5.3. Valores de las energías de activación obtenidos para las muestras de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ variando tanto la temperatura del sustrato- $T_S(\text{ZnSe})$, como la masa- $M(\text{ZnSe})$ respectivamente durante la evaporación del Seleniuro de Zinc.

$T_S(\text{ZnSe})$ (K)	$M(\text{ZnSe})$ (g)	E_a (eV)
573	0.153	0.031
673		0.337
773		0.038
673	0.134	0.054
	0.153	0.337
	0.171	0.040

5.3.2 Mecanismos de Transporte Eléctrico

En la figura 5.11 se presenta un gráfico de $\log(\sigma)$, vs $T^{-1/4}$ para el conjunto de muestras del compuesto cuaternario $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ variando la temperatura del sustrato $T_S(\text{Cu})$ durante la evaporación del Cu. Los parámetros correspondientes a $M(\text{ZnSe})$, $M(\text{Sn})$, $T_S(\text{ZnSe})$, $T_S(\text{Sn})$, se mantuvieron constantes. A partir de la figura 5.11 se puede observar claramente que cada una de las curvas presenta un buen ajuste lineal para una amplia región de temperaturas, en el régimen de bajas temperaturas vs. $T^{-1/4}$; el anterior comportamiento es característico en la

identificación de “Hopping” de rango variable (Variable Range Hopping, VRH), como mecanismo de transporte eléctrico para los portadores en el material.

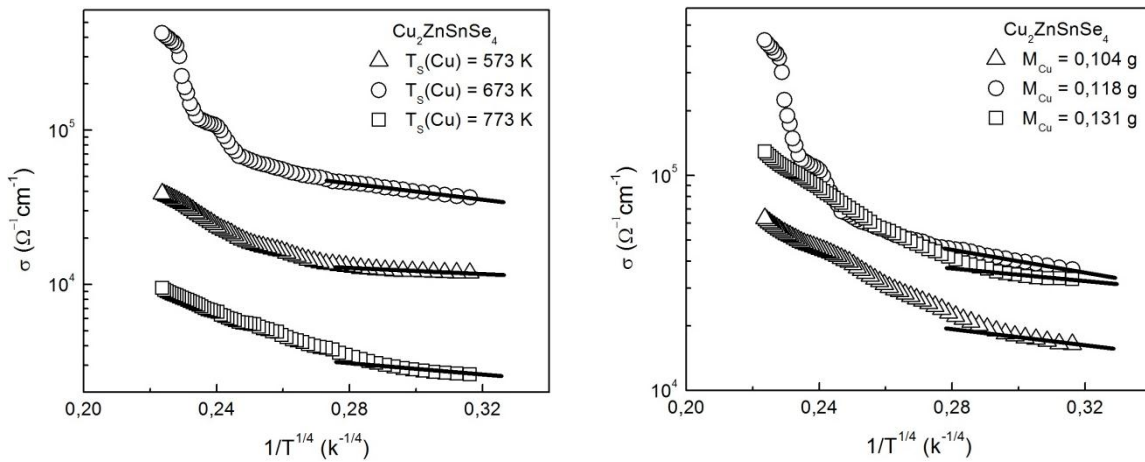


Figura 5.11. Medidas de Conductividad Eléctricas del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$: a) Variando la temperatura del sustrato en la evaporación del Cu, b) Variando la masa de Cu.

Este mecanismo está relacionado con la presencia de estados de trampa en el Gap usados por los portadores para la conducción eléctrica, y caracterizados tanto por un espaciamiento entre ellos, (R_{hopp}), como una energía de salto, (W_{hopp}). Haciendo uso de la teoría de percolación es posible encontrar los valores correspondientes a los parámetros que caracterizan el mecanismo VRH, R_{hopp} y W_{hopp} . Recientemente ha sido reportado un modelo denominado difusional [15-29] que considera los elementos de la teoría de percolación y mejora los valores característicos de los parámetros “Hopping”. En la Tabla 5.4 se presentan los valores correspondientes a los parámetros Hopping R_{hopp} y W_{hopp} característicos obtenidos a partir de los datos experimentales de la figura 5.11.

Tabla 5.4 Valores para R_{hopp} y W_{hopp} obtenidos para $T = 100$ K, en las muestras CZTSe variando la temperatura del sustrato durante la etapa de evaporación del Cu.

