

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES



**PREPARACIÓN Y ESTUDIO DE LOS SULFUROS DEL  
SISTEMA Cu-Sn-Zn EN LÁMINA DELGADA PARA SU  
APLICACIÓN FOTOVOLTAICA.**

Memoria presentada para optar al grado de doctor por:

Víctor Robles Valero

Departamento de Energía

División de Energías Renovables (CIEMAT)

Directores:

José Herrero Rueda

Cecilia Guillén Arqueros

MADRID, 2016



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES

**PREPARACIÓN Y ESTUDIO DE LOS SULFUROS DEL  
SISTEMA Cu-Sn-Zn EN LÁMINA DELGADA PARA SU  
APLICACIÓN FOTOVOLTAICA.**

Memoria presentada para optar al grado de doctor por:

**Víctor Robles Valero**

Departamento de Energía

División de Energías Renovables (CIEMAT)

Directores:

**José Herrero Rueda**

**Cecilia Guillén Arqueros**

Departamento de Energía

División de Energías Renovables (CIEMAT)

MADRID, 2016



“La ciencia más útil es aquella cuyo fruto es el más comunicable”

Leonardo Da Vinci



A mis padres, hermanos  
y a mi abuelo "Goli"





## Agradecimientos

Nunca imaginé que al acabar la carrera de Químicas me iba a embarcar en la aventura de llevar a cabo un trabajo de investigación. Esta tarea no es sencilla, su inicio, su desarrollo y su finalización están repletos de obstáculos que muchas veces te plantean las mayores dificultades, pero que una vez solventadas, me han permitido sacar el mayor provecho y satisfacción por el trabajo realizado. Además, esta tesis no se hubiera realizado sin el apoyo de muchas personas que me han ayudado a culminar la meta final.

En primer lugar quería dar mi agradecimiento a mis directores de tesis, el Dr. José Herrero Rueda y la Dra. Cecilia Guillén Arqueros, por guiarme con gran dedicación durante todo este tiempo con sus conocimientos y consejos, que han hecho posible que esto saliera adelante. Al grupo de Materiales y Dispositivos Policristalinos en Lámina delgada y a la Unidad de Energía Solar Fotovoltaica, por poner todos los medios disponibles para la realización de la tesis en una época tan complicada. A la Dra Isabel Jiménez, por aceptar ser mi tutora de la Universidad. Al Dr. Juan Francisco Trigo Escalera, por estar siempre atento, por ayudarme en todo momento, sobre todo en los momentos de mayor dificultad.

A los que han contribuido con sus medidas y apoyo técnico a obtener los resultados de esta tesis, en especial a Julián Velázquez por sus espectros de XRD, a Yolanda Álamo por sus medidas de EDAX y a Carlos Novillo por sus imágenes de SEM.

Gracias a todos mis compañeros del CIEMAT que me han aguantado todos estos años. A Carlos y Juan que me ayudaron desde el primer día a que todo fuera más fácil y por sus sabios consejos. A todos los integrantes del despacho 7 que han pasado, por crear un ambiente que favorecía el trabajo. A Olga, gran compañera y siempre risueña, por el apoyo y acompañamiento en las comidas (mil gracias por las imágenes de SEM). Gracias a Fran, por el apoyo y lucha que hemos compartido en los momentos de dificultad. A Félix, por todas las charlas no científicas que hemos mantenido. A Mercedes, por solucionar tan rápido las difíciles gestiones burocráticas. A todos aquellos que han compartido parte de su tiempo en estos años: Vanesa, Ingrid, Natalia, Sara, Raúl, Gloria... Todos sois el mejor recuerdo que me llevo.

A mis amigos talaveranos: Jarillo, José, Cede, Sergy, Cuco... (a todos que sois muchos), que me preguntabais constantemente en que trabajaba y no os enterabais de que iba el tema, pero que siempre me sacáis una sonrisa y me hacéis vivir grandes momentos. En definitiva, que la amistad de más de 26 años con algunos dure para siempre, gracias por estar ahí en las buenas y en las malas.

Gracias a toda mi familia. A mis abuelos, por preocuparse en todo momento por mí, y a los que estaré eternamente agradecido. A Javier, mi hermano, que su experiencia previa me ha servido para afrontar este trabajo con todas las fuerzas y por ser un ejemplo a seguir para mí. A Miguel, el pequeño de la casa y futuro médico, sigue así que llegarás muy lejos. A mis padres, que sin ellos no sería nadie, gracias por todo lo que habéis hecho por mí durante tantos años, sois el espejo en el que me miro.

Por último, mi mayor agradecimiento a mi abuelo "Goli", que nos dejaste sin ver acabado este trabajo por el que tanto me preguntabas, gracias por todos los ratos compartidos que me han hecho ser tal como soy hoy; y que allá donde estés sé que te sentirás orgulloso de todo esto.



# ÍNDICE GENERAL

<b>1.INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
1.1.Energía solar fotovoltaica.....	1
1.1.1.Funcionamiento de una célula solar fotovoltaica.....	2
1.1.2.Evolución de las células solares fotovoltaicas.....	3
1.1.3.Célula solares de lámina delgada .....	6
1.2.Sulfuros semiconductores basados en Cu, Sn y Zn .....	7
1.2.1.Compuestos binarios de Sn-S.....	9
1.2.2.Compuestos ternarios de Cu-Sn-S .....	15
1.2.3.Compuestos cuaternarios de Cu-Sn-Zn-S.....	21
1.3.Técnicas de fabricación de sulfuros en lámina delgada .....	27
1.3.1.Métodos secuenciales.....	28
1.3.1.Métodos directos .....	29
1.4.Objetivos y motivación.....	31
<b>2.PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>33</b>
2.1.Evaporación.....	33
2.2.Tratamiento térmico-sulfurización .....	40
2.3.Tratamiento químico.....	42
2.4.Caracterización de las láminas delgadas.....	43
2.4.1 Caracterización estructural .....	43
2.4.2 Caracterización química .....	45
2.4.3 Caracterización morfológica .....	46
2.4.4 Caracterización óptica.....	48
2.4.5 Caracterización eléctrica .....	50
<b>3.SULFUROS DE ESTAÑO EN LÁMINA DELGADA</b> .....	<b>53</b>
3.1. Láminas de Sn-S con bajo ritmo de crecimiento ( $r < 10$ nm/min) .....	53
3.2. Tratamiento térmico de las láminas Sn-S con $r < 10$ nm/min.....	62
3.3. Láminas de Sn-S con alto ritmo de crecimiento ( $r \geq 10$ nm/min) .....	65
3.4. Tratamiento térmico de las láminas Sn-S con $r \geq 10$ nm/min.....	73
3.5. Discusión sobre los sulfuros de estaño obtenidos .....	85
<b>4.SULFUROS DE COBRE Y ESTAÑO EN LÁMINA DELGADA (CTS)</b> .....	<b>87</b>
4.1. Láminas de Cu-Sn-S con bajo ritmo de evaporación de Cu ( $r_{Cu} < 10$ nm/min).....	87
4.2. Láminas de Cu-Sn-S con alto ritmo de evaporación de Cu ( $r_{Cu} \geq 10$ nm/min).....	96
4.3. Tratamiento térmico de las láminas Cu-Sn-S con $r_{Cu} \geq 10$ nm/min .....	99
4.4. Discusión sobre los sulfuros de cobre y estaño obtenidos .....	109

<b>5.SULFUROS DE COBRE, ESTAÑO Y ZINC EN LÁMINA DELGADA (CZTS)</b> .....	111
5.1. Tratamiento térmico de láminas Cu-Sn-S y ZnS apiladas .....	111
5.2. Discusión sobre los sulfuros de cobre, estaño y zinc obtenidos .....	119
<b>6.SULFUROS EVAPORADOS SOBRE LÁMINAS DE MOLIBDENO</b> .....	121
6.1. Láminas de Sn-S sobre molibdeno .....	121
6.2. Láminas de Cu-Sn-S sobre molibdeno .....	128
6.3. Discusión sobre los sulfuros obtenidos sobre láminas de molibdeno .....	130
<b>7.CONCLUSIONES</b> .....	135
<b>8.BIBLIOGRAFÍA</b> .....	139
<b>APÉNDICE</b> .....	159
A. Publicaciones internacionales.....	159
B. Contribuciones a Congresos.....	160
C. Artículos .....	161



# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

### 1.1 Energía solar fotovoltaica

La creciente demanda energética mundial, unida al agotamiento de los combustibles fósiles tradicionales como el carbón y el petróleo, y el aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero con el consiguiente incremento de la temperatura media terrestre, ha llevado a la investigación y desarrollo de energías alternativas o renovables, entre las que destaca la energía solar fotovoltaica.

La potencia total de la radiación solar que incide sobre la Tierra puede calcularse a partir de la constante solar ( $1.366 \text{ kW m}^{-2}$ ) [1] y el área de sección transversal de la Tierra. El resultado es  $1.4 \cdot 10^{17} \text{ W}$ , es decir, alrededor de 5.000 veces el requerimiento de potencia primaria estimada para 2050. Si funcionando se pudiese cubrir el 1% de la superficie de la Tierra con paneles solares a una eficiencia energética del 10%, un cálculo basado en la superficie iluminada por el Sol y las pérdidas debidas a tiempo y las estaciones indica que la energía solar fotovoltaica podría generar alrededor de  $2.5 \cdot 10^{13} \text{ W}$  [2]. Además, la energía solar fotovoltaica destaca entre las energías alternativas porque es la única de la que se obtiene energía eléctrica directamente de una fuente renovable, en este caso el Sol, a través de la célula solar.

La obtención de electricidad a través de una célula solar se basa en el denominado efecto fotovoltaico, descubierto por Edmund Becquerel en 1839 [3] al experimentar con una pila electrolítica con electrodos de platino comprobó que la corriente subía en uno de los electrodos cuando este se exponía al Sol. El siguiente paso se dio en 1873 cuando el ingeniero eléctrico inglés Willoughby Smith descubre el efecto fotovoltaico en sólidos, concretamente sobre el selenio. Pocos años más tarde, en 1877, los ingleses William Grylls y Richard Evans Day, crearon la primera célula fotovoltaica de selenio [4]. Si bien en estos descubrimientos la cantidad de electricidad que se obtenía era muy reducida y quedaba descartada cualquier aplicación práctica, se demostraba la posibilidad de transformar la luz solar en electricidad por medio de elementos sólidos sin partes móviles. La posibilidad de una aplicación práctica del fenómeno no llegó hasta 1953

cuando Gerald Pearson de Bell Laboratories, mientras experimentaba con las aplicaciones en la electrónica del silicio, fabricó casi accidentalmente una célula fotovoltaica basada en este material que resultaba mucho más eficiente que cualquiera hecha anteriormente. A partir de este descubrimiento, Daryl Chaplin y Calvin Fuller [5] en 1954 perfeccionaron el invento y produjeron células solares de silicio con una eficiencia del 6%. A partir de esto, el mayor uso de las células solares fotovoltaicas fue en aplicaciones espaciales, concretamente como suministradores de energía en satélites.

### **1.1.1 Funcionamiento de una célula solar fotovoltaica**

El principio que hace que funcione una célula solar es el efecto fotovoltaico. De forma muy resumida y desde el punto de vista eléctrico, el efecto fotovoltaico se produce al incidir la radiación solar (fotones) sobre un material semiconductor absorbente. Este se encarga de absorber los fotones y generará pares electrón-hueco si la energía de los fotones es superior a la de su banda de energía prohibida o band gap ( $E_g$ ). Según Shockley y Queisser, la eficiencia de conversión óptima se produce a una energía de los fotones de alrededor de 1.34 eV [6], usando el espectro de irradiancia solar AM 1.5 en la superficie de la Tierra, por lo que el absorbente debe de tener un  $E_g$  próximo a 1.34 eV y estar por tanto acoplado al espectro solar.

Así por cada fotón absorbido se generarán dos portadores de carga, uno negativo que es el electrón y otro positivo que es el hueco. Normalmente, el electrón encontrará rápidamente otro hueco para volver a llenarlo, y la energía proporcionada por el fotón, por tanto, se disipará en forma de calor, lo que es lo más indeseado para una célula solar fotovoltaica. Para evitar esto, es necesario separar los dos tipos de portadores de carga fotogenerados mediante una diferencia de potencial o campo eléctrico adecuado. Esto se consigue con la unión de dos semiconductores: un semiconductor tipo p (con exceso de huecos), y otro tipo n (con exceso de electrones) entre los que se produce una interdifusión y reordenación de cargas que conlleva la aparición de un campo eléctrico interno en la denominada región de carga espacial de dicha unión p-n. La conexión externa de estas dos zonas a través de contactos eléctricos colocando un circuito eléctrico externo, permitirá la circulación de las cargas fotogeneradas (figura 1.1)



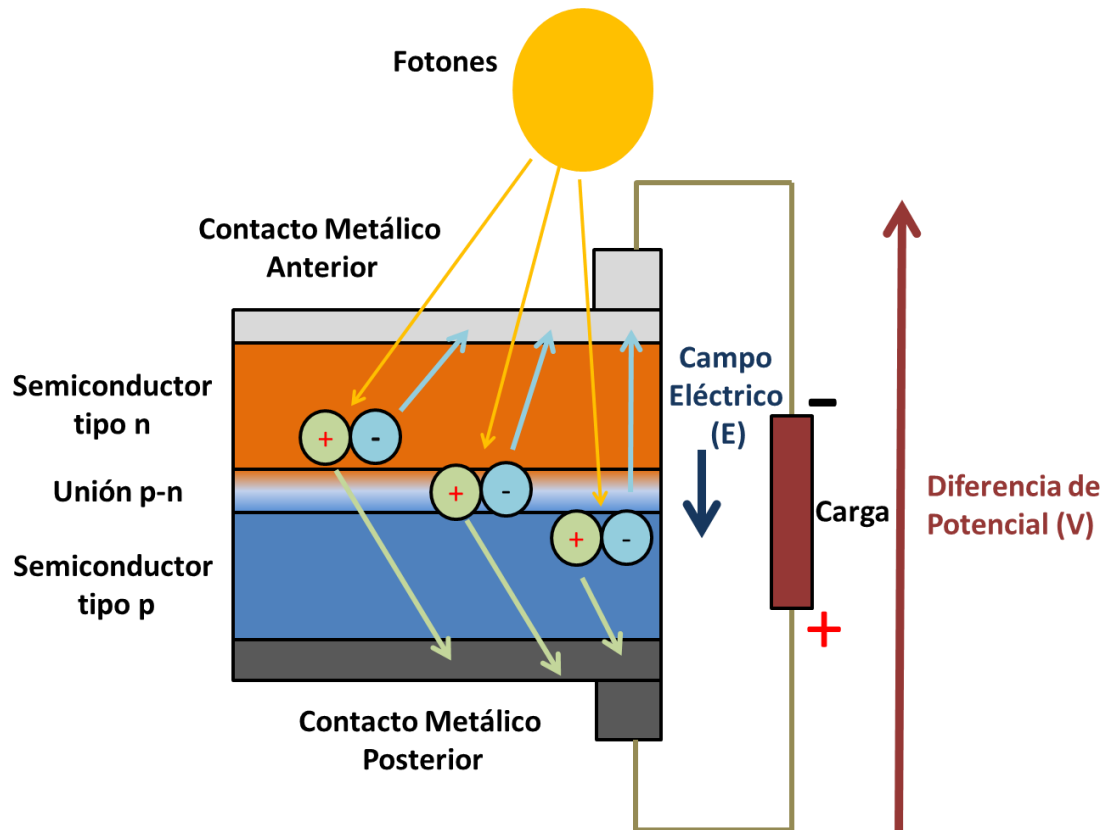


Figura 1.1: Esquema de funcionamiento de una célula solar fotovoltaica.

### 1.1.2 Evolución de las células solares fotovoltaicas

Se consideran principalmente tres generaciones en células fotovoltaicas, que dependen del tipo de material empleado y del nivel de madurez comercial. La primera generación de células fotovoltaicas corresponde a las de silicio cristalino, que son las más implantadas en el mercado. El record de eficiencia de estas células está en el 25.0 % [7]. Sus mayores desventajas radican en el alto coste de producción debido a la gran cantidad de material que se requiere para su fabricación, además de la gran pureza cristalina que debe de tener el silicio.

En la segunda generación se incluyen las células fotovoltaicas en lámina delgada o thin films. Su mayor ventaja es la reducción de material, concretamente un 99% con respecto a la cantidad de silicio cristalino, disminuyendo así el coste de la célula. Las tres principales tecnologías estudiadas y más desarrolladas de este grupo son:

- **Silicio amorfo:** con record de eficiencia de 13.6 % [8], siendo las células de lámina delgada más maduras y con menor consumo de material en su fabricación.

- **Teluro de cadmio (CdTe):** se trata de la tecnología fotovoltaica que menores costes de producción acarrea [2]. El record de eficiencia de las células basadas en CdTe es de 21.5% [9]. Su mayor desventaja es la toxicidad del Cd y el precio y poca abundancia del Te.
- **Seleniuro de cobre e indio (CIS) y seleniuro de cobre, indio y galio (CIGS):** las células solares basadas en absorbentes calcopiritas son una tecnología muy investigada con record de eficiencia de 21.7% [10]. Su mayor inconveniente el precio y escasez del In y Ga.

Respecto a la tercera generación, son células solares que están siendo ampliamente estudiadas pero su implantación en el mercado aún es muy testimonial. Se basan en la inclusión de nuevos materiales y conceptos no desarrollados anteriormente. Dentro de este grupo destacan las siguientes tecnologías:

- **Multi-unión o células solares tándem:** son células que consisten en múltiples uniones p-n de diferentes materiales, que absorberán diferentes regiones separadas del espectro solar, aumentando por tanto la eficiencia de conversión de energía solar a eléctrica. Destacan materiales como el GaAs o InGaAs. El record de eficiencia es de 46.0 % [10].
- **Células orgánicas:** son aquellas en las que la capa activa es un material orgánico, principalmente polímeros. Destaca el bajo coste de los materiales y la flexibilidad y el bajo peso lo que permite su uso en aplicaciones móviles. El record de eficiencia que se ha logrado ha sido del 11.5% [8].
- **Perovskitas:** como su nombre indica, están basadas en materiales tipo perovskita. Tecnología que se ha desarrollado mucho en los últimos años ya que se ha pasado de eficiencias del 3.8 % a eficiencias del 20.1 % en 6 años [10].
- **Células solares sensibilizadas por colorante o dye-sensitised:** células de Grätzel: son células que se basan en la unión de un ánodo fotosensibilizado como el TiO<sub>2</sub> y un electrolito, creando un sistema fotoelectroquímico. Se ha llegado hasta eficiencias del 11.9% [10].
- **Quantum dots:** son células que tienen como absorbente materiales nanocristalinos semiconductores que son lo suficientemente pequeños para

presentar propiedades mecanocuánticas. Su máxima eficiencia conseguida es del 9.9% [8].

- **Materiales inorgánicos emergentes compuestos de elementos baratos y no tóxicos (CZTSSe):** son células solares en las que el material absorbente está compuesto por elementos baratos, abundantes y no tóxicos. Destaca la eficiencia del 12.6 % conseguida en células de  $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$  [11] y del 9.1% con absorbente  $Cu_2ZnSnS_4$  [12].

La figura 1.2 nos indica la evolución en la eficiencia de todos estos grupos, que a su vez engloban las diferentes tecnologías fotovoltaicas existentes. En la imagen se aprecia el aumento de las eficiencias de todos los tipos de células solares, lo que lleva a pensar que en el futuro se seguirán obteniendo mejoras en la eficiencia. Además también destaca el aumento considerable de las eficiencias en pocos años de los nuevos conceptos implantados, lo que implica nuevas líneas de investigación que conllevará un auge en el desarrollo de la energía solar fotovoltaica.

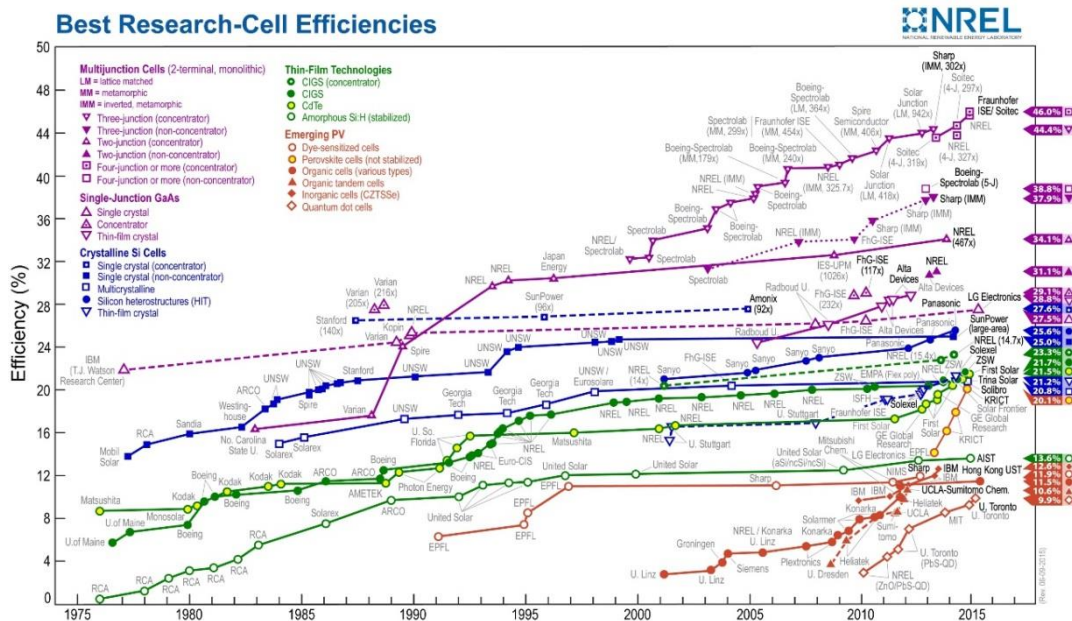
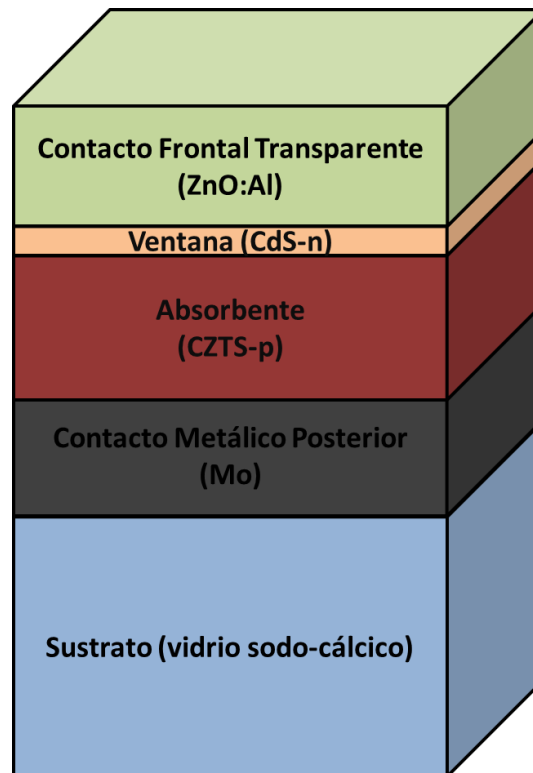


Figura 1.2: Evolución de las eficiencias de las distintas tecnologías fotovoltaicas [8].

### 1.1.3 Células solares de lámina delgada

Se denominan células solares de lámina delgada aquellas en las que los distintos materiales constituyentes se depositan secuencialmente como láminas delgadas sobre un sustrato (generalmente vidrio) con un espesor global de pocas micras. Este tipo de células se han desarrollado principalmente durante la segunda generación, y continúan desarrollándose en la tercera.



**Figura 1.3:** Esquema de una célula fotovoltaica basada en CZTS como absorbente.

La estructura de estas células se basa principalmente en la heterounión de un semiconductor de tipo p con un semiconductor de tipo n. El semiconductor tipo p es generalmente el más absorbente (CdTe, CIS, CIGS o CZTS), con una energía de banda prohibida ( $E_g \leq 1.5$  eV) y un coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) del orden de  $10^5$   $\text{cm}^{-1}$  que permite reducir la cantidad de material requerido a 1-2  $\mu\text{m}$  de espesor. En contraposición, se aplica un semiconductor de tipo n con mayor energía de banda prohibida ( $E_g > 2.0$  eV) y menor espesor (0.1  $\mu\text{m}$ ), para que actúe como ventana que permita transmitir la mayor parte de la radiación solar hacia el absorbente [13]. Entre los semiconductores tipo ventana se encuentran el CdS, el  $\text{In}_2\text{S}_3$  y el ZnS.

Este tipo de células además de tener estas heterouniones, debe de tener otra serie de componentes para que su funcionamiento sea el óptimo (figura 1.3):

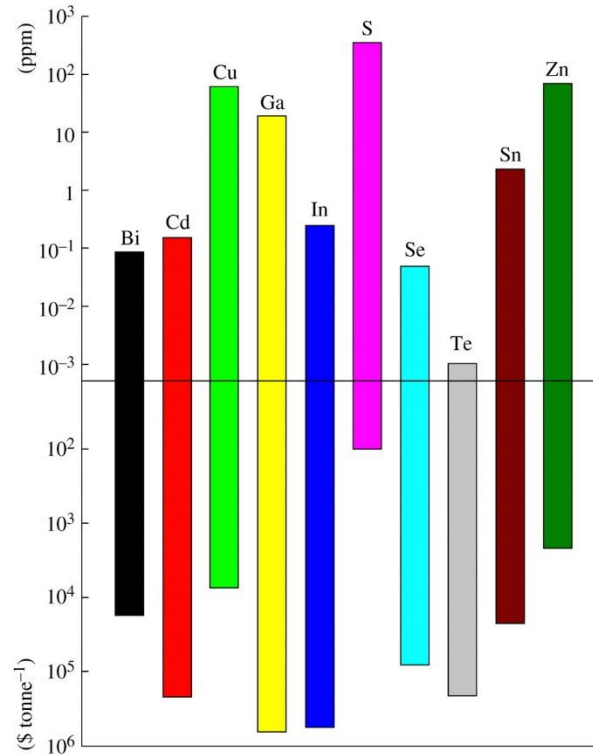
- **Sustrato:** generalmente vidrio sodo-cálcico.
- **Contacto metálico posterior:** molibdeno.
- **Contacto frontal transparente:** ZnO dopado con Al, óxidos de estaño.

Además el método de fabricación de estos componentes debe de ser reproducible, fácilmente escalable y de bajo coste. Con todo esto, candidatos que cumplen con estos requisitos son las células solares basadas en sulfuros de cobre, estaño y zinc, como se explicará en la sección 1.2.

## 1.2 Sulfuros semiconductores basados en Cu, Sn y Zn.

Los sulfuros compuestos por metales baratos, no-tóxicos y abundantes como el cobre, estaño y zinc pertenecen a los nuevos materiales candidatos para células solares descritos anteriormente, es decir, a las células solares de tercera generación. La figura 1.4 ilustra la abundancia y el coste en dólares por tonelada de los elementos que constituyen los materiales más utilizados en células solares de lámina delgada. En la imagen destacan los elementos cobre, estaño, zinc y azufre de los que están compuestos los semiconductores de estudio en este trabajo, lo que corrobora el potencial de éstos para su uso en fotovoltaica, si los comparamos con otros elementos muy utilizados como el indio, galio y cadmio. Además de la menor abundancia del Cd, hay que destacar su elevada toxicidad, por lo que se buscan sustitutos que permitan su descarte como material presente en dispositivos fotovoltaicos [14]. A parte de estas características, los materiales para este tipo de células solares deben de cumplir:

1. Adecuación de  $E_g$  al espectro solar.
2. Estabilidad dentro de la interfaz en las células fotovoltaicas.
3. Producción a partir de un método escalable, reproducible y barato



**Figura 1.4:** Abundancia en ppm y coste de la tonelada en dólares de los elementos constituyentes más utilizados en células solares de lámina delgada [2].

Entre los sulfuros semiconductores basados en Cu, Sn y Zn destacan los sulfuros binarios de estaño (SnS, SnS<sub>2</sub>), sulfuros ternarios de cobre y estaño o CTS (Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>, Cu<sub>3</sub>SnS<sub>4</sub>, Cu<sub>4</sub>SnS<sub>4</sub>) y el sulfuro cuaternario de cobre, estaño y zinc o CZTS (Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>). Toda esta variedad de compuestos unido a que sus propiedades ópticas y eléctricas son similares a las de otros materiales como CdTe, CdS, CIGS o CIS hace posible un uso de ellos variado dentro de las aplicaciones fotovoltaicas, algunos como capas ventanas (SnS<sub>2</sub>) [15] y otros como absorbentes (SnS, CTS y CZTS) [16–19].

Para plasmar el potencial de estos materiales, la tabla 1.1 muestra las células solares basadas en ellos que han obtenido las mejores eficiencias, aunque todavía están muy por debajo de las obtenidas por otras tecnologías vistas en el apartado anterior. Algunas de las causas de estas bajas eficiencias son:

- Los pocos años de investigación en estos materiales

- La formación de fases secundarias durante el crecimiento: en el caso del SnS, la formación de otras fases como SnS<sub>2</sub> y Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [20,21] y en el del CZTS de sulfuros binarios Zn, Cu y Sn, y ternarios de Cu-Sn [22–24].
- El alineamiento de las bandas en las uniones p-n: la combinación de SnS y CTS tipo p con los semiconductores tipo n convencionales (CdS, ZnS) resulta inadecuada por las posiciones de sus respectivas bandas, lo que implica obtener eficiencias muy por debajo de los valores teóricos del 24% [25] y la búsqueda de semiconductores tipo n compatibles [26,27].
- La interacción del material con el contacto metálico posterior: provoca la formación de fases secundarias como MoS<sub>2</sub> [28,29].

**Tabla 1.1:** Eficiencias máximas en células solares basadas en sulfuros de estaño, cobre y zinc.

Material	Eficiencia $\eta$ (%)	Referencia
SnS	4.36	[30]
Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub>	4.63	[31]
Cu <sub>4</sub> SnS <sub>4</sub>	2.34	[32]
Cu <sub>2</sub> SnZnS <sub>4</sub>	9.10	[12]

A continuación se detallarán las diferentes características de estos semiconductores basados en elementos abundantes.

### 1.2.1 Compuestos binarios de Sn-S

Los sulfuros de estaño son semiconductores calcogenuros pertenecientes al grupo IV-VI. Las fases más representativas son el monosulfuro de estaño (SnS), el disulfuro de estaño (SnS<sub>2</sub>) y el sesquisulfuro de estaño (Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>). El SnS es un semiconductor de tipo p [33] (debido a la presencia de vacantes de Sn [34]) con una energía de banda prohibida alrededor de 1.3 eV [35] y un coeficiente de absorción por encima de 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup> [36], características propias de una capa absorbente fotovoltaica. El SnS<sub>2</sub> se trata de un semiconductor de tipo n con un rango de valores de E<sub>g</sub>= 2.1-2.4 eV, características que lo hacen un buen candidato como capa ventana en células fotovoltaicas [37] y por tanto una posible alternativa al CdS [28]. Mientras, el Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> es un semiconductor de valencia mixta con propiedades electroópticas que dependen de su estequiometría y estructura

cristalina [38]. A continuación se detallarán el diagrama de fases del sistema Sn-S, las estructuras cristalinas y las estructuras electrónicas de bandas de estos compuestos.

**Tabla 1.2:** Resumen de los parámetros de red y energías del gap obtenidos por diversos autores para diferentes estructuras del sistema Sn-S.

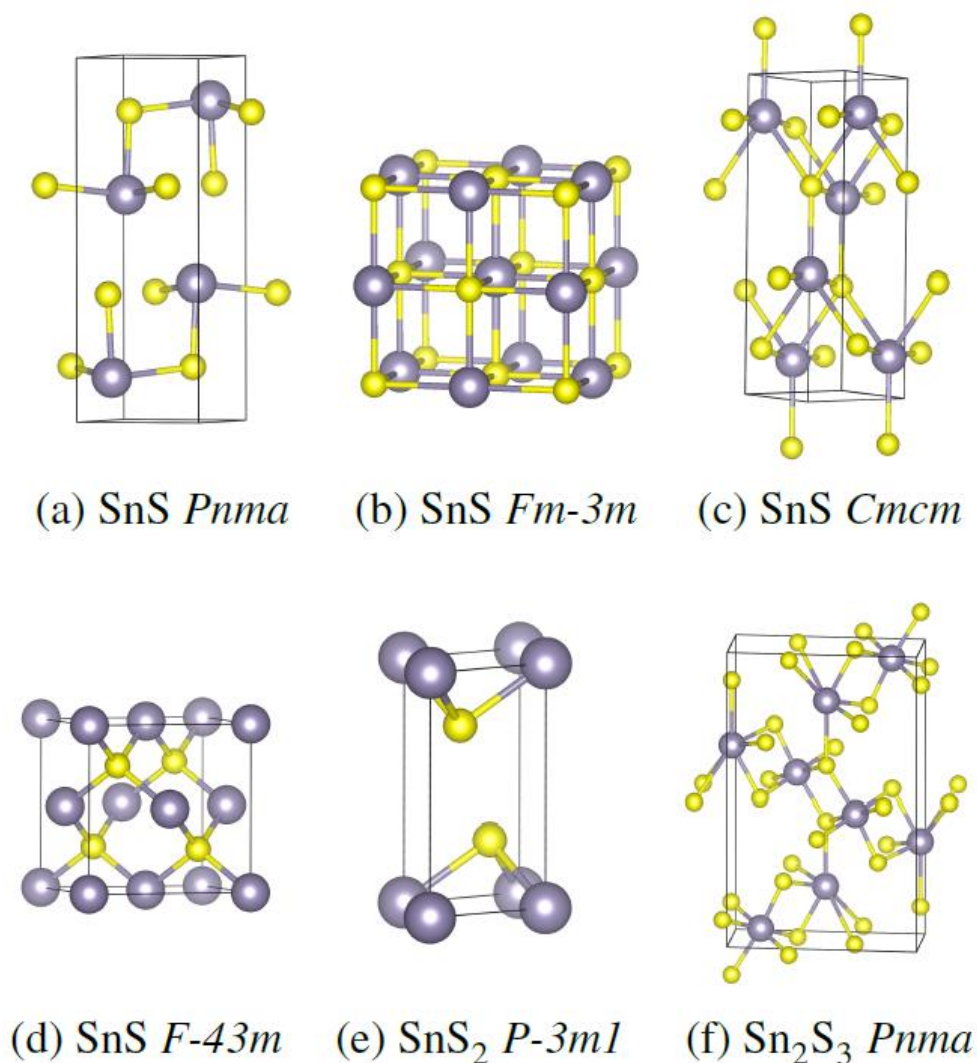
Fase	Estructura	Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	E <sub>g</sub> (eV)	Ref.
SnS	Ortorrómbica	<i>Pnma</i>	4.24	11.19	3.98	1.3	[35][39]
SnS <sub>2</sub>	Hexagonal	<i>P3m1</i>	3.65		5.88	2.1-2.4	[37][40]
Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Ortorrómbica	<i>Pnma</i>	8.88	14.02	3.75	0.9-2.2	[41]

El monosulfuro de estaño cristaliza preferencialmente en la estructura ortorrómbica tipo GeS con grupo espacial *Pnma* ( $\alpha$ -SnS). Los parámetros de red son  $a= 4.239 \text{ \AA}$ ,  $b= 11.193 \text{ \AA}$ ,  $c= 3.984 \text{ \AA}$  [39]. En esta estructura, el ion  $\text{Sn}^{2+}$  coordina a tres iones  $\text{S}^{2-}$ , con el Sn  $5s^2$  ocupando la última posición de una geometría tetraédrica tal y como se puede observar en la figura 1.5 [42]. Otras geometrías para la fase SnS han sido descritas, destacando la estructura rocksalt (*Fm-3m*) obtenida bajo tensión epitaxial [43], la estructura ortorrómbica de alta temperatura (*Cmcm*,  $\beta$ -SnS) [44] y la estructura zincblenda (*F-43m*) que se obtuvo por evaporación de SnS rocksalt [45].

La fase SnS<sub>2</sub> es una estructura hexagonal con grupo espacial *P-3m1* y parámetros de red  $a=b=3.65 \text{ \AA}$ ,  $c=5.88 \text{ \AA}$  [40]. La estructura es de tipo laminar con fuertes enlaces Sn-S en láminas unidas por débiles fuerzas de Van der Waals. La estructura está compuesta por tricapas, donde el ion  $\text{Sn}^{4+}$  está coordinado a seis iones  $\text{S}^{2-}$  en un entorno octaédrico. El S a su vez está rodeado de tres átomos de  $\text{Sn}^{4+}$  con una geometría piramidal trigonal. El apilamiento alternativo de los tricapas da lugar a una serie de politipos estructurales de tipo ioduro de cadmio (*CdI<sub>2</sub>*) [46] (figura 1.5).

El sesquisulfuro de estaño (Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) es un compuesto con valencias mixtas de estaño ( $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{Sn}^{\text{II}}\text{S}_3$ ). La estructura cristalina es también ortorrómbica y comparte el mismo grupo espacial que la fase  $\alpha$ -SnS (*Pnma*) con parámetros de red  $a= 8.88 \text{ \AA}$ ,  $b= 14.02 \text{ \AA}$ ,  $c= 3.75 \text{ \AA}$  [41]. La estructura se compone de cadenas, con los iones  $\text{Sn}^{4+}$  adoptando posiciones en coordinación octaédrica con respecto al S, y el  $\text{Sn}^{2+}$  situándose al final de la cadena en una disposición trigonal piramidal favorecida; aunque las preferencias de coordinación de ambos estados de oxidación del Sn pueden ser simultáneamente satisfechas [47] (figura 1.5).



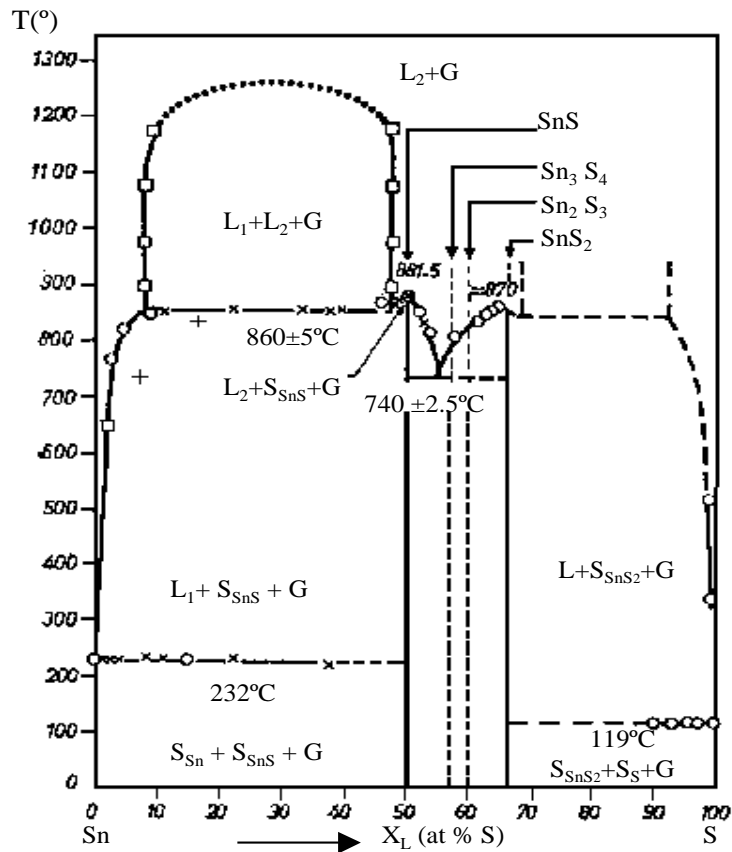


**Figura 1.5:** Estructura cristalina de los distintos compuestos Sn-S. Los átomos grises representan al Sn mientras que los amarillos al azufre [42].

Los distintos estados de oxidación que puede presentar el estaño y la aparición de fases gaseosas hacen que el diagrama de fases sea muy complejo [48]. La figura 1.6 representa el diagrama de fases del sistema binario Sn-S descrito por W. Albers y colaboradores [34]. En el diagrama aparecen las fases SnS, SnS<sub>2</sub>, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y Sn<sub>3</sub>S<sub>4</sub>. Establecieron el punto de fusión del SnS en 1154 K y el del SnS<sub>2</sub> en 1143 K. La formación de Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y Sn<sub>3</sub>S<sub>4</sub> es a través de una reacción peritética [48].

A 878 K para la fase SnS se observa un efecto que corresponde a una transformación polimorfa [44,49]. Estos estudios han demostrado que los cristales de SnS exhiben una

transición estructural desde la fase  $\alpha$  de baja temperatura (grupo espacial Pnma) hacia la fase  $\beta$  de alta temperatura (grupo espacial Cmcm). La transición  $\alpha \rightarrow \beta$  es una transición de segundo orden que se produce por el cambio continuo de los átomos de Sn y S lo largo del eje, por lo que la fase  $\alpha$  es un subgrupo simétrico de la fase  $\beta$

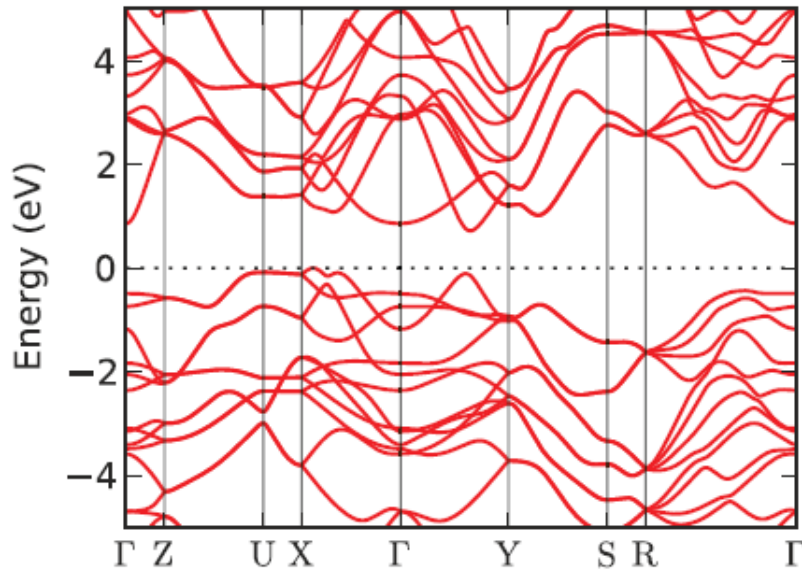


**Figura 1.6:** Diagrama fases del sistema binario Sn-S [34].

Respecto a las fases observadas en láminas delgadas crecidas por coevaporación, Reddy y colaboradores [50], han observado que la fase SnS alcanza mayor cristalización cuando aumenta la temperatura del sustrato entre 100-300°C, mientras que las fases SnS<sub>2</sub> y Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> disminuyen al aumentar la temperatura en dicho rango.