Para el cálculo de $N(E_{\text{Fermi}})$ se asumió $c = 2.0$, $\gamma = 257 \text{ \AA}$ [15-25]

$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ $T_s(\text{Cu})$ (K)	$N(E_{\text{Fermi}})$ ($\text{cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$)	Modelo Percolación		Modelo Difusional	
		R_{hopp} (cm)	W_{hopp} (eV)	R_{hopp} (cm)	W_{hopp} (eV)
573	7.11×10^{20}	6.03×10^{-7}	0.0054	6.22×10^{-7}	0.001
673	3.40×10^{18}	2.29×10^{-6}	0.0205	2.36×10^{-6}	0.005
773	3.87×10^{19}	1.24×10^{-6}	0.0111	1.28×10^{-6}	0.002

Se presenta en forma comparativa los valores tanto por la teoría de percolación como los obtenidos por el modelo difusional. Se puede observar que los valores del rango “Hopping” encontrados a partir de la teoría de percolación, son acordes a los reportados por el modelo difusional, y además congruentes con

los esperados para caracterizar las distancias entre los estados [14-29]. La energía de activación “Hopping” puede ser entendida como la energía necesaria para que un portador en un estado aleatorio abandone ese estado y participe del proceso de conducción o salte a un estado más próximo; a partir de la Tabla 5.4 se observa que las energías obtenidas para W_{hopp} (modelo Difusional) ratifican la suposición del modelo, en el sentido de que el ancho de banda alrededor de E_{Fermi} , la cual es la responsable de la conducción para el mecanismo de VRH, es muy angosto para bajas temperaturas. Todo lo anterior caracteriza el mecanismo de VRH, donde los portadores tendrían que realizar saltos a más grandes distancias en orden a encontrar sitios que permanezcan energéticamente más cerca que sus vecinos cercanos. Por otra parte en la Tabla 5.3 se reporta también el valor teórico para la densidad de estados cerca del nivel de Fermi $N(E_{\text{Fermi}})$ obtenida a partir de la teoría de percolación y asumiendo para el radio de localización un valor de γ de 257 Å; este valor ha sido reportado para materiales policristalinos en trabajos anteriores [15-25]. La $N(E_{\text{Fermi}})$ es un indicativo de la cantidad de estados presentes en el Gap del material, no siendo este punto central de nuestro trabajo. De manera similar encontramos que para las muestras del compuesto cuaternario $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, cuando se varía tanto la masa como la temperatura del sustrato para el ZnSe, el mecanismo de transporte que gobierna la región de bajas temperaturas es el de “Hopping” de rango variable; tal mecanismo puede ser también observado a través del movimiento de portadores entre las trampas en donde se evidencia que la conductividad eléctrica es fuertemente proporcional a la probabilidad de que los electrones escapen de dichas trampas.

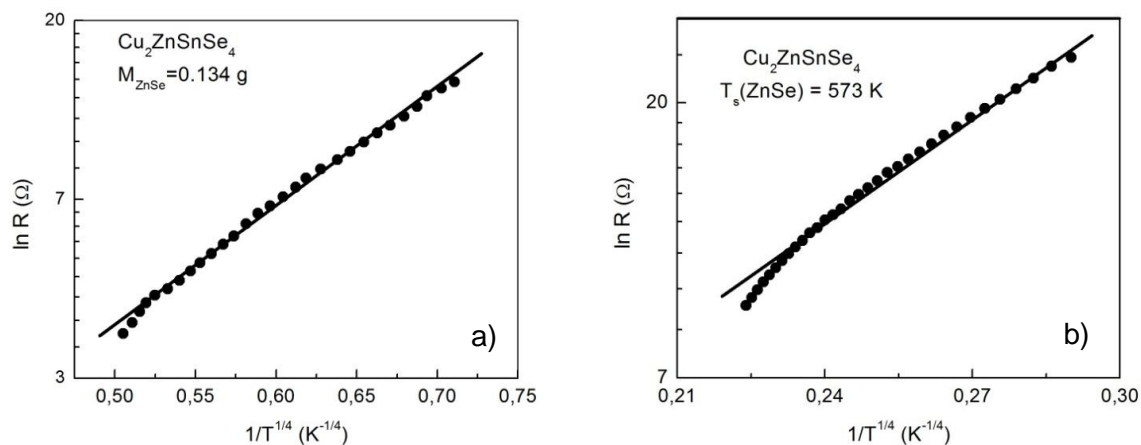


Figura 5.12. $\ln(R)$ Vs $1/T^{1/4}$ para el compuesto CZTSe, donde, a) Masa del ZnSe = 0.134 g, b) Temperatura del sustrato durante la evaporación del ZnSe = 573 K

En la figura 5.12 se presentan las curvas de $\ln(R)$ en función de $T^{-1/4}$ para las muestras del compuesto cuaternario, variando la masa del ZnSe (Fig. 5.12-a) y la temperatura de sustrato durante la etapa de evaporación del ZnSe (ver figura

5.12-b). Como se observa en esta figura la variación de los parámetros de deposición referidos a la masa y temperatura del sustrato para el ZnSe presentan un comportamiento lineal según la gráfica de $\ln(R)$ Vs $1/T^{1/4}$ (Fig. 5.12-a y Fig. 5.12-b respectivamente); este comportamiento ha sido reportado en la identificación de “Hopping” de rango variable como mecanismo de conducción en materiales semiconductores [18-29]. De manera general, y a partir de lo expuesto en este capítulo, podemos concluir que el compuesto cuaternario $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ es gobernado por dos mecanismos de transporte eléctrico diferentes dependiendo de la región de temperaturas analizadas; para la región de $T \geq 300$ K, se encontró que el mecanismo de transporte predominante es el de portadores térmicamente activados mientras que, para temperaturas menores, el mecanismo de “Hopping” de rango variable es el que prevalece en el transporte de portadores del material.

5.4 Referencias Capítulo 5

- [1] Hiroaki M., Akinori K. (2005): *Materials design for Cu-based quaternary compounds derived from chalcopyrite-rule*. Journal of Physics and Chemistry of Solids 66. pp. 1933–1936.
- [2] F. Hergert, R. Hock. (2007): *Predicted formation reactions for the solid-state syntheses of the semiconductor materials Cu_2SnX_3 and Cu_2ZnSnX_4 ($X = S, Se$) starting from binary chalcogenides*. Thin Solid Films 515. pp. 5953–5956.
- [3] Rachmat Adhi Wibowo, Woo Seok Kim, Eun Soo Lee, Badrul Munir, Kyoo Ho Kim. (2007): *Single step preparation of quaternary $Cu_2ZnSnSe_4$ thin films by RF magnetron sputtering from binary chalcogenide targets*. Journal of Physics and Chemistry of Solids 68. pp. 1908–1913.
- [4] M. Altosaar, J. Raudoja, K. Timmo, M. Danilson, M. Grossberg, M. Krunks, T. Varema and E. Mellikov. (2006): *$Cu_2ZnSnSe_4$ monograin powders for solar cell application*. IEEE. 1-4244-0016-3. pp. 468 – 470.
- [5] Rachmat A. Wibowo, Woon Hwa Jung, Kyoo Ho Kim. (2010): *Synthesis of $Cu_2ZnSnSe_4$ compound powders by solid state reaction using elemental powders*. Journal of Physics and Chemistry of Solids 71. pp. 1702–1706.
- [6] Zhesheng Chen, Lei Han, Lei Wan, Chunhui Zhang, Haihong Niu, Jinzhang Xu. (2011): *$Cu_2ZnSnSe_4$ thin films prepared by selenization of co-electroplated Cu–Zn–Sn precursors*. Applied Surface Science 257. pp. 8490 - 8492.
- [7] K. Timmon, M. Altosaar, J. Raudoja, K. Muska, M. Pilvet, M. Kauk, T. Varema. (2010): *Sulfur-containing $Cu_2ZnSnSe_4$ monograin powders for solar cells*. Solar Energy Materials & Solar Cells 94. pp. 1889–1892.
- [8] Rachmat A. Wibowo, Woon Hwa Jung, M. Hilmy Al-Faruqi, Ikhlasul Amal, Kyoo Ho Kim. (2010): *Crystallization of $Cu_2ZnSnSe_4$ compound by solid state reaction using elemental powders*. Materials Chemistry and Physics 124. pp. 1006–1010.
- [9] Dong-Hau Kuo, Wei-Di Haung, Ying-Sheng Huang, Jiun-De Wu, Yan-Jih Lin. (2010): *Single-step sputtered Cu_2SnSe_3 films using the targets composed of Cu_2Se and $SnSe_2$* . Thin Solid Films 518. pp. 7218–7221.
- [10] S. Kashida, W. Shimosaka, M. Mori, D. Yoshimura. (2003): *Valence band photoemission study of the copper chalcogenide compounds, Cu_2S , Cu_2Se and Cu_2Te* . Journal of Physics and Chemistry of Solids 64. pp. 2357–2363.
- [11] M. Ganchev, J. Iljina, L. Kaupmees, T. Raadik, O. Volobujeva, A. Mere, M. Altosaar, J. Raudoja, E. Mellikov. (2011): *Phase composition of selenized $Cu_2ZnSnSe_4$ thin films determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy*. Thin Solid Films 519. pp. 7394–7398.
- [12] Kyoo-Ho Kim, Ikhlasul Amal. (2011): *Growth of $Cu_2ZnSnSe_4$ Thin Films by Selenization of Sputtered Single-Layered Cu-Zn-Sn Metallic Precursors from a Cu-Zn-Sn Alloy Target*. Electronic Materials Letters, Vol. 7, No. 3 pp. 225-230.
- [13] P.M.P. Salomé, P.A. Fernandes, A.F. da Cunha. (2009): *Morphological and structural characterization of $Cu_2ZnSnSe_4$ thin films grown by selenization of elemental precursor layers*. Thin Solid Films 517. pp. 2531–2534.
- [14] Anderson D. Cuenca. (2004): *Propiedades ópticas, eléctricas y de estructura electrónica de películas delgadas de silicio microcristalino hidrogenado*