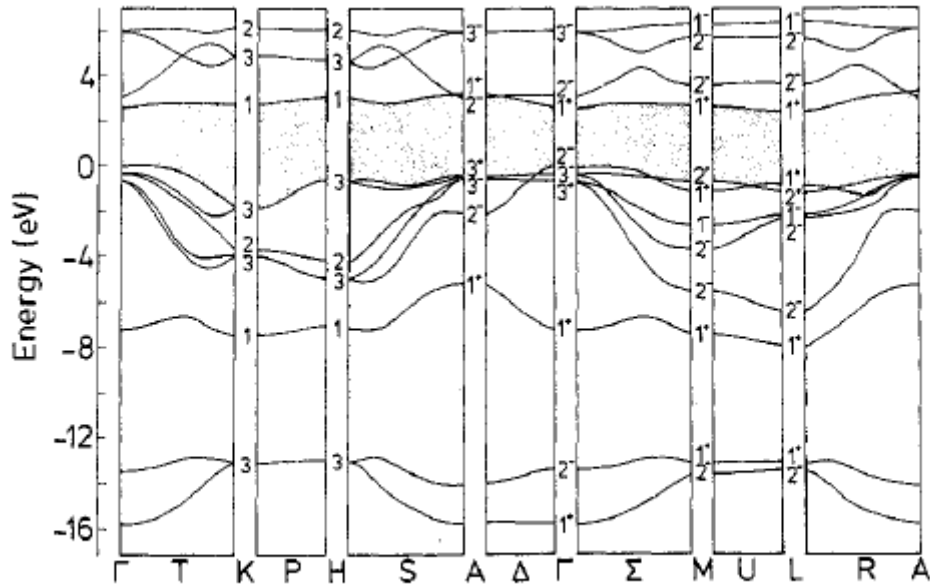
Existen numerosos estudios teóricos de la estructura electrónica de bandas para la fase ortorrómbica SnS [49,51–57], todos ellos indicando que el SnS presenta un gap indirecto debido a que no coinciden en el mismo punto el máximo de la banda de valencia (MBV) con el mínimo de la banda de conducción (MBC). Si nos centramos en el

estudio realizado por Brad D. Malone y colaboradores, se aprecia en su diagrama de bandas (figura 1.7) [55] dentro de la zona de Brillouin el MBV en un punto dentro de la línea  $\Gamma$ -X, mientras que el MBC se sitúa en un punto contenido en la línea  $\Gamma$ -Y, correspondiente a un band gap indirecto de 1.26 eV.



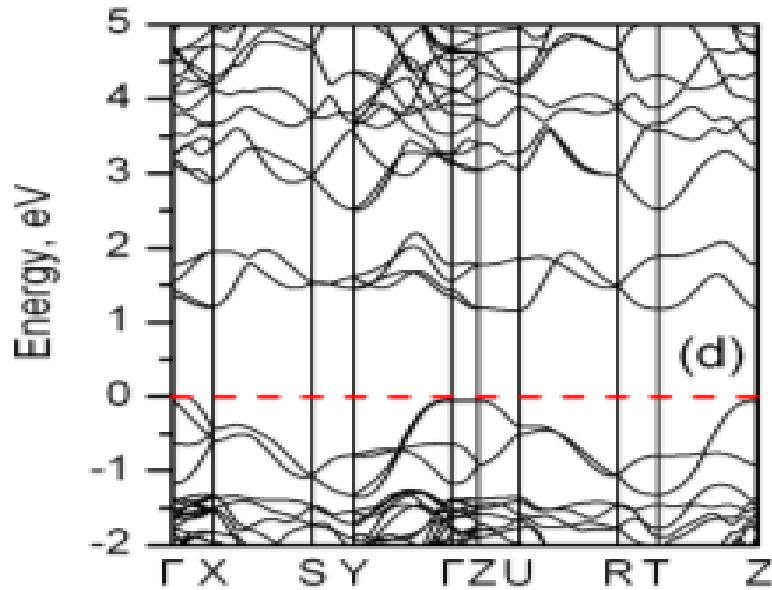
**Figura 1.7:** Estructura electrónica de bandas para el SnS según el trabajo de Brad D. Malone y colaboradores [57].

La estructura electrónica de bandas para el disulfuro de estaño también ha sido estudiada ampliamente [46,58–63]. En todos los estudios se pueden apreciar la no coincidencia del máximo de la banda valencia con el mínimo de la banda de conducción, lo que indica que este material es un semiconductor de gap indirecto. J. Robertson [62] indica en su trabajo (figura 1.8) que el MBV se sitúa en  $\Gamma_2^-$  y el MBC para gap indirecto en el punto  $L_1^+$  (2.48 eV) y para gap directo en  $\Gamma_1^+$  (2.66 eV).



**Figura 1.8:** Estructura electrónica de bandas para el  $\text{SnS}_2$  según el trabajo de J. Robertson [62].

Sin embargo para la fase ortorrómbica  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ , los estudios sobre su estructura electrónica son muy escasos. V. L. Shaposhnikov y colaboradores han caracterizado la estructura de bandas para este compuesto, como se muestra en la figura 1.9 [54]. Se observa que existen varios puntos que resultan como MBV, concretamente los puntos dentro de la línea  $\Gamma$ -X y de la línea  $\Gamma$ -Z. Ocurre lo mismo para el MBC, situándose estos puntos mínimos en U a 1.16 eV, en T a 1.17 eV y X a 1.20 eV, por lo que el cálculo proporciona tres valores muy próximos para  $E_g$ .



**Figura 1.9:** Estructura electrónica de bandas para el Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> según el trabajo de V. L. Shaposhnikov [54].

A modo de resumen, los diagramas de bandas calculados para las distintas fases del sistema S-Sn indican que son semiconductores de band gap indirecto. El MBV no está situado en el punto  $\Gamma$  como ocurre en la mayoría de semiconductores utilizados como absorbentes (CdTe, GaAs, CIS, CIGS) [64,65]. No obstante, los diagramas de bandas calculados indican también la existencia de puntos altamente competitivos en ambas bandas, muy próximos tanto al MBV como al MBC, y de hecho la mayoría de los trabajos experimentales consideran las transiciones ópticas de tipo directo [15,35,50,66].

### 1.2.2 Compuestos ternarios de Cu-Sn-S

Los compuestos ternarios de cobre, estaño y azufre, comúnmente llamados CTS, están aumentando el interés de los investigadores por sus prometedoras propiedades ópticas y eléctricas. El compuesto más investigado y por tanto del que más bibliografía se encuentra es el Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>. Este aumento en su interés es debido a que se forma como subproducto en la síntesis del Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> [67]. Este semiconductor calcogenuro de tipo p [68] y un coeficiente de absorción por encima de 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup> [69] pertenece al grupo de fórmula general I<sub>2</sub>-IV-VI<sub>3</sub> [70]. Presenta una gran variedad de estructuras cristalinas que hacen variar sus propiedades ópticas. Las estructuras van desde la más sencillas como la cúbica, tetragonal y hexagonal, hasta las más complejas como la trigonal y monoclinica, con valores de band gap diferentes en función de la estructura en la que

cristaliza (tabla 1.3). Otros compuestos pertenecientes a este sistema son el  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  y el  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ . Ambos son semiconductores de tipo p que presentan coeficientes de absorción por encima de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  [71,72] y energías  $E_g=1.2-1.6 \text{ eV}$  [73,74] para el  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  y  $E_g=1.0-1.2 \text{ eV}$  para el  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  [72,75].

El compuesto  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  presenta una gran variedad de estructuras cristalinas obtenidas experimentalmente por diversos autores, tal y como resume la tabla 1.3.

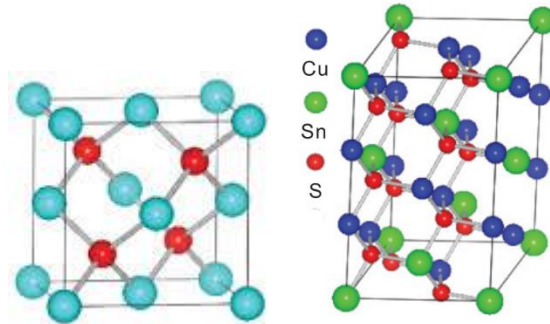
**Tabla 1.3:** Resumen de los parámetros de red y energías del gap obtenidos por diversos autores para diferentes estructuras en compuestos CTS.

Fase	Estructura	Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$E_g$ (eV)	Ref.
$\text{Cu}_2\text{SnS}_3$	Cúbica	$F\bar{4}3m$	5.43			0.90-1.15	[18,67,76,77]
	Tetragonal	$I\bar{4}2m$	5.41		10.81	0.90-1.35	[18,67,77,78]
	Hexagonal	$mmc$	3.90		17.27	-	[79]
	Monoclínica	$Cc$	6.65	11.54	6.67	0.93-0.95	[69,80,81]
	Triclínico	$P1$	6.66	11.48	20.03	0.95	[72,82]
$\text{Cu}_3\text{SnS}_4$	Tetragonal	$I\bar{4}2m$	5.45		10.76	1.20	[73]
	Ortorrómbica	$Pnm2_1$	7.67	6.44	6.26	1.60	[74,83]
$\text{Cu}_4\text{SnS}_4$	Ortorrómbica	$Pnma$	13.56	7.68	6.41	1.00-1.20	[72,75,84]

La estructura cúbica es de tipo centrada en las caras (FCC) con grupo espacial  $F\bar{4}3m$ , al igual que la estructura binaria tipo zinc blenda mientras que la estructura tetragonal presenta el grupo espacial  $I\bar{4}2m$  que se asemeja a la estructura cuaternaria tipo estannita, que es considerada una derivación de la estructura zinc-blenda. Por tanto las estructuras cúbica y tetragonal están relacionadas, siendo la tetragonal una simple duplicación de la estructura cúbica. En estas dos estructuras, los átomos de cobre y estaño están situados al azar sobre la subred de cationes de la estructura tipo zinc blenda, siendo la ocupación de los cationes parcial en vez de integral, lo que conlleva a 5 tipos de coordinación del Cu o del Sn con el S ( $\text{Cu}_4$ ,  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Sn}_2$ ,  $\text{CuSn}_3$  y  $\text{Sn}_4$ ) (figura 1.10), lo que hace muy complicado obtener celdas unidades primitivas que permitan su estudio estructural [85].

Respecto a la estructura monoclínica con grupo espacial  $Cc$ , que es isométrica a la estructura  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  [80], la celda unidad presenta 24 átomos, donde el S está coordinado con 4 cationes (figura 1.10) en coordinación  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  o coordinación  $\text{Cu}_2\text{Sn}_2$  al igual que

una estructura de tipo zinc blenda. Esto hace que se asemeje a una estructura tipo kesterita, que es una evolución también de la estructura zinc blenda [85]. La estructura triclinica es considerada una superestructura de la estructura monoclinica [86].

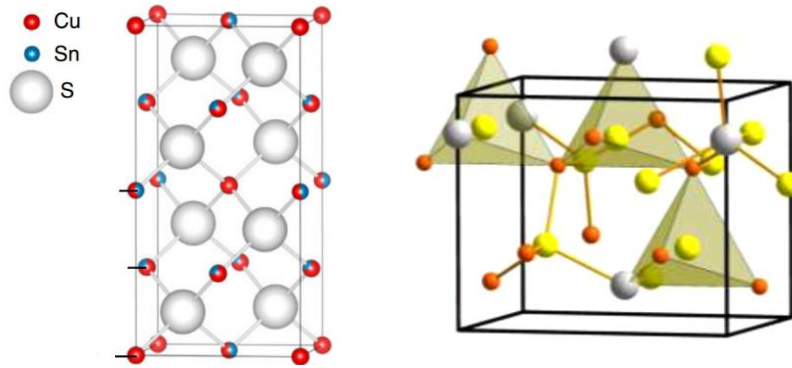


**Figura 1.10:** Estructuras cristalinas cúbica y monoclinica de la fase  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ . Los átomos azules en la estructura cúbica representan tanto al Cu y el Sn indistintamente mientras que los átomos rojos son S. La estructura monoclinica es la que está situada a la derecha.

La fase  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  puede cristalizar en dos sistemas cristalinos distintos:

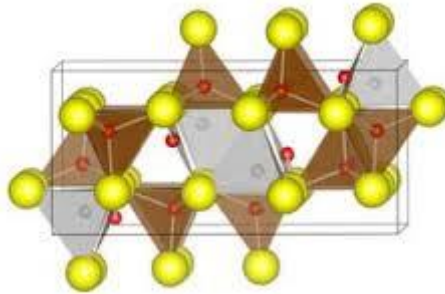
**1. Tetragonal** [73,87–89]: estructura perteneciente al grupo de minerales estannita con grupo espacial  $I\bar{4}2m$  y parámetros de red  $a=b$  5.448 Å,  $c=$  10.76 Å. Es en definitiva una evolución de la estructura zinc blenda donde los átomos de Cu y Sn se encuentran alternados en algunas posiciones de la red cristalina.

**2. Ortorrómbico** [71,77,83]: con grupo espacial  $\text{Pnm}2_1$  y parámetros de red  $a=$  7.67 Å,  $b=$  6.44 Å,  $c=$  6.26 Å. Se trata de una evolución de la estructura tipo wurzita, ya que es un duplicado de ésta.



**Figura 1.11:** Estructuras cristalinas tetragonal y ortorrómbica de la fase  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$ . La estructura tetragonal está a la izquierda. En la estructura ortorrómbica situada a la derecha el Sn son las esferas grises, el Cu son las naranjas y las amarillas el S.

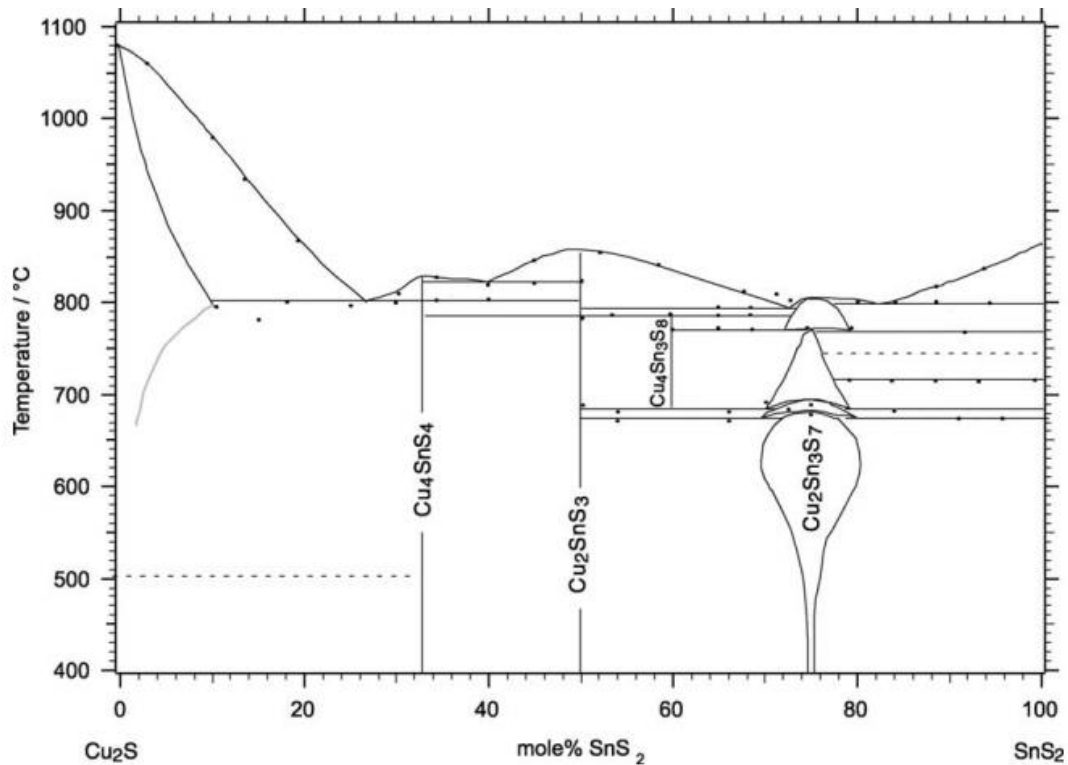
El compuesto  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  cristaliza en el sistema ortorrómbico (figura 1.12) con grupo espacial  $\text{Pnma}$  y parámetros de red  $a = 13.56 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.68 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.41 \text{ \AA}$ , que se caracteriza por un marco tridimensional de tetraedros de unidades de  $\text{CuS}_4$  y  $\text{SnS}_4$  y triángulos de  $\text{CuS}_3$  rodeados de un hexágono de átomos de S [84,90].



**Figura 1.12:** Estructura cristalina ortorrómbica de la fase  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ . Los átomos rojos representan al Cu, los grises el Sn mientras que los átomos amarillos son S.

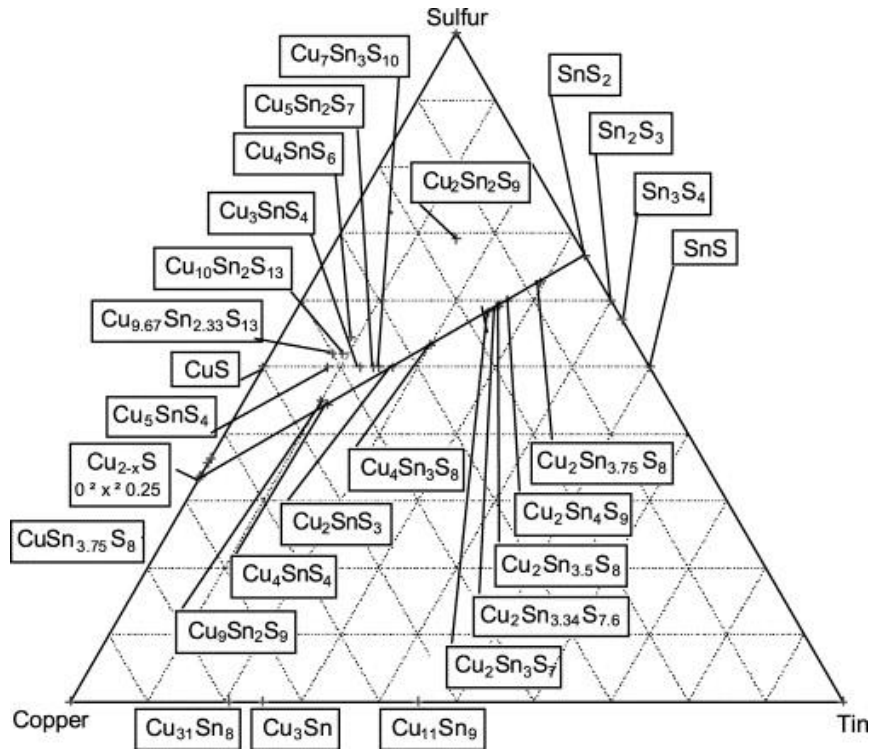
En el sistema pseudobinario  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SnS}_2$  estudiado por Feichter y colaboradores a partir de medidas de difracción de rayos X y análisis térmico diferencial [91] (figura 1.13) aparecen cuatro fases ternarias:  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$  y  $\text{Cu}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ . Todas son estables a temperatura ambiente, excepto la última, que sólo es estable por encima de  $685 \text{ }^\circ\text{C}$ . Además observan que todas estas fases coexisten entre sí. Este diagrama presenta cuatro puntos eutécticos, y una serie de transiciones de fase sólido-sólido para  $x > 50\%$  en moles de  $\text{SnS}_2$ .





**Figura 1.13:** Diagrama de fases pseudobinario Cu<sub>2</sub>S-SnS<sub>2</sub> [91]

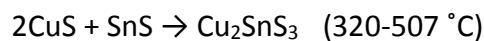
La figura 1.14 representa el triángulo de fases de Gibbs, también propuesto por Feichter y colaboradores [91], del sistema Cu-Sn-S. El diagrama nos muestra la gran cantidad de fases que se pueden formar a partir de los elementos base, lo que hace complicada su interpretación, ya que además de incluirse la línea Cu<sub>2</sub>S-SnS<sub>2</sub>, se tienen en cuenta otras fases binarias como CuS y SnS, de ahí que aparezcan más fases como Cu<sub>3</sub>SnS<sub>4</sub>. Esto nos indica el potencial de estudio de nuevos materiales que tiene este sistema debido a la gran variedad de fases que presenta.



**Figura 1.14:** Diagrama de fases ternario Cu-Sn-S [91]

Como hemos visto antes la fase  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  puede cristalizar en diferentes estructuras, por lo que diversos autores han estudiado este polimorfismo [80,81,86]. La transición de la fase tetragonal hasta fase cúbica se da a temperaturas superiores a  $775\text{ }^\circ\text{C}$ . Las otras dos estructuras, monoclinica y triclinica también se forman a temperaturas inferiores con respecto a la estructura cúbica.

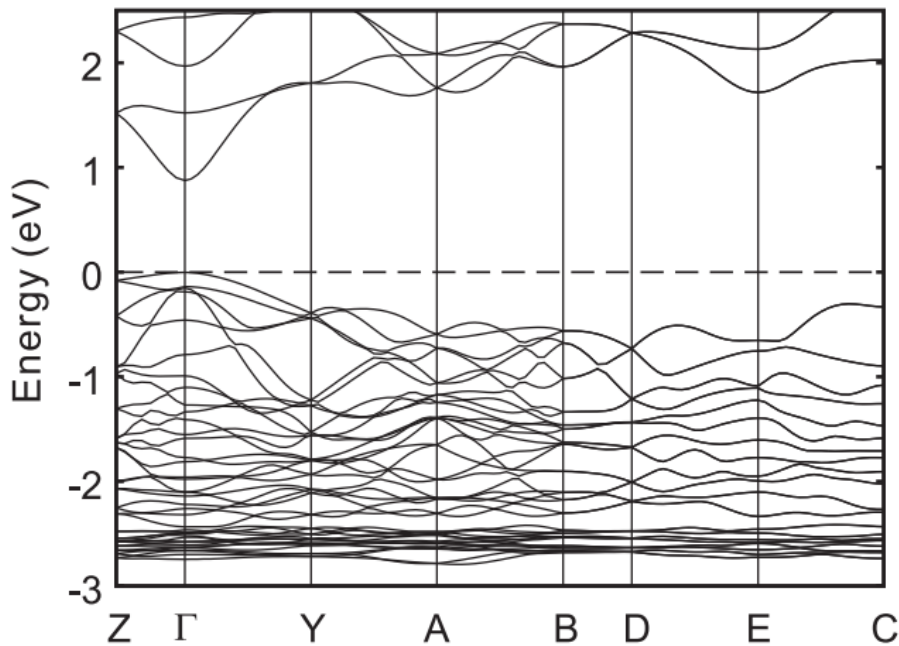
Schurr y colaboradores [92], basándose en medidas de difracción de rayos x propusieron una serie de reacciones para explicar la formación de  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  a partir de la sulfurización de los precursores depositados por electrodeposición, sputtering y evaporación:



Para la formación del compuesto  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$ , Guan y colaboradores [93] propusieron:



Con respecto a los compuestos del sistema ternario Cu-Sn-S se encuentran pocos estudios teóricos que determinen sus estructuras electrónicas de bandas. Para la fase  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , solo existen cálculos de bandas para la estructura monoclinica [85,94,95]. Todos ellos coinciden que el compuesto  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  presenta gap directo, ya que el máximo de la banda de valencia coincide con el mínimo de la banda de conducción, concretamente en el punto  $\Gamma$ .



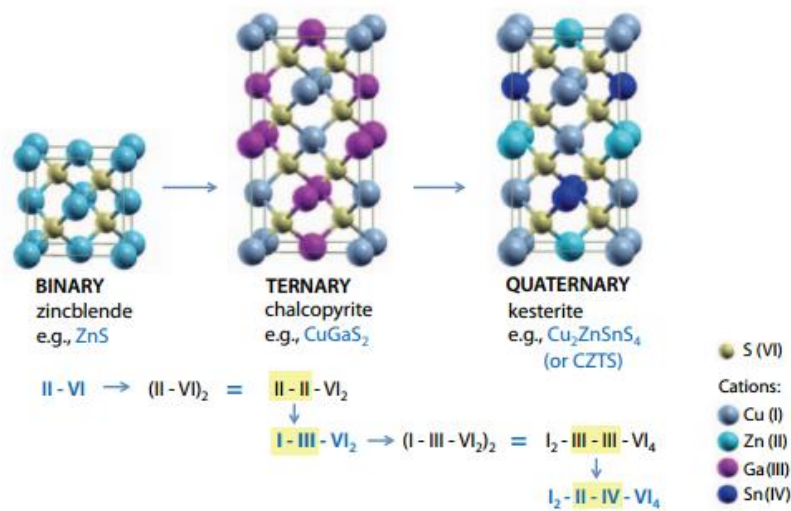
**Figura 1.15:** Estructura electrónica de bandas para el  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  monoclinico según el trabajo de Y. Zhai y colaboradores [85].

En lo que referente a otras fases, apenas existen estudios de sus estructuras de bandas [84].

### 1.2.3 Compuestos cuaternarios de Cu-Sn-Zn-S.

Dentro de este grupo de sulfuros cuaternarios destaca el  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS). Se trata de uno de los compuestos que más interés está atrayendo en los últimos años dentro de la investigación de nuevos materiales para su uso como absorbentes en lámina delgada, debido a sus propiedades ópticas y eléctricas similares a otros compuestos más estudiados como CIS o CIGS. Este semiconductor presenta una conductividad de tipo p (causada por ocupación de átomos de Cu en posiciones de Zn [96]) con una energía del gap de 1.5 eV y un coeficiente de absorción mayor de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  [23].

El CZTS puede presentar diferentes estructuras cristalinas. La más común es la estructura tipo kesterita derivada de la zinc-blenda, siendo también la más estable [97]. Esta estructura es muy similar a la estructura calcopirita, por lo que se puede decir que se trata de una evolución de esta última donde se reemplazan dos átomos de indio o galio por uno de estaño y otro de zinc [98,99]. Esta estructura tipo kesterita derivada de la zinc-blenda, duplica la celda unidad de esta última (figura 1.16). La otra estructura más representativa es la estructura estannita, que solo varía de la kesterita en las posiciones de los átomos. Esta evolución cristalina hace que las propiedades de CZTS sean muy parecidas a las de los compuestos calcopiritas [100].



**Figura 1.16:** Evolución estructural desde la zinc-blenda hasta la kesterita [8].

La figura 1.17 representa con más detalle las estructuras cristalinas tanto del tipo kesterita como del grupo estannita derivadas de la zinc-blenda. La tabla 1.4 recoge los datos más importantes de ambas estructuras. Aunque las diferencias estructurales entre ambos grupos son mínimas, lo que hace muy difícil su distinción por las técnicas más comunes como la difracción de rayos X [100], presentan algunas que se enumeran a continuación [101]:

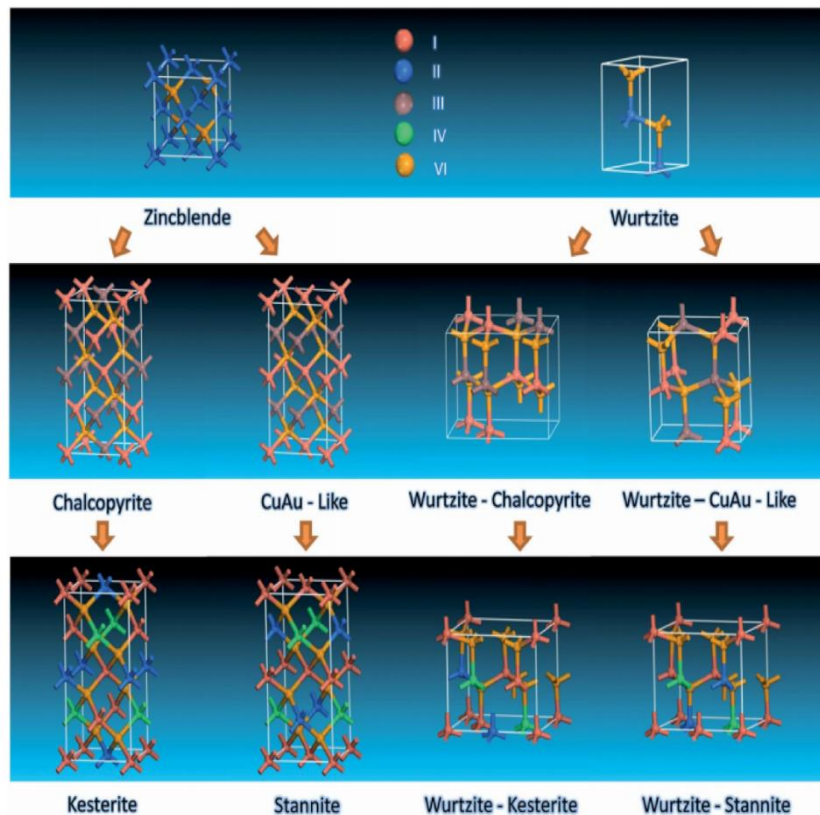
- **Grupo espacial:** para la estructura kesterita es  $I\bar{4}$  y para la estructura tipo estannita  $I\bar{4}2m$ . Esto conlleva también un ligero cambio en los parámetros de red.

- **Alternancia de los cationes en la red cristalina:** en la red de la kesterita los cationes se alternan en capas CuSn, CuZn, CuSn y CuZn en posiciones  $z = 0, 1/4, 1/2$  y  $3/4$ . En la estannita las capas de cationes se alternan ZnSn con  $\text{Cu}_2$ . El Sn en ambas estructuras se encuentra en la misma posición.

- **Posición del azufre:** en la estructura kesterita el S se encuentra en el plano (110) en posición 8g (x,y,z), mientras que en la estructura estannita se sitúa en posición 8i (x,x,y).

**Tabla 1.4:** Resumen de los parámetros de red para las estructuras CZTS kesterita y estannita derivadas tanto de la zinc-blenda como de la wurtzita.

Tipo	Estructura	Estructura cristalina	Grupo Espacial	a (nm)	b (nm)	c (nm)	Ref.
Zinc-blenda	Kesterita	tetragonal	$I\bar{4}$	5.427		10.871	[102]
	Estannita	tetragonal	$I\bar{4}2m$	5.449		10.757	[102]
Wurtzita	Kesterita	monoclínica	$Pc$	7.544	6.519	6.226	[103]
	Estannita	ortorrómbica	$Pmn2_1$	7.503	6.547	6.226	[103]



**Figura 1.17:** Estructuras tipo kesterita y tipo estannita derivadas de la zinc-blenda y de la wurtzita [104].

Además de estas dos estructuras, el CZTS puede adoptar la estructura tipo kesterita o estannita derivadas de la wurtzita, tal como indica la tabla 1.4 y la figura 1.17 [103,104]. La estructura tipo kesterita-wurtzita cristaliza en el sistema monoclinico con grupo espacial  $P_c$  mientras que la estructura estannita-wurtzita cristaliza en el sistema ortorrómbico con grupo espacial  $Pmn2_1$ . Estas diferencias estructurales también radican en las posiciones de los átomos de Cu y Zn dentro de la red cristalina (figura 1.17).

J.J. Sragg propuso el diagrama de fases para este sistema cuaternario [105], basándose en los estudios previos de Olekseyuk y colaboradores [106], como queda reflejado en la figura 1.18. El diagrama de fases es complicado ya que en él aparecen numerosas fases binarias y ternarias de los elementos que componen el sistema. Dentro del diagrama se distinguen varias zonas que permiten una mejor explicación del mismo y ver las fases adicionales que se forman:

- Estequiométrica para el  $Cu_2ZnSnS_4$ : corresponde a la zona de composiciones 25% de Zn y Sn y 50% de Cu, marcada con un asterisco dentro del diagrama.
- Rica en Cu: formación de la fase  $Cu_2S$
- Rica en Zn: formación de la fase  $ZnS$
- Rica en Sn: formación de  $Cu_2ZnSn_3S_8$  a partir de la reacción entre  $SnS_2$  y  $Cu_2ZnSnS_4$  a  $700^\circ C$  [106].
- Pobre en Cu: formación de las fases  $Cu_2ZnSn_3S_8$  y  $ZnS$
- Pobre en Zn: formación de las fases  $Cu_2ZnSn_3S_8$ , CTS y  $Cu_2S$
- Pobre en Sn: formación de las fases  $Cu_2S$  y  $ZnS$

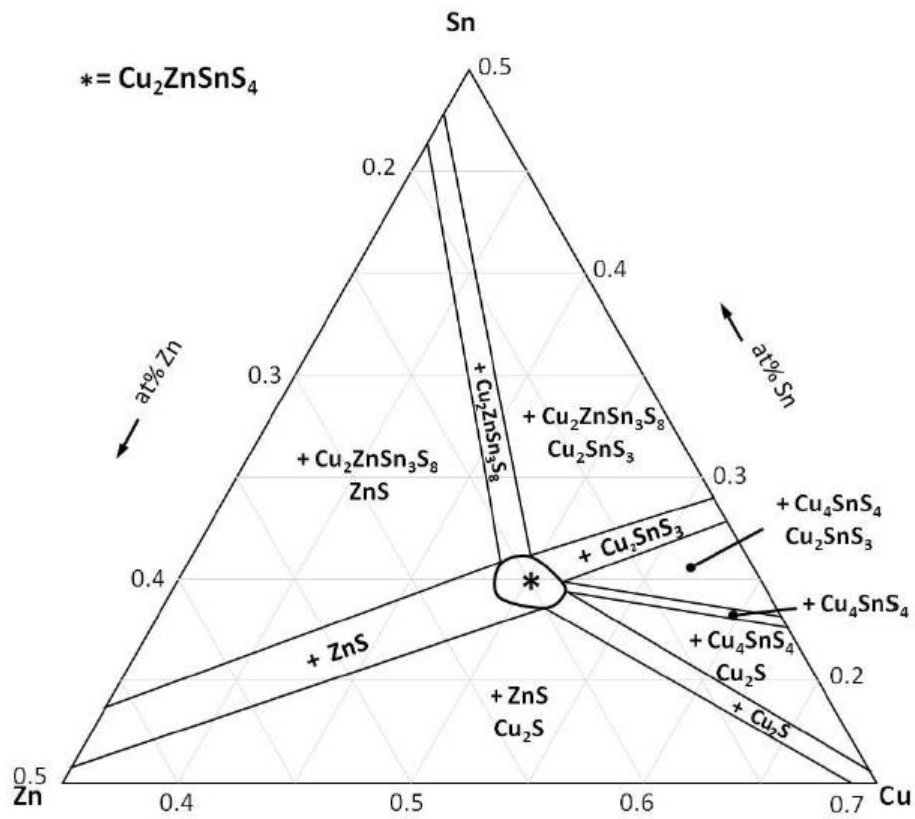
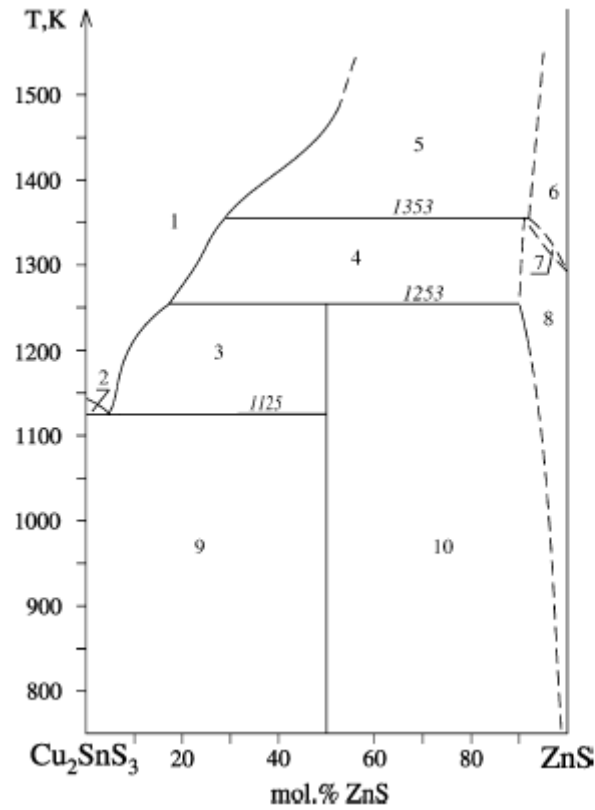


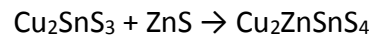
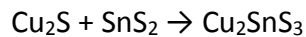
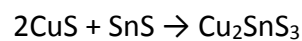
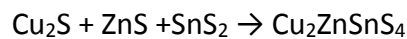
Figura 1.18: Diagrama de fases del sistema cuaternario Cu-Zn-Sn-S [105].

Olekseyuk y colaboradores [106] estudiaron el diagrama de fases pseudobinario  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ - $\text{ZnS}$  (figura 1.19), donde al 50% mol de  $\text{ZnS}$  se forma el  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  mediante una reacción peritética entre líquido y fase  $\beta$ - $\text{ZnS}$ .



**Figura 1.19:** Diagrama de fases pseudobinario  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-ZnS}$  [106].

En lo que respecta a la formación del CZTS, Herguet y Hock [107] han determinado las siguientes reacciones que reflejan posibles rutas para su formación:

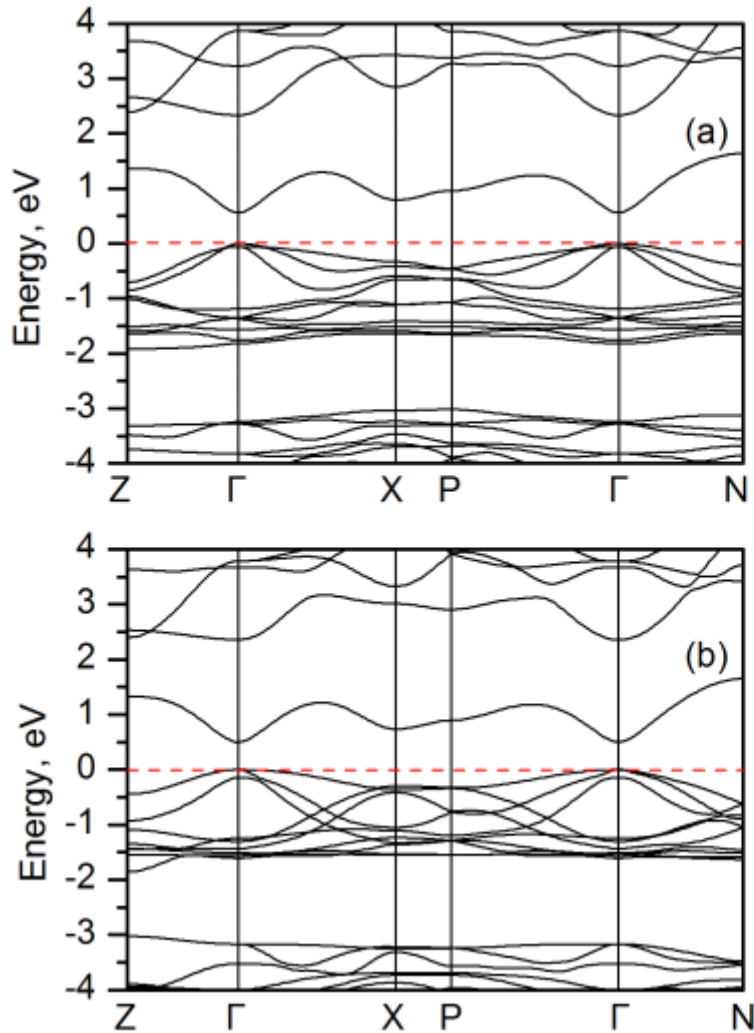


Schurr y colaboradores [108] han propuesto similares reacciones de formación para el CZTS a partir de la sulfurización de los elementos electrodepositados.

El CZTS al ser un compuesto que se ha desarrollado y estudiado exponencialmente en los últimos años, presenta un gran número de trabajos teóricos que calculan su estructura electrónica de bandas, [95,97,109–112]. Todos los trabajos coinciden que el CZTS, tanto en la estructura kesterita como en la estructura estannita, es un



semiconductor de band gap directo debido a que el máximo de la banda de valencia coincide con el mínimo de la banda de conducción, concretamente en el punto  $\Gamma$  de la zona de Brillouin (figura 1.20).



**Figura 1.20:** Estructura electrónica de bandas para el  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  tanto kesterita (a) como estannita (b) según el trabajo de V. Shaposhnikov y colaboradores [95].

### 1.3 Técnicas de fabricación de sulfuros en lámina delgada

En la numerosa bibliografía existente, se recogen una gran cantidad de métodos de fabricación de los compuestos descritos anteriormente. Para una mejor visión de las diferentes técnicas de fabricación se han separado por métodos directos y métodos secuenciales.

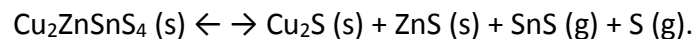
### 1.3.1 Métodos secuenciales

Los métodos secuenciales como su nombre indica son aquellos que se realizan en más de una etapa. Suelen primero llevarse a cabo la deposición de los precursores metálicos por diferentes métodos como la evaporación térmica, electrodeposición, sputtering..., para posteriormente realizar un calentamiento o annealing en atmósfera reactiva con H<sub>2</sub>S o azufre elemental. A continuación se enumeran para los diferentes sulfuros obtenidos las referencias que indican su preparación por sulfurización de los precursores metálicos:

- Sulfuros Sn [20,113–115].
- Sulfuros Cu-Sn [31,67,77,92,116].
- Sulfuros Cu-Zn-Sn [23,108,117–121].

Usando H<sub>2</sub>S, que es menos reactivo que el azufre elemental, un tiempo mayor de recocido (2-3 h) es necesario para que los sulfuros binarios reaccionen completamente y formen grandes granos de CZTS.