- dopadas con Boro $\mu\text{-Si:H(B)}$. Tesis doctoral. Universidad Nacional de Rosario.
- [15] M. Thamilselvan, K. Premnazeer, D. Mangalaraj, Sa.K. Narayandass. (2003): *Field and temperature-dependent electronic transport parameters of amorphous and polycrystalline GaSe thin films*. Elsevier. Physical B 337. pp. 404 - 412.
- [16] Alex Redinger, Katja Hönes. (2011): *Detection of a ZnSe secondary phase in co-evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films*. Appl. Phys. Lett. 98, 101907.
- [17] Rachmat Adhi Wibowo, Eun Soo Lee. (2007): *Pulsed laser deposition of quaternary $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films*. phys. stat. sol. (a) 204, No. 10, 3373–3379.
- [18] John Singleton (2012): *Band Theory and Electronic Properties of Solid*. Oxford masters series in condensed matter physics. ISBN 978019850644 7.
- [19] J. Dyre, Th. Schröder (2004): *Hopping models for ion conduction in noncrystals*. Arxiv.org reference: cond-mat/0407083.
- [20] W. Zhang, E. R. Brown, M. Martin (2013): *Saturated Low-Temperature Conductivity in Ultrafast Semiconductor Nanocomposites*. arXiv:1307.3605v1.
- [21] M. Vaziri. (1994): *Low-temperature conductivity of epitaxial ZnSe in the impurity band regime*. Department of Physics & Engineering Science, The University of Michigan–Flint, Flint, Michigan 48502.
- [22] A. L. Efros *thermodynamics and transport properties of interacting systems with localized electrons*. Department of Physics, University of Utah, Salt Lake City, UT 84112 USA.
- [23] H. Shukla (2008): *Conducting Nanocrystal Solids for Opto Electronic Devices*. Department of Electrical and Computer Engineering University of Toronto.
- [24] J. Daniel Bryan, Daniel R. Gamelin. (2005): *Doped Semiconductor Nanocrystals: Synthesis, Characterization, Physical Properties, and Applications*. Progress in Inorganic Chemistry, vol. 54, 47-126.
- [25] A. Khodja, J. Gemmer (2013): *Effect of short range order on transport in one-particle, tight-binding models*. DOI: 10.1103/PhysRevE.88.042103.
- [26] S.W. Tkaczyk (2000): *Electrical conductivity of the polycrystalline films of p-quaterphenyl*. Synthetic Metals 109. 249 – 254.
- [27] K.G. Lisunov, M.Guk, A. Nateprov, S. Levchenko, V. Tezlevan, E. Arushanov (2013): *Features of the acceptor band and properties of localized carriers from studies of the variable-range hopping conduction in single crystals of p- $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$* . Solar Energy Materials & Solar Cells 112. 127–133.
- [28] S.K. Mandal, S. Chaudhuri and A.K. Pal (1998): *Hopping conduction in nanocrystalline ZnSe films deposited by high pressure d.c. magnetron sputtering*. PII SO9659773 (98) 00098-1.
- [29] S.B. Conconi a, R.H. Buitrago (): *Hopping mechanism of electric transport in intrinsic and p-doped nanocrystalline silicon thin films*. Journal of Non-Crystalline Solids 338–340 (2004) 331–335.

Capítulo 6

Conclusiones

Este trabajo de tesis estuvo enmarcado en el estudio del compuesto cuaternario $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ como material potencialmente importante en la fabricación de dispositivos opto electrónicos y sistemas fotovoltaicos. Su importancia se centra en la consecución de nuevos materiales amigables con el medio ambiente y que posibilitan el desarrollo e innovación tecnológica, aplicada a la comprensión de los fenómenos naturales y la generación de nuevo conocimiento.

A continuación presentamos los aportes más importantes obtenidos como resultado del trabajo de tesis.

- A partir del método de Co-evaporación en tres etapas y la variación en un amplio rango de los parámetros de síntesis se obtuvieron, de manera reproducible, películas delgadas del compuesto cuaternario $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ con fase única característica.
- Los resultados obtenidos a partir de medidas de difracción de rayos X permitieron corroborar la obtención de la fase cristalina característica del compuesto cuaternario $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ con una estructura tipo Kesterita. Se encontró que leves variaciones en la temperatura del sustrato y/o la masa de los compuestos Cu y ZnSe durante las diferentes etapas de deposición del cuaternario, afectan de manera significativa el crecimiento del compuesto.

Tabla 6.1. Parámetros óptimos para el crecimiento del compuesto cuaternario $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

Etapas	Elemento	Masa (g)	Temperatura del sustrato durante la Co-evaporación T_s(K)	Tasa evaporación (Å/s)	Tiempo (min)
Primera	Cu	0.118	673	0.2	30
Segunda	Sn	0.097	523	0.4	22
Tercera	ZnSe	0.151	673	0.9	41

- Un análisis detallado de la bifurcación de pico principal en los espectros de XRD ($2\theta = 27.1^\circ$) fue atribuido, a través de medidas de Espectroscopía Raman, a la formación de las fases binarias $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ y ZnSe asociadas a la presión de vapor de los compuestos durante la etapa de crecimiento.
- Se realiza por primera vez medidas de resistividad y conductividad eléctrica en función de la temperatura para el compuesto CZTSe . A partir de éstas medidas se pudo evidenciar que el mecanismo de transporte que gobierna el material, para la región de altas temperaturas ($T \geq 300\text{K}$) es el de portadores térmicamente activados.
- Se encontró que las energías de activación obtenidas para la región de $T \geq 300\text{K}$, cambian con la variación de T_{Cu} y M_{Cu} . Los cambios son asociados a la mayor presencia de átomos de cobre enlazados en la estructura y a la formación de fases secundarias. Un efecto similar se obtuvo para las variaciones en la temperatura del sustrato y masa en el ZnSe .
- Medidas de termopotencia a presión atmosférica, permitieron identificar que la conductividad del material es tipo n.
- Para la región de bajas temperaturas se encontró que el transporte de portadores es gobernado por “hopping” de rango variable. A partir de la teoría de percolación y el modelo difusional, se encontraron los parámetros “Hopping”, energía (W_{hopp}), y rango de salto (R_{hopp}), que caracterizan el transporte eléctrico del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$.
- A partir de los resultados experimentales de la conductividad y la teoría de percolación se obtiene por primera vez el valor para la densidad de estados cerca del nivel de Fermi $N(E_{\text{Fermi}}) = 3.40 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$.