El mayor problema que presenta la sulfurización es la temperatura a la que se lleva a cabo, sobre todo para los sulfuros de Cu-Sn y de Cu-Zn-Sn. Durante el proceso de sulfurización puede ocurrir la pérdida por evaporación de Sn [122] y sublimación del SnS y Zn a temperaturas menores de la formación del CZTS [123]. Por otra parte, las altas temperaturas promueven la descomposición del CZTS, de acuerdo con el equilibrio químico entre el CZTS y los sulfuros binarios sólidos y gaseosos [124]:



Por lo tanto es de suma importancia un control de la atmósfera de reacción. Existen varias formas de mejorar el proceso de formación. Una de ellas es introducir durante el proceso térmico SnS gaseoso [124], otra es la saturación con azufre para así evitar las posibles pérdidas de Sn [123] y la última usar como precursor ZnS en vez de Zn metálico [125]. También es importante en una reacción de formación del CZTS efectiva, el apilamiento de las capas de precursores metálicos, para evitar las pérdidas del Sn y promover la difusión del Cu [126]. Los mejores resultados se han obtenido con la

secuencia de apilamiento Zn/Cu/Sn o Zn/Sn/Cu, ya que facilita la formación del  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  como intermediario [107] y la formación de grandes granos [127].

Lo descrito anteriormente para el CZTS es también aplicable para el  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ . Fernandes y colaboradores han comprobado la pérdida de SnS durante la sulfurización a altas temperaturas, formándose  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  [77].

En el caso de los sulfuros de estaño, la sulfurización acarrea la obtención de láminas delgadas con mezcla de fases. Se usan temperaturas de  $400^\circ\text{C}$  para la obtención de SnS [113], formándose a temperaturas superiores las otras fases del sistema Sn-S:  $\text{SnS}_2$  y  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  [20].

### 1.3.2 Métodos directos

Los métodos directos de fabricación de láminas delgadas son aquellos que se realizan en una sola etapa. Entre los métodos expuestos en la bibliografía para la obtención de sulfuros de cobre, estaño y zinc se encuentran:

- Evaporación térmica [128–132].
- Co-evaporación [35,133–138].
- Deposición química de vapor (CVD)[40,139]
- Spray pirolisis [22,35,36,76,140,141].
- Deposición por baño químico (CDB) [72,142,143].
- Adsorción-reacción de capa iónica (SILAR)[74,144,145]
- Pulverización catódica (sputtering).[146,147]
- Epitaxia de haces moleculares (MBE) [148,149].
- Electrodeposición [33][150][151].
- Deposición de capas atómicas (ALD) [152,153].

El método más estudiado para la fabricación de estos sulfuros es la co-evaporación, que es la técnica de síntesis en nuestro trabajo. Esta técnica consiste en la evaporación simultánea de los precursores metálicos (Cu, Zn, Sn) y el azufre sobre un sustrato caliente, dentro de una cámara conectada a un sistema de vacío. La mayor ventaja de este método es que el depósito del material y la formación de los sulfuros se realizan a través de un único paso. La mayor desventaja es la necesidad de controlar

simultáneamente y de manera precisa los flujos de los elementos, lo que se realiza mediante sensores de cuarzo. Además el proceso de crecimiento se lleva a cabo generalmente con exceso de azufre para asegurar la estequiometría del material, lo que a la larga repercute en el funcionamiento de los componentes metálicos de la cámara, en especial del cobre, pudiéndose producir cortocircuitos por formación de sulfuros binarios muy conductores de cobre. Para arreglar esta situación, se proponen flujos controlados de azufre mediante una válvula mecánica acoplada a la fuente de evaporación, que se abre y se cierra en función de un rango de presión apropiado dentro de la cámara. Este procedimiento ha sido desarrollado en nuestro laboratorio a través de una patente [154] y ha mostrado buenos resultados en el crecimiento de láminas delgadas de CIS [155].

Si nos centramos en la síntesis del CZTS por co-evaporación, la temperatura de calentamiento del sustrato debe estar entre 500-600°C para que la obtención del CZTS sea completa [123]. Kobayashi y colaboradores llegaron a la conclusión que la temperatura óptima es 520°C [156]. Con el fin de obtener granos grandes, las condiciones de crecimiento iniciales deben de ser ricas en Cu [157,158], mientras el final del proceso debe de formar una capa rica en Zn, para no tener presencia de sulfuros binarios de Cu en la superficie de la lámina [159] que pueden dañar la unión fotovoltaica [160]. Si la lámina al final presenta sulfuros de Cu, el subsiguiente ataque químico con cianuro potásico consigue eliminarlos, pero conduce a posibles huecos y defectos [126,161]. Si se quiere evitar problemas por pérdida de Sn o SnS, y así prevenir la descomposición CZTS, el ritmo de depósito de Sn y azufre deben de permanecer elevados durante el proceso de enfriamiento [157].

La obtención de láminas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  también debe realizarse a temperaturas superiores a 300°C [134,135]. Para la síntesis de sulfuros de estaño, la fase  $\text{SnS}_2$  se obtiene a menores temperaturas ( $T < 300^\circ\text{C}$ ) y altos flujos de azufre, mientras que a mayores temperaturas de sustrato y bajas concentraciones de azufre favorecen la formación de la fase absorbente SnS [50,133].

#### 1.4 Objetivos y motivación

La preocupación por el aumento de la contaminación de la Tierra y el agotamiento de los combustibles tradicionales, impulsa la aplicación de fuentes de energías alternativas entre la que destaca la energía solar fotovoltaica, con el desarrollo de nuevos materiales y la mejora de los distintos tipos de dispositivos (eficiencia, costes) para su implantación en el creciente mercado de la energía solar. Además se requiere que estos nuevos materiales sean sostenibles y no perjudiciales para el medio ambiente.

Con todo esto, el trabajo de tesis se centra en la preparación, caracterización y optimización de láminas delgadas basadas en sulfuros de cobre, estaño y zinc para su aplicación en fotovoltaica. Estos materiales se han elegido por sus múltiples posibilidades y por su creciente interés dentro de la comunidad fotovoltaica, además de por sus escasos estudios experimentales en algunos de ellos.

La preparación se ha llevado a cabo mediante procesos de co-evaporación. Inicialmente se abordaron los sulfuros de Sn, ajustando los parámetros de crecimiento de las diferentes fases pertenecientes a este sistema binario, caracterizándolos y estudiando sus principales propiedades. Posteriormente, el sistema Cu-Sn-S, analizando la influencia que puede tener la cantidad de Cu en las propiedades estructurales, químicas, morfológicas, ópticas y eléctricas, para así poder optimizar el crecimiento de algunas de las fases CTS más representativas de este sistema. Y por último, se han fabricado láminas delgadas de sulfuros cuaternarios de Cu, Zn y Sn, mediante reacción de las fases CTS y ZnS, estudiando también sus propiedades para optimizar su proceso de crecimiento.

En general, los distintos compuestos se han depositado directamente sobre sustratos de vidrio, que al ser aislantes y transparentes facilitan la caracterización eléctrica y óptica de las láminas semiconductoras crecidas. Además, puesto que algunos de estos materiales serán utilizados como capas absorbente en células fotovoltaicas, se han preparado también sobre sustratos de vidrio recubiertos con Mo (tal como se dispondrían en las células), para ver la influencia que pueda tener esta capa metálica en el proceso de formación de los diferentes sulfuros de estudio.



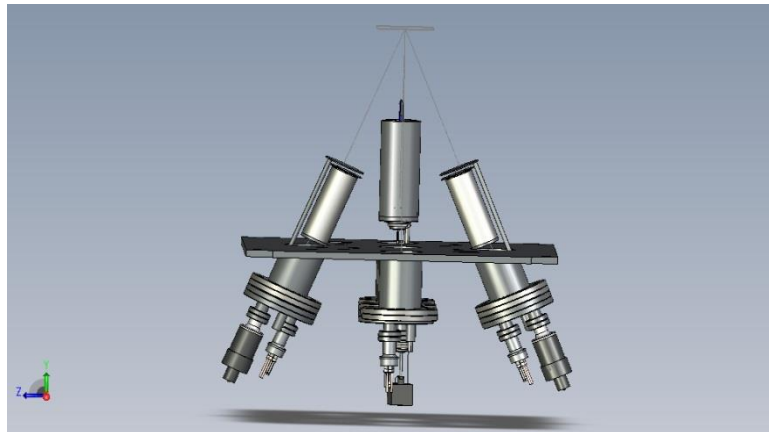
## CAPÍTULO 2

### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se van a describir los procesos de crecimiento de los diversos materiales de estudio, así como de los tratamientos térmicos llevados a cabo a diferentes atmósferas y tiempos. Por último se detallarán las técnicas de caracterización que se han utilizado para determinar las propiedades de los materiales de estudio, que nos permitirán optimizar los diferentes parámetros de crecimiento.

#### 2.1 Evaporación

El método de preparación de los sulfuros de estaño y de los sulfuros de cobre y estaño se ha realizado mediante evaporación simultánea de los constituyentes, es decir mediante co-evaporación. Este método consiste en la reacción en fase vapor de los elementos previamente evaporados que son dirigidos hacia un sustrato caliente donde se depositan (figura 2.1 y 2.2).



**Figura 2.1:** Esquema típico de las fuentes de co-evaporación.

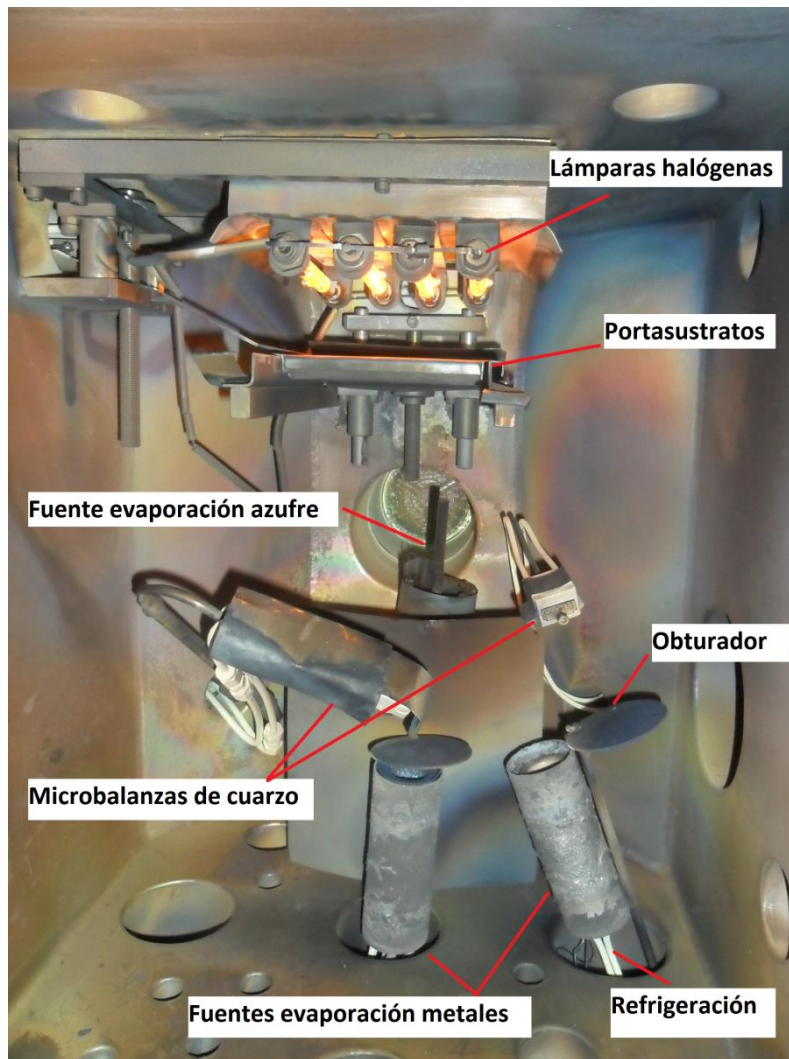
El equipo utilizado para la evaporación es una cámara de vacío, que contiene los siguientes elementos:

1. Sistema de bombas de vacío: rotatoria y turbomolecular.
2. Fuentes de evaporación tipo Knudsen para metales.
3. Fuente de evaporación de vidrio Pyrex para azufre
4. Termopares.
5. Obturadores.

6. Portasustratos.
7. Microbalanzas de cuarzo.
8. Lámparas halógenas.
9. Sistema de refrigeración.
10. Sistema de control eléctrico.

La configuración del portasustrato permite la utilización de vidrios de tamaño 10x10 cm<sup>2</sup>. Los vidrios utilizados en el depósito de muestras han sido los de tipo sodo-cálcicos (SLG: soda-lime glass), con espesores comprendidos entre 2 y 3 mm, tanto desnudos como recubiertos con una lámina delgada de Mo aplicada como contacto metálico dorsal. El proceso de evaporación se ha realizado a alto vacío debido a la utilización de dos tipos de bombas: rotatoria Pfeiffer DUO5 y turbomolecular Pfeiffer TC600, conectadas a una unidad de control Pfeiffer TCP 261, que permiten alcanzar condiciones de vacío próximas a 10<sup>-5</sup> Pa. Las microbalanzas de cuarzo incorporadas permiten conocer el ritmo de crecimiento o rate de los metales evaporados a través de un controlador de depósitos SQC-310C. Además para el calentamiento de los sustratos, se instaló una parrilla de lámparas halógenas paralelas al sustrato, controlándose la temperatura de calentamiento de sustrato mediante un termopar tipo K (cromel-alumel) que a su vez está conectado a un regulador de potencia Eurotherm 902P. La evaporación de los elementos se realizó a través de dos tipos de fuentes de evaporación que se detallan a continuación.



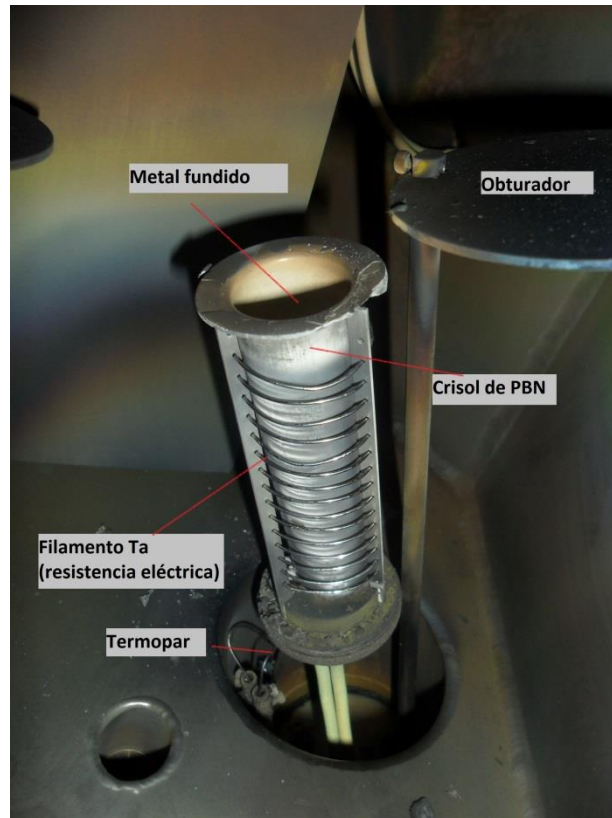


**Figura 2.2:** Interior del equipo de depósito.

### **Fuentes de evaporación de metales**

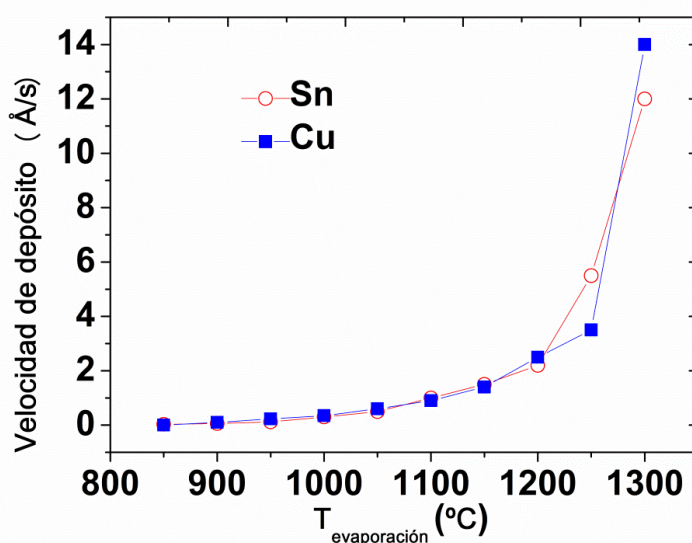
El cobre y el estaño han sido evaporados mediante fuentes de evaporación tipo Knudsen (figura 2.3), que constan de un crisol de nitruro de boro pirolítico (PBN), que está rodeado por una espiral de tántalo que sirve de resistencia para su calentamiento y aislado exteriormente mediante placas cerámicas y una carcasa de acero con sistema de refrigeración mediante agua. Para medir la temperatura durante los procesos de calentamiento y de evaporación de los metales, el crisol tiene acoplado un termopar tipo C con aleaciones W-95%-Re-5% para el polo positivo y W-74%-Re-26% para el polo negativo, que está conectado a un regulador de potencia Eurotherm 902P, que controla las temperaturas mediante un método proporcional-integral-derivativo (PID). Esta temperatura se va incrementando lentamente a medida que aumenta la potencia

suministrada por el regulador. Además, las fuentes llevan incorporado un obturador o shutter que se abre cuando se alcanza la temperatura de evaporación que se desea, cerrándose al finalizar el tiempo de depósito óptimo para las características de las películas delgadas que queremos obtener. La medida de los flujos metálicos se realiza con microbalanzas de cuarzo.



**Figura 2.3:** Detalle de una fuente de evaporación de metales.

La figura 2.4 muestra la velocidad de depósito de los metales (cobre y estaño) en función de la temperatura de evaporación del propio metal. Como se puede observar en las gráficas, la tendencia es exponencial, apreciándose una subida brusca de la velocidad de depósito para ambos metales a partir de  $1200^{\circ}\text{C}$ , por lo que es más difícil de controlar la cantidad de metal que queremos a temperaturas elevadas de evaporación. Además para el cobre se necesita un mayor suministro de potencia para promover su evaporación. Estas curvas nos permiten programar con exactitud la temperatura de evaporación de los metales en función de la cantidad de metal que queramos que tenga nuestra lámina delgada, obteniéndose así el control de la composición (proporción Cu/Sn) y espesor final de la muestra.

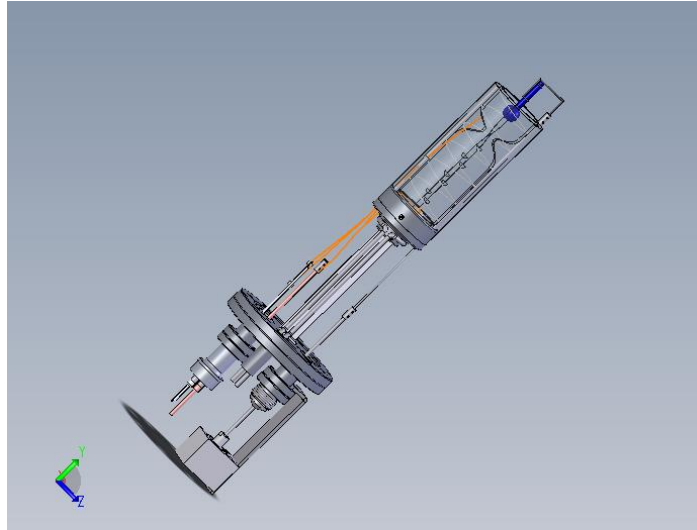


**Figura 2.4:** Variación de la velocidad de depósito con la temperatura de evaporación tanto del cobre como del estaño.

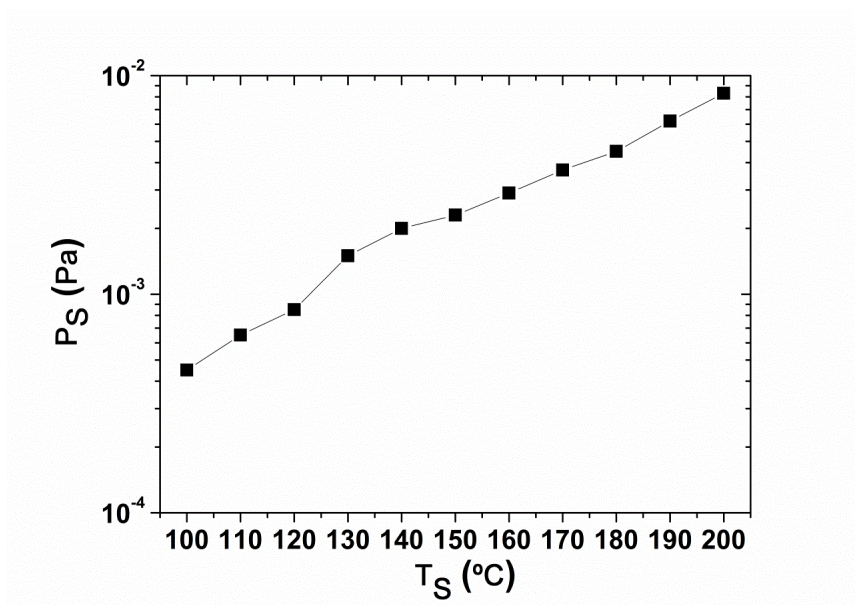
#### Fuente de evaporación de azufre

La evaporación del azufre se realiza de manera diferente a la del metal debido a su alta presión de vapor a temperaturas relativamente bajas [162]. En la fuente de evaporación de baja temperatura (figura 2.5) se ha introducido una válvula consistente en una varilla de vidrio en la que, por el método habitual de fundido, se forma una bola en su extremo. Esta bola es accionada contra un estrechamiento en la botella de vidrio que contiene el material a evaporar, en este caso azufre. El estrechamiento es aprovechado para aumentar la densidad del filamento calefactor de tantalio que se arrolla a la botella evitando la condensación del material en la válvula. El presente método incide en éste aspecto mejorando la activación térmica al retener el gas en la zona central antes de la apertura de la fuente. El método de accionamiento utilizado es un actuador neumático de dos estados sin regulación intermedia. Es un sistema que permite flujos altos en abierto, transiciones rápidas y es robusto y económico comparado con otras posibilidades como válvulas de aguja regulada mediante microposicionador. La medida de presión o flujo de azufre se realizó con un medidor compacto de rango completo tipo pirani+cátodo frío. El flujo de azufre que sale de la fuente depende también de la presión en la cámara y de la temperatura de la fuente que se regula mediante un bucle del tipo proporcional-integral-derivativo (PID) entre un

termopar tipo K (aleaciones cromel y alumel) conectado a un regulador de potencia Eurotherm 902P y la alimentación del filamento. La presencia de la fuente de evaporación de metales hace que esta fuente tenga un sistema de aislamiento y refrigeración para conseguir el control de la temperatura de azufre, ya que mínimos cambios de temperatura pueden hacer aumentar considerablemente el flujo de azufre apreciado por un aumento de la presión, como se puede apreciar en la figura 2.6.



**Figura 2.5:** Esquema de la fuente de evaporación de azufre.

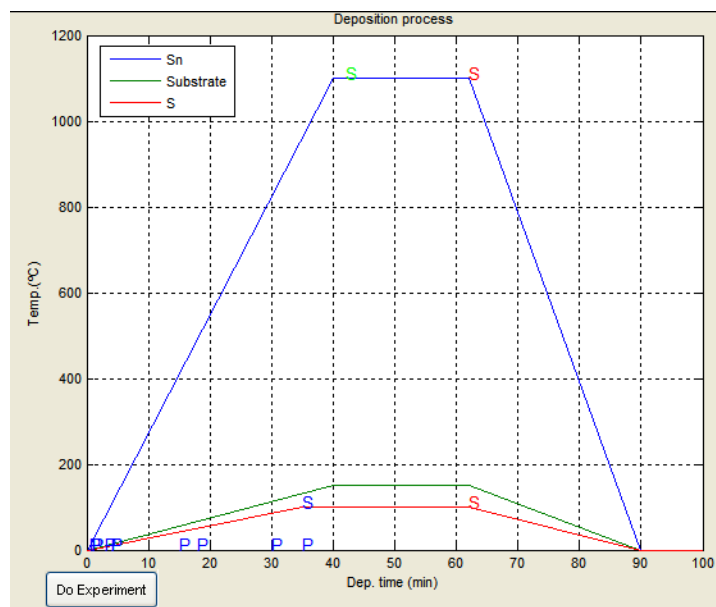


**Figura 2.6:** Presión medida en la cámara en función de la temperatura de evaporación de azufre.

Para ilustrar el proceso de co-evaporación llevado a cabo en la cámara de vacío explicada anteriormente, la figura 2.7 muestra un ejemplo de programación de un

experimento correspondiente al crecimiento de una lámina delgada de sulfuro de estaño sobre sustrato de vidrio a 150°C.

La primera etapa del proceso consiste en el calentamiento de las fuentes de azufre y estaño hasta alcanzar las temperaturas de evaporación programadas dejándose estabilizar térmicamente antes de que tenga lugar el calentamiento del sustrato. A continuación se abren los obturadores de las fuentes de evaporación, primero el del azufre para tener azufre suficiente en el ambiente en función de las necesidades que requiera la muestra a realizar. Tras el tiempo de depósito establecido, los obturadores tanto de la fuente de azufre como de la de estaño se cierran y empieza un enfriamiento suave de las fuentes y de los sustratos por disminución de la potencia suministrada hasta alcanzar temperatura ambiente. Todo este proceso se lleva a cabo con refrigeración a través de agua. El proceso para la obtención de un sulfuro de cobre y estaño es igual con la adición de una fuente extra correspondiente a la de cobre. Para la obtención de los sulfuros cuaternarios de cobre, estaño y zinc (CZTS) se realizaron evaporaciones sucesivas (sulfuro de cobre y estaño (CTS) seguido de sulfuro de zinc (ZnS)) que se sometieron a un posterior tratamiento térmico.



**Figura 2.7:** Ejemplo de programa utilizado para la obtención de película delgada de sulfuro de estaño por co-evaporación.

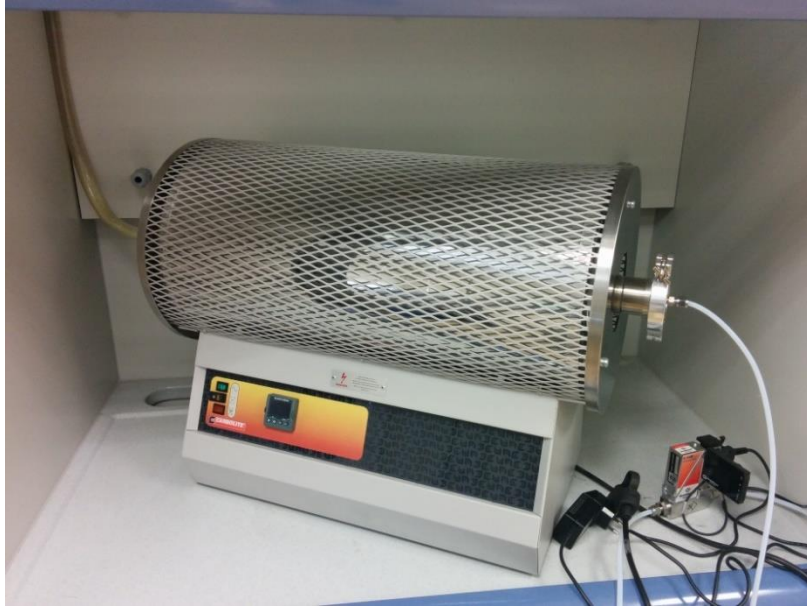
### **Termografía infrarroja**

Para poder estudiar la distribución de temperatura en la superficie del sustrato, se ha utilizado la termografía infrarroja. La termografía es una técnica que permite medir temperaturas a distancia y sin necesidad de contacto físico con el objeto a estudiar mediante la captación de la radiación infrarroja del espectro electromagnético, utilizando para ello cámaras termográficas que permiten convertir la energía radiada en temperatura, produciéndose una imagen que se denomina termograma. Dado que la radiación infrarroja es emitida por todos los objetos con una temperatura por encima del cero absoluto de acuerdo con la ley de la radiación del cuerpo negro, la termografía permite ver su entorno con o sin iluminación visible. Como la cantidad de radiación emitida por un objeto aumenta con la temperatura, la termografía permite ver las variaciones de temperatura, así que cuando se ve a través de una cámara termográfica, los objetos calientes (las lámparas halógenas y los sustratos) representados por colores vivos como el rojo, amarillo y naranja destacan bien contra fondos más frescos (la cámara de co-evaporación) que aparecen en verde o azul.

Las imágenes termográficas fueron tomadas mediante una cámara TESTO 880 con una sensibilidad térmica de  $0.1^{\circ}\text{C}$ , un rango de medición de temperaturas desde  $-100^{\circ}\text{C}$  hasta  $350^{\circ}\text{C}$  con una precisión de  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ , un rango espectral de  $8\ \mu\text{m}$  a  $14\ \mu\text{m}$  y un detector de tipo FPA (focal plane array).

### **2.2 Tratamiento térmico-sulfurización**

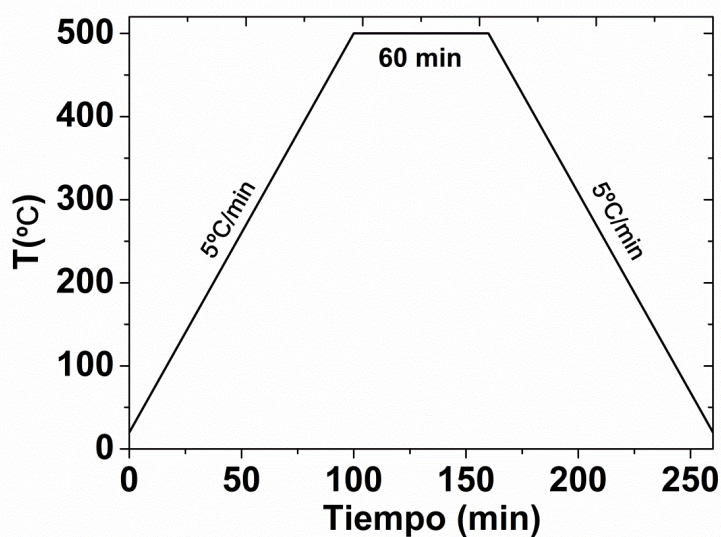
Tras el crecimiento de las muestras en la cámara de evaporación descrita en el apartado anterior, algunas de las muestras obtenidas fueron sometidas a un tratamiento térmico posterior en atmósfera de argón o en atmósfera de azufre a diferentes tiempos y temperaturas. El proceso de calentamiento fue llevado a cabo dentro de un horno Carbolite modelo CFT 12/65/550 de geometría tubular (figura 2.8) provisto de un controlador tipo PID de temperatura Eurotherm 3216, donde las muestras se sitúan dentro de un tubo de cuarzo soportadas mediante un recipiente de acero inoxidable.



**Figura 2.8:** Horno tubular Carbolite CFT 12/65/550.

Cuando se ha realizado el tratamiento térmico en atmósfera de Ar, el flujo de éste se mantiene constante durante todo el proceso y optimizado mediante un controlador de flujo Bronkhorst Hi-Tec F-201C a un valor de  $500 \text{ cm}^3/\text{min}$ , permitiendo el diseño del tubo de cuarzo un flujo de gas constante. Este proceso ha sido realizado a tiempos comprendidos entre 30 min y 330 min. La diferencia cuando el proceso de calentamiento se realiza en azufre (sulfurización) radica básicamente en la utilización de azufre elemental introducido en los recipientes de acero donde se colocan las diferentes muestras para asegurar que la reacción de sulfurización sea óptima. Este proceso se ha realizado durante 60 min tanto a  $400^\circ\text{C}$  como  $500^\circ\text{C}$ .

El proceso de sulfurización se ha utilizado para la obtención de algunos sulfuros binarios y ternarios de cobre y estaño a partir de láminas evaporadas con fases metálicas y para el crecimiento de láminas delgadas de sulfuros cuaternarios de cobre, estaño y zinc a partir de láminas formadas por evaporaciones sucesivas. Estos procesos fueron llevados a cabo durante 60 min a  $500^\circ\text{C}$ , tal y como indica la figura 2.9.



**Figura 2.9:** Esquema del proceso de sulfurización.

### 2.3 Tratamiento químico

Para eliminar las fases binarias superficiales de sulfuros de cobre, el método más común descrito en la bibliografía es el ataque químico con cianuro potásico (KCN) [77,126,163]. Esto permite disminuir la rugosidad de las muestras y los efectos perjudiciales que puedan tener en el rendimiento de los dispositivos, tal y como se ha indicado en el apartado 1.3.2.

El ataque químico realizado en este trabajo ha sido desarrollado anteriormente en nuestro laboratorio [164]. Consiste en sumergir la muestra en una disolución de KCN 0.5 M en agua destilada a 40°C durante 2 min. Posteriormente, las muestras se lavan con agua destilada para eliminar los posibles restos de KCN que hayan podido quedar en la superficie.



## 2.4 Caracterización de las láminas delgadas

Para poder optimizar el proceso de crecimiento de los diferentes sulfuros obtenidos, se han utilizado técnicas de caracterización estructural, química, morfológica, óptica y eléctrica que permitan relacionar los parámetros de deposición con las propiedades de las láminas delgadas obtenidas. A continuación se describen las técnicas utilizadas clasificadas en función de la información que nos proporcionan.

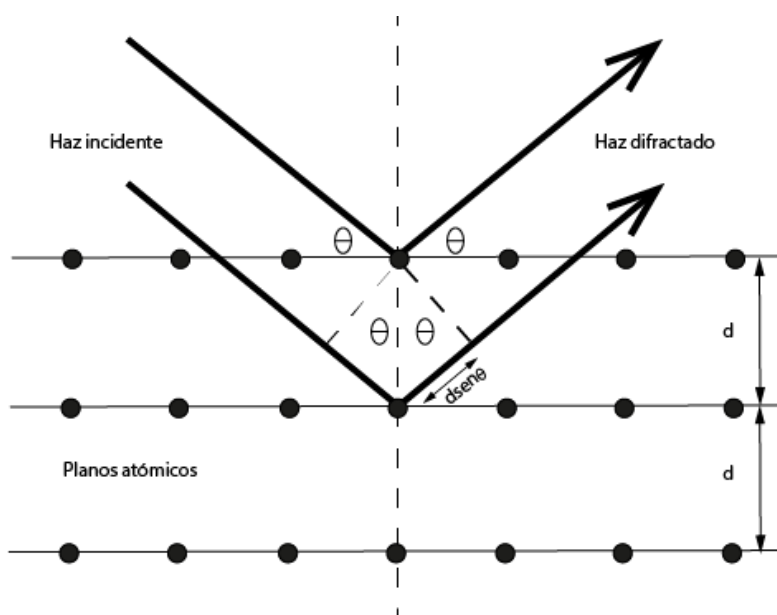
### 2.4.1 Caracterización estructural

Para caracterizar estructuralmente las láminas delgadas obtenidas, se ha utilizado la difracción de rayos X (XRD). Esta sencilla técnica no destructiva nos permite el análisis de las propiedades estructurales de materiales policristalinos, haciendo posible la identificación de fases cristalinas y el estudio de parámetros cristalográficos como la orientación preferencial, el tamaño de grano ( $S$ ) y los parámetros de red.

El análisis XRD considera las inferencias constructivas cuando incide un haz de rayos  $x$  sobre una muestra, con una longitud de onda del orden de las distancias interatómicas. La ley que rige la difracción de rayos X es la ley de Bragg (figura 2.10):

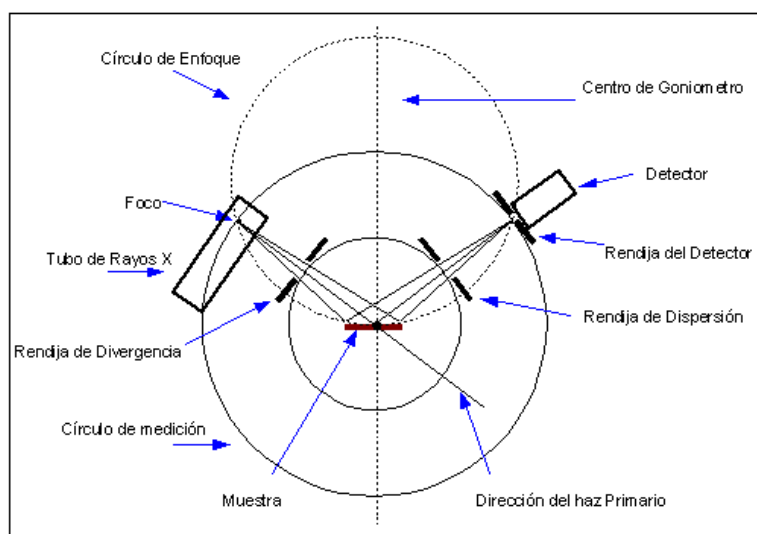
$$n\lambda = 2d\sin\vartheta \quad (2.1)$$

siendo  $n$  un número entero,  $\lambda$  la longitud de onda de los rayos X,  $d$  el espaciado entre planos (hkl) de las redes cristalinas y  $\vartheta$  el ángulo de incidencia de los rayos X. Para que exista un máximo de difracción tiene que cumplirse que la diferencia entre las trayectorias de las ondas difractadas sea un número entero de veces la longitud de onda ( $n\lambda$ ).



**Figura 2.10:** Esquema de la ley de Bragg de la difracción de rayos X.

Las medidas de difracción de rayos X se han realizado en el Centro de Ayuda a la Investigación de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid. El equipo utilizado en las mediciones ha sido un Philips X'Pert con configuración Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ), donde la fuente de rayos X y el detector se colocan a igual distancia y ángulo de la superficie de la muestra (figura 2.11). El ángulo  $2\theta$  se varía de forma continua; y utilizando como radiación incidente CuK ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ). La interpretación de los difractogramas se ha llevado a cabo por comparación con las fichas de difracción estándar publicadas por el International Centre for Diffraction Data (ICDD).



**Figura 2.11:** Diagrama de un difractómetro de rayos x con configuración Bragg-Brentano.

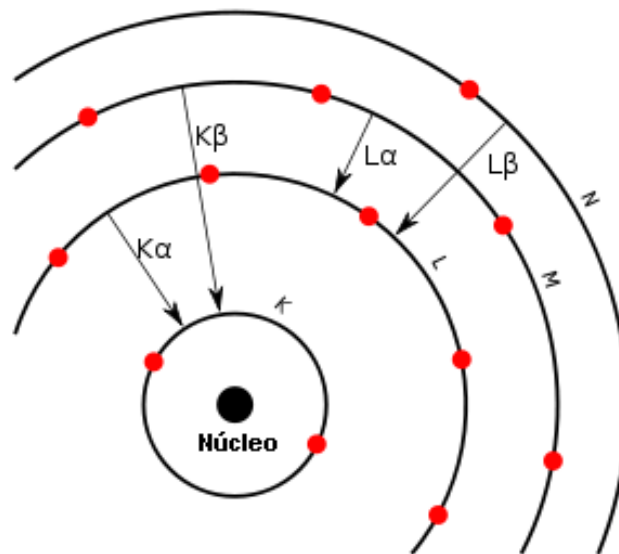
Para el cálculo del tamaño medio de grano en la dirección del plano (hkl) se ha empleado la fórmula de Scherrer [165]:

$$S(nm) = \frac{0.9 \times \lambda}{FWHM \times \cos\theta} \quad (2.2)$$

Donde S es el tamaño medio de grano en nm,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación CuK $\alpha$  incidente, FWHM es la anchura a mitad de altura de pico en radianes y  $\theta$  es el ángulo de difracción del plano (hkl).

#### 2.4.2 Caracterización química

La composición química de las muestras obtenidas nos proporciona información muy útil de la estequiometría que presenta la lámina delgada. Para ello se ha utilizado la técnica denominada análisis dispersión de energía de rayos X (EDAX). Esta técnica permite un análisis semi-cuantitativo del porcentaje atómico y en peso de los elementos presentes en nuestra muestra, sin destrucción de ésta.



**Figura 2.12:** Esquema de las diferentes transiciones permitidas con emisión de rayos X.

Sobre la muestra a analizar se incide un haz de electrones. Si estos electrones tienen una energía suficiente, los electrones más internos de los átomos, que son los más fuertemente ligados, se excitan hacia niveles superiores, creándose así huecos electrónicos en capas internas. La emisión de rayos X se produce cuando otros electrones, también en capas muy internas pero menos intensamente ligados, realizan

transiciones hacia los anteriores huecos, ocupándolos. La emisión de rayos x es característica de cada elemento, siendo registrada la intensidad y la energía de estos Rayos X, originándose un espectro característico. La energía detectada corresponde a una transición (K, L...) de los elementos presentes en la muestra, como indica la figura 2.12.

Los análisis de composición química fueron realizados a través de un microscopio electrónico de barrido HITACHI S-2500 del Departamento de Tecnología del CIEMAT, que lleva instalado un sistema de análisis EDAX. Las medidas se realizaron a 25 kV de energía y en diferentes puntos para comprobar la homogeneidad de la muestra.

### **2.4.3 Caracterización morfológica**

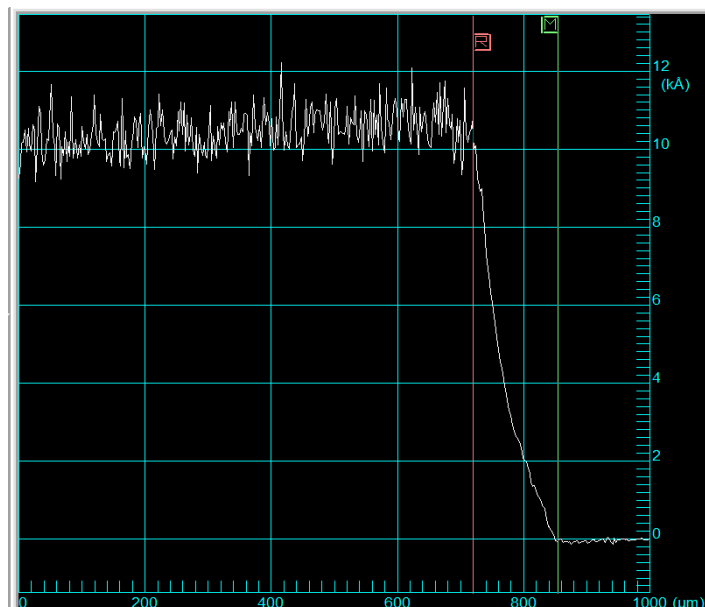
En esta parte se van a describir dos técnicas que nos han servido para caracterizar morfológicamente las láminas delgadas obtenidas:

#### **Perfilometría**

Muchas de las propiedades de las láminas delgadas dependen del espesor que tenga la propia película, de ahí la importancia de la medición del espesor. La técnica utilizada para cuantificar el espesor de las muestras ha sido la perfilometría, que también nos permite determinar la rugosidad superficial.

Las medidas se han realizado en un perfilómetro Veeco tipo Dektak 303, que se basa en el barrido de la superficie de la muestra mediante un procedimiento electromecánico con una aguja acabada en punta de diamante y acoplada mecánicamente a un núcleo de un transformador diferencial de variable lineal (LVDT). La punta de diamante traza una trayectoria rectilínea a velocidad constante sobre la superficie de la muestra, previa selección de parámetros de medición como la velocidad, longitud y fuerza de barrido. Las irregularidades de la superficie producen movimientos verticales de la punta y del núcleo LVDT, produciéndose a través de este último una señal analógica proporcional al cambio de posición de la aguja, que es convertida a una señal digital mediante un transformador analógico-digital de alta precisión, quedándose esta señal almacenada en un ordenador para su posterior manipulación y manejo.

El espesor es medido por un brusco escalón producido desde la superficie de la muestra hasta la superficie del sustrato, tal y como se puede apreciar en la figura 2.13. La precisión de estas medidas es de 10 Å aproximadamente.



**Figura 2.13:** Medida del espesor de una lámina delgada mediante perfilometría.

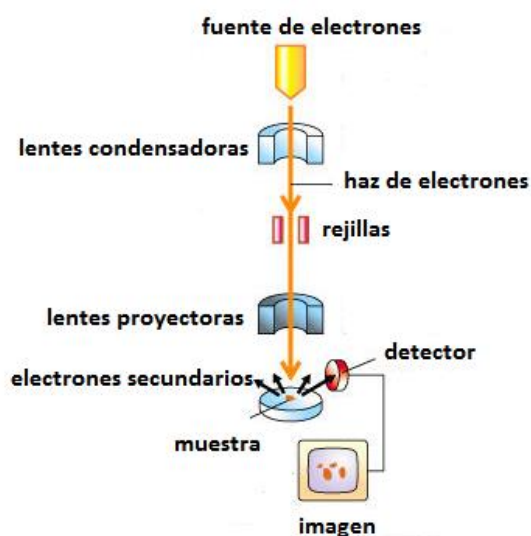
La rugosidad de la muestra se obtiene a través del programa de procesamiento de datos del propio perfilómetro. El software del programa permite calcular diferentes tipos de rugosidad. En nuestro caso, siempre se ha medido la rugosidad media aritmética ( $R_a$ ).

### **Microscopía electrónica de barrido**

La microscopia electrónica de barrido (SEM) es una herramienta muy útil para el estudio superficial y transversal de las muestras. La técnica se basa en la focalización de un haz de electrones sobre la muestra a analizar, que producen diferentes señales al incidir sobre ella. Algunos de estos electrones pierden parte de su energía inicial y se reflejan desde la superficie de la muestra a menores energías de las iniciales, produciéndose los denominados electrones secundarios, que son los recogidos por un detector y a través de un fotomultiplicador que transforma las señales detectadas se generan las imágenes características (figura 2.14).

Los instrumentos utilizados para obtener las imágenes de SEM han sido: un microscopio Hitachi S-2500 Scanning Electron Microscope del Departamento de

Tecnología del CIEMAT y un microscopio Phenom Pro X Scanning Electron Microscope perteneciente a la Unidad de Análisis y Tratamiento Fotocatalítico de Contaminantes en Aire (FOTOAIR) del CIEMAT. En ambos microscopios el voltaje de aceleración utilizado ha sido de 15 kV, obteniéndose imágenes a aumentos comprendidos entre 5k y 50k. En algunas de las muestras al ser poco conductoras ha sido necesario poner una capa fina de carbono, para así poder liberar los electrones que son medidos, y por tanto permitir la obtención de las imágenes.



**Figura 2.14:** Esquema de un microscopio electrónico de barrido.

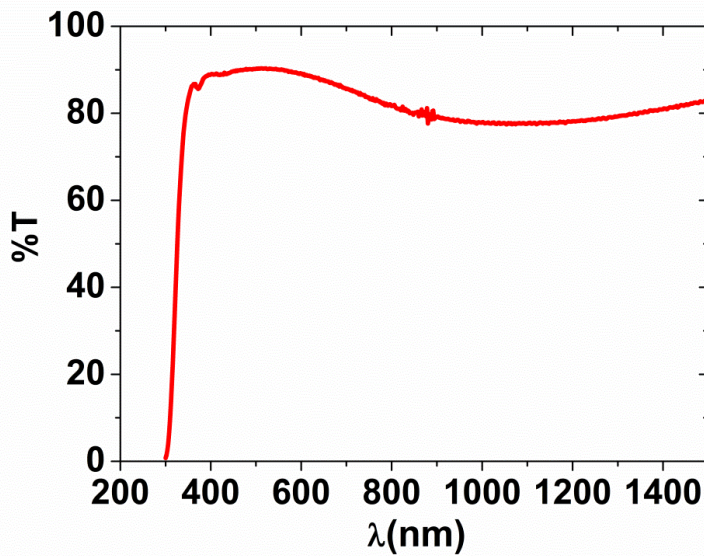
#### 2.4.4 Caracterización óptica

Las muestras obtenidas han sido caracterizadas ópticamente mediante medidas de transmitancia y reflectancia realizadas en un espectrofotómetro ultravioleta-visible-infrarrojo cercano (UV-VIS-NIR). Estas medidas además nos permiten el cálculo de dos parámetros de vital importancia a la hora de caracterizar un material para su uso en aplicaciones fotovoltaicas: el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) y la energía de banda prohibida o band gap ( $E_g$ ).

Otro parámetro importante a la hora de caracterizar láminas delgadas de bajos espesores que se desarrollan para actuar como capa ventana en células fotovoltaicas, es la transmitancia media ( $T_m$ ) en el rango visible (400-800 nm). Para ello se debe medir previamente la transmitancia del sustrato ( $T_v$ ) (figura 2.15), en nuestro caso vidrio de 2

mm de espesor. Una vez realizada la medida tanto del vidrio como de la muestra (T) a analizar, se realiza el descuento de la transmitancia del vidrio en el visible (88%), obteniéndose así la transmitancia media en el visible a través del cálculo:

$$T_m(\%) = \frac{T}{T_v} \times 100 \quad (2.3)$$



**Figura 2.15:** Espectro de transmitancia del vidrio utilizado como sustrato.

Para el cálculo del coeficiente de absorción se han empleado varias expresiones que permiten su cálculo a partir de las medidas de transmitancia y reflectancia y también del espesor,  $t$ , de la muestra [166]:

$$\alpha = \frac{-1}{t} \ln \left\{ \frac{\left[ (1-R)^4 + 4T^2R^2 \right]^{\frac{1}{2}} - (1-R)^2}{2TR^2} \right\} \quad (2.4)$$

Para muestras con transmisión nula, se utilizó la siguiente expresión [167]:

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left\{ \frac{100}{(T\% + R\%)} \right\} \quad (2.5)$$

El coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) y la energía del fotón ( $h\nu$ ) incidente se pueden relacionar con la siguiente expresión:

$$\alpha = \frac{A}{h\nu} \{h\nu - E_g\}^n \quad (2.6)$$

Donde  $A$  es una constante,  $E_g$  la energía de banda prohibida y  $n$  es un índice que depende de la naturaleza de la transición electrónica entre las bandas de valencia y de conducción. Para transiciones directas permitidas,  $n$  es igual a  $\frac{1}{2}$ , que es el caso que se ha utilizado para nuestros materiales de estudio [23,35,77].

Las medidas ópticas de transmitancia y reflectancia han sido realizadas en un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 9 a longitudes de onda comprendidas entre 300 nm y 1800 nm, que abarca el espectro ultravioleta-visible-infrarrojo cercano. Las fuentes de radiación que emplea son dos: una lámpara de deuterio para UV y otra halógena para Vis-NIR con sus monocromadores asociados. La señal monocromática es dividida mediante un pulsador de luz o chopper, que la hace correr alternativamente dos trayectorias iguales: la primera corresponde al canal de medida de la muestra y la segunda es la que actúa como canal de referencia. Las señales se recogen en los detectores, siendo PbS para el NIR y un fotomultiplicador para UV-Vis. La conmutación entre los detectores tiene lugar a 860 nm. El sistema de detección dispone de una esfera integradora que permite medir la reflectancia difusa.

Al inicio de cada medida, se realizó una corrección de fondo espectral utilizando como línea base el 100% de transmitancia el aire y como 100% de reflectancia una placa de BaSO<sub>4</sub>. Los datos obtenidos se registran a intervalos de 2 nm.

#### 2.4.5 Caracterización eléctrica

La caracterización eléctrica de las muestras se ha centrado en medidas de resistividad eléctrica, utilizando para ello la técnica de las cuatro puntas alineadas. Este método consiste en la aplicación de una corriente conocida ( $I$ ) entre las puntas situadas más externamente y la medición de un voltaje entre las puntas interiores (figura 2.16). Si las puntas están espaciadas una distancia  $s$ , la resistencia laminar ( $\rho_s$ ) de una lámina



delgada de dimensiones laterales infinitas, es decir  $s$  mucho menor que las dimensiones de la muestra, vendrá dada por la ecuación [168]:

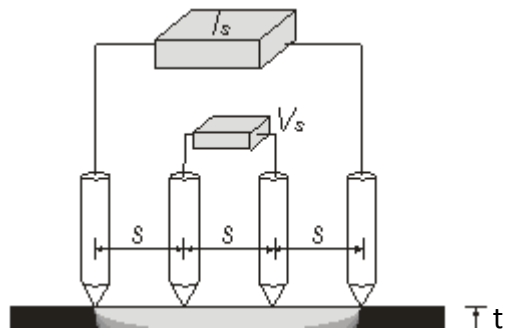
$$\rho_s = \frac{V \times \pi}{I \times \ln 2} \quad (2.7)$$

Y por tanto la resistividad ( $\rho$ ) de la lámina se hallará de acuerdo a:

$$\rho = \rho_s \times t \quad (2.8)$$

donde  $t$  es el espesor de la lámina.

El equipo empleado para la realización de medidas de resistividad es un VEECO FPP5000 que utiliza como electrodos cuatro puntas separadas 1.56 mm de distancia.



**Figura 2.16:** Esquema de medida de resistividad mediante la técnica de cuatro puntas.



## CAPÍTULO 3

### Sulfuros de estaño en lámina delgada

El principal objetivo de este capítulo es determinar la influencia de los principales parámetros de evaporación: la temperatura de sustrato, la presión parcial de azufre, el ritmo de crecimiento determinado por la temperatura aplicada a la fuente de Sn y el tiempo de depósito en la formación de compuestos del sistema  $\text{Sn}_x\text{S}_y$  y en sus propiedades estructurales, químicas, morfológicas, ópticas y eléctricas. Para ello se han realizado una serie de experimentos que se han dividido en dos grupos para su análisis: el primer grupo de experimentos consistió en poner una temperatura relativamente baja para la fuente de Sn ( $T_{\text{Sn}} = 1000\text{-}1100^\circ\text{C}$ ), y partir de ahí modificar la temperatura de sustrato desde  $80^\circ\text{C}$  (lo mínimo que mide el termopar sin encender las lámparas) hasta  $350^\circ\text{C}$ , la presión parcial de azufre desde  $10 \cdot 10^{-3}$  hasta  $2 \cdot 10^{-3}\text{Pa}$ , y el tiempo de depósito desde 5 hasta 20 min, tal y como se indica en la tabla 3.1. El segundo grupo de experimentos han consistido en realizar muestras a temperaturas superiores para la fuente de Sn con temperaturas de sustrato de entre  $200^\circ\text{C}$  hasta  $400^\circ\text{C}$ , a una presión parcial de azufre fija de  $2 \cdot 10^{-3}\text{Pa}$  y distintas velocidades de depósito, tal como se ilustra en la tabla 3.4. Además en ambos grupos de muestras se ha llevado a cabo procesos de recocido en atmósfera de Ar a  $500^\circ\text{C}$  durante 30 y 180 min y en azufre durante 60 min tanto a  $400^\circ\text{C}$  como a  $500^\circ\text{C}$ .

#### 3.1 Láminas Sn-S con bajo ritmo de crecimiento ( $r_{10} < \text{nm}/\text{min}$ )

En este apartado se van a caracterizar el grupo de muestras obtenidas a bajos ritmos de crecimiento de Sn o lo que es lo mismo a unas temperaturas de la fuente de estaño entre  $1000^\circ\text{C}$  y  $1100^\circ\text{C}$ . Además para ver la evolución en las propiedades de las láminas también se modificaron la temperatura de sustrato, la presión parcial de azufre y el tiempo de depósito en los rangos expuestos en la tabla 3.1.

**Tabla 3.1:** Condiciones de crecimiento del primer grupo de muestras Sn-S donde  $T_{\text{sus}}$  es la temperatura de sustrato,  $P_s$  es la presión parcial de azufre,  $T_{\text{Sn}}$  es la temperatura de evaporación de estaño,  $r$  es el ritmo de crecimiento,  $t$  el tiempo de depósito y  $d$  el espesor de las muestras.

$T_{\text{sus}}$ (°C)	$P_s$ (Pa)	$T_{\text{Sn}}$ (°C)	$r$ (nm/min)	$t$ (min)	$d$ (nm)
80-350	$2 \cdot 10^{-3}$ - $10 \cdot 10^{-3}$	1000-1100	0.6-8.0	5-20	12-160

En los diagramas de difracción representados en las figuras 3.1 y 3.2 se puede observar la evolución de la estructura cristalina con la temperatura de sustrato y la presión parcial de azufre para muestras obtenidas a 150°C y 250°C. Como se puede apreciar, a temperaturas bajas de sustrato (<250°C) y presiones parciales de azufre medio-altas ( $6 \cdot 10^{-3}$  Pa) la formación de la fase SnS<sub>2</sub> es completa, tal y como indica el pico de difracción (001) típico de esta estructura [169]. A 250°C y presiones parciales de azufre bajas, se distingue en los diagramas de difracción la presencia de mezcla de fases SnS<sub>2</sub> y Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [170] tal y como indican los picos (001), (002) y (103) pertenecientes a estas fases. Al subir la temperatura de sustrato a 300°C, el cambio estructural es evidente, ya que se forma la fase ortorrómbica SnS muy orientada en el pico de difracción (111) [171], además de un aumento muy brusco de la intensidad del pico y por consiguiente de la cristalinidad de la muestra. Este cambio de fase producido cuando se aumenta la temperatura de sustrato es debido a una posible reevaporación del azufre. Los valores de tamaño de grano ( $S_{\text{hkl}}$ ) obtenidos por la fórmula de Scherrer también están influenciados por la temperatura de sustrato pasando de 11-12 nm para las muestras obtenidas a bajas temperaturas hasta 18 nm para aquellas crecidas a 250°C, para la fase SnS<sub>2</sub>, muy parecidos a los obtenidos por S.K.Panda y colaboradores [172]. Para la muestra obtenida a 300°C,  $S_{111}$  de la fase SnS es 19 nm, indicando que a medida que aumenta la temperatura de sustrato, también aumenta el tamaño de grano. Los valores de rugosidad ( $R_a$ ) indicados en la tabla 3.2 también aumentan con el incremento de la temperatura de sustrato.

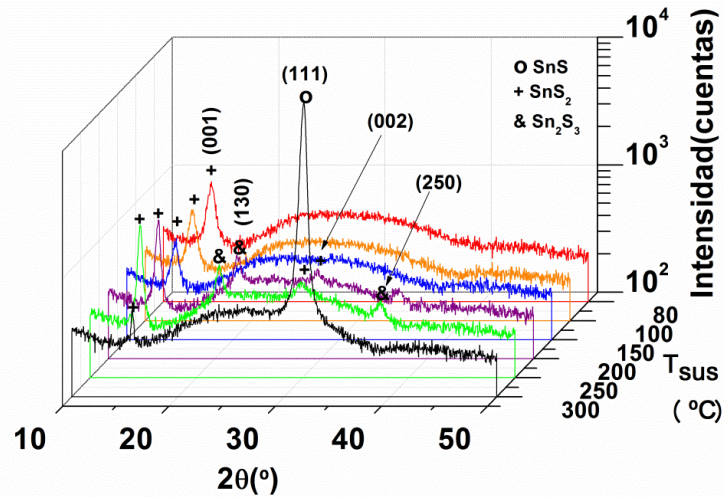


Figura 3.1: Diagramas de difracción de las muestras obtenidas a  $P_s = 2 \cdot 10^{-3}$  Pa y  $T_{sus} = 80-300^\circ\text{C}$ .

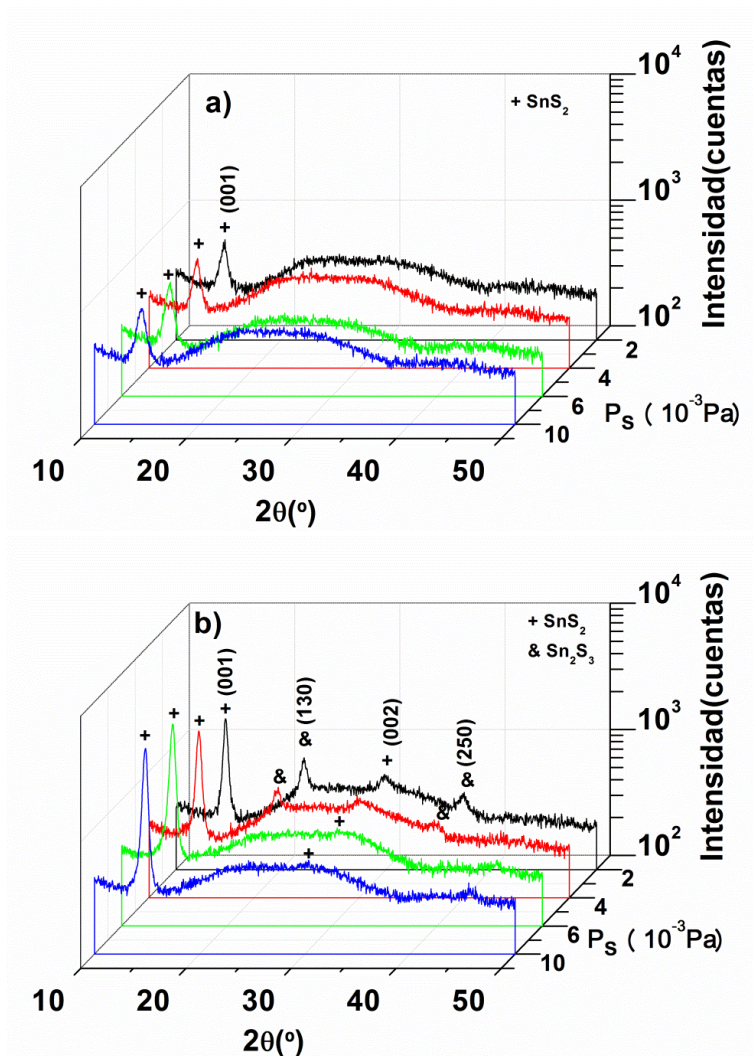
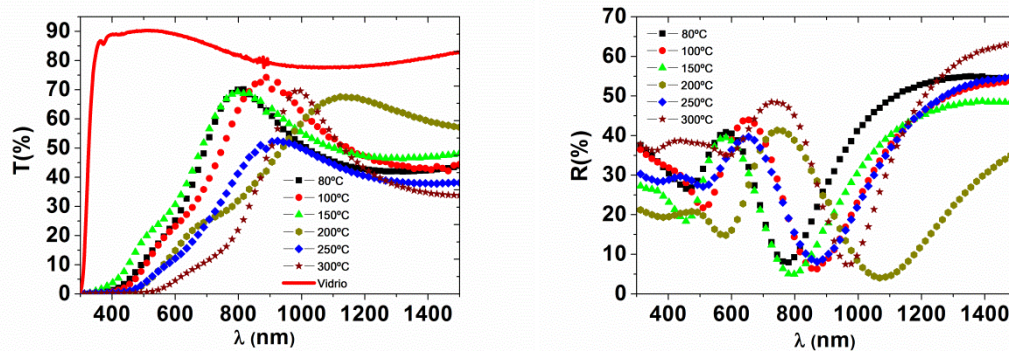


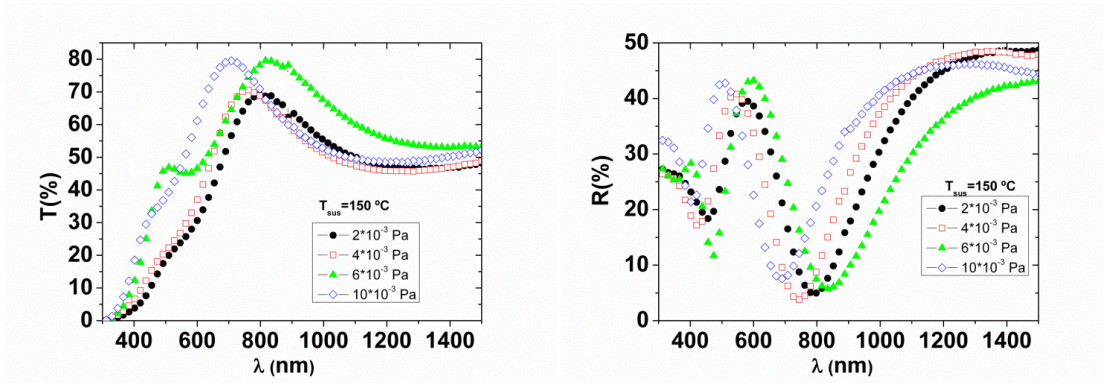
Figura 3.2: Diagramas de difracción de las muestras obtenidas a  $T_{sus} = 150^\circ\text{C}$  (a) y  $T_{sus} = 250^\circ\text{C}$  (b) con distintas  $P_s = 2 \cdot 10^{-3} - 10 \cdot 10^{-3}$  Pa.

Estos resultados obtenidos por difracción de rayos X también quedan constatados por las medidas de composición química obtenidos por EDX expuestos en la tabla 3.2. Aquellas muestras que presentan en su estructura la fase  $\text{SnS}_2$  tienen ratios  $\text{S}/\text{Sn} \geq 1.5$ , que aumenta con el aumento de la presión parcial de azufre. Cuando la temperatura de sustrato aumenta a  $300^\circ\text{C}$ , el ratio  $\text{S}/\text{Sn}$  disminuye a 1, indicando la formación de la fase  $\text{SnS}$  y por tanto corroborando la reevaporación de azufre durante el proceso de crecimiento.

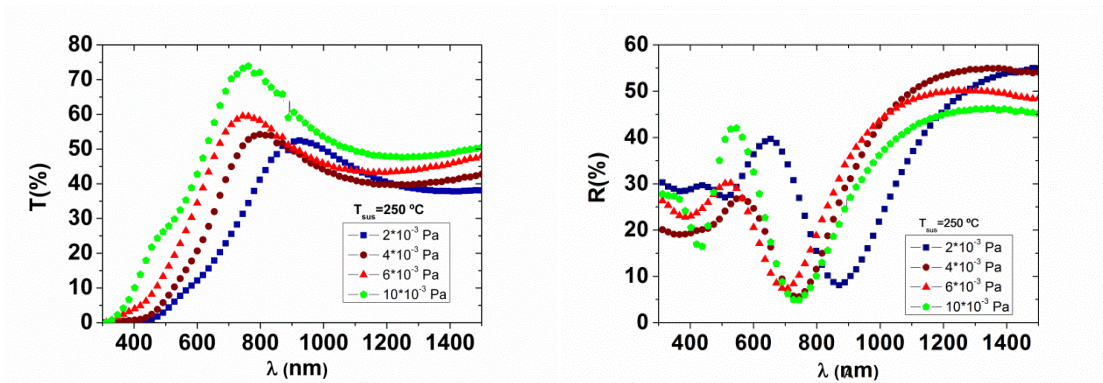
Los espectros de transmisión y reflexión obtenidos para todas las muestras obtenidas se representan en las figuras 3.3, 3.4 y 3.5. Como se puede apreciar en los espectros, existen cambios muy notables en las propiedades ópticas en función tanto de la temperatura de sustrato como de la presión parcial de azufre. A medida que aumenta la temperatura de sustrato, el borde absorción en transmisión se desplaza hacia longitudes de onda mayores, y por tanto la transmitancia media en el rango del visible (400-800 nm) ( $T_m$ ) calculada con la fórmula 2.3 disminuye, por lo que la fase  $\text{SnS}$  es más absorbente que la fase  $\text{SnS}_2$ . En las muestras obtenidas a distintas presiones parciales de azufre se puede observar que al aumentar la presión aumenta la transmitancia media en el visible y el borde de absorción se desplaza ligeramente hacia longitudes de onda menores, indicando que cuando la muestra se aproxima más a la estequiometría  $\text{SnS}_2$  y por tanto tiene en su composición mayor cantidad de azufre, la película transmite más y por tanto es menos absorbente.



**Figura 3.3:** Espectros de transmisión y reflexión para las muestras obtenidas a  $T_{\text{sus}}=80\text{-}300^\circ\text{C}$  y  $P_s=2 \cdot 10^{-3}$  Pa.



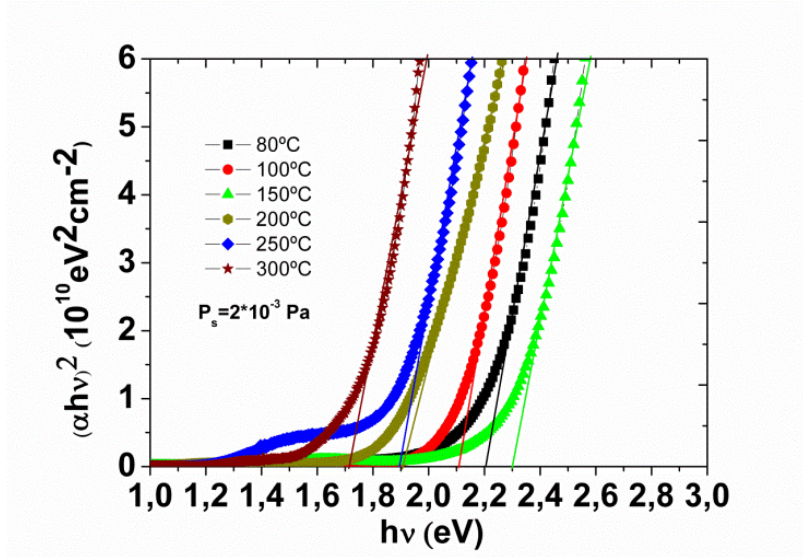
**Figura 3.4:** Espectros de transmisión y reflexión para las muestras obtenidas a  $T_{\text{sus}}=150^{\circ}\text{C}$  y  $P_{\text{s}}=2\cdot 10^{-3}\text{-}10\cdot 10^{-3}$  Pa.



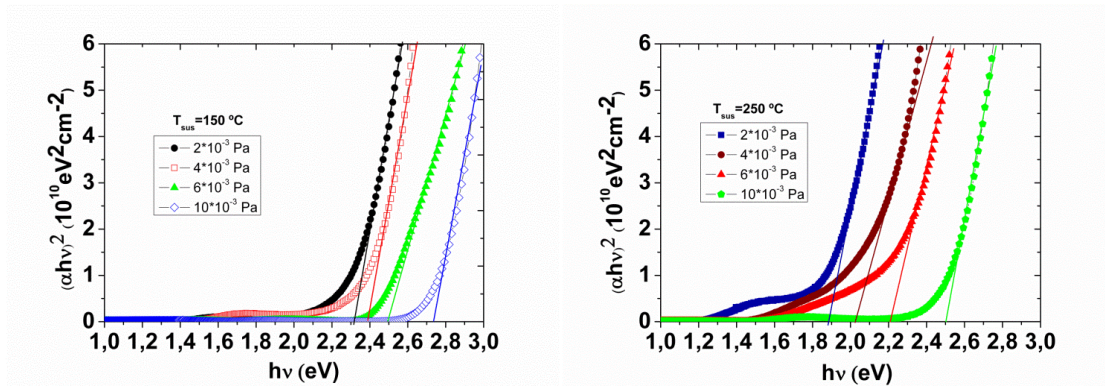
**Figura 3.5:** Espectros de transmisión y reflexión para las muestras obtenidas a  $T_{\text{sus}}=250^{\circ}\text{C}$  y  $P_{\text{s}}=2\cdot 10^{-3}\text{-}10\cdot 10^{-3}$  Pa.

Los valores de coeficiente de absorción nos permiten realizar un cálculo más preciso de la energía del gap ( $E_g$ ) con la ecuación 2.6, mediante la extrapolación en el punto  $\alpha=0$  de la curva  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $h\nu$ . Estos cálculos se muestran en las figuras 3.6 y 3.7, y también evidencian la influencia tanto de la temperatura de sustrato como de la presión parcial de azufre en los valores de  $E_g$ , según los valores indicados en la tabla 3.2. A medida que aumenta la temperatura de sustrato, los valores de  $E_g$  disminuyen desde 2.3 eV hasta 1.7 eV, ocurriendo lo mismo con la variación de la presión parcial de azufre, ya que cuando la muestra se ha obtenido a mayores presiones, el valor de  $E_g$  es mayor que a bajas presiones, es decir cuando el contenido de azufre es mayor y por tanto los valores de composición química se acercan a los de la fase  $\text{SnS}_2$ , mostrando estas fases valores de  $E_g$  de 2.5-2.7 eV, muy similares a los obtenidos en otros trabajos de investigación sobre láminas delgadas de  $\text{SnS}_2$  [144,173,174]. Por lo tanto el cambio de fase  $\text{SnS}_2$  a  $\text{SnS}$  muestra cambios bruscos en las diferentes propiedades ópticas obtenidas, indicándonos

que la fase SnS<sub>2</sub> tiene propiedades ópticas típicas de una capa ventana en aplicaciones fotovoltaicas, mientras que la fase SnS muestra propiedades acordes con materiales absorbentes fotovoltaicos.



**Figura 3.6:** Determinación de la energía del gap para las muestras obtenidas a  $T_{\text{sus}}=80^{\circ}\text{C}-300^{\circ}\text{C}$  y  $P_s=2\cdot 10^{-3}\text{Pa}$ .



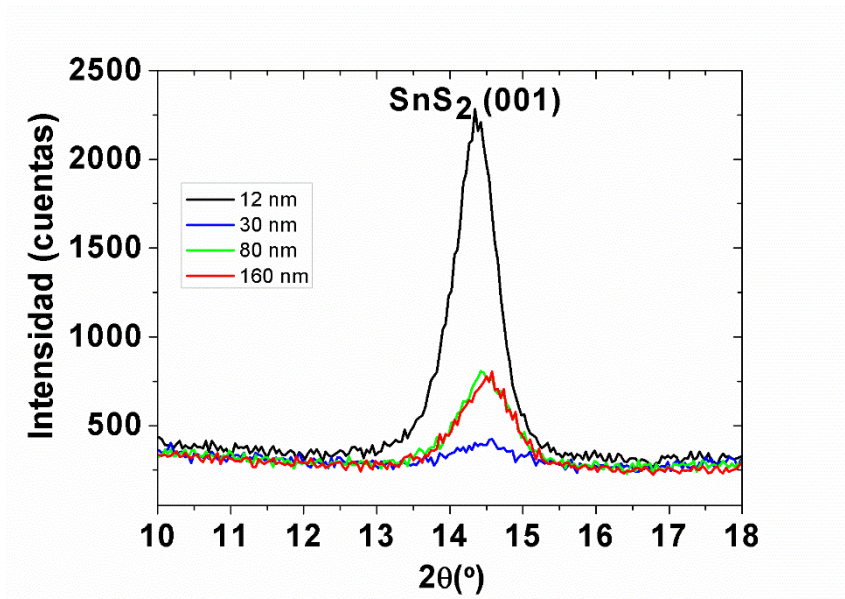
**Figura 3.7:** Determinación de la energía del gap para las muestras obtenidas a  $T_{\text{sus}}=150^{\circ}\text{C}-250^{\circ}\text{C}$  y  $P_s=2\cdot 10^{-3}-10\cdot 10^{-3}\text{Pa}$ .

Los valores de resistividad ( $\rho$ ) para todas las muestras son de  $10^9 \Omega\text{cm}$ . Estos datos son análogos a los obtenidos para láminas delgadas de ZnS y CdS de espesores similares preparadas anteriormente en nuestro grupo y medidos mediante la misma técnica [175,176].

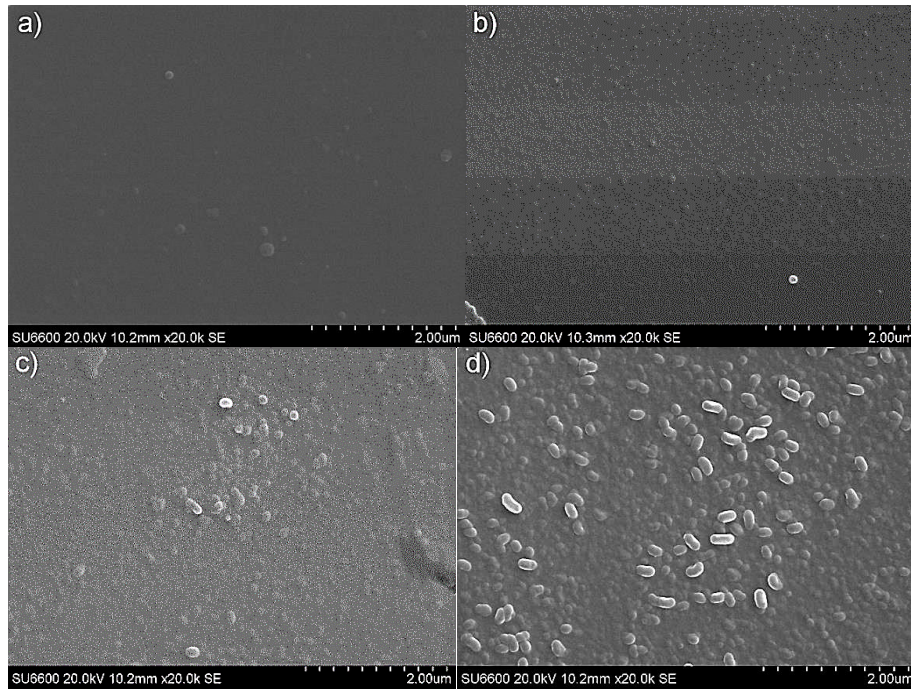
En este grupo de muestras también se ha estudiado la influencia que puede tener el espesor en las propiedades estructurales y ópticas de láminas delgadas SnS<sub>2</sub> con



orientación preferencial (001), tal y como indica la figura 3.8. En ella se puede apreciar un aumento de la intensidad del pico de difracción cuando se aumenta la temperatura de sustrato a 350°C y disminuye el ritmo de crecimiento, según los datos expuestos en la tabla 3.2. Los datos de composición química corroboran la formación exclusiva de la fase SnS<sub>2</sub>, ya que la relación S/Sn para todas las muestras es próxima a 2. Además las imágenes de SEM representadas en la figura 3.9 muestran una superficie más rugosa para la película más gruesa, acorde con los datos obtenidos por perfilometría y expuestos en la tabla 3.2; y un aumento de los agregados de granos con el aumento del espesor.

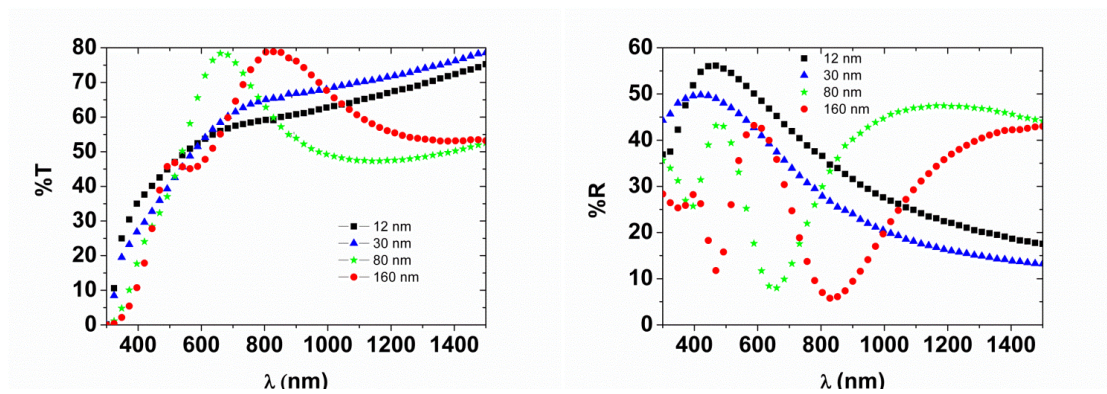


**Figura 3.8:** Diffractogramas correspondientes a muestras SnS<sub>2</sub> con diferentes espesores y temperaturas de preparación: t=12 nm para T<sub>sus</sub>=350 °C, t=30-80 nm para T<sub>sus</sub>=200 °C, t=160 nm para T<sub>sus</sub>=150 °C.



**Figura 3.9:** Imágenes de SEM de las muestras con espesores: a) 12 nm, b) 30 nm, c) 80 nm y d) 160 nm.

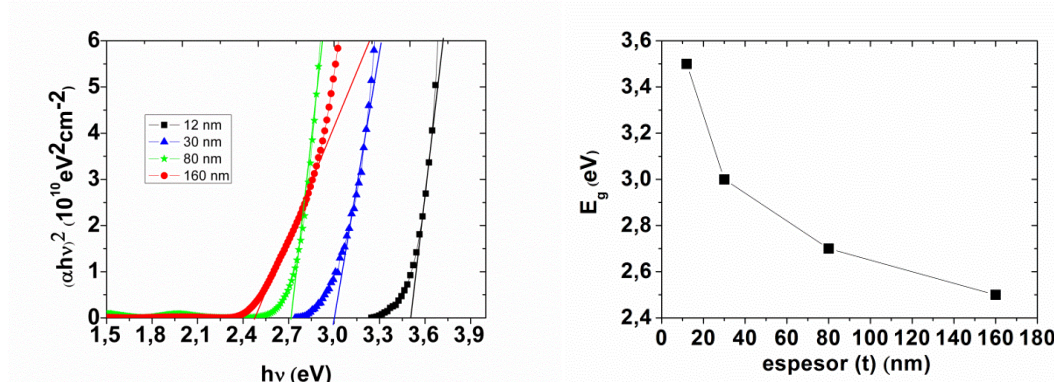
Como se puede apreciar en sus espectros de transmisión representados en la figura 3.10, a medida que aumenta el espesor de la película delgada, el borde de absorción se desplaza hacia longitudes de onda mayores. Además la transmitancia media en el visible es mayor cuanto menor es el espesor de la muestra, pasando de 62% para la película de 12 nm hasta 53% para la muestra de 160 nm de espesor. La reflectancia es mayor para las muestras más delgadas alrededor de las longitudes de onda del borde absorción.



**Figura 3.10:** Espectros de transmisión y reflexión para las muestras con espesores comprendidos entre 12 nm y 160 nm.

Los valores de energía del gap ( $E_g$ ) para estas muestras también están fuertemente influenciados por el espesor, estando comprendidos entre 3.5 y 2.5 eV, según se indica

en la figura 3.11. El menor valor de  $E_g$  corresponde a la muestra con mayor espesor, mientras que el valor de 3.5 eV pertenece a la muestra de 12 nm. Estos resultados son similares a los obtenidos para otras películas de sulfuro de indio ( $\text{In}_2\text{S}_3$ ) obtenidas en nuestro laboratorio por evaporación y con espesores inferiores a 100 nm, para los cuales los valores de banda prohibida mostraron una fuerte dependencia con el espesor [177].



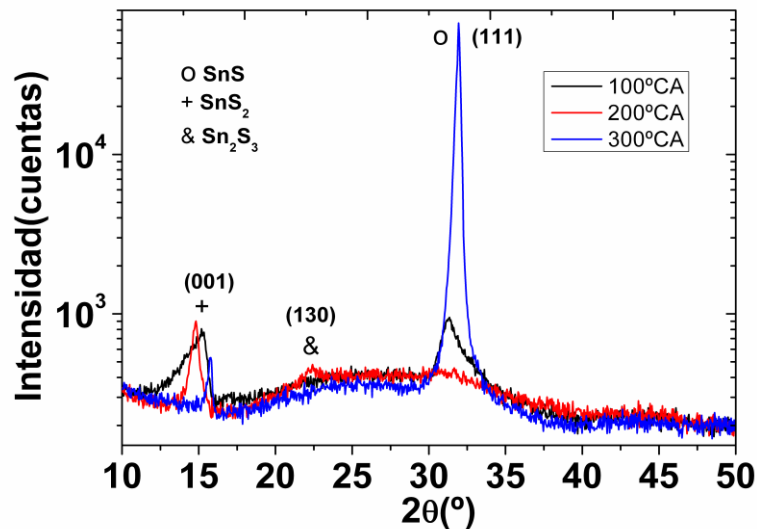
**Figura 3.11:** Determinación de la energía del gap y su variación con el espesor para las muestras con espesores comprendidos entre 12 nm y 160 nm.

**Tabla 3.2:** Resumen de las propiedades de las muestras Sn-S obtenidas con  $T_{\text{Sn}}=1000\text{-}1100\text{ }^\circ\text{C}$ , donde  $S_{\text{hkl}}$  es el tamaño de grano medio de la fase principal,  $R_a$  es la rugosidad media,  $T_m$  es la transmitancia media en el visible y  $E_g$  es la energía de banda prohibida o band gap.