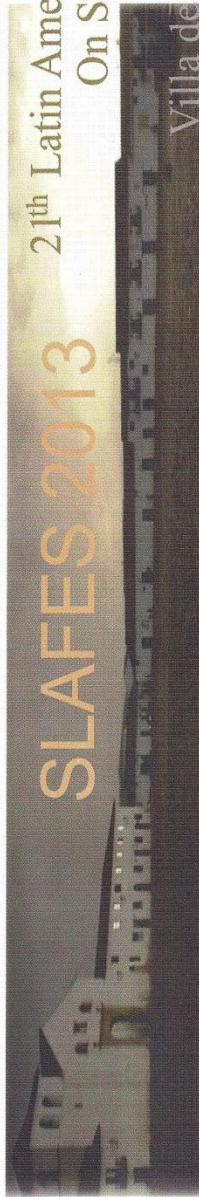
Capítulo 7

Publicaciones y participaciones en eventos

1. Microstructural and morphological properties of nanocrystalline $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films: Identification new phase on structure. (*Sometido - Physica B*)
Heiddy P. Quiroz, **N. J. Seña**, A. Dussan
2. Electrical transport properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films for solar cells applications. (*Sometido - Physica B*)
N. Seña, A. Dussan, G. Gordillo
3. Identificación de una nueva fase en la estructura cristalina del compuesto cuaternario $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ durante la etapa incorporación del ZnSe. (*Sometido Physica B*)
A. Dussan, Heiddy P. Quiroz, **N. J. Seña**
4. Growth and structural characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ compound for solar cells. (*Sometido - Canadian Journal of Physics*)
N. Seña, F. Mesa, A. Dussan, G. Gordillo
5. Hopping conduction in nanocrystalline CZTSe compound films used as absorbent layer in solar cells. (sometido - Universitas Scientiarum)
N. Seña, H. M. Mateus, A. Dussan

SLAFES 2013

21th Latin American Symposium
On Solid State Physics
(Slafes XXI)
Villa de Leyva, Colombia



CERTIFICATE

Neyder Jesus Seña Gaibao

Has participated in

*XXI Latin American Symposium on Solid State Physics (SLAFES XXI)
held in Villa de Leyva, Colombia from 30 September to 4 October, 2013*

Aura Janeth Barón González
Secretary

Carlos A. Parra Vargas
Chairman



Pontificia Universidad
JAVERIANA
Bogotá

PONTIFICIA UNIVERSIDAD JAVERIANA

**FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**



CERTIFICAN QUE:

NEYDER JESUS SEÑA GAIBAO
Participó en calidad de asistente al

**IV ENCUENTRO COLOMBIANO DE MICRO Y
NANOTECNOLOGÍA**

Realizado del 10 al 11 de octubre de 2013

En constancia se expide el presente Certificado de Asistencia en Bogotá, D.C., a los 11 días del mes de octubre de 2013

Beynor A. Paez S.

BEYNOR ANTONIO PÁEZ, Ph.D.
Presidente del Congreso
Grupo de Películas Delgadas y Nanofotónica
Pontificia Universidad Javeriana

HERNÁN RODRÍGUEZ HERNÁNDEZ, Ph.D.
Presidente del Congreso
Grupo de Películas Delgadas y Nanofotónica
Pontificia Universidad Javeriana

INGRID SCHULER GARCÍA, Ph.D.
Decana Académica
Facultad de Ciencias
Pontificia Universidad Javeriana



UNIVERSIDAD DE BOGOTÁ
JORGE TADEO LOZANO





Congreso Nacional de Física

La Sociedad Colombiana de Física

Certifica que:

NEIDER JESUS SIÑAGAIBAO

Participó en el XXII Congreso Nacional de Física "Unidos contribuyendo al desarrollo científico y tecnológico del país", realizado en Ibagué del 22 al 26 de Octubre de 2007.

José Herman Muñoz Nungo
Director Congreso

Luis Fernando Castro R.
Presidente Sociedad Colombiana de Física



Capítulo 8

Perspectivas y sugerencias para futuros trabajos

- Realizar medidas que permitan la caracterización de la morfología y topografía del material y su correlación con los parámetros de síntesis; esto, permitiría establecer si hay una influencia de los límites en la formación del grano y cómo esto se relacionaría con la conductividad.
- Conocer de manera experimental, mediante técnicas como conductividad térmicamente estimulada, entre otras, la densidad de estados de defecto y trampas en el gap del material; lo anterior tiene una relación directa con los procesos de transporte en el compuesto.
- Realizar los estudios de capa buffer al compuesto cuaternario para su disposición como capa absorbente en celdas solares.