Cond. Depósito				EDAX			XRD		Perf.	Prop. ópt	
$T_{\text{Sus}}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$P_s$ (mPa)	$r$ (nm/min)	$t$ (min)	$S$ %at	$\text{Sn}$ %at	$S/\text{Sn}$	Fases	$S_{\text{hkl}}$ (nm)	$R_a$ (nm)	$T_m$ (%)	$E_g$ (eV)
80	2	8.0	20	59	41	1.5	$\text{SnS}_2$	11	2	35	2.21
100	2	7.5	20	60	40	1.5	$\text{SnS}_2$	12	2	29	2.11
150	2	8.0	20	62	38	1.6	$\text{SnS}_2$	12	1	40	2.31
	4	7.0	20	63	37	1.7	$\text{SnS}_2$	12	2	45	2.38
	6	8.0	20	65	35	1.9	$\text{SnS}_2$	11	2	54	2.49
	10	7.5	20	65	35	1.9	$\text{SnS}_2$	11	2	53	2.72
200	2	7.5	20	59	41	1.5	$\text{SnS}_2, \text{Sn}_2\text{S}_3$	16	2	19	1.91
	6	8.0	10	65	35	1.9	$\text{SnS}_2$	11	2	58	2.70
		6.0	5	68	32	2.1	$\text{SnS}_2$	10	2	60	2.99
250	2	8.0	20	59	41	1.5	$\text{SnS}_2, \text{Sn}_2\text{S}_3$	17	3	19	1.89
	4	8.0	20	60	40	1.5	$\text{SnS}_2, \text{Sn}_2\text{S}_3$	17	3	27	2.02
	6	7.5	20	62	38	1.6	$\text{SnS}_2$	16	2	39	2.21
	10	7.0	20	65	35	1.9	$\text{SnS}_2$	18	3	54	2.50
300	2	7.5	20	50	50	1.0	$\text{SnS}, \text{SnS}_2$	19	3	35	1.72
350	10	0.6	20	68	32	2.1	$\text{SnS}_2$	13	2	62	3.49

### 3.2 Tratamiento térmico de las láminas Sn-S con $r < 10$ nm/min

Para comprobar la estabilidad de las diferentes fases del sistema Sn-S obtenidas en los anteriores experimentos, se efectuó un recocido durante 30 min a  $350^{\circ}\text{C}$  en atmósfera de Ar a las muestras crecidas a  $100^{\circ}\text{C}$ ,  $200^{\circ}\text{C}$  y  $300^{\circ}\text{C}$  y a una presión parcial de azufre de  $2 \cdot 10^{-3}$  con espesores aproximados de 150 nm. En sus respectivos diagramas de difracción representados en la figura 3.12 se observa la aparición del pico (111) perteneciente a la fase SnS en las muestras obtenidas a  $100^{\circ}\text{C}$  y  $200^{\circ}\text{C}$ , lo que indica una reevaporación de azufre y la baja estabilidad de la fase  $\text{SnS}_2$ . Además en la muestra obtenida a  $300^{\circ}\text{C}$ , se observa que tras el calentamiento aumenta la intensidad del pico (111), quedando reflejado también en el mayor valor del tamaño de grano  $S_{111}$ .

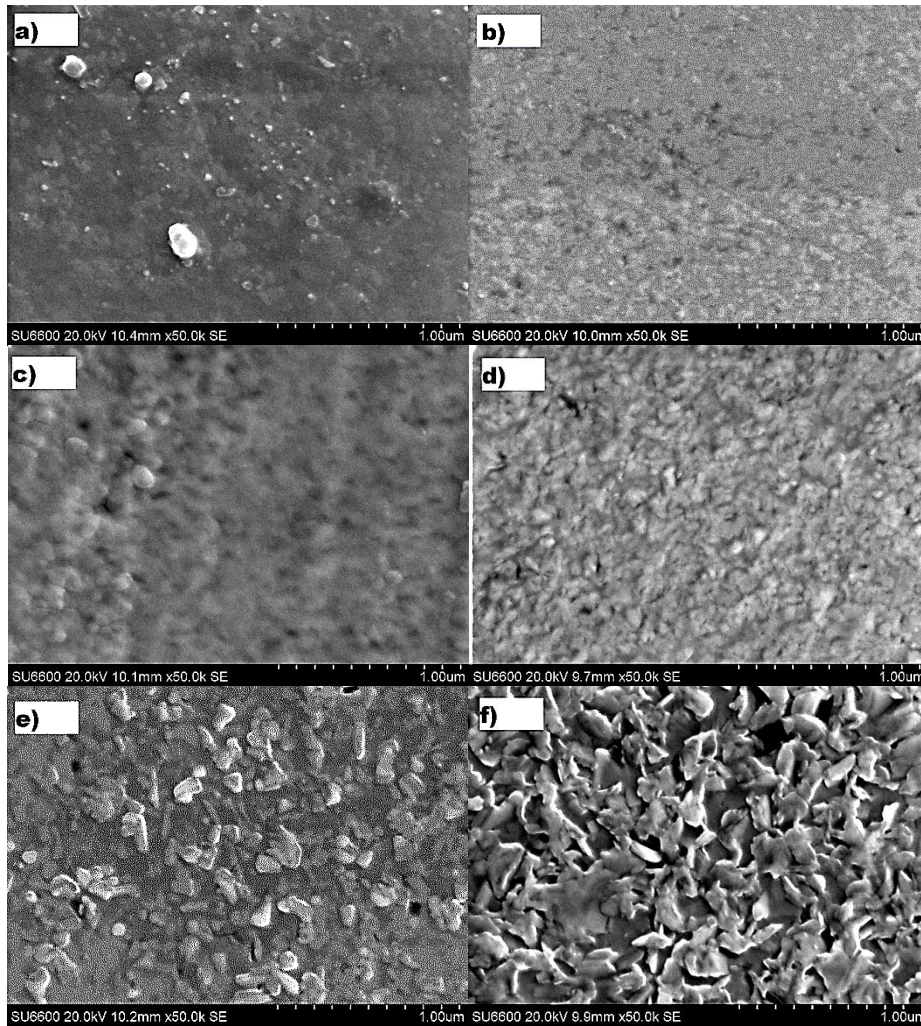


**Figura 3.12:** Diagramas de difracción de las muestras obtenidas a  $T_{\text{sus}}=100^{\circ}\text{C}$ - $300^{\circ}\text{C}$  y a  $P_{\text{s}}=2 \cdot 10^{-3}$  Pa tras su calentamiento en Ar a  $350^{\circ}\text{C}$  durante 30 min.

Esto también queda confirmado por los valores de composición química obtenidos por EDAX. Tras el proceso de recocido el contenido en azufre de las muestras disminuye ligeramente, manteniéndose inalterable para la muestra obtenida a más alta temperatura de sustrato ( $T_{\text{sus}} = 300^{\circ}\text{C}$ ), tal y como indica la tabla 3.3.

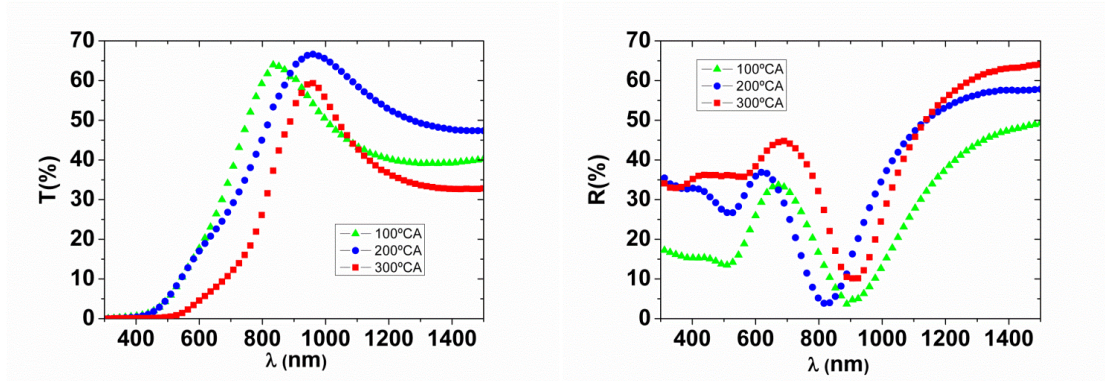
La figura 3.13 muestra las imágenes de SEM tomadas para las muestras antes y después del calentamiento en Ar durante 30 min a  $350^{\circ}\text{C}$ . En todas las imágenes se puede apreciar superficies homogéneas con un aumento del tamaño de los granos con

la temperatura de sustrato y con el posterior calentamiento, confirmando los datos obtenidos en la tabla 3.3.

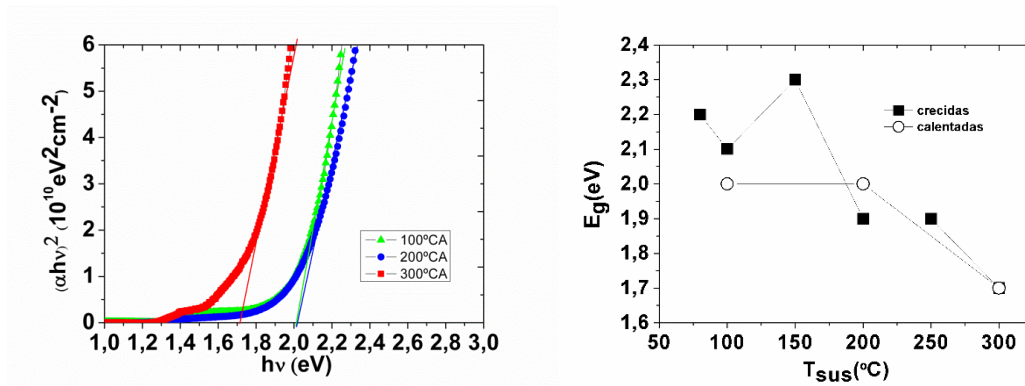


**Figura 3.13:** Imágenes de SEM de las muestras obtenidas a:  $T_{\text{sus}}=100^{\circ}\text{C}$  (a y b),  $T_{\text{sus}}=200^{\circ}\text{C}$  (c y d) y  $T_{\text{sus}}=300^{\circ}\text{C}$  (e y f), y  $P_s=2\cdot 10^{-3}\text{Pa}$  antes y después del calentamiento en Ar a  $350^{\circ}\text{C}$  durante 30 min.

Con respecto a sus propiedades ópticas, se aprecian algunos cambios significativos en la muestra obtenida a más baja temperatura. Como se aprecia en sus espectros de transmisión representados en la figura 3.14, el borde de absorción se desplaza hacia longitudes de onda mayores, como consecuencia de la pérdida de azufre en el proceso y por tanto de la aparición de fases más absorbentes como SnS y  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ . Su valor de  $E_g$  también ha sufrido cambios con respecto a antes del calentamiento, según se aprecia en la figura 3.15.



**Figura 3.14:** Espectros de transmisión y reflexión de las muestras obtenidas a  $T_{sus}=100^{\circ}\text{C}$ - $3000^{\circ}\text{C}$  y  $P_s= 2 \cdot 10^{-3}$  Pa tras el tratamiento térmico.



**Figura 3.15:** Determinación de la energía del gap para las muestras con tratamiento térmico y variación de esta con respecto a las muestras sin calentar preparadas con  $T_{sus}=100^{\circ}\text{C}$ - $300^{\circ}\text{C}$  y  $P_s= 2 \cdot 10^{-3}$  Pa.

**Tabla 3.3:** Resumen de las propiedades de las muestras preparadas con  $P_s= 2 \cdot 10^{-3}$  Pa tras el tratamiento térmico en Ar durante 30 min.

Cond. depósito y tratamiento				EDAX			XRD		Perf.	Pr. ópt. y elec.	
$T_{sus}$ (°C)	d (nm)	Atm. $T_c$ (°C)	$t_c$ (min)	S %at	Sn %at	S/Sn	Fases	$S_{hkl}$ (nm)	$R_a$ (nm)	$E_g$ (eV)	$\rho$ ( $\Omega\text{cm}$ )
100	150	Ar, 350	30	56	44	1.3	SnS <sub>2</sub> , SnS	25	2	2.01	$>10^9$
200	150	Ar, 350	30	57	43	1.3	SnS <sub>2</sub> , Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , SnS	22	2	2.02	$>10^9$
300	150	Ar, 350	30	50	50	1.0	SnS, SnS <sub>2</sub>	55	3	1.71	$>10^9$

### 3.3 Láminas Sn-S con alto ritmo de crecimiento ( $r \geq 10$ nm/min)

En este apartado se van a caracterizar el grupo de muestras obtenidas a altos ritmos de crecimiento de Sn o lo que es lo mismo a unas temperaturas de la fuente de estaño entre 1200°C y 1250°C. Además para ver la evolución en las propiedades de las láminas también se modificó la temperatura de sustrato y el ritmo de crecimiento de las películas en los rangos expuestos en la tabla 3.4, dejando fija la presión parcial de azufre.

**Tabla 3.4:** Condiciones de crecimiento del segundo grupo de muestras Sn-S donde  $T_{\text{sus}}$  es la temperatura de sustrato,  $P_s$  es la presión parcial del azufre,  $T_{\text{Sn}}$  es la temperatura de evaporación de estaño,  $r$  es el ritmo de crecimiento,  $t$  es el tiempo de depósito y  $d$  el espesor de la muestra.

$T_{\text{sus}}$ (°C)	$P_s$ (Pa)	$T_{\text{Sn}}$ (°C)	$r$ (nm/min)	$t$ (min)	$d$ (μm)
200-400	$2 \cdot 10^{-3}$	1200-1250	10-30	50-160	0.7-2.0

Tras la obtención de láminas delgadas  $\text{SnS}_2$  a bajos ritmos de crecimiento con las características adecuadas para actuar como ventanas fotovoltaicas, se cambiaron las condiciones de preparación para la formación de láminas SnS más gruesas y absorbentes. Este segundo grupo contiene muestras a temperaturas de sustrato comprendidas entre 200°C y 400°C, ritmos de crecimientos ente 10 y 30 nm/min y a diferentes tiempos de depósito entre 50-160 min con espesores comprendidos entre 0.7-2.0 μm propios para materiales absorbentes utilizados en células solares fotovoltaicas. Los diagramas de difracción expuestos en la figura 3.16 de estas muestras nos indican la presencia de las fases SnS, con su pico principal (111),  $\text{SnS}_2$  con su pico base (001) y  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  con el pico principal (130). A continuación vamos a analizar por separado los diferentes difractogramas para intentar relacionar las propiedades estructurales con las condiciones de crecimiento.

Si analizamos el comportamiento estructural de las láminas preparadas a 300°C y  $r=12.5$  nm/min con espesores entre 0.75 μm y 2.0 μm (figura 3.16a), el pico de difracción (001) perteneciente a la fase  $\text{SnS}_2$  es el más intenso con respecto a los pertenecientes a las fases SnS y  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  para los diferentes tiempos de depósito. El contenido en azufre de estas muestras es  $S/\text{Sn} \geq 1.2$ , según los datos indicados en la tabla 3.5, de ahí la mezcla de fases observada en los diagramas de difracción.

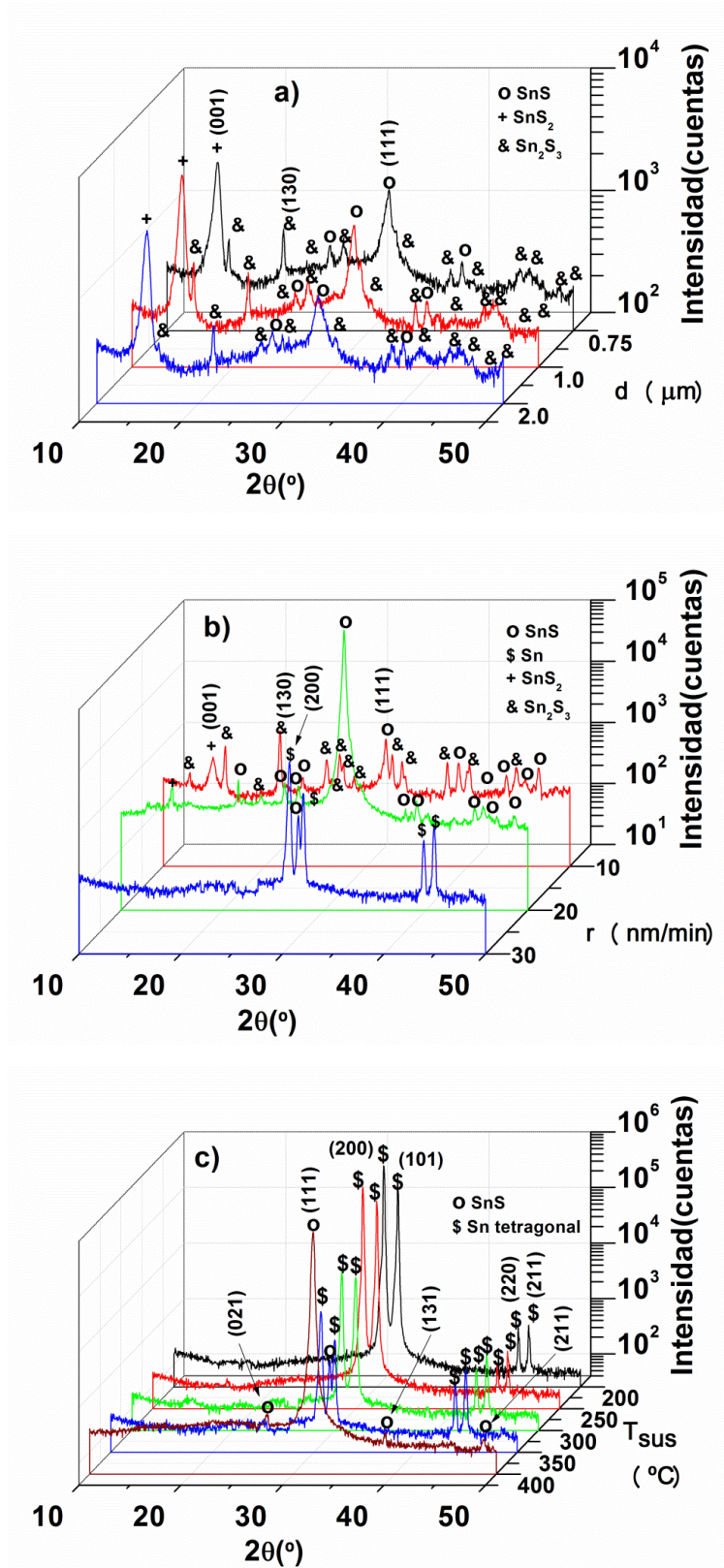
La figura 3.16b ilustra los diagramas de difracción de las láminas obtenidas a 350°C y ritmos de crecimientos comprendidos entre 10 nm/min y 30 nm/min. Al comparar estas muestras con las obtenidas a 300°C, se observa que tienen en sus estructuras fases que presentan menor contenido en azufre, por lo que al aumentar la temperatura de sustrato el azufre se reevapora tal y como ocurría en las muestras con espesores de 150 nm. Además el tamaño de grano (S) aumenta también pasando de 18-24 nm para las muestras crecidas a 300°C a 31-52 nm para las muestras obtenidas a 350°C, cuando  $r = 10-12.5$  nm/min, tal y como indica la tabla 3.5. Cuando  $r$  aumenta hasta 20 nm/min, la fase SnS con orientación (111) es prácticamente mayoritaria, con la presencia de pequeños picos de las fases SnS<sub>2</sub> y Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, confirmado por el valor de la relación S/Sn próxima a 1. Sin embargo cuando el ritmo de crecimiento asciende hasta 30 nm/min, la fase mayoritaria detectada por XRD es la de Sn metálico con un pequeño pico de la fase SnS. Estos hechos nos indican que tan alto ritmo de crecimiento favorece únicamente la formación de la fase metálica, mientras que disminuyendo hasta 20 nm/min, la formación de la fase SnS es casi exclusiva

La figura 3.16c representa los diagramas de difracción de las muestras obtenidas a mayores ritmos de crecimiento de estaño (30 nm/min) con espesores de 1.5 μm en función de la temperatura de sustrato a la que fueron obtenidas. El diagrama de difracción de la muestra crecida a 400°C muestra un pico intenso (111) a 31.8° correspondiente a SnS ortorrómbico y otros menos intensos con orientación (021), (131) y (211) también pertenecientes a esta fase. La película delgada obtenida a 350°C muestra picos de difracción correspondientes a la fase SnS (111) y la fase Sn tetragonal (200), (101), (220) y (211) [178], mientras que en las muestras preparadas entre 200°C-300°C solamente aparecieron los picos típicos correspondientes a la fase metálica Sn tetragonal.

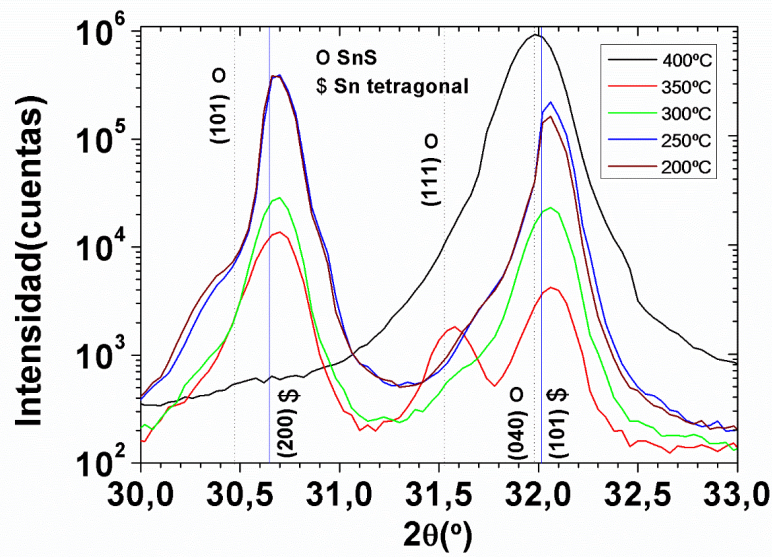
La figura 3.17 nos permite distinguir la estructura que presenta cada muestra mediante comparación con las posiciones estándar de los picos principales (200) y (101) de la fase Sn tetragonal y los picos principales (101), (111) y (040) de la fase ortorrómbica SnS. Los respectivos difractogramas nos ilustran que las muestras obtenidas a  $T_{\text{sus}} \leq 300^\circ\text{C}$  presentan únicamente la estructura Sn debido a que la posición de los picos coinciden con los valores estándar de la ficha de difracción correspondiente a esta fase.



Al incrementarse la  $T_{\text{sus}}$  hasta  $350^{\circ}\text{C}$ , además de apreciarse los picos principales de la fase Sn, se detecta el pico (111) de la fase SnS, que es coincidente con el valor estándar expuesto en su respectiva ficha de difracción, mientras que a  $T_{\text{sus}}= 400^{\circ}\text{C}$ , la única fase presente es la SnS con un cambio de orientación preferencial a (040), siendo difícil de apreciar por la proximidad en  $2\theta$  de los picos (111) y (040). Esta orientación (040) también ha sido obtenida por otros autores en láminas de SnS obtenidas por evaporación térmica [50,128]. Hay que señalar que la asignación de cada fase presente en las láminas se completa con otros picos característicos de las fases representados en la figura 3.16c.

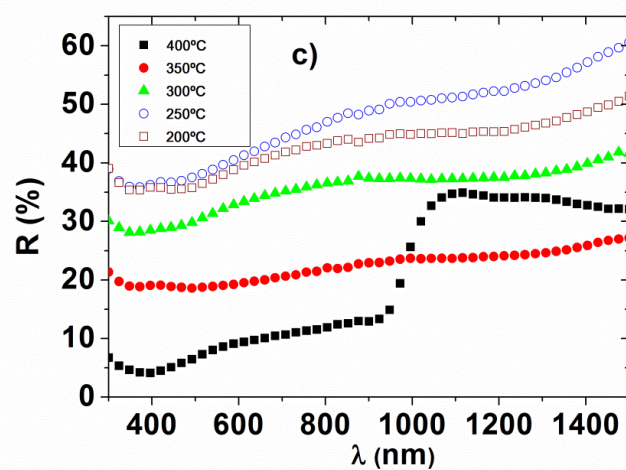
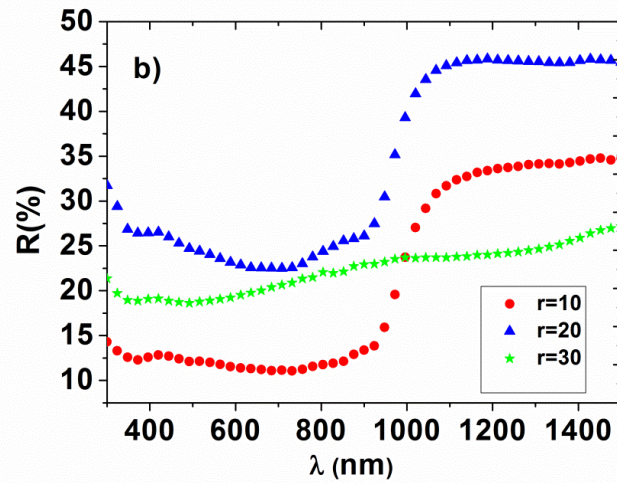
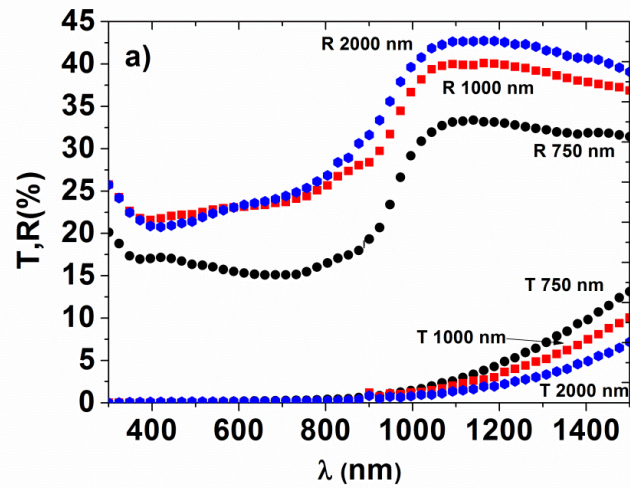


**Figura 3.16:** Diagramas de difracción de las muestras obtenidas a: a)  $T_{\text{sus}}=300^\circ\text{C}$  y  $r =12.5$  nm/min, b)  $T_{\text{sus}}=350^\circ\text{C}$  y  $r =10\text{-}30$  nm/min, c)  $T_{\text{sus}}=200^\circ\text{C}\text{-}400^\circ\text{C}$  y  $r =30$  nm/min.



**Figura 3.17:** Evolución estructural de las muestras obtenidas a  $T_{\text{sus}}=200^{\circ}\text{C}-400^{\circ}\text{C}$  y  $r=30\text{ nm/min}$ .

Los espectros de transmisión y reflectancia obtenidos para las diferentes muestras obtenidas a altos ritmos de crecimiento se representan en la figura 3.18. En los espectros de las muestras obtenidas a  $300^{\circ}\text{C}$  (figura 3.18a) se aprecia que al aumentar el espesor disminuye la transmitancia y aumenta la reflexión, además de un desplazamiento del borde de absorción hacia longitudes de onda mayores. La figura 3.18b representa los espectros de reflectancia de las muestras obtenidas a  $r=10-30\text{ nm/min}$  y  $T_{\text{sus}}=350^{\circ}\text{C}$ . En ellos se aprecia que las láminas obtenidas entre  $10\text{ nm/min}$  y  $20\text{ min/min}$  un borde de absorción bien definido que se desplaza hacia longitudes de onda menores con el aumento del ritmo de crecimiento, no estando definido este borde de absorción en la muestra obtenida a mayores ritmos de crecimiento debido a su estructura metálica, tal y como se observó en su respectivo difractograma. Los espectros de reflectancia representados en la figura 3.18c para las muestras obtenidas a  $T_{\text{sus}}=200^{\circ}\text{C}-400^{\circ}\text{C}$  y  $r=30\text{ nm/min}$  muestran un borde de absorción alrededor de  $\lambda=1000\text{ nm}$  en la película obtenida a mayor temperatura, como consecuencia de la formación de la fase SnS, mientras el resto de muestras no presentan ese borde definido debido a su estructura completamente metálica observada por XRD.

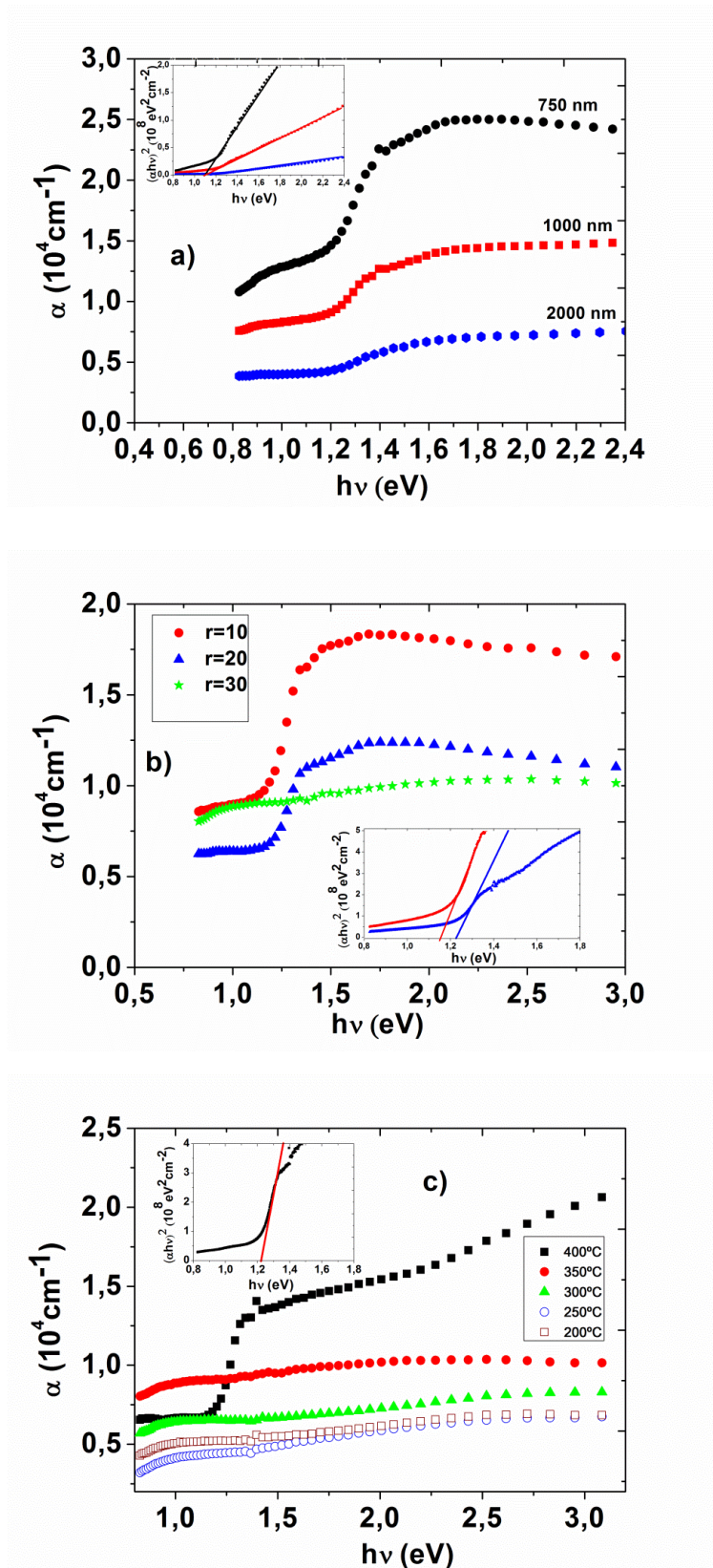


**Figura 3.18:** Espectros de transmisión y reflexión para las muestras obtenidas a)  $T_{\text{sus}}=300^{\circ}\text{C}$  y  $r=12.5$  nm/min con  $d=0.75\text{-}2.0$   $\mu\text{m}$ , b)  $T_{\text{sus}}=350^{\circ}\text{C}$  y  $r=10\text{-}30$  nm/min, c)  $T_{\text{sus}}=200^{\circ}\text{C}\text{-}400^{\circ}\text{C}$  y  $r=30$  nm/min.

Con los datos de transmisión y reflexión y con el espesor de la lámina, se calcula con la ecuación 2.5 el coeficiente de absorción  $\alpha$  obtenidos en la figura 3.19. En la figura 3.19a se muestran las curvas para las muestras obtenidas a 300°C, presentando un borde de absorción más definido cuando la muestra presenta un menor espesor. A partir de los valores obtenidos de  $\alpha$ , y a través de la extrapolación en la curva  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $h\nu$  representada en el interior de la figura, se pueden obtener los valores de  $E_g$  con la ecuación 2.6. Los valores no experimentan grandes diferencias entre unas muestras y otras, estando comprendidos entre 1.13 y 1.18 eV, tal y como se indican en la tabla 3.5.

La figura 3.19b ilustra las curvas del coeficiente de absorción de las muestras preparadas a 350°C y  $r=10-30$  nm/min. Las muestras presenta un borde de absorción muy claro cuando son obtenidas a  $r=10-20$  nm/min, desplazándose ligeramente hacia mayores energías con el aumento del ritmo de crecimiento, no estando definido este borde en la muestra obtenida a  $r=30$  nm/min, debido a su carácter metálico. Estos hechos se confirman con los cálculos de  $E_g$  insertados dentro de la figura, estando los valores comprendidos entre 1.15 y 1.22 eV.

Las curvas del coeficiente de absorción para las láminas obtenidas a mayores ritmos de crecimiento y a  $T_{sus}=200-400^\circ\text{C}$  están representadas en la figura 3.19c. En ellas, únicamente se observa un borde de absorción para la muestra obtenida a mayor temperatura, confirmando la formación de la fase SnS con un coeficiente de absorción próximo a  $1.5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  y  $E_g=1.22$  eV, sin embargo las muestras metálicas obtenidas entre 200°C y 350°C, no presentan ningún borde de absorción en el rango de medida.



**Figura 3.19:** Determinación del coeficiente de absorción y de la energía de banda prohibida para las muestras obtenidas a: a)  $T_{\text{sus}}=300^\circ\text{C}$  y  $r = 12.5$  nm/min con  $d=0.75\text{-}2.0$   $\mu\text{m}$ , b)  $T_{\text{sus}}=350^\circ\text{C}$  y  $r = 10\text{-}30$  nm/min, c)  $T_{\text{sus}}=200^\circ\text{C}\text{-}400^\circ\text{C}$  y  $r = 30$  nm/min.

Los valores de resistividad eléctrica  $\rho$  de las muestras presentan una variación con respecto a la temperatura de sustrato. Las muestras obtenidas a 300°C tienen valores de  $\rho$  dentro de un orden de magnitud de  $10^3 \Omega\text{cm}$ , mientras que en las crecidas a 350°C, el orden de magnitud de  $\rho$  disminuye a  $10^2 \Omega\text{cm}$ , según se indica en la tabla 3.5. Esto se explica por la mayor presencia de fase SnS<sub>2</sub> en las muestras obtenidas a más baja temperatura, ya que este compuesto tiene una resistividad eléctrica muy elevada según otros estudios [179].

**Tabla 3.5:** Resumen de las propiedades de las muestras Sn-S obtenidas con T<sub>Sn</sub>=1200-1250°C.

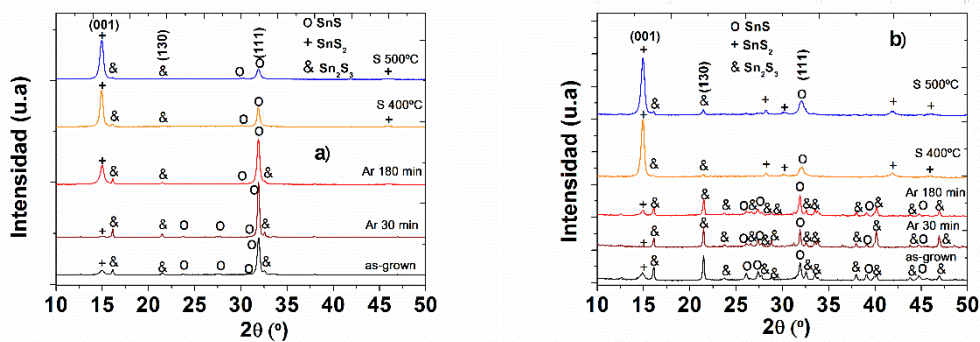
Cond. Depósito				EDAX			XRD		Perf.	Pr. ópt. y elec.	
Tsus (°C)	Ps (mPa)	r (nm/min)	t (min)	S %at	Sn %at	S/ Sn	Fases	S <sub>hkl</sub> (nm)	R <sub>a</sub> (nm)	E <sub>g</sub> (eV)	$\rho$ ( $\Omega\text{cm}$ )
200	2	30	50	5	95	<0.1	Sn	57	200		9.0
250	2	30	50	4	96	<0.1	Sn	55	192		5.0
300	2	12.5	60	54	46	1.2	SnS <sub>2</sub> , SnS, Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	24	62	1.13	3.0*10 <sup>3</sup>
		12.5	80	56	44	1.3	SnS <sub>2</sub> , SnS, Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	18	57	1.12	6.2*10 <sup>3</sup>
		12.5	160	57	43	1.3	SnS <sub>2</sub> , SnS, Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	18	155	1.18	2.5*10 <sup>3</sup>
		30	50	8	92	0.1	Sn	44	140		2.3*10 <sup>1</sup>
350	2	10	70	54	46	1.2	SnS, Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , SnS <sub>2</sub>	31	56	1.15	8.7*10 <sup>2</sup>
		10	120	56	44	1.3	Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , SnS, SnS <sub>2</sub>	52	102	1.18	6.1*10 <sup>2</sup>
		20	60	52	48	1.1	SnS	40	53	1.22	1.6*10 <sup>3</sup>
		30	50	15	85	0.2	Sn, SnS	37	100		4.1*10 <sup>1</sup>
400	2	30	50	48	52	0.9	SnS	34	50	1.22	1.2*10 <sup>3</sup>

### 3.4 Tratamiento térmico de las láminas Sn-S con r≥10 nm/min

Posteriormente todas estas muestras han sido sometidas a procesos de recocido o annealing en atmósfera de Ar durante 30-180 min y en azufre durante 60 min a 400°-500°C, según se refleja en la tabla 3.6.

La figura 3.20 muestra la evolución estructural desde las muestra crecidas a 350°C y r=10 nm/ min con espesores de 0.7-1.2  $\mu\text{m}$  hasta su posterior tratamiento térmico en diferentes condiciones. En los diagramas de difracción de las muestras tras el recocido en Ar a los diferentes tiempos no presentan grandes diferencias con respecto a los

diagramas de las muestras sin tratamiento. Los valores de composición química reflejados en la tabla 3.6 indican que después del calentamiento en Ar, la relación S/Sn descende ligeramente hasta un mínimo S/Sn=1.0 para espesores de 1.2  $\mu\text{m}$ . En todas las muestras tras ser calentadas en azufre durante 60 min tanto a 400°C como 500°C, la proporción de la fase SnS<sub>2</sub> aumenta considerablemente como queda indicado por el incremento de intensidad del pico (001). Esto también ocurre tras el calentamiento en azufre en las muestras obtenidas a 300°C y con espesores entre 0.75-2.0  $\mu\text{m}$ , quedando confirmado por los valores de composición química S/Sn=1.6 expuestos en la tabla 3.6.



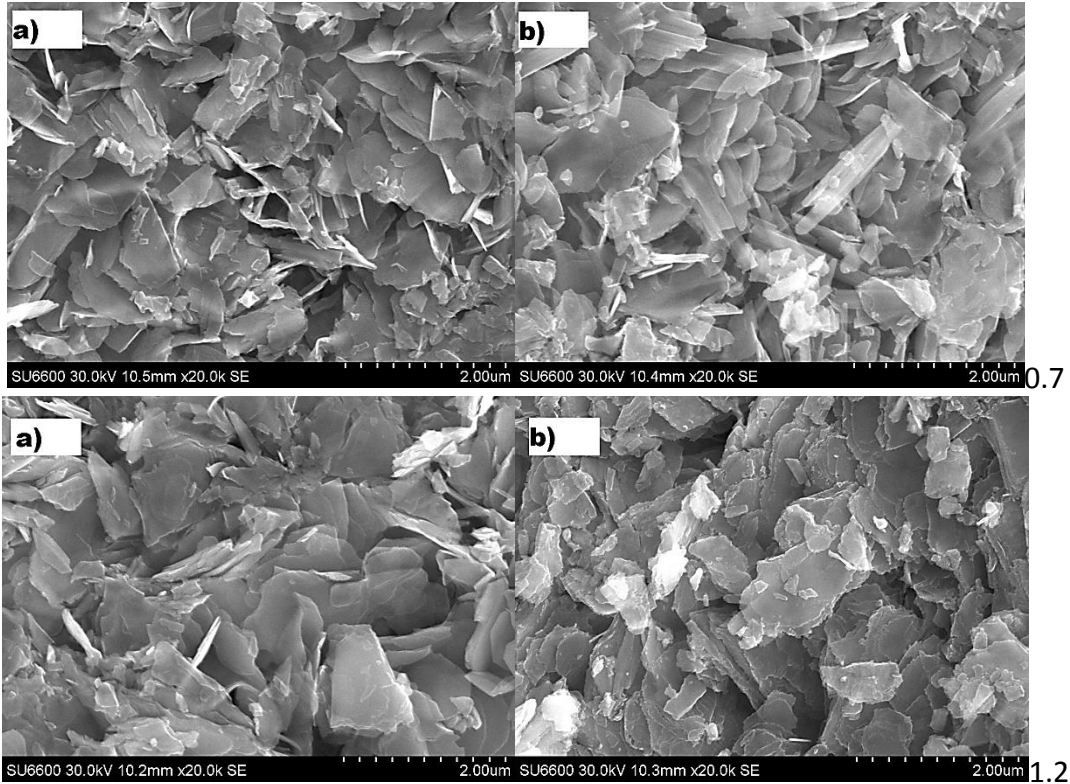
**Figura 3.20:** Diagramas de difracción de las muestras obtenidas a  $T_{\text{sus}}=350^\circ\text{C}$  y  $r=10\text{ nm/min}$  con espesores de 0.7  $\mu\text{m}$  (a) y 1.2  $\mu\text{m}$  (b) tras el recocido en Ar a 500°C durante 30 y 180 min y en azufre a 400°C y 500°C durante 60 min.

Los valores de tamaño de grano ( $S_{hkl}$ ) varían en función de la fase mayoritaria presente en cada muestra, según los datos indicados en la tabla 3.6. Aquellas muestras que tienen en su estructura principalmente la fase SnS<sub>2</sub> presentan valores de  $S_{001}$  comprendidos entre 18 y 30 nm. Cuando las muestras cristalizan principalmente en la fase Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, el tamaño de grano  $S_{103}$  varía entre 42 y 72 nm, mientras cuando presentan mayoritariamente la fase SnS, el tamaño de grano  $S_{111}$  perteneciente a esta fase varía desde 32 nm hasta 42 nm. En lo que respecta a la rugosidad, ésta disminuye cuando el tiempo de recocido en Ar aumenta hasta 180 min, mientras que el calentamiento en azufre produce un aumento de la rugosidad.

Las imágenes de SEM obtenidas para las muestras de 0.7  $\mu\text{m}$  y 1.2  $\mu\text{m}$  antes y después del calentamiento en Ar a 500°C durante 30 min están representadas en la figura 3.21. Se aprecia un aumento del tamaño de grano y de la rugosidad con el aumento del espesor de la muestra, apareciendo variedad de morfologías como



consecuencia de la mezcla de fases presentes en su respectivas estructuras, además de una superficie muy rugosa tal y como indican los valores expuestos en la tabla 3.6 para estas muestras.

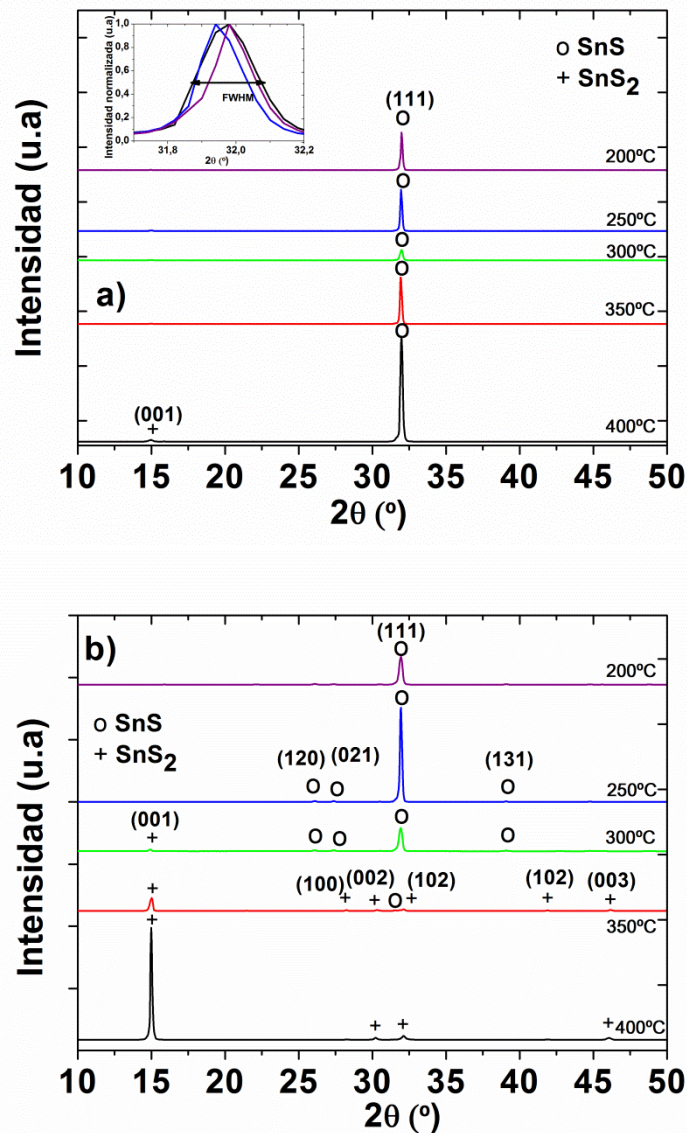


**Figura 3.21:** Imágenes de SEM de las muestras obtenidas a  $T_{\text{sus}}=350^{\circ}\text{C}$  y  $r=10$  nm/min con espesores de 0.7 y 1.2  $\mu\text{m}$  antes y después del calentamiento en Ar a  $500^{\circ}\text{C}$  durante 30 min. La letra a) representa las muestras crecidas y la letra b) las muestras después del calentamiento.

Los valores de  $E_g$  obtenidos no muestran diferencias muy notables entre unas muestras y otras, situándose en un rango 1.15-1.18 eV antes y después del calentamiento en Ar, aumentando hasta 1.20 eV tras el calentamiento de las muestras en azufre, como indica la tabla 3.6

Los valores de resistividad eléctrica  $\rho$  de las muestras presentan una variación con respecto al proceso de recocido llevado a cabo. Las muestras sometidas a calentamiento en Ar tienen  $\rho$  entre  $10^3$  y  $10^4$   $\Omega\text{cm}$ , mientras que después del recocido en azufre,  $\rho$  aumenta a  $>10^9$   $\Omega\text{cm}$ , debido a la presencia mayoritaria de la fase  $\text{SnS}_2$  según se indica en la tabla 3.6, teniendo en cuenta que valores superiores a  $10^9$   $\Omega\text{cm}$  se han obtenido para esta fase por J.George y colaboradores [180].

En la figura 3.22 se puede observar la evolución estructural de las muestras obtenidas a  $T_{\text{sus}}=200^{\circ}\text{C}-400^{\circ}\text{C}$  y  $r=30$  nm/min tras ser sometidas a un proceso de recocido en atmósfera de azufre durante 60 min a  $400^{\circ}\text{C}$  y  $500^{\circ}\text{C}$ . A  $400^{\circ}\text{C}$ , la fase SnS es única para las muestras obtenidas entre  $200^{\circ}\text{C}-350^{\circ}\text{C}$ , mientras que la muestra obtenida a  $400^{\circ}\text{C}$  tiene como fase mayoritaria la SnS y otro pico (001) perteneciente a la fase SnS<sub>2</sub>. Cuando la temperatura de recocido se aumenta hasta  $500^{\circ}\text{C}$ , se hacen evidentes cambios estructurales en las diferentes muestras. En los difractogramas de las muestras preparadas a  $200^{\circ}\text{C}-250^{\circ}\text{C}$ , solamente aparece la fase SnS. En las muestras crecidas a  $300^{\circ}\text{C}-350^{\circ}\text{C}$ , se aprecian en sus diagramas de difracción mezcla de las fases SnS y SnS<sub>2</sub>, mientras que en la muestra obtenida a una mayor temperatura de sustrato solamente aparecen picos de difracción correspondientes a la fase SnS<sub>2</sub>. Esto nos permite obtener de manera satisfactoria por otra ruta alternativa la fase SnS<sub>2</sub> mediante un recocido en azufre a  $500^{\circ}\text{C}$  y la fase SnS si el recocido en azufre se lleva a cabo a  $400^{\circ}\text{C}$ . Estos resultados son similares a los publicados por J.Malaquias y colaboradores en láminas delgadas de sulfuro de estaño obtenidas por sulfurización [20].

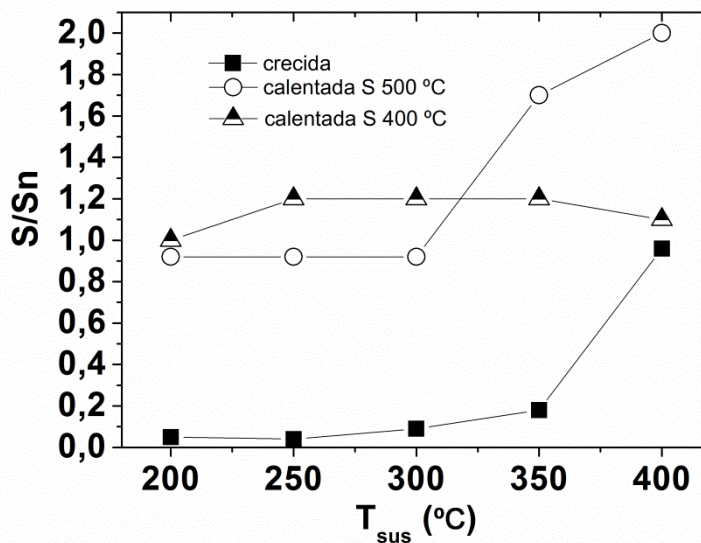


**Figura 3.22:** Diagramas de difracción de las muestras obtenidas a  $T_{\text{sus}}=200^{\circ}\text{C}-400^{\circ}\text{C}$  y  $r=30$  nm/min tras el calentamiento en azufre: a)= $400^{\circ}\text{C}$  y b)= $500^{\circ}\text{C}$  durante 60 min.

Con respecto al tamaño de grano de estas muestras también se aprecian variaciones en función de la fase en que cristalice la muestra y del proceso de obtención de la misma. Para las muestras crecidas entre  $200-350^{\circ}\text{C}$ , el valor de  $S_{200}$  para la fase Sn tetragonal varía desde 57 nm hasta 37 nm (tabla 3.5), relacionado con la menor anchura de pico y mayor intensidad de éste apreciado en sus respectivos patrones de rayos X. Si nos fijamos en el valor  $S_{111}$  de la fase SnS, es menor para la muestra crecida a  $400^{\circ}\text{C}$  (34 nm), aumentando hasta 48-57 nm cuando esta fase se obtiene mediante recocido en atmósfera de azufre (tabla 3.6). Y por último, los valores de  $S_{001}$  pertenecientes a

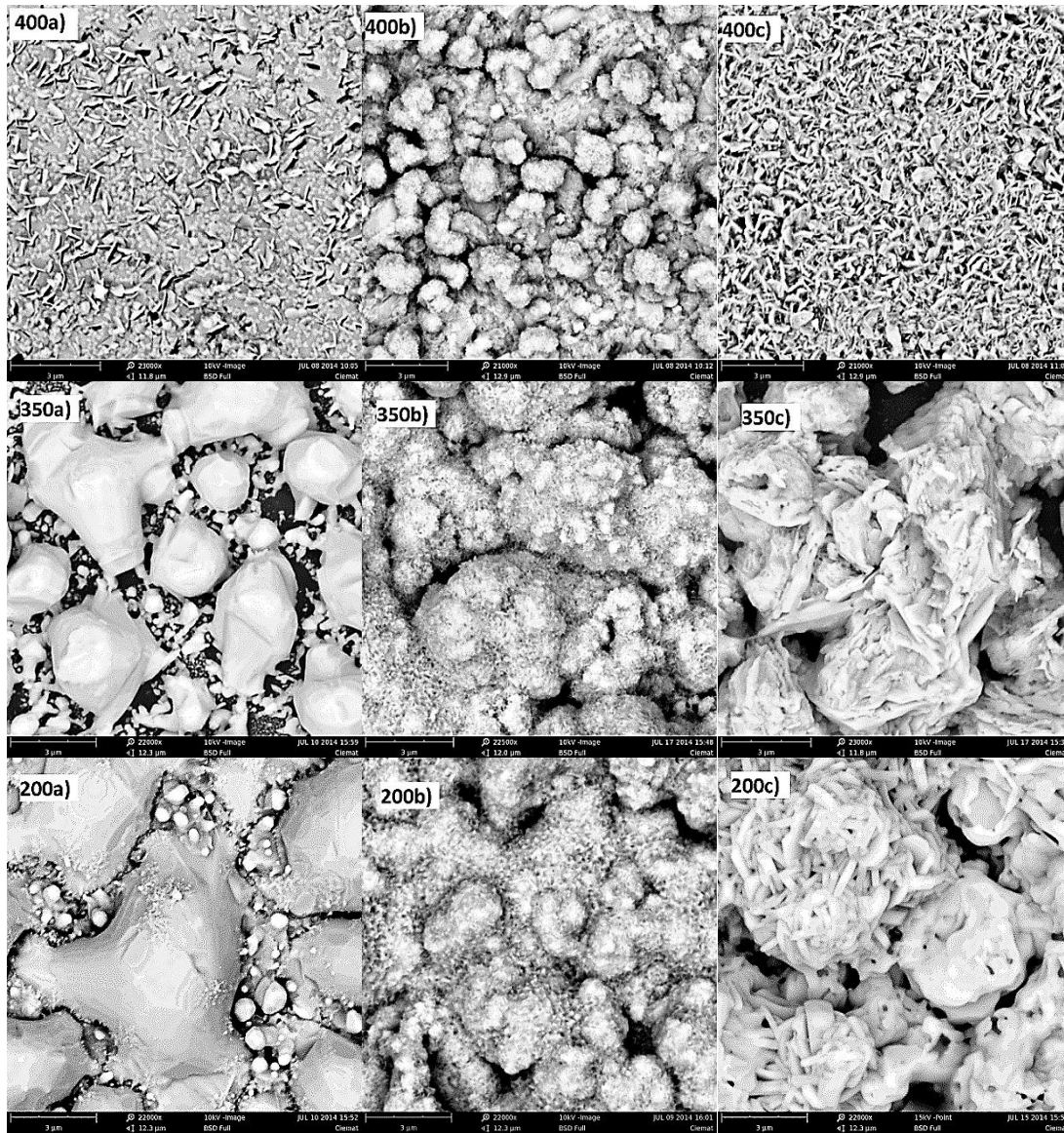
aquellas muestras que presentan la estructura SnS<sub>2</sub> mayoritariamente varían entre 36 nm y 49 nm. Los valores de rugosidad ( $R_a$ ) están estrechamente relacionados con el tamaño de grano, a mayor tamaño de grano, mayor rugosidad, siendo significativamente alta para las muestras obtenidas a  $T_{\text{sus}} \leq 300^\circ\text{C}$ , según los valores que se indican en las tablas 3.5 y 3.6.

Los valores de composición química representados en la figura 3.23 y obtenidos por EDAX confirman los datos obtenidos por XRD. Las muestras preparadas entre 200-300°C tienen un ratio S/Sn sobre 0.1, indicando la presencia única en su estructura de la fase Sn tetragonal. Para la película crecida a 350°C, la relación S/Sn se incrementa hasta 0.2 debido al inicio de la formación de la fase SnS observada en XRD, mientras que en la muestra preparada a 400°C, S/Sn aumenta hasta 0.9, próximo a la estequiometría SnS. Tras el recocido en azufre a 400°C, la relación S/Sn para todas las muestras está comprendida entre 1.0-1.2, confirmando la formación en todas las láminas delgadas de la fase SnS. Y por último, después del recocido a 500°C, las muestras con mayor contenido inicial en S aumentan su S/Sn hasta 2.0 en el caso de la muestra obtenida 400°C y hasta 1.7 para la crecida a 350°C, confirmado la presencia mayoritaria en su estructura de la fase SnS<sub>2</sub>, mientras que las que tienen una relación S/Sn inicial alrededor de 0.1, incrementan esta relación hasta 0.9, corroborando la formación de la fase SnS.



**Figura 3.23:** Variación de los valores de composición química (%at) con respecto a la temperatura de sustrato para las muestras obtenidas a  $r=30$  nm/min antes y después del proceso de recocido en azufre durante 60 min a 400°C y 500°C.

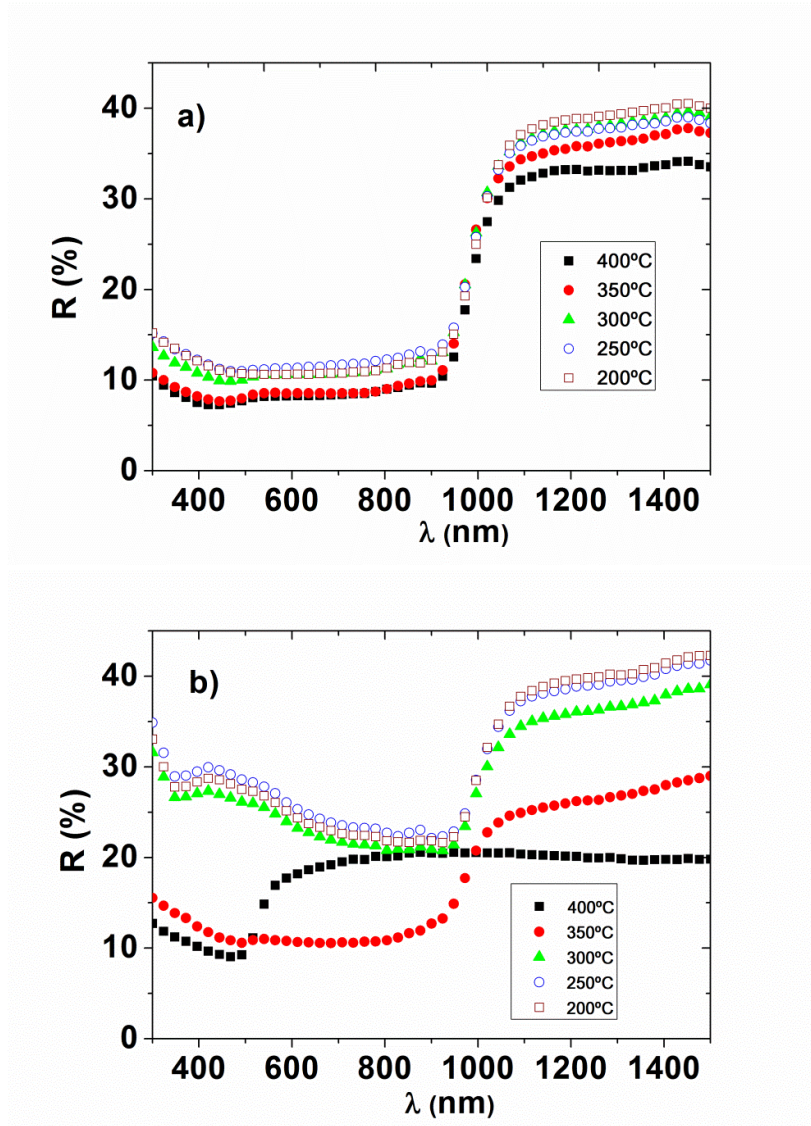
Las micrografías tomadas por SEM se muestran en la figura 3.24 para las muestras obtenidas a 400°C, 350°C y 200°C antes y después del calentamiento en azufre tanto a 400 como a 500°C. Como se puede apreciar en las imágenes, las diferencias entre las muestras sin tratamiento (imágenes a) son muy evidentes debido a la distinta estructura en la que cristalizan. En la imagen para la muestra preparada a 400°C se pueden apreciar formas alargadas (“flake-type”) propios de la estructura SnS, mientras que la muestra crecida a 350°C presenta una morfología con grandes granos propios de la fase Sn tetragonal junto a otros pequeños propios de la fase SnS y la muestra obtenida a 200°C tiene una morfología compacta con grandes granos de la fase Sn tetragonal. Tras el calentamiento en azufre a 400°C (imágenes b), se aprecian en todas las imágenes formación de nanogranos de SnS organizados en aglomerados, mientras que posterior al calentamiento a 500°C (imágenes c) se aprecian cambios significativos por el cambio estructural hacia la fase SnS<sub>2</sub>, apreciándose superficie compacta en forma de escamas para la muestra obtenida a mayor temperatura, mientras que para las muestras crecidas a 350°C y 200°C la morfología es mezcla de esférica y en forma de escamas con grandes granos.



**Figura 3.24:** Imágenes de SEM de las muestras obtenidas a  $T_{SUS}=200^{\circ}\text{C}$ ,  $350^{\circ}\text{C}$  y  $400^{\circ}\text{C}$  y  $r=30$  nm/min antes (letra a) y después del proceso de recocido en azufre durante 60 min a  $400^{\circ}\text{C}$  (letra b) y  $500^{\circ}\text{C}$  (letra c).

Con respecto a sus propiedades ópticas, en la figura 3.25 se representan solamente los espectros de reflectancia antes y después del recocido en azufre a distintas temperaturas, ya que la transmitancia de las muestras al ser muy gruesas y absorbentes resulta prácticamente 0 en todo el intervalo de medidas realizado. Si nos fijamos en la figura 3.25a después del recocido en azufre a  $400^{\circ}\text{C}$ , todas las muestras presentan un borde absorción muy definido a  $1000$  nm, mientras que tras el calentamiento a  $500^{\circ}\text{C}$  (figura 3.25b), la muestra obtenida a  $400^{\circ}\text{C}$  desplaza su borde de absorción a longitudes

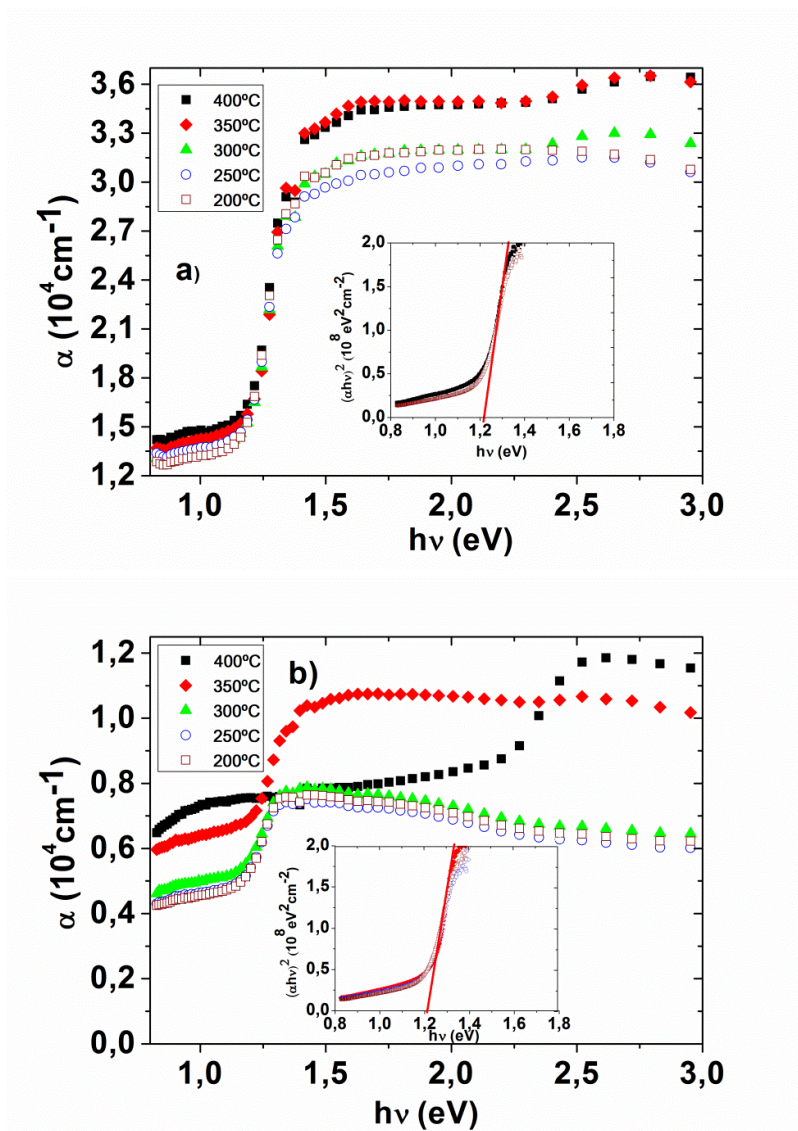
de onda menores (500nm) con respecto a las demás muestras que lo presentan alrededor de 1000 nm.



**Figura 3.25:** Espectros de reflexión de las muestras obtenidas a  $T_{\text{sus}}=200^{\circ}\text{C}-400^{\circ}\text{C}$  y a  $r=30$  nm/min antes y después del calentamiento en azufre: a)= $400^{\circ}\text{C}$  y b)= $500^{\circ}\text{C}$  durante 60 min.

Las curvas calculadas para el coeficiente de absorción a través de la ecuación 2.5 de todas las muestras después del recocido en azufre se muestran en las figura 3.26. Si nos fijamos en las curvas de las muestras obtenidas tras el recocido en azufre a  $400^{\circ}\text{C}$  (figura 3.26a), se aprecia en todas un mismo comportamiento, estando el borde de absorción alrededor de 1.2 eV, correspondiente a la energía del gap de la fase SnS. Cambios significativos en las curvas de absorción se muestran cuando la temperatura de recocido asciende a  $500^{\circ}\text{C}$ . En las muestras obtenidas entre  $200-350^{\circ}\text{C}$  presentan su borde de absorción alrededor de 1.2 eV, indicativo de la presencia mayoritaria de la fase SnS,

mientras que la película crecida a mayor temperatura de sustrato presenta el borde de absorción sobre 2.3 eV, indicando la formación única de la fase SnS<sub>2</sub>. Los valores de energía de banda prohibida han sido calculados a través de la ecuación 2.6 y por extrapolación en el punto  $\alpha=0$  en las curvas insertadas dentro de las figuras 3.26 a y b. Todas las muestras con estructura SnS presentan un  $E_g=1.22$  eV, valor adecuado para su uso como capa absorbente en células fotovoltaicas, estando dentro del rango de los valores  $E_g=1.0$ -1.3 eV obtenidos por otros autores en láminas delgadas de SnS preparadas por distintos procedimientos [50,133,181,182].



**Figura 3.26:** Determinación del coeficiente de absorción y de la energía del gap para las muestras obtenidas a  $T_{\text{sus}}=200$ -400°C y  $r=30$  nm/min antes y después del calentamiento en azufre: a) =400°C y b) =500°C durante 60 min.



Los valores de resistividad eléctrica  $\rho$  de las muestras presentan una variación con respecto a la temperatura de sustrato y el proceso de recocido llevado a cabo. Las láminas que presentan en su estructura la fase Sn tetragonal tienen  $\rho$  entre 5 y 41  $\Omega\text{cm}$ . Cuando se forma la estructura SnS,  $\rho$  aumenta a un rango entre 450-5300  $\Omega\text{cm}$ , según se indica en las tablas 3.5 y 3.6, mientras que los valores de  $>10^9 \Omega\text{cm}$  corresponden a las muestras que cristalizan en la fase SnS<sub>2</sub>. Los valores de resistividad obtenidos para la estructura SnS son similares a los publicados por A.Sánchez-Juárez y colaboradores [37].

**Tabla 3.6:** Resumen de las propiedades de las muestras Sn-S obtenidas con  $T_{Sn}=1200-1250\text{ }^{\circ}\text{C}$  tras los tratamientos térmicos tanto en Ar como en S.

Cond. depósito y tratamiento					EDAX			XRD		Perf.	Pr. ópt. y elec.		
$T_{sus}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	r (nm/min)	d ( $\mu\text{m}$ )	Atm. $T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$t_c$ (min)	Sn % at	S % at	S/ Sn	Fases	$S_{hkl}$ (nm)	Ra (nm)	$E_g$ (eV)	$\rho$ ( $\Omega\text{cm}$ )	
200	30	1.5	S, 400	60	51	49	1.0	SnS	57	235	1.22	$4.5 \cdot 10^2$	
			S, 500	60	48	52	0.9	SnS	51	220	1.22	$5.5 \cdot 10^2$	
250	30	1.5	S, 400	60	53	47	1.2	SnS	52	241	1.22	$3.5 \cdot 10^3$	
			S, 500	60	48	52	0.9	SnS	51	185	1.22	$2.5 \cdot 10^2$	
300	30	1.5	S, 400	60	53	47	1.2	SnS	52	255	1.22	$3.2 \cdot 10^3$	
			S, 500	60	48	52	0.9	SnS SnS <sub>2</sub>	48	183	1.22	$1.2 \cdot 10^3$	
350	10	0.7	Ar, 500	30	53	47	1.1	SnS Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , SnS <sub>2</sub>	32	40	1.15	$3.0 \cdot 10^3$	
			Ar, 500	180	54	46	1.2	SnS SnS <sub>2</sub> , Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	37	35	1.13	$3.8 \cdot 10^3$	
			S, 400	60	62	38	1.6	SnS <sub>2</sub> SnS, Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	27	103	1.16	$>10^9$	
			S, 500	60	62	38	1.6	SnS <sub>2</sub> SnS, Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	21	82	1.20	$>10^9$	
	10	1.2	Ar, 500	30	51	49	1.0	Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub> SnS, SnS <sub>2</sub>	72	98	1.16	$1.2 \cdot 10^3$	
			Ar, 500	180	51	49	1.0	SnS Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , SnS <sub>2</sub>	44	53	1.18	$7.1 \cdot 10^3$	
			S, 400	60	62	38	1.6	SnS <sub>2</sub> SnS, Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	30	80	1.20	$>10^9$	
			S, 500	60	62	38	1.6	SnS <sub>2</sub> SnS, Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	18	96	1.20	$>10^9$	
	30	1.5	S, 400	60	53	47	1.2	SnS	53	163	1.22	$5.0 \cdot 10^3$	
			S, 500	60	63	37	1.7	SnS <sub>2</sub> SnS	36	138	1.22	$>10^9$	
	400	30	1.5	S, 400	60	52	48	1.1	SnS SnS <sub>2</sub>	41	45	1.22	$5.3 \cdot 10^2$
				S, 500	60	66	33	2.0	SnS <sub>2</sub>	49	55	2.30	$>10^9$

### 3.5 Discusión sobre los sulfuros de estaño obtenidos

En este capítulo se han determinado las mejores condiciones de crecimiento para la formación de las fases SnS y SnS<sub>2</sub> mediante co-evaporación.

Los resultados obtenidos han mostrado que las mejores condiciones de crecimiento para la obtención óptima de la fase SnS<sub>2</sub> con espesores  $\leq 150$  nm, son:

1. Bajas temperaturas de estaño o bajos ritmos de crecimiento ( $T_{Sn}=1000-1100^{\circ}C$ ,  $r \leq 8$  nm/min).
2.  $T_{SUS} \leq 250^{\circ}C$ .
3.  $P_s \geq 6 \cdot 10^{-3} Pa$ .

Las propiedades ópticas y eléctricas de este compuesto determinan su posible uso como capa ventana en células solares fotovoltaicas, debido a su energía del gap que alcanza valores superiores a 2.5 eV y su resistividad eléctrica  $> 10^9 \Omega cm$ .

Mientras los mejores resultados para la obtención de la fase SnS con espesores superiores a 1  $\mu m$ :

1. Altas temperaturas de estaño o altos ritmos de crecimiento ( $T_{Sn}=1200-1250^{\circ}C$ ,  $r \geq 20$  nm/min).
2.  $T_{SUS} \geq 350^{\circ}C$ .
3.  $P_s = 2 \cdot 10^{-3} Pa$ .
4. Alternativamente,  $T_{SUS} \leq 300^{\circ}C$  y calentamiento en atmósfera de azufre a  $400^{\circ}C$ .

Las propiedades ópticas y eléctricas de este compuesto determinan su posible uso como capa absorbente en células solares fotovoltaicas, debido a su energía del gap de 1.22 eV y su resistividad eléctrica  $10^2-10^3 \Omega cm$ .

Es relevante destacar que por la modificación de unos parámetros u otros durante el proceso de co-evaporación, se pueden obtener diversas estequiometrias del sistema Sn-S con muy distintas propiedades tanto estructurales, químicas, morfológicas, ópticas

y eléctricas, lo que hace de este método de síntesis un método muy versátil a la hora de la fabricación de láminas delgadas con diferentes propiedades.

## CAPÍTULO 4

### Sulfuros de cobre y estaño en lámina delgada (CTS)

El principal objetivo de este capítulo es conocer la influencia que puede tener la temperatura de sustrato y los ritmos relativos de evaporación de estaño y de cobre, en la formación de compuestos del sistema  $Cu_xSn_y$  y en sus propiedades estructurales, químicas, morfológicas, ópticas y eléctricas. Para ello se han fijado la temperatura de la fuente de Sn ( $T_{Sn}= 1100^\circ C$ ) y la presión parcial de azufre ( $P_s= 10 \text{ mPa}$ ) y se ha variado la temperatura de la fuente de Cu y la temperatura del sustrato. Así se han realizado experimentos que se han dividido en dos grupos para su análisis: el primer grupo de experimentos consistió en poner una temperatura relativamente baja de cobre ( $T_{Cu}= 1050-1150^\circ C$  que proporciona ritmos de evaporación  $r_{Cu}= 2-9 \text{ nm/min}$ ), a temperaturas de sustrato de  $350^\circ C$  y  $450^\circ C$ . El segundo grupo de experimentos han consistido en realizar muestras a temperaturas altas de cobre ( $T_{Cu}= 1170-1200^\circ C$  que proporciona ritmos de evaporación  $r_{Cu}= 10-16 \text{ nm/min}$ ) con temperaturas de sustrato de entre  $150^\circ C$  hasta  $450^\circ C$ . Además en estas muestras se ha llevado a cabo procesos de calentamiento en atmósfera de azufre a  $500^\circ C$  durante 60 min.

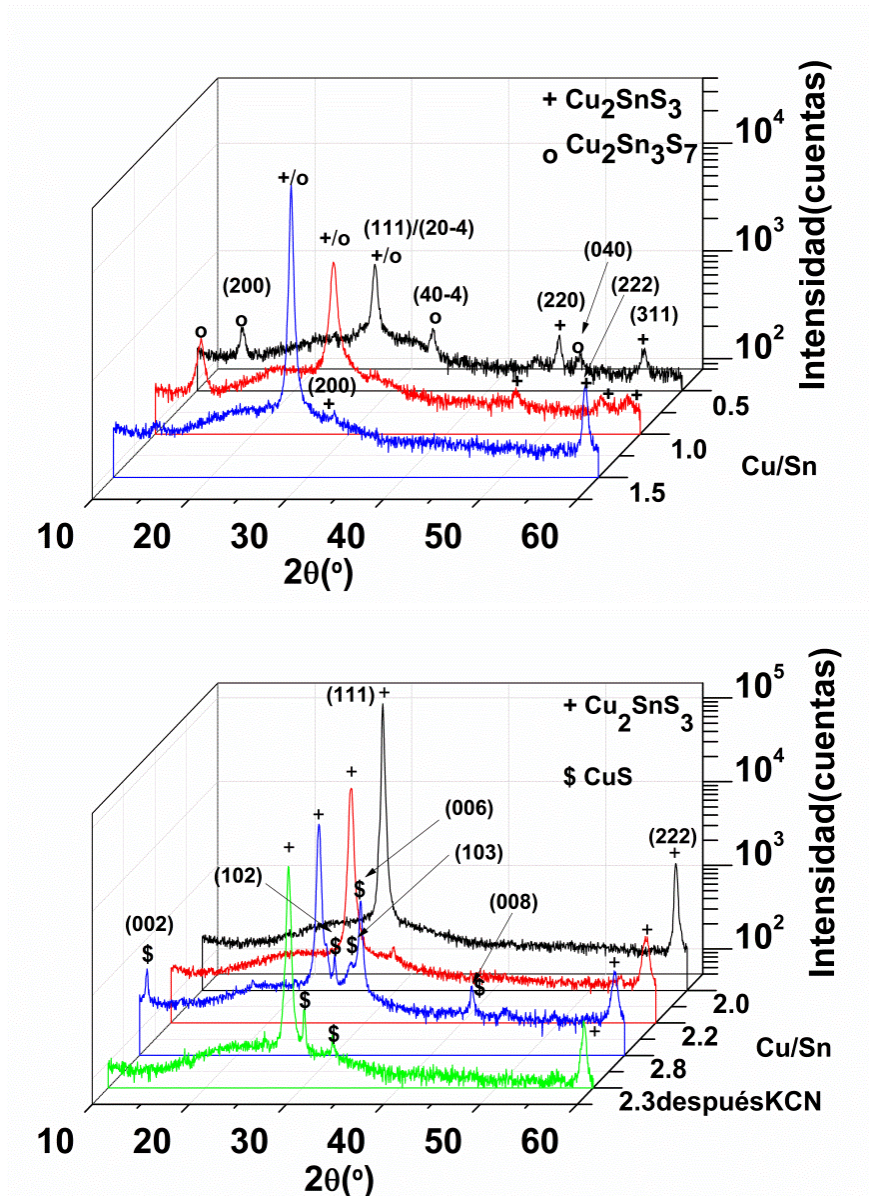
#### 4.1 Láminas Cu-Sn-S con bajo ritmo de evaporación de Cu ( $r < 10 \text{ nm/min}$ )

En este apartado se van a caracterizar el grupo de muestras obtenidas a bajos ritmos de evaporación de Cu ( $r_{Cu} = 2-9 \text{ nm/min}$ ) o lo que es lo mismo a unas temperaturas de la fuente de cobre entre  $1050^\circ C$  y  $1150^\circ C$ , manteniendo fija la temperatura de la fuente de estaño y la presión parcial de azufre. Además para ver la evolución en las propiedades de las láminas también se modificó la temperatura de sustrato entre  $350-450^\circ C$ .

**Tabla 4.1:** Condiciones de crecimiento de las muestras obtenidas a bajas temperaturas de cobre- $T_{Cu}$  donde  $T_{sus}$  es la temperatura de sustrato,  $P_s$  es la presión parcial de azufre,  $T_{Sn}$  es la temperatura de evaporación de estaño,  $r_{Cu}$  es el ritmo de evaporación del Cu,  $t$  es el tiempo de depósito y  $d$  el espesor de las muestras.

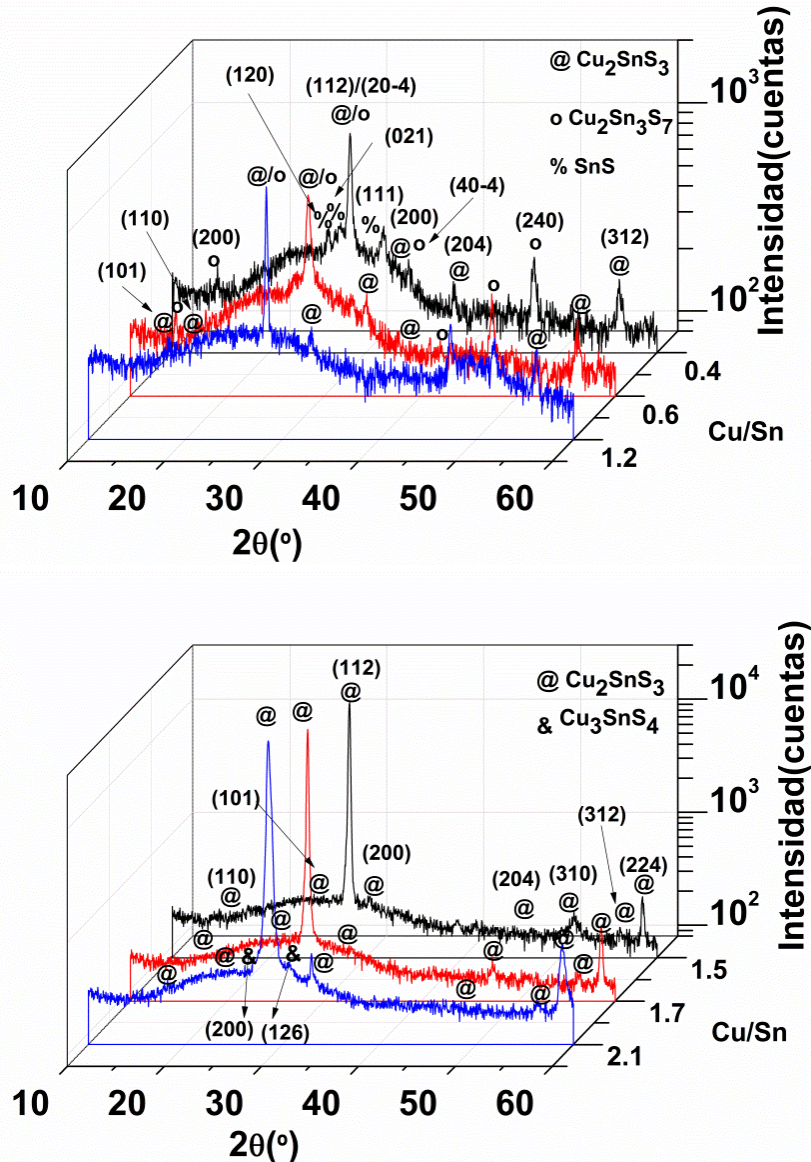
$T_{sus} (^\circ C)$	$P_s (\text{Pa})$	$T_{Sn} (^\circ C)$	$T_{Cu} (^\circ C)$	$r_{Cu}(\text{nm/min})$	$t (\text{min})$	$d (\mu\text{m})$
350-450	$10 \cdot 10^{-3}$	1100	1050-1150	2-9	120	1.0-1.2

En los diagramas de difracción representados en las figuras 4.1 y 4.2 se puede observar la evolución de la estructura cristalina con la relación Cu/Sn atómica obtenida por EDAX (tabla 4.2) tanto a 350°C como a 450°C. Como se puede apreciar, a relaciones bajas de Cu/Sn ( $\leq 1.0$ ) y temperatura de sustrato de 350°C, los diagramas de difracción presentan mezcla de fases  $\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$  [183] con sus picos característicos de difracción (200), (40-4) y (040) [116,184] y  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  cúbico, identificado por los picos (220) y (311) adicionales al pico principal a  $2\theta=28.5^\circ$ . Cuando el ratio Cu/Sn aumenta hasta 1.5, los picos pertenecientes a la fase  $\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$  monoclinica desaparecen, por lo que la formación de la fase cúbica  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  con orientación (111) es completa. Todas las muestras con Cu/Sn  $\geq 2.0$  representadas en la figura 4.1b, presentan en sus difractogramas dos picos a  $2\theta=28.5^\circ$  y  $58.9^\circ$  con orientación (111) y (222) pertenecientes a la fase cúbica  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  [185], aumentando la intensidad del pico principal cuando la relación Cu/Sn es 2, es decir la estequiométrica. Al subir la relación Cu/Sn, la proporción de la fase hexagonal CuS se incrementa debido a la aparición de nuevos picos  $2\theta= 10.8^\circ$ ,  $29.3^\circ$ ,  $31.8^\circ$ ,  $32.9^\circ$ ,  $44.3^\circ$ ,  $47.9^\circ$  y  $52.7^\circ$  [186]. Para la muestra con mayor relación Cu/Sn, el tratamiento químico con KCN permite disolver y eliminar la fase secundaria de CuS, como se aprecia en el diagrama correspondiente de la figura 4.1b.



**Figura 4.1:** Diagramas de difracción de las muestras obtenidas a  $T_{\text{sus}}=350^{\circ}\text{C}$  con diferentes relaciones atómicas Cu/Sn.

Al aumentar la temperatura de sustrato a  $450^{\circ}\text{C}$ , se aprecian cambios estructurales en los diferentes difractogramas representados en las figura 4.2 a-b. La muestra con una relación atómica de Cu/Sn de 0.4 presenta mezcla de fases SnS [171],  $\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$  y  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ . Cuando la relación Cu/Sn aumenta hasta 1.2, la fase SnS desaparece y aumenta la intensidad del pico principal a  $2\theta=28.5^{\circ}$  perteneciente tanto a la fase  $\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$  como a  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ . Al incrementarse el ratio Cu/Sn hasta 1.5-1.7, la formación de la fase  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  tetragonal es completa, mientras que a Cu/Sn=2.1, nuevos picos aparecen a  $2\theta=27.1^{\circ}$  y  $31.0^{\circ}$  [187], pertenecientes a la fase ortorrómbica  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  [77].

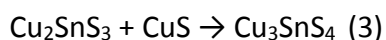
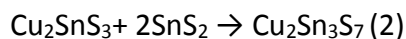
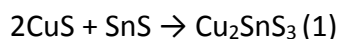


**Figura 4.2:** Diagramas de difracción de las muestras obtenidas a  $T_{\text{sus}}=450^{\circ}\text{C}$  con diferentes relaciones atómicas Cu/Sn.

Si comparamos las muestras obtenidas tanto a  $350^{\circ}\text{C}$  como a  $450^{\circ}\text{C}$ , la mayor diferencia estructural que se aprecia es el cambio en la fase  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  desde el sistema cúbico al tetragonal cuando la temperatura de sustrato aumenta, reflejado en la aparición de nuevos picos a  $2\theta=18.3^{\circ}$  y  $23.2^{\circ}$  exclusivos de la fase tetragonal  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  [188].

Si nos atenemos a las estructuras cristalinas observadas por rayos-X, las siguientes reacciones han sido propuestas para las láminas delgadas de sulfuro de cobre y estaño:





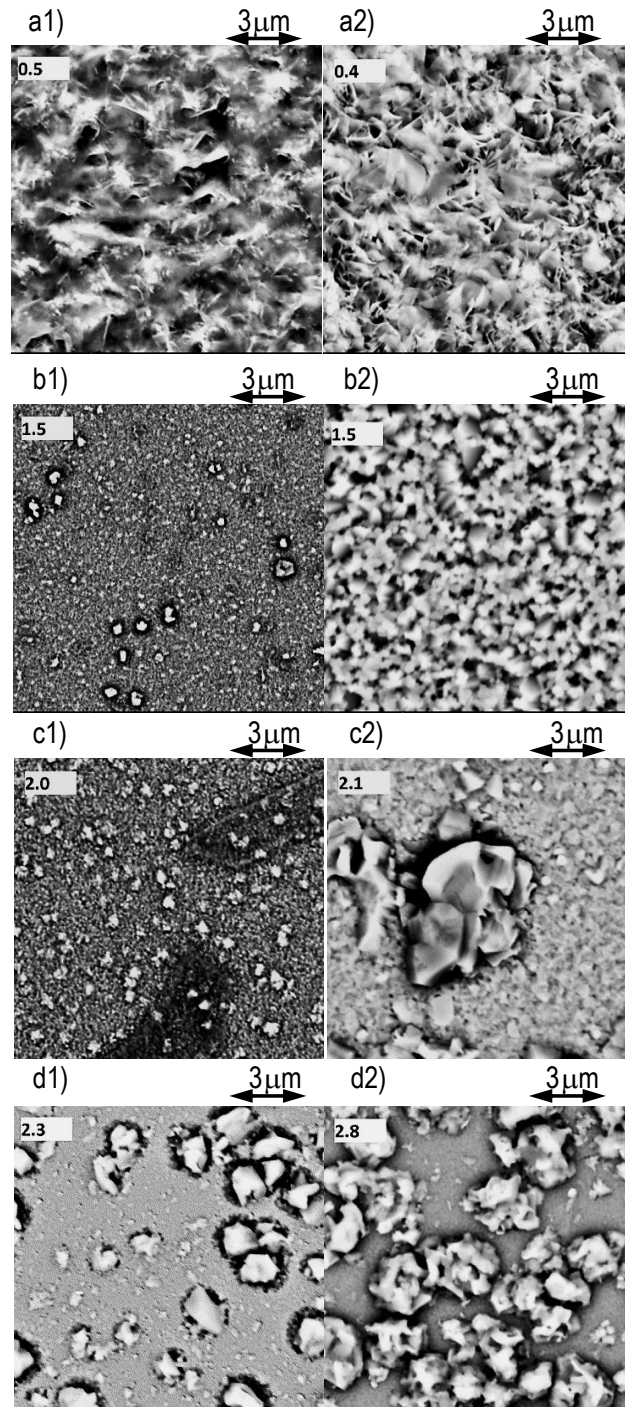
La reacción (1) conlleva a la formación de la fase  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  en las diferentes condiciones de depósito. Cuando el contenido en cobre en las muestras es bajo, la formación de la fase  $\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$  es posible mediante interacción con disulfuro de estaño que se ve favorecido debido al bajo consumo de azufre por parte del cobre, según la reacción (2). Para las muestras ricas en cobre, la coexistencia de la fase  $\text{CuS}$  y  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  se observa a  $T_{\text{SUS}}=350^\circ\text{C}$ , mientras que al elevar la temperatura de sustrato a  $450^\circ\text{C}$ , la fase  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  coexiste con  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$ , indicando que la reacción (3) solo se lleva a cabo a altas temperaturas.

En la tabla 4.2 se resumen los valores de composición química obtenidos por EDAX para las muestras obtenidas a temperaturas de sustrato de  $350^\circ\text{C}$  y  $450^\circ\text{C}$ . La proporción atómica  $\text{Cu/Sn}$  varía ampliamente en el rango 0.4-2.8, mientras que la relación  $\text{S}/(\text{Cu}+\text{Sn})$  se mantiene entre 0.8 y 1.4. Las láminas delgadas con un mayor contenido en Sn lo incluyen en su estructura mediante la fase  $\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$ , confirmado además por la mayor relación  $\text{S}/\text{Metal}$  con respecto a las demás muestras. Aquellas muestras que presentan una relación  $\text{Cu/Sn}$  próxima a 2, presentan en su estructura la estequiometría  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , confirmada por la relación  $\text{S}/\text{Metal}$  próxima a 1 y la relación  $\text{S}/\text{Sn}$  próximas a 3. En las muestras que son más ricas en Cu, cabe la posibilidad de la existencia de fases binarias de sulfuros de cobre o fases ternarias de cobre y estaño con mayor contenido del primero, tal y como se indica en sus respectivos diagramas de difracción.

En lo que respecta al tamaño de grano ( $S_{hkl}$ ), éste varía en función de la temperatura de sustrato y de la relación  $\text{Cu/Sn}$  atómica, según los valores expuestos en la tabla 4.2. Los mayores valores de  $S$  corresponden a las muestras con una relación  $\text{Cu/Sn}$  comprendida entre 1.5 y 2, siendo  $S(111)=32-37$  nm para la fase  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  cúbica obtenida a  $350^\circ\text{C}$  y  $S(112)=42-47$  nm para fase  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  tetragonal obtenida con las mismas condiciones pero a  $450^\circ\text{C}$ . Estos valores de  $S$  son mayores que los obtenidos por S.Yasar y colaboradores [189]. La rugosidad determinada por perfilometría también está influenciada por el  $\text{Cu/Sn}$  y la temperatura de sustrato. Para las muestras con bajos

Cu/Sn ( $\leq 1.0$ ), la rugosidad está comprendida entre 95-145 nm. A medida que la relación Cu/Sn se acerca a 2, la rugosidad es mínima, estando comprendidas entre 7-11 nm para las muestras crecidas a 350°C y entre 14-28 nm para las crecidas a 450°C, aumentando bruscamente hasta 119 nm para la muestra con Cu/Sn= 2.8, debido al exceso Cu y hasta 57 nm para la muestra con Cu/Sn=2.1 por la presencia de la fase  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$ . El tratamiento químico con KCN para la muestra con Cu/Sn=2.8 conduce a la disminución de la rugosidad de la muestra hasta 89 nm, debido a la eliminación de la fase CuS.

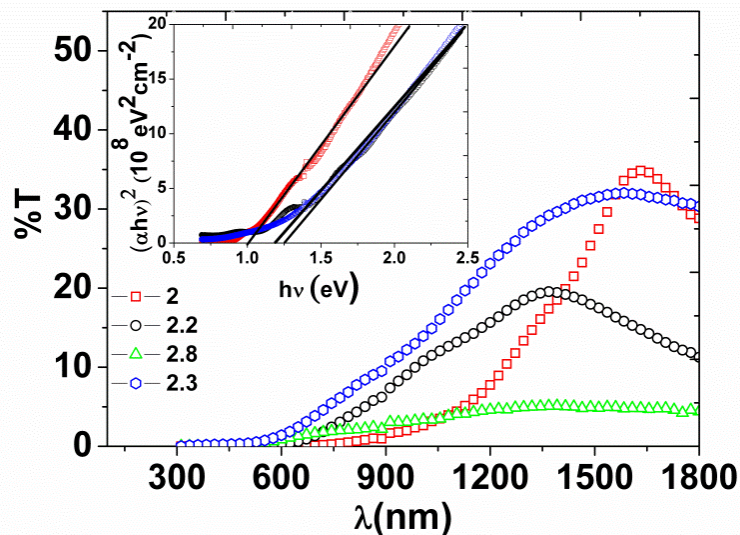
La morfología de algunas de las muestras más representativas ha sido analizada mediante micrografías tomadas con SEM (Figura 4.3). Las imágenes de las muestras con  $\text{Cu/Sn} \leq 1.0$  muestran una morfología tipo laminar correspondiente a la fase  $\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$  vista en XRD con una superficie muy rugosa, de acuerdo a los valores obtenidos por barrido superficial con el perfilometro. Al aumentar el contenido en Cu, la morfología cambia totalmente, presentando las muestras de  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  granos esféricos y una rugosidad menor, en concordancia con los datos obtenidos por perfilometría. La rugosidad aumenta de nuevo para Cu/Sn=2.8, debido a la presencia en la superficie de agregados de CuS, disminuyendo estos tras el tratamiento en KCN, tal y como se observa en las imágenes d1 y d2 de la figura 4.3. Además, las muestras obtenidas a mayor temperatura de sustrato presentan granos más grandes, corroborando los datos expuestos en la tabla 4.2. Y por último, los grandes cristales observados en la imagen c2 de la figura 4.3 se relacionan con la fase  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  observada por XRD.



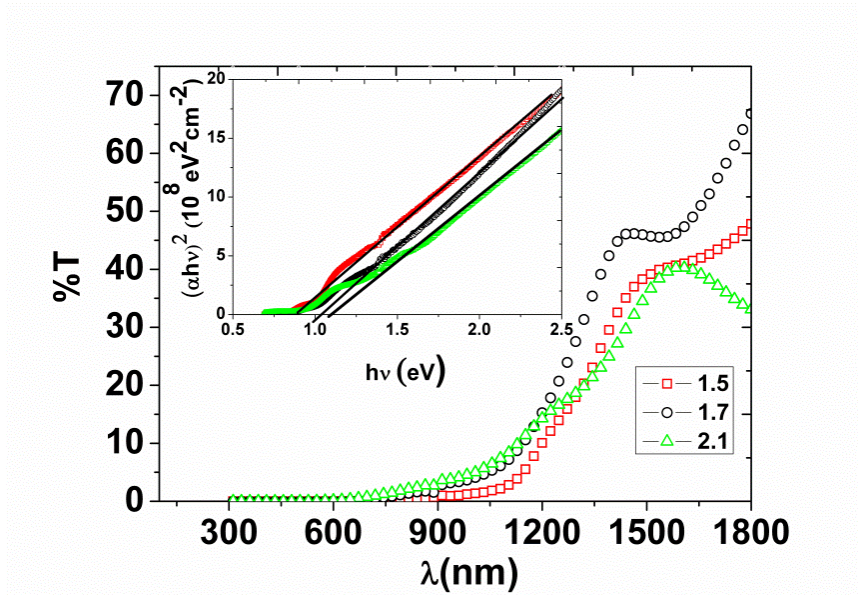
**Figura 4.3:** Imágenes de SEM de varias muestras de sulfuro de cobre y estaño. Las denominadas a1,b1,c1 d1 y d2 corresponden a las muestras obtenidas a  $T_{sus}=350^{\circ}\text{C}$ , mientras que a2, b2 y c2 corresponde a  $T_{sus}=450^{\circ}\text{C}$ . El número que está dentro de cada imagen es la relación atómica Cu/Sn.

Respecto a las propiedades ópticas, se han analizado en este apartado las de aquellas muestras que presentan como fase mayoritaria  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ . En las figuras 4.4 y 4.5 se representan tanto la transmitancia como la determinación de la energía de banda

prohibida para aquellas muestras con ratios Cu/Sn  $\geq 1.5$  y crecidas a 350°C y 450°C. En general, se puede observar que la transmitancia de las muestras disminuye y el borde de absorción se desplaza hacia longitudes de onda menores cuando hay mayor contenido de cobre en la muestra. Además, después del tratamiento con KCN, se aprecia un aumento de la transmisión debido a la eliminación de CuS. Los valores de energía de banda prohibida ( $E_g$ ) calculados a partir de la ecuación 2.6 varían en función también del contenido de Cu en la muestra, pero resultan independientes de la temperatura de sustrato. Para la muestra con Cu/Sn= 1.5,  $E_g$  es de 0.90 eV, pasando a 1.01-1.09 eV cuando Cu/Sn está comprendido entre 1.7-2.1, aumentando  $E_g$  a 1.23-1.25 eV cuando el ratio Cu/Sn es 2.2-2.3. Estos valores son adecuados para el uso de las láminas de  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  como absorbentes en células solares fotovoltaicas y similares a los obtenidos en otros estudios basados en láminas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  [67,190–192].

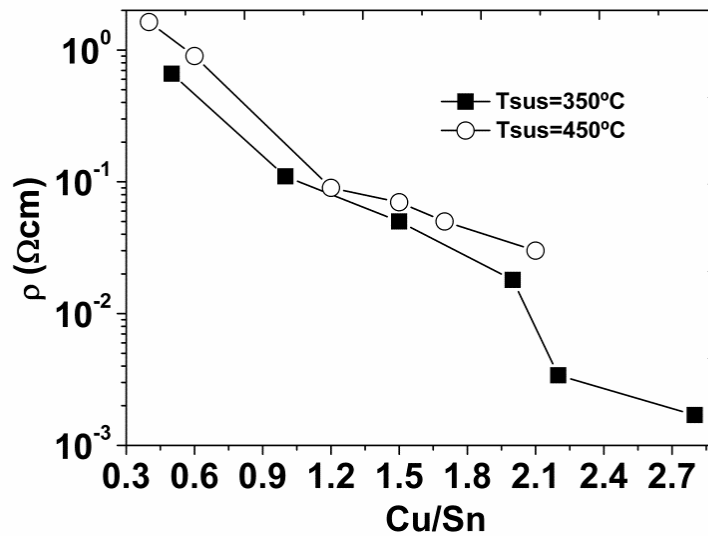


**Figura 4.4:** Espectros de transmisión y determinación de la energía de banda prohibida para las muestras con Cu/Sn comprendidos entre 2.0 y 2.8 obtenidas a 350°C.



**Figura 4.5:** Espectros de transmisión y determinación de la energía de banda prohibida para las muestras con Cu/Sn comprendidos entre 1.5 y 2.1 obtenidas a 450°C.

Los valores de resistividad eléctrica ( $\rho$ ) están fuertemente influenciados por la relación atómica Cu/Sn, tal y como se aprecia en la figura 4.6. Las muestras con Cu/Sn por debajo de 1 presentan una resistividad aproximada de  $10^{-1} \Omega\text{cm}$ . Cuando el ratio Cu/Sn se incrementa entre 1 y 2, los valores de resistividad eléctrica disminuyen hasta  $10^{-2} \Omega\text{cm}$ , bajando más hacia  $10^{-3} \Omega\text{cm}$  cuando la relación Cu/Sn aumenta por encima de 2. Por tanto, a medida que aumenta el contenido de Cu en la muestra, la resistividad eléctrica disminuye, siguiendo la misma tendencia que la observada por P.A.Fernandes y colaboradores en láminas de  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  obtenidas por sulfurización [77]. Por otro lado, después del tratamiento químico con KCN de la muestra con mayor relación Cu/Sn, la resistividad eléctrica aumenta desde  $2 \cdot 10^{-3}$  hasta  $5 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ , debido a la eliminación parcial de la fase conductora CuS observada mediante difracción de rayos-X y EDAX.



**Figura 4.6:** Variación de los valores de resistividad eléctrica con la relación atómica Cu/Sn para las muestras obtenidas a  $T_{sus}=350^{\circ}\text{C}$ - $450^{\circ}\text{C}$ .

**Tabla 4.2:** Medidas de composición química obtenidas por EDAX, tamaño medio de cristal obtenido por XRD y rugosidad media calculada mediante perfilometría para las muestras crecidas a bajas temperaturas de Cu.

rCu (nm/ min)	$T_{sus}=350^{\circ}\text{C}$							$T_{sus}=450^{\circ}\text{C}$						
	EDAX (at.%)					XRD	Perf.	EDAX (at.%)					XRD	Perf.
	Cu	Sn	S	Cu /Sn	S/ Cu+Sn	$S_{111}$ (nm)	$R_a$ (nm)	Cu	Sn	S	Cu /Sn	S/ Cu+Sn	$S_{112}$ (nm)	$R_a$ (nm)
2	13	28	59	0.5	1.4	18	103	11	30	59	0.4	1.4	28	145
4	22	22	56	1.0	1.3	15	95	15	26	59	0.6	1.4	22	97
6	27	18	55	1.5	1.2	32	7	23	19	58	1.2	1.4	36	54
7	32	16	52	2.0	1.1	37	9	27	18	55	1.5	1.2	42	28
8	37	17	46	2.2	0.8	21	11	28	17	55	1.7	1.2	47	14
9	34	12	54	2.8	1.2	28	119	35	17	48	2.1	0.9	27	57

#### 4.2 Láminas Cu-Sn-S con alto ritmo de evaporación de Cu ( $r_{Cu} \geq 10 \text{ nm/min}$ )

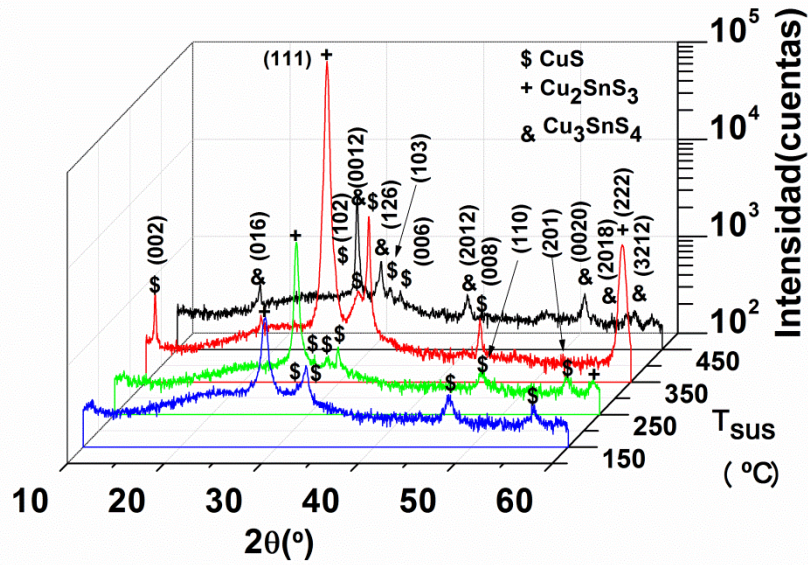
En este apartado se van a caracterizar el grupo de muestras obtenidas a altos ritmos de crecimiento de Cu (evaporado a ritmos  $r_{Cu}=10\text{-}16 \text{ nm/min}$ ) o lo que es lo mismo a unas temperaturas de la fuente de cobre entre  $1170^{\circ}\text{C}$  y  $1200^{\circ}\text{C}$ , manteniendo fija la temperatura de la fuente de estaño y la presión parcial de azufre. Además para ver la evolución en las propiedades de las láminas también se modificó la temperatura de sustrato entre  $150\text{-}450^{\circ}\text{C}$ . Posteriormente las muestras fueron sometidas a un proceso

de calentamiento en azufre durante 60 min a 500°C para comprobar el posible efecto que pueda tener este tratamiento en las propiedades de las láminas.

**Tabla 4.3:** Condiciones de crecimiento de las muestras obtenidas a altas temperaturas de cobre- $T_{Cu}$  donde  $T_{sus}$  es la temperatura de sustrato,  $P_s$  es la presión parcial de azufre,  $T_{Sn}$  es la temperatura de evaporación de estaño,  $r_{Cu}$  es el ritmo de evaporación del Cu,  $t$  es el tiempo de depósito y  $d$  el espesor de las muestras.

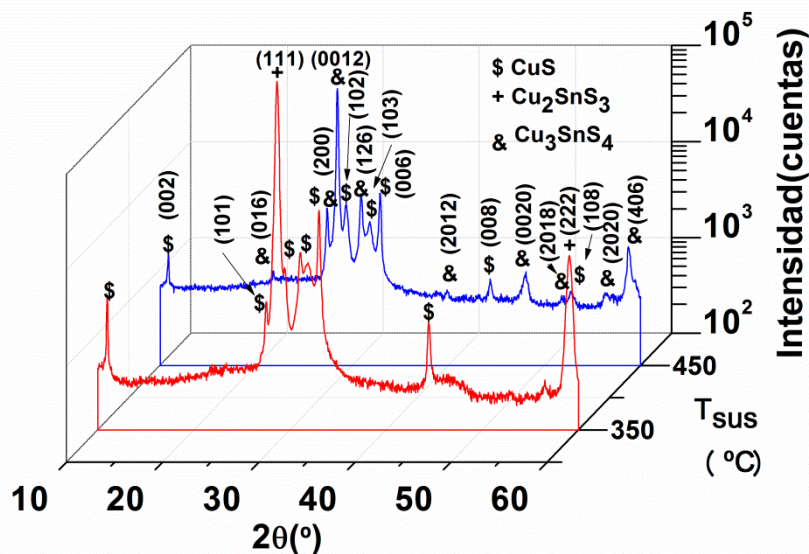
$T_{sus}$ (°C)	$P_s$ (Pa)	$T_{Sn}$ (°C)	$T_{Cu}$ (°C)	$r_{Cu}$ (nm/min)	$t$ (min)	$d$ (μm)
150-450	$10 \cdot 10^{-3}$	1100	1170-1200	10-16	120	1.5-1.8

En el diagrama de difracción representado en la figura 4.7 se puede observar la evolución de la estructura cristalina con la temperatura de sustrato para las muestras obtenidas a  $r_{Cu} = 10$  nm/min. Como se puede apreciar, a temperaturas de sustrato ( $T_{sus}$ )  $\leq 350^\circ\text{C}$ , los diagramas de difracción presentan mezcla de fases CuS hexagonal con sus picos característicos a  $2\theta = 10.8^\circ, 29.3^\circ, 31.8^\circ, 32.9^\circ, 44.3^\circ, 47.9^\circ$  y  $52.7^\circ$  [186] y  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  cúbico, identificado por su pico principal a  $2\theta = 28.5^\circ$  con orientación preferencial (111) y su complementario (222) a  $2\theta = 58.9^\circ$  [185], que aumentan en intensidad con el incremento de la temperatura de sustrato. Cambios estructurales muy evidentes se detectan cuando la  $T_{sus}$  aumenta hasta  $450^\circ\text{C}$ , ya que en su difractograma característico muestra la fase ortorrómbica  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  con orientación preferencial (0012) a  $2\theta = 28.5^\circ$  y otros picos característicos a  $2\theta = 18.4^\circ, 30.9^\circ, 39.8^\circ, 48.3^\circ, 51.8^\circ$  y  $57.0^\circ$  con orientación (016), (126), (2012), (0020), (2018) y (3212) respectivamente [187], junto con pequeños picos de la fase CuS. Esto confirma que la formación completa de la fase  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  requiere una temperatura alta de sustrato  $T_{sus} \geq 450^\circ\text{C}$  [18,77,93].



**Figura 4.7:** Diagramas de difracción de las muestras obtenidas a  $T_{\text{sus}} \geq 150^\circ\text{C}$  y  $r_{\text{Cu}} = 10 \text{ nm/min}$

La figura 4.8 representa los patrones de difracción de las muestras obtenidas a  $T_{\text{sus}} \geq 350^\circ\text{C}$  y  $r_{\text{Cu}} = 16 \text{ nm/min}$ . La muestra preparada a  $350^\circ\text{C}$  muestra mezcla de fases  $\text{CuS}$  hexagonal y  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  cúbico, mientras que la crecida a mayor temperatura presenta mezcla de  $\text{CuS}$  y  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  ortorrómbico. Las diferencias con las muestras obtenidas a una proporción evaporada de  $r_{\text{Cu}} = 10 \text{ nm/min}$  son el incremento de la intensidad de los picos de difracción de la fase  $\text{CuS}$  y el aumento de la cristalinidad de las fases ternarias (evidenciado por el estrechamiento de los respectivos picos de difracción), relacionándolas con el mayor contenido en  $\text{Cu}$  que tienen estas muestras [193].



**Figura 4.8:** Diagramas de difracción de las muestras obtenidas a  $T_{\text{sus}} \geq 350^\circ\text{C}$  y  $r_{\text{Cu}} = 16 \text{ nm/min}$ .



En la tabla 4.4 se puede apreciar los valores de composición química obtenidos por EDAX para las muestras obtenidas a temperaturas de sustrato de 150°C y 450°C y altos ritmos de crecimiento de cobre. La proporción atómica Cu/Sn varía desde 2.9 hasta 4.8, indicativo de la formación de fases ternarias ricas en cobre y fases binarias de sulfuro de cobre observado por XRD; mientras que la relación  $S/(Cu+Sn)$  se mantiene prácticamente constante en 1.0 para todas las muestras analizadas. Con estos datos no se puede determinar que fases del sistema Cu-Sn-S se han formado, pero sirve como ayuda para corroborar la fase observada en rayos X. Las películas obtenidas a  $rCu=10$  nm/min y  $T_{sus} \leq 350^\circ C$  tienen una relación Cu/Sn alrededor de 3.0, indicándonos, como en la muestra obtenida en el apartado anterior con un Cu/Sn=2.8, la presencia de mezcla de fases CuS y  $Cu_2SnS_3$ . La muestra obtenida a  $rCu=10$  nm/min y  $T_{sus}=450^\circ C$  presenta la estructura  $Cu_3SnS_4$ , confirmada por el valor de Cu/Sn= 2.9, y además corroborado por el valor  $S/(Cu+Sn)=1.0$ . En las muestras obtenidas a  $rCu=16$  nm/min, la relación Cu/Sn asciende hasta 4.5-4.8, como consecuencia de la mayor presencia de fases binarias de sulfuro de cobre observadas por XRD.

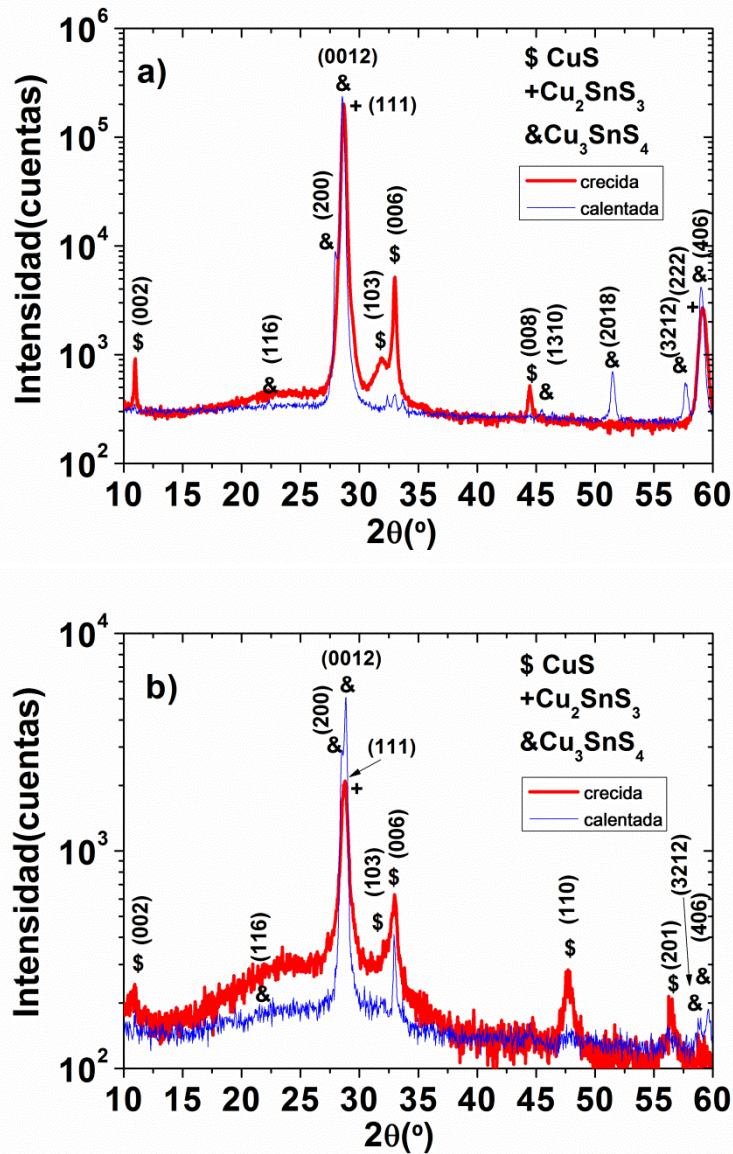
**Tabla 4.4:** Medidas de composición químicas obtenidas por EDAX, tamaño medio de cristal obtenido por XRD y rugosidad media calculada mediante perfilometría para las muestras crecidas a altas temperaturas de Cu.

$T_{sus}$ (°C)	rCu = 10 nm/min							rCu = 16 nm/min						
	EDAX (at.%)					XRD	Perf.	EDAX (at.%)					XRD	Perf.
	Cu	Sn	S	Cu/Sn	S/Cu+Sn	S (nm)	$R_a$ (nm)	Cu	Sn	S	Cu/Sn	S/Cu+Sn	S (nm)	$R_a$ (nm)
150	38	12	50	3.2	1.0	31	151							
250	37	12	51	3.1	1.0	34	137							
350	35	12	53	2.9	1.1	39	131	41	9	50	4.5	1.0	58	159
450	38	13	49	2.9	1.0	43	122	43	9	48	4.8	0.9	58	253

### 4.3 Tratamiento de las láminas Cu-Sn-S con $rCu \geq 10$ nm/min

Todas las muestras analizadas anteriormente han sido sometidas a un calentamiento en atmósfera de azufre durante 1 h a 500°C. Las películas delgadas obtenidas a  $T_{sus} \leq 350^\circ C$  y proporción evaporada  $rCu=10$  nm/min muestran en sus respectivos difractogramas la formación de la fase  $Cu_3SnS_4$  desde la mezcla CuS y  $Cu_2SnS_3$  (figura 4.9 a y b). Esto se confirma por la aparición de nuevos picos de difracción

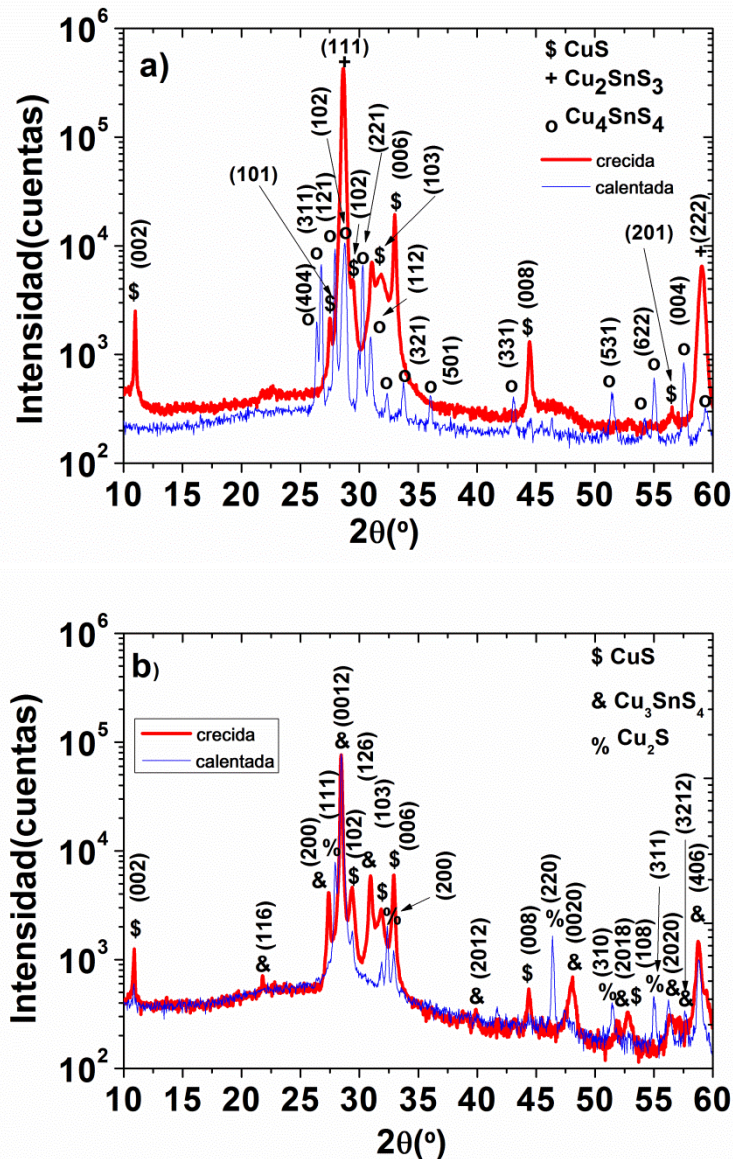
pertencientes a la fase ortorrómbica  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  a  $2\theta = 22.7^\circ, 33.0^\circ, 45.5^\circ, 51.7^\circ, 57.2^\circ$  y  $58.8^\circ$  tras el calentamiento.



**Figura 4.9:** Evolución estructural observada por XRD con el calentamiento a  $500^\circ\text{C}$  de las muestras preparadas a  $T_{\text{sus}} \leq 350^\circ\text{C}$  y  $r_{\text{Cu}} = 10 \text{ nm/min}$  (a,  $T_{\text{sus}} = 350^\circ\text{C}$ , b  $T_{\text{sus}} = 150^\circ\text{C}$ ).

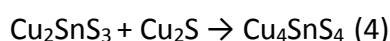
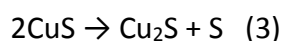
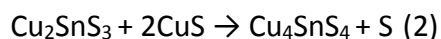
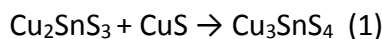
La figura 4.10 ilustra la evolución estructural tras el calentamiento para las muestras preparadas a mayores proporciones de Cu/Sn evaporados. Para la muestra obtenida a  $T_{\text{sus}} = 350^\circ\text{C}$  (figura 4.10 a) se aprecia la evolución desde la mezcla  $\text{CuS}$  y  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  hasta la fase ortorrómbica  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ . Su patrón de XRD únicamente presenta picos correspondientes a esta fase con orientación preferencial (102) a  $2\theta = 28.6^\circ$  y otros picos a  $2\theta = 26.3^\circ, 26.8^\circ, 27.8^\circ$  y  $30.1^\circ$  con orientación (404), (311), (121) y (221)

respectivamente [194]. Esto nos indica que la formación de la fase  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  es completa por calentamiento en azufre a  $500^\circ\text{C}$  en muestras con alto contenido inicial de  $\text{CuS}$  y presencia de  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ . Mientras en la figura 4.10 b, solo se detectan cambios estructurales desde la fase hexagonal  $\text{CuS}$  hasta la fase cúbica  $\text{Cu}_2\text{S}$ , confirmados por la aparición de nuevos picos a  $2\theta = 27.9^\circ, 32.3^\circ, 46.3^\circ, 51.5^\circ$  y  $54.3^\circ$  con orientación (111), (200), (220), (310) y (311), respectivamente [195], manteniéndose invariables los picos principales de la fase ortorrómbica  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$ .



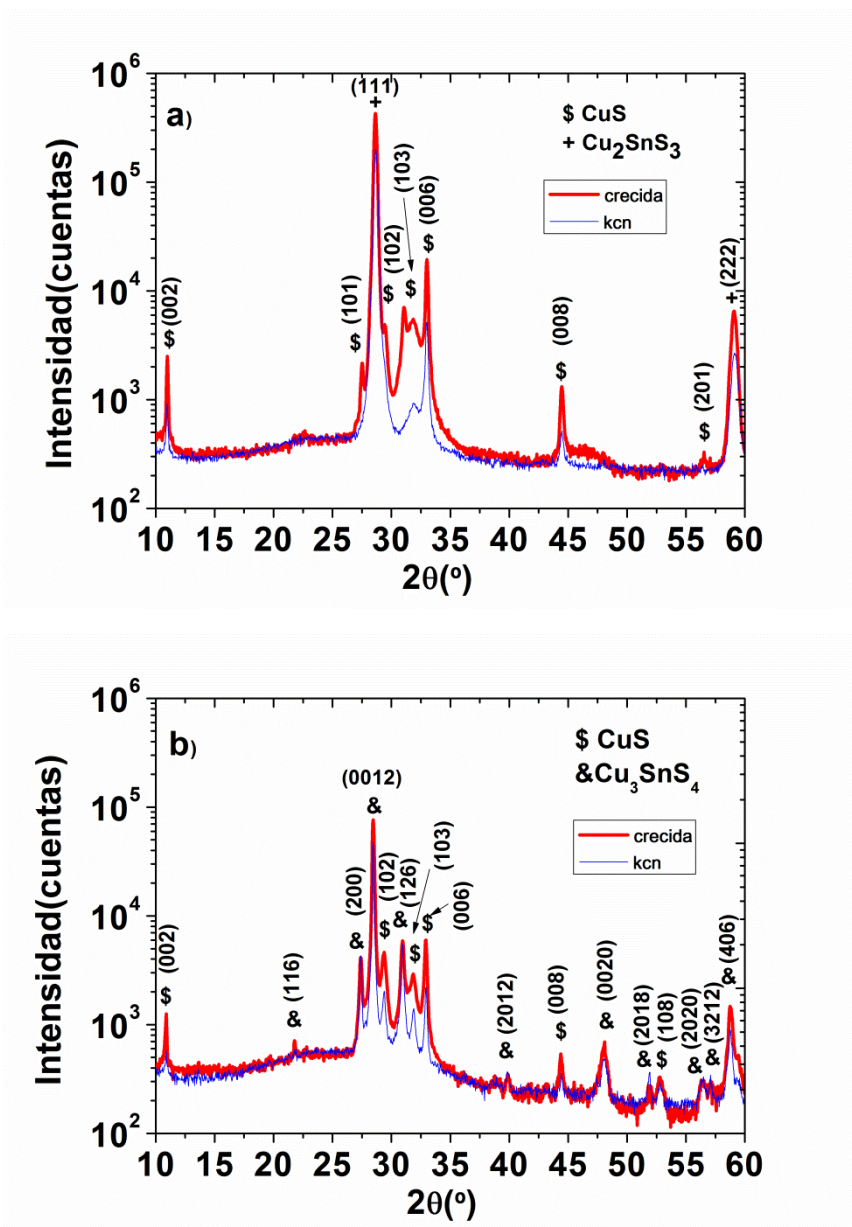
**Figura 4.10:** Evolución estructural observada por XRD con el calentamiento a  $500^\circ\text{C}$  de las muestras preparadas a  $T_{\text{sus}} \geq 350^\circ\text{C}$  y  $r_{\text{Cu}} = 16 \text{ nm/min}$  (a,  $T_{\text{sus}} = 350^\circ\text{C}$ , b  $T_{\text{sus}} = 450^\circ\text{C}$ ).

De acuerdo con los resultados obtenidos por XRD, se han propuesto las siguientes reacciones de formación para las láminas delgadas de cobre, estaño y azufre obtenidas a altas proporciones evaporadas de Cu/Sn:



La reacción (1) conduce a la formación de la fase  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  a  $500^\circ\text{C}$  cuando la relación inicial de Cu/Sn es aproximadamente 3. A una mayor proporción atómica Cu/Sn, la formación de la fase  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  se puede conseguir después del calentamiento en azufre a  $500^\circ\text{C}$  a través de la reacción (2). Por otra parte, a  $500^\circ\text{C}$ , la evolución desde CuS a  $\text{Cu}_2\text{S}$  (reacción 3) también se produce y la formación de la fase  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  puede suceder desde las fases  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  y  $\text{Cu}_2\text{S}$ , según indica la reacción 4 y tal y refieren Schurr y colaboradores [92].

Las muestras obtenidas a mayores ritmos de cobre evaporado ( $r_{\text{Cu}}=16\text{ nm/min}$ ) fueron sometidas a un proceso de ataque químico con KCN. Sus respectivos diagramas de difracción antes y después del ataque están representados en la figura 4.11a y b. Se aprecia en ambas figuras que tras el ataque químico, los picos correspondientes a la fase CuS disminuyen de intensidad como consecuencia de la disolución de esta fase, tal y como ocurría en las muestras con mayores relaciones Cu/Sn obtenidas a bajos ritmos de crecimiento de Cu evaporado vistas en el apartado 4.1 de este capítulo. Tras el proceso de calentamiento, la proporción atómica Cu/Sn apenas varía, mientras que en las láminas tras el ataque químico en KCN, esta proporción disminuye como consecuencia de la disolución parcial de los sulfuros binarios observados por difracción de rayos X (tabla 4.5).



**Figura 4.11:** Diagramas de difracción de las muestras preparadas a  $T_{\text{sus}} \geq 350^\circ\text{C}$  y  $r_{\text{Cu}} = 16 \text{ nm/min}$  antes y después del tratamiento químico con KCN (a,  $T_{\text{sus}} = 350^\circ\text{C}$ , b  $T_{\text{sus}} = 450^\circ\text{C}$ ).

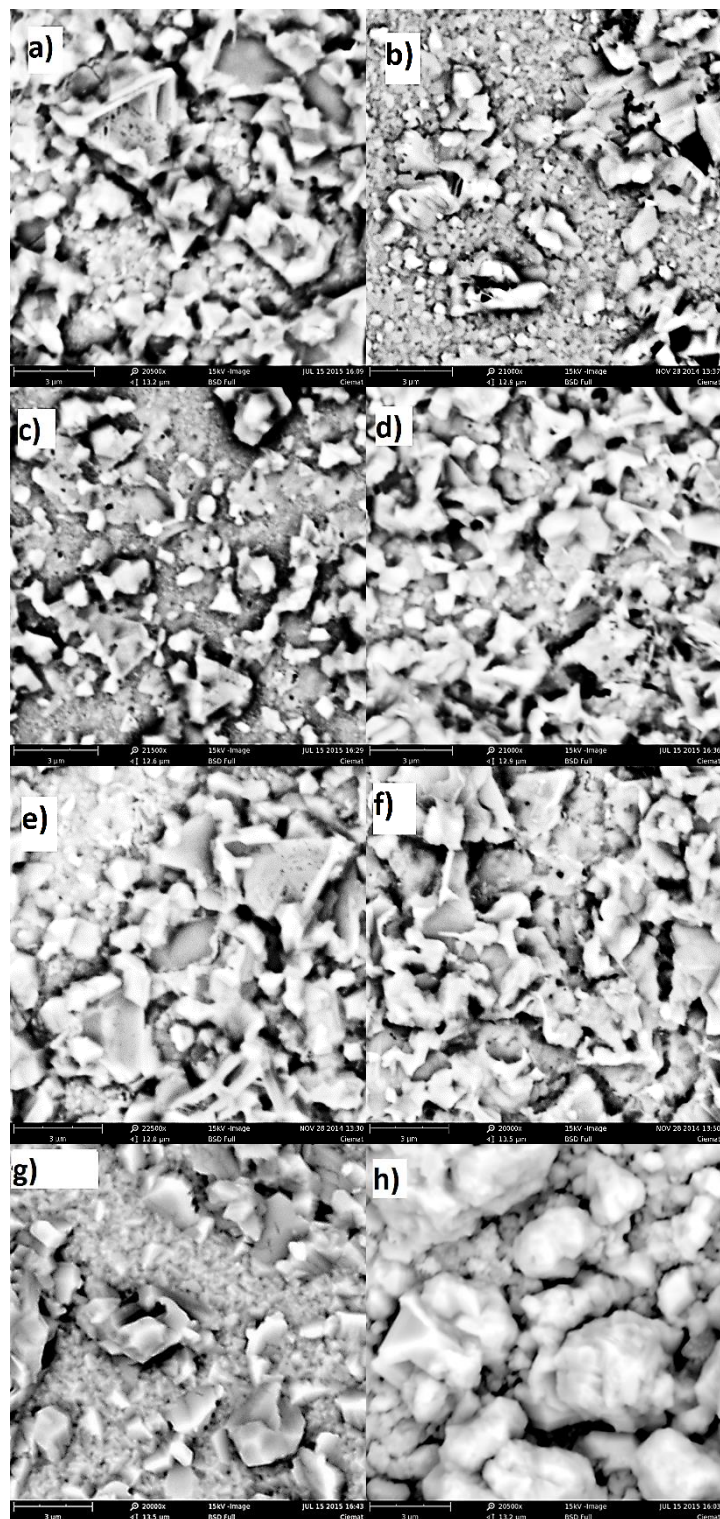
**Tabla 4.5:** Medidas de composición químicas obtenidas por EDAX, tamaño medio de cristal (S) obtenido por XRD y rugosidad media ( $R_a$ ) calculada mediante perfilometría para las muestras crecidas a altas temperaturas de Cu tras el calentamiento en azufre (A) y el tratamiento químico en KCN (K).

$T_{sus}$ (°C)	r Cu = 10 nm/min							r Cu= 16 nm/min						
	EDAX (at.%)					XRD	Perf.	EDAX (at.%)					XRD	Perf.
	Cu	Sn	S	Cu /Sn	S/ Cu+Sn	S (nm)	$R_a$ (nm)	Cu	Sn	S	Cu /Sn	S/ Cu+Sn	S (nm)	$R_a$ (nm)
150A	37	12	51	3.1	1.0	42	134							
250A	36	12	52	3.0	1.1	41	130							
350A	36	12	52	3.0	1.1	44	120	40	10	50	4.0	1.0	36	125
350K								37	10	52	3.7	1.1	52	92
450A								43	9	48	4.8	0.9	59	314
450K								42	10	50	4.2	0.9	55	110

Por otro lado, los valores del tamaño de grano varían en función de la temperatura de sustrato, del ritmo de crecimiento de cobre evaporado y de los procesos de calentamiento y ataque químico, según los valores expuestos en la tabla 4.4 y 4.5. Los mayores valores de S corresponden a las muestras obtenidas a un mayor ritmo de cobre evaporado ( $rCu = 16\text{nm}/\text{min}$ ), independientemente de la temperatura de preparación, siendo  $S_{111}=58\text{ nm}$  para la fase cúbica  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  preparada a  $T_{sus}=350^\circ\text{C}$  y también  $S_{0012}=58\text{ nm}$  para la fase ortorrómbica  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  crecida a  $450^\circ\text{C}$ , mostrando ambas una superficie rugosa. Los valores de S correspondientes a las muestras obtenidas a  $rCu=10\text{ nm}/\text{min}$  son  $S_{111} \leq 39\text{ nm}$  para la fase  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  obtenida a  $T_{sus} \leq 450^\circ\text{C}$ , y  $S_{0012}=43\text{ nm}$  para la fase  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  crecida a  $450^\circ\text{C}$ , con una rugosidad similar para las diferentes películas. Esto indica que la cristalización de láminas delgadas de CTS es fuertemente dependiente de la cantidad de Cu y que el exceso de CuS detectado en las muestras preparadas a  $rCu = 16\text{ nm}/\text{min}$  puede mejorar la cristalización de las fases  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  y  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$ , como se observa en otros trabajos publicados [193,196]. Para la fase ortorrómbica  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  obtenida por calentamiento de las fases CuS y  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  depositadas a  $rCu=10\text{ nm}/\text{min}$  y  $T_{sus} \leq 350^\circ\text{C}$ , se ha obtenido el mismo valor de  $S_{0012}$  ( $\approx 43\text{ nm}$ ) que en la fase  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  crecida por co-evaporación a  $T_{sus}=450^\circ\text{C}$ . Contrariamente, la fase ortorrómbica  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  obtenida también tras el calentamiento desde la muestra preparada a  $rCu=16\text{ nm}/\text{min}$  y a  $T_{sus}=350^\circ\text{C}$  ha mostrado un valor de tamaño de grano inferior ( $S_{102}=36\text{ nm}$ ) que el de

las otras fases CTS. En general, la rugosidad disminuye ligeramente tras el calentamiento, a excepción de la lámina preparada a  $r_{Cu}=16$  nm/min y a  $T_{sus}=450^{\circ}C$ , que muestra un aumento de la rugosidad hasta 314 nm debido a la formación de la fase binaria  $Cu_2S$  tras el calentamiento. Y por último, los valores de S no varían tras el tratamiento con KCN, mientras que la rugosidad disminuye como consecuencia de la disolución de la fase  $CuS$  observada por XRD.

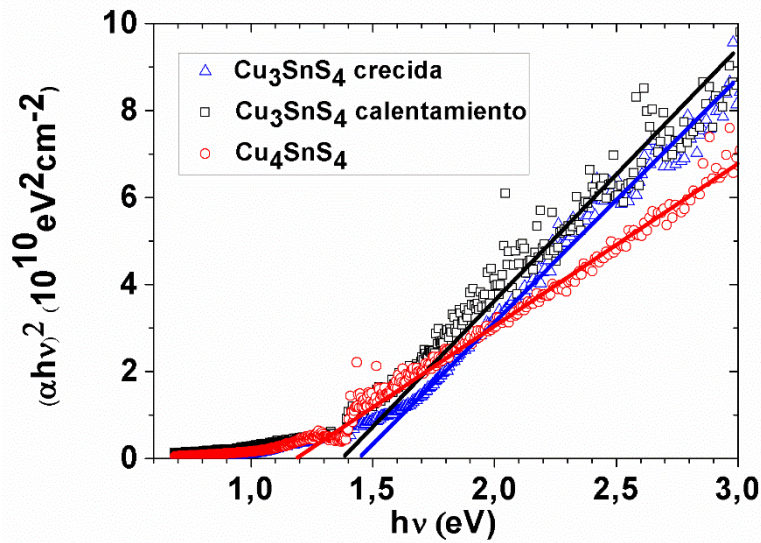
La morfología de algunas de las muestras obtenidas y tras el proceso de calentamiento ha sido analizada mediante micrografías tomadas con SEM (Figura 4.12). Para  $T_{sus} \leq 350^{\circ}C$  y  $r_{Cu}=10$  nm/min, la evolución desde la mezcla  $CuS + Cu_2SnS_3$  obtenida por evaporación (imágenes a y c) hasta la fase  $Cu_3SnS_4$  producida por el tratamiento térmico (imágenes b y d) ocurre con una apreciable compactación de la lámina, estando relacionado con la disminución de la rugosidad de la superficie detectada por perfilometría. Esto mismo se observa en la evolución de la mezcla crecida a  $T_{sus}=350^{\circ}C$  y  $r_{Cu}=16$  nm/min (imagen e) a la fase  $Cu_4SnS_4$  obtenida tras el calentamiento (imagen f). La comparación de las muestras  $Cu_3SnS_4$  obtenidas por co-evaporación a  $T_{sus}=450^{\circ}C$  con diferente composición Cu/Sn (imágenes g y h) indica un incremento significativo del tamaño de grano y de la rugosidad con el contenido de cobre, corroborando los datos expuestos en la tabla 4.4.



**Figura 4.12:** Imágenes de SEM de varias muestras de sulfuro de cobre y estaño preparadas a altas temperaturas de cobre con  $T_{\text{sus}} = 150^{\circ}\text{C}$ ,  $r_{\text{Cu}} = 10$  nm/min (a: sin tratar; b: calentada),  $T_{\text{sus}} = 350^{\circ}\text{C}$ ,  $r_{\text{Cu}} = 10$  nm/min (c: sin tratar, d: calentada),  $T_{\text{sus}} = 350^{\circ}\text{C}$ ,  $r_{\text{Cu}} = 16$  nm/min (e: sin tratar, f: calentada),  $T_{\text{sus}} = 450^{\circ}\text{C}$ , sin tratar (g:  $r_{\text{Cu}} = 10$  nm/min, h:  $r_{\text{Cu}} = 16$  nm/min).



Respecto a las propiedades ópticas, se han analizado en este apartado las de aquellas muestras que presentan como fase mayoritaria la fase  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  o la fase  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ . En la figura 4.13 se ilustra la determinación a partir de la ecuación 2.6 de la energía de banda prohibida para ambas fases. La fase ortorrómbica  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  se ha obtenido por dos vías diferentes que han dado valores de tamaño de grano análogos, pero pequeñas diferencias en la relación atómica Cu/Sn, por lo que puede influir en los valores de  $E_g$ . De hecho, la lámina delgada de  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  obtenida por co-evaporación presenta un Cu/Sn=3.0 y un  $E_g=1.45$  eV, mientras que la película de  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  preparada por co-evaporación a  $T_{\text{sus}}=150^\circ\text{C}$  y seguidamente calentada en azufre tiene un Cu/Sn=3.2 y un  $E_g=1.38$  eV. Una alta dependencia del valor de energía de banda prohibida con la relación atómica Cu / Sn es típico de los compuestos CTS, para los que un pequeño incremento del contenido de cobre con respecto al valor estequiométrico hace que el coeficiente de absorción aumente y disminuya la energía de banda prohibida [193]. Además, la influencia del espesor de la película debe ser considerada porque las capas más gruesas tienden también a dar coeficientes de absorción más altos y energías de gap más bajas [197]. Los valores de  $E_g$  se sitúan entre 1.22 eV y 1.60 eV en los diferentes trabajos de investigación sobre películas de  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  con composiciones atómicas Cu/Sn alrededor de 3.0 y espesores en el rango comprendido entre 0.6  $\mu\text{m}$  y 0.9  $\mu\text{m}$ . Para la fase ortorrómbica  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  obtenida después del calentamiento de la muestra crecida a  $r_{\text{Cu}}=16$  nm/min y  $T_{\text{sus}}=350^\circ\text{C}$ , el valor de  $E_g$  es 1.19 eV de acuerdo con su respectiva curva representada en la figura 4.13, estando este valor dentro del rango de  $E_g=1.05$ -1.25 dado por otros autores para láminas delgadas de  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  de composiciones cercanas a la estequiométrica y espesores comprendidos entre 0.6  $\mu\text{m}$  y 1.0  $\mu\text{m}$  [75,197]. Estos valores de  $E_g$  obtenidos para ambas fases son adecuados para el uso de estas láminas como absorbentes en células solares fotovoltaicas.



**Figura 4.13:** Determinación de la energía de banda prohibida para la fase  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  obtenida a  $r_{\text{Cu}} = 10 \text{ nm/min}$  con  $T_{\text{sus}} = 450^\circ\text{C}$  (crecida) y  $T_{\text{sus}} = 150^\circ\text{C}$  (calentada) y para la fase  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  preparada a  $r_{\text{Cu}} = 16 \text{ nm/min}$  y  $T_{\text{sus}} = 350^\circ\text{C}$ .

Los valores de resistividad eléctrica ( $\rho$ ) están fuertemente influenciados por la temperatura de sustrato, el ritmo de crecimiento de Cu y los tratamientos llevados a cabo posteriormente, tal y como se expone en la tabla 4.6. Las láminas preparadas a  $T_{\text{sus}} \leq 350^\circ\text{C}$ , que están constituidas por la mezcla CuS y  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , presenta una resistividad eléctrica estable en el rango  $1\text{-}2 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$  para un  $r_{\text{Cu}} = 10 \text{ nm/min}$ , descendiendo hasta  $5 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$  en la lámina obtenida a  $r_{\text{Cu}} = 16 \text{ nm/min}$ . La resistividad de la fase estequiométrica  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  es de alrededor  $3.0 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$ , siendo atribuidos estos valores menores de resistividad por la aleación con fases conductoras como CuS y  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  [18,77,130]. El compuesto ortorrómbico  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  obtenido a  $r_{\text{Cu}} = 10 \text{ nm/min}$  y  $T_{\text{sus}} = 450^\circ\text{C}$  presenta una resistividad de  $8 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ , siendo un valor similar al obtenido por Fernandes y colaboradores [77], mientras que la coexistencia de la fase CuS con  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  proporciona una resistividad eléctrica que disminuye hasta  $6 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$  para la muestra crecida a  $r_{\text{Cu}} = 16 \text{ nm/min}$   $T_{\text{sus}} = 450^\circ\text{C}$ . Sin embargo, el tratamiento químico con KCN aplicado a las muestras obtenidas a  $r_{\text{Cu}} = 16 \text{ nm/min}$ , ha repercutido en un aumento de los valores de resistividad eléctrica desde  $5\text{-}6 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$  hasta  $1\text{-}2 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ , debido a la eliminación parcial de la fase conductora CuS observada mediante difracción de rayos-X y EDAX. La fase ortorrómbica  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  conseguida por calentamiento en azufre de la lámina preparada a  $r_{\text{Cu}} = 16 \text{ nm/min}$  y  $T_{\text{sus}} = 350^\circ\text{C}$  tiene el valor de resistividad eléctrica

más elevado ( $8 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$ ), de acuerdo al incremento de resistividad observado con la evolución estructural desde  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  a  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  [198]. Finalmente, en la lámina crecida a  $T_{\text{sus}} = 450^\circ\text{C}$  y  $r_{\text{Cu}} = 16 \text{ nm/min}$ , la resistividad aumenta hasta  $3 \cdot 10^{-1} \Omega\text{cm}$  tras el tratamiento térmico, debido a la formación de la fase  $\text{Cu}_2\text{S}$ , que presenta una resistividad más elevada que otros sulfuros binarios de cobre [199].

**Tabla 4.6:** Medidas de resistividad eléctrica para las muestras crecidas a altas temperaturas de Cu tras el calentamiento en azufre (A) y el tratamiento químico en KCN (K).

rCu=10nm/min		rCu=16 nm/min	
T <sub>sus</sub> (°C)	ρ (Ωcm)	T <sub>sus</sub> (°C)	ρ (Ωcm)
150	$1 \cdot 10^{-3}$	350	$5 \cdot 10^{-4}$
150A	$3 \cdot 10^{-3}$	350A	$8 \cdot 10^{-2}$
250	$1 \cdot 10^{-3}$	350K	$2 \cdot 10^{-3}$
250A	$2 \cdot 10^{-3}$		
350	$2 \cdot 10^{-3}$	450	$6 \cdot 10^{-4}$
350A	$1 \cdot 10^{-3}$	450A	$3 \cdot 10^{-1}$
450	$8 \cdot 10^{-4}$	450K	$1 \cdot 10^{-3}$

#### 4.4 Discusión sobre los sulfuros de cobre y estaño obtenidos

En este capítulo se han determinado las mejores condiciones de crecimiento para la formación de diferentes fases del sistema Cu-Sn-S ( $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  y  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ ) mediante co-evaporación.

Los resultados obtenidos han mostrado que las mejores condiciones de crecimiento para la obtención óptima de la fase  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , son:

4.  $T_{\text{Sn}} = 1100^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{Cu}} = 1130^\circ\text{C}$  ( $r_{\text{Cu}} = 7 \text{ nm/min}$ ).
5.  $P_s = 10 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ .
6.  $T_{\text{sus}} = 350^\circ\text{C}$  para la fase cúbica,  $T_{\text{sus}} = 450^\circ\text{C}$  para la fase tetragonal.

Las propiedades ópticas y eléctricas de este compuesto determinan su posible uso como capa absorbente en células solares fotovoltaicas, debido a su energía del gap  $\approx 1.0 \text{ eV}$  y su resistividad eléctrica  $\approx 3 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$ , sin variaciones significativas entre la fase cúbica y la tetragonal

Los mejores resultados para la obtención de la fase  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  ortorrómbica:

1.  $T_{Sn} = 1100^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{Cu} = 1170^{\circ}\text{C}$  ( $r_{Cu} = 10 \text{ nm/min}$ )

2.  $P_s = 10 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ .

3.  $T_{sus} = 450^{\circ}\text{C}$ .

4. Alternativamente  $T_{sus} = 150\text{-}350^{\circ}\text{C}$  y posterior calentamiento en azufre a  $500^{\circ}\text{C}$ , 60 min.

Las características ópticas y eléctricas obtenidas para esta fase son  $E_g \approx 1.4 \text{ eV}$  y  $\rho \approx 1 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ .

Mientras los mejores resultados para la obtención de la fase  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  ortorrómbica:

1.  $T_{Sn} = 1100^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{Cu} = 1200^{\circ}\text{C}$  ( $r_{Cu} = 16 \text{ nm/min}$ )

2.  $P_s = 10 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ .

3.  $T_{sus} \leq 350^{\circ}\text{C}$  y posterior calentamiento en azufre a  $500^{\circ}\text{C}$ , 60 min.

Las características ópticas y eléctricas obtenidas para esta fase son  $E_g \approx 1.2 \text{ eV}$  y  $\rho \approx 8 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$ .

Es relevante destacar que por la modificación de unos parámetros u otros durante el proceso de co-evaporación, se pueden obtener diversas fases del sistema Cu-Sn-S, lo que hace de este método de síntesis un método muy versátil a la hora de la fabricación de láminas delgadas con propiedades propias de absorbentes fotovoltaicos. Además el calentamiento en azufre también nos da la posibilidad de obtención de las fases  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  y  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ .

## CAPÍTULO 5

### Sulfuros de cobre, estaño y zinc en lámina delgada (CZTS)

El principal objetivo de este capítulo es la obtención de sulfuros de cobre, estaño y zinc,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) mediante reacción térmica de capas de CTS estudiadas en el capítulo 4 y ZnS en atmósfera de azufre. Para ello se han escogido las muestras que presentan en su estructura la fase  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  y se han depositado sobre ellas una capa de ZnS mediante evaporación por flujo modulado dentro de nuestro laboratorio, para posteriormente llevar a cabo un proceso de calentamiento en atmósfera de azufre durante 60 min a  $500^\circ\text{C}$ . Se estudiará por tanto la evolución de las propiedades estructurales, químicas, ópticas y eléctricas desde las fases ternarias CTS hasta la fase cuaternaria CZTS para poder comprobar si el proceso de calentamiento ha sido satisfactorio. Además se estudiará las propiedades de diferentes láminas de CZTS con diferentes composiciones químicas, también formadas por sulfurización de  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3/\text{ZnS}$ .

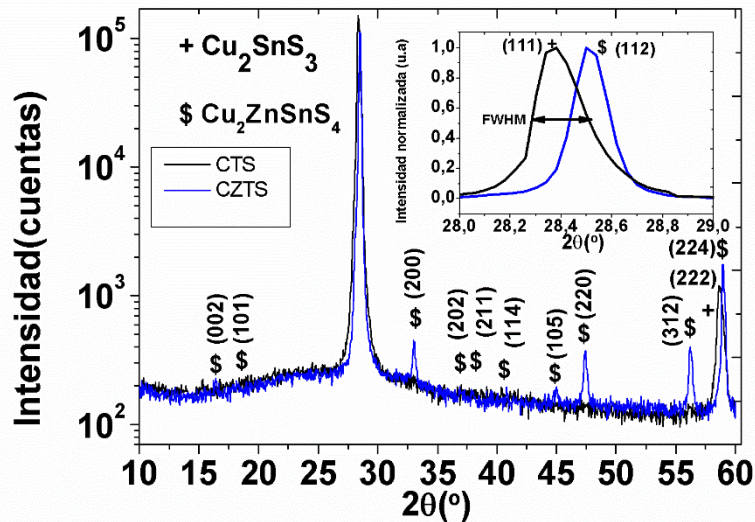
#### 5.1 Tratamiento térmico de láminas de Cu-Sn-S y Zn-S apiladas.

**Tabla 5.1:** Condiciones de crecimiento de las muestras CZTS obtenidas por calentamiento en azufre de láminas de  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  y ZnS donde  $T_c$  es la temperatura de calentamiento,  $d_{\text{CTS}}$  es el espesor de las láminas de  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $d_{\text{ZnS}}$  es el espesor de las láminas de ZnS,  $t_c$  es el tiempo de calentamiento y  $d_{\text{CZTS}}$  el espesor de las muestras  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .

$T_c$ ( $^\circ\text{C}$ )	$d_{\text{CTS}}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{\text{ZnS}}$ ( $\mu\text{m}$ )	$t_c$ (min)	$d_{\text{CZTS}}$ ( $\mu\text{m}$ )
500	1.0-1.2	0.25-0.35	60	1.4-1.5

La figura 5.1 representa la evolución estructural desde la fase cúbica  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  hacia la fase tetragonal CZTS con orientación preferencial (112) a  $2\theta = 28.5^\circ$  tras el calentamiento en azufre. La aparición de nuevos picos  $2\theta = 16.4^\circ, 18.3^\circ, 33.0^\circ, 37.0^\circ, 38.0^\circ, 40.8^\circ, 44.8^\circ, 47.2^\circ, 56.3^\circ$  y  $59.0^\circ$  [200] con respecto al diagrama de difracción de la muestra ternaria CTS con sus picos característicos (111) y (222) confirma la completa formación de la fase CZTS. Todo estos picos de difracción que son característicos de la fase kesterita derivada de la zinc blenda han sido observados por diversos autores [118,137,201], descartándose la formación de las fases derivadas de la wurtzita debido a que sus respectivos difractogramas han mostrado diferentes reflexiones de difracción

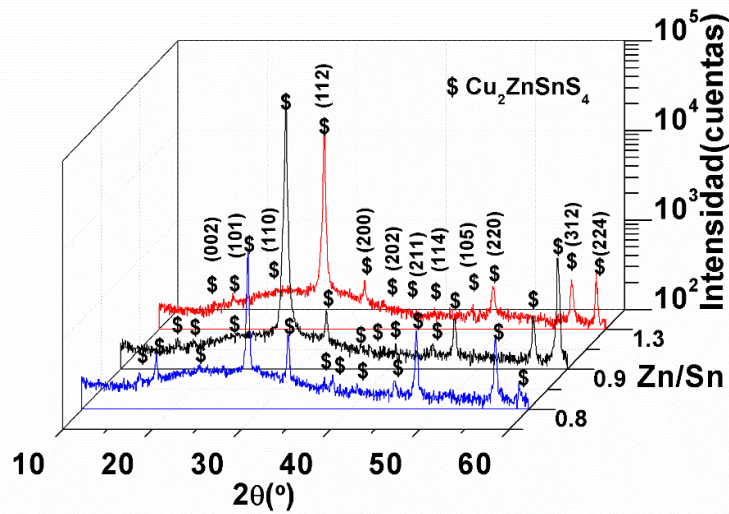
[202–205]. Además, tal y como se aprecia en la parte superior derecha de la figura 5.1, el desplazamiento del pico principal desde  $2\theta = 28.35^\circ$  correspondiente a la reflexión (111) de  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  [185] hasta  $2\theta = 28.5^\circ$  característico de la reflexión (112) del  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  también confirma esta formación. La formación de la fase CZTS por sulfurización de láminas  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3/\text{ZnS}$  también ha sido optimizada por otros autores [206,207].



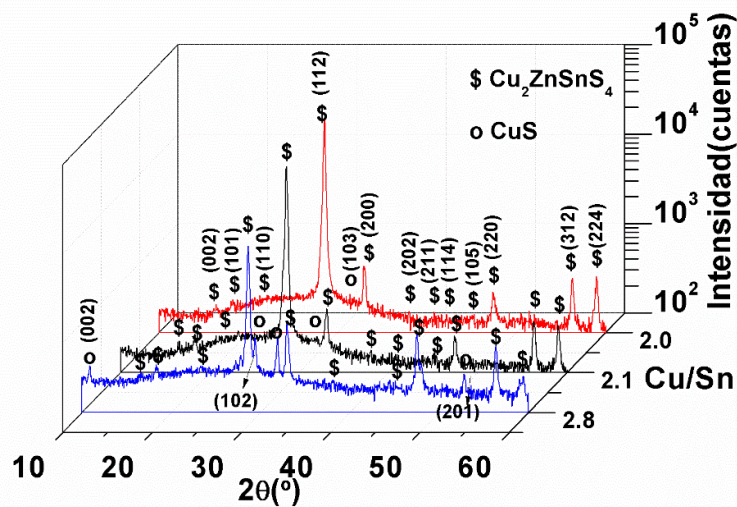
**Figura 5.1:** Evolución estructural observada por XRD desde la fase  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  hasta la fase  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  con el calentamiento a  $500^\circ\text{C}$  en azufre durante 1 h.

En los diagramas de difracción representados en las figuras 5.2 y 5.3 se puede observar la estructura cristalina de las muestras obtenidas con distintas proporciones  $\text{Cu}/\text{Sn}=1.5\text{-}2.8$  y  $\text{Zn}/\text{Sn}=0.8\text{-}2.0$ , según los datos de composición atómica obtenidos por EDAX que se resumen en la Tabla 5.2. Para explicar mejor los difractogramas, se han separado las muestras en dos grupos: en la figura 5.2 se han representado las láminas con un menor contenido en Cu y Zn ( $\text{Cu}/\text{Sn}\approx 1.7$ ,  $\text{Zn}/\text{Sn}=0.8\text{-}1.3$ ), mientras que en la figura 5.3 se han agrupado las películas con mayores proporciones ( $\text{Cu}/\text{Sn}=2.0\text{-}2.8$ ,  $\text{Zn}/\text{Sn}\approx 2.0$ ). Como se puede apreciar en la figura 5.2, todas las muestras presentan picos de difracción correspondientes a la fase tetragonal  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  con orientación preferencial (112) a  $2\theta=28.5^\circ$ , por lo que estas muestras con un menor contenido en Cu presentan únicamente la estructura CZTS. Los diagramas de difracción representados en la figura 5.3 y correspondientes a las láminas más ricas en Cu y Zn detectan mezcla de fases tetragonal CZTS con la orientación preferencial típica (112) y hexagonal  $\text{CuS}$  con picos de difracción a  $2\theta = 10.8^\circ, 29.3^\circ, 31.8^\circ$  y  $52.7^\circ$  [186], aumentando la proporción de

esta última fase con el incremento de la relación Cu/Sn. Por tanto para un contenido alto en Zn, la formación de la fase CZTS también es completa, pero por el mayor contenido en Cu, la presencia de la fase CuS es detectada por XRD, siendo un comportamiento similar a la formación por co-evaporación de láminas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe) con composiciones ricas en Zn observado por W.Hsu y colaboradores [208]. Estas muestras provienen de precursores de CTS ricos en Cu, presentando en su estructura un exceso de CuS, que persiste después de la reacción con ZnS.

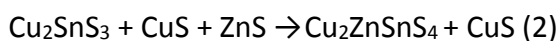


**Figura 5.2:** Diagramas de difracción de las muestras CZTS con  $\text{Cu/Sn} \approx 1.7$  y distintas proporciones  $\text{Zn/Sn} = 0.8-1.3$ .



**Figura 5.3:** Diagramas de difracción de las muestras CZTS con  $\text{Zn/Sn} \approx 2.0$  y distintas proporciones  $\text{Cu/Sn} = 2.0-2.8$ .

Si nos atenemos a las estructuras cristalinas observadas por rayos-X, las siguientes reacciones han sido propuestas para las láminas delgadas de sulfuro de cobre, zinc y estaño:

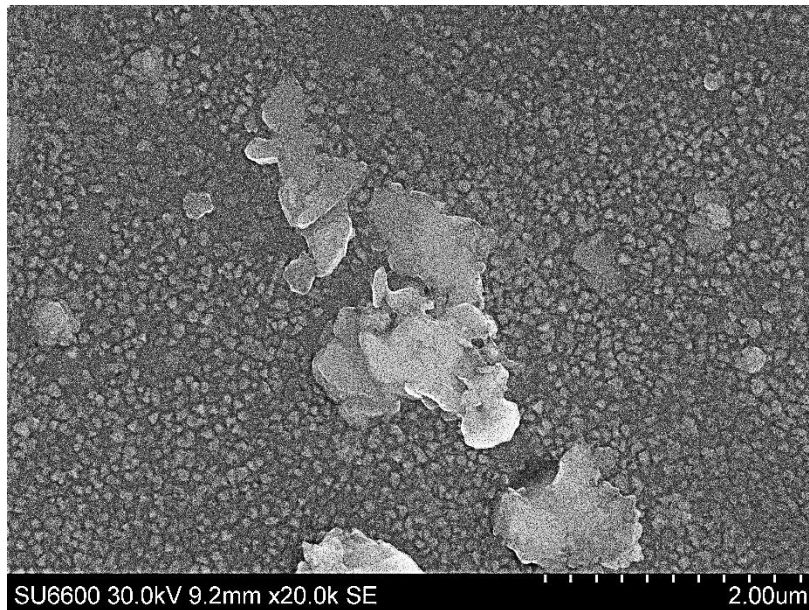


La reacción (1) conlleva a la formación de la fase  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  desde las fases  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  y  $\text{ZnS}$  por calentamiento en azufre a  $500^\circ\text{C}$ . Cuando en el precursor inicial  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  hay presencia de  $\text{CuS}$ , la formación de la fase  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  también se lleva a cabo, pero en la estructura final hay presencia de la fase  $\text{CuS}$ , según indica la reacción (2).

En lo que respecta al tamaño de grano, éste varía en función de la composición química, según los valores expuestos en la tabla 5.2. Los mayores valores de  $S$  corresponden a las muestras con  $\text{Cu}/\text{Sn} \approx 1.7$ ,  $\text{Zn}/\text{Sn} = 0.8-1.3$ , siendo  $S_{112} = 47-50$  nm, descendiendo  $S_{112}$  hasta 37-44 nm para las muestras más ricas en Cu y Zn, como consecuencia del aumento de la fase  $\text{CuS}$  y por tanto de la mayor desviación de la estequiometría propia de la fase CZTS. Estos valores de  $S$  están muy próximos a los obtenidos por otros autores [209,210]. La rugosidad determinada por perfilometría también está influenciada por la composición química de las muestras. Para las muestras más próximas a la composición estequiométrica, la rugosidad es mínima, estando comprendida entre 17-20 nm. En las láminas con un mayor contenido en Zn, y a medida que la relación atómica  $\text{Cu}/\text{Sn}$  se va incrementando hasta 2.8, la rugosidad aumenta bruscamente desde 45 nm hasta 92 nm, debido al exceso de Cu que se manifiesta en una mayor presencia de sulfuros binarios de cobre, tal y como se muestra en XRD.

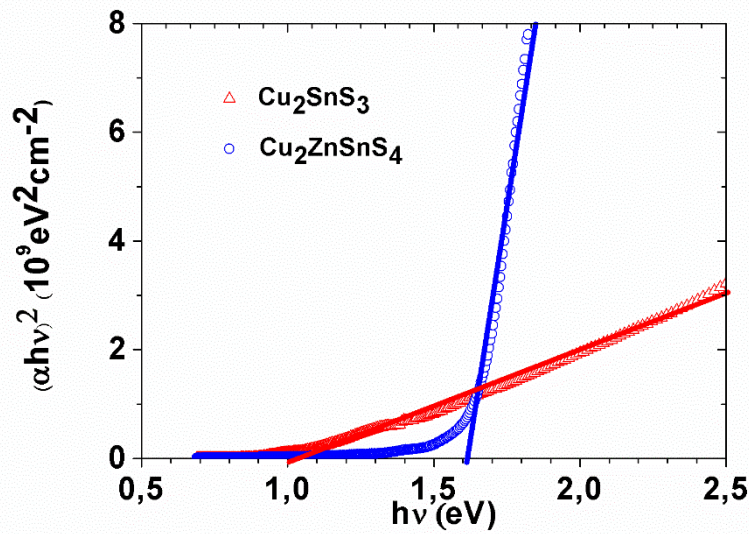
La morfología de alguna de las muestras CZTS ha sido analizada mediante micrografía tomada con SEM. La imagen representativa de la muestra CZTS-monofase con mayor cristalinidad (figura 5.4) exhibe granos esféricos y una baja rugosidad, en concordancia con los datos expuestos en la tabla 5.2





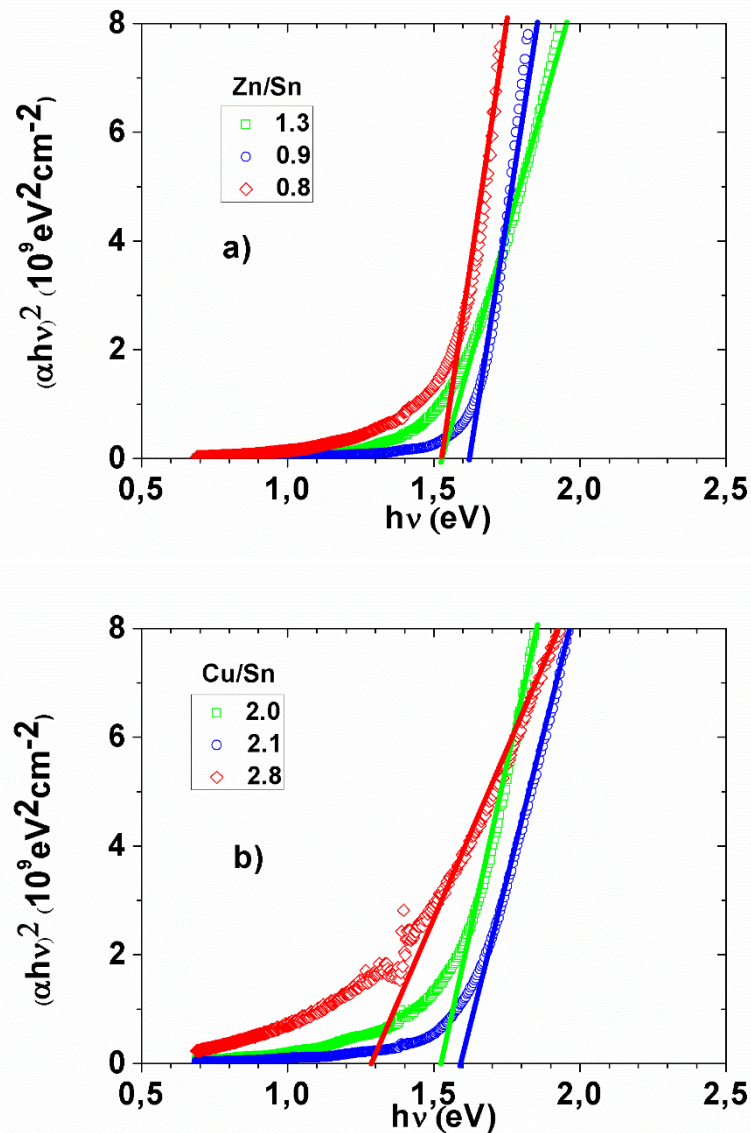
**Figura 5.4:** Imagen de SEM de la muestra CZTS-monofase con relaciones atómicas Cu/Sn=1.7, Zn/Sn=0.9

Respecto a las propiedades ópticas, se ha analizado en primer lugar su evolución desde la fase  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  hasta la fase CZTS para así poder corroborar la formación de esta última por sulfurización de  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  y ZnS. En la figura 5.5 se ilustra la determinación a partir de la ecuación 2.6 de la de energía de banda prohibida para ambas fases. Las extrapolaciones en el punto  $\alpha=0$  exhiben cambios significativos, ya que para la fase  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , el valor de  $E_g$  obtenido es 1.0 eV, mientras que para la fase CZTS, el valor de  $E_g$  asciende hasta 1.6 eV, indicativo de que el proceso de sulfurización ha sido satisfactorio para la obtención de la fase CZTS.



**Figura 5.5:** Evolución de la energía de banda prohibida desde la fase  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  hasta  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  tras el calentamiento en azufre.

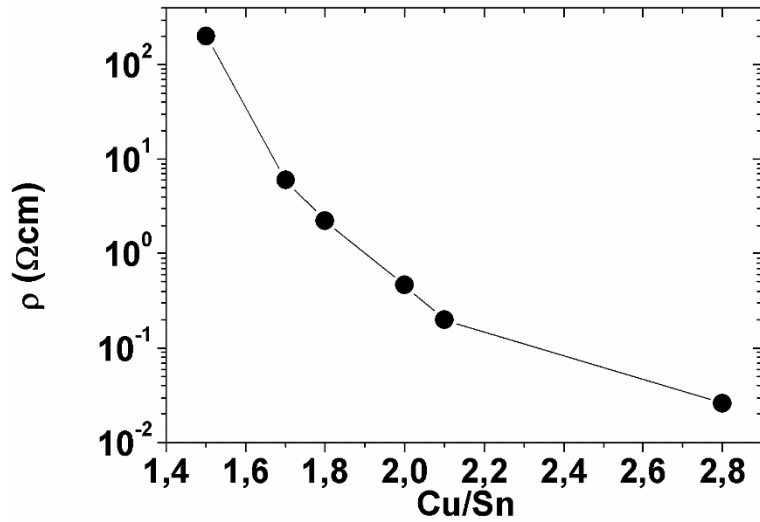
La figura 5.6 ilustra la determinación de la energía de banda prohibida de las muestras CZTS obtenidas. Si nos fijamos en la figura 5.6a, los valores de  $E_g$  obtenidos para las muestras con contenidos  $\text{Cu}/\text{Sn} \approx 1.7$  y  $\text{Zn}/\text{Sn} = 0.8-1.3$  están comprendidos entre 1.5-1.6 eV, mientras que en la figura 5.6b donde se representan los valores de  $E_g$  para las muestras con  $\text{Zn}/\text{Sn} \approx 2.0$  y  $\text{Cu}/\text{Sn} = 2.0-2.8$ , la variación es mucho más amplia desde 1.3 eV hasta 1.6 eV, siendo el valor de  $E_g$  más bajo para la muestra con mayor presencia de sulfuros binarios de cobre, mismo comportamiento observado por S.W.Shin y colaboradores en láminas de CZTS preparadas por sulfurización [211]. Estos valores son adecuados para el uso de estas láminas como absorbentes en células solares fotovoltaicas y están dentro del rango de los obtenidos por otros autores en láminas delgadas de CZTS preparadas por diferentes técnicas [141,163,212–215].



**Figura 5.6:** Determinación de la energía de banda prohibida para las muestras obtenidas con: a)  $\text{Cu/Sn} \approx 1.7$  y  $\text{Zn/Sn} = 0.8-1.3$ , b)  $\text{Zn/Sn} = 2.0$  y  $\text{Cu/Sn} = 2.0-2.8$ .

Los valores de resistividad eléctrica ( $\rho$ ) para las láminas CZTS están fuertemente influenciados por la composición química tal y como ilustran la tabla 5.2 y la figura 5.7. Esta figura representa la resistividad eléctrica en función de la relación  $\text{Cu/Sn}$ . En ella se puede observar que, independientemente del contenido en Zn que contenga la muestra, la resistividad desciende con el aumento de la relación  $\text{Cu/Sn}$ , como consecuencia del mayor contenido de Cu, siendo la misma tendencia experimentada por otros autores en láminas de CZTS obtenidas por diferentes métodos [22,137,216]. Si nos fijamos en los dos grupos de muestras, en la figura 5.7 se observa que las láminas con  $\text{Cu/Sn} \geq 2.0$  presentan valores de resistividad menores que  $0.5 \Omega \text{ cm}$ , debido a la presencia

de fases conductoras de sulfuros binarios de cobre observadas por XRD, tal y como ocurría en las películas de sulfuros ternarios de cobre y estaño descritas en el capítulo 4. Para las muestras que presentan la mayor cristalinidad de la fase CZTS (con Cu/Sn≈1.7) se obtienen valores de resistividad eléctrica de ≈3 Ωcm, valores similares a los obtenidos por otros autores a través de diferentes métodos [211,213,217].



**Figura 5.7:** Variación de los valores de resistividad eléctrica con respecto a la relación Cu/Sn para las muestras CZTS obtenidas.

**Tabla 5.2:** Medidas de composición químicas obtenidas por EDAX, tamaño medio de cristal (S) obtenido por XRD, rugosidad media (R<sub>a</sub>) calculada mediante perfilometría, energía de banda prohibida (E<sub>g</sub>) y resistividad eléctrica (ρ) para las muestras CZTS obtenidas por sulfurización de capas de CTS y ZnS.

EDAX (at. %)							XRD	Perf.	Pr. ópt. y elec.	
Cu	Zn	Sn	S	Cu/ Sn	Zn/ Sn	S/ Metal	S <sub>112</sub> (nm)	R <sub>a</sub> (nm)	E <sub>g</sub> (eV)	ρ (Ωcm)
16	14	11	59	1.5	1.3	1.4	47	24	1.50	2.1*10 <sup>2</sup>
20	11	12	57	1.7	0.9	1.3	50	17	1.61	4.5*10 <sup>1</sup>
21	9	12	58	1.8	0.8	1.4	49	20	1.51	2.3*10 <sup>1</sup>
18	18	9	55	2.0	2.0	1.2	44	45	1.51	4.7*10 <sup>-1</sup>
19	18	9	54	2.1	2.0	1.2	41	67	1.60	2.0*10 <sup>-1</sup>
22	15	8	55	2.8	1.9	1.2	37	92	1.29	2.6*10 <sup>-2</sup>

## 5.2 Discusión sobre los sulfuros de cobre, zinc y estaño obtenidos

En este capítulo se ha estudiado la formación de la fase  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) a partir de las fases  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  (CTS) y  $\text{ZnS}$  mediante la evolución de las propiedades estructurales, químicas y ópticas desde la fase ternaria CTS hasta la fase cuaternaria CZTS. Se vio por XRD la evolución estructural con la aparición de nuevos picos pertenecientes a la fase kesterita CZTS y por el cambio del valor de energía de banda prohibida desde 1.0 eV hasta 1.6 eV. Estos cambios en las propiedades confirmaron que la formación de la fase CZTS por sulfurización de láminas de CTS y  $\text{ZnS}$  fue satisfactoria.

Además el estudio de varias láminas de CZTS con diferentes composiciones químicas nos confirmó que las muestras con mayor cristalinidad y menor rugosidad superficial se alcanzan con relaciones  $\text{Cu/Sn} \approx 1.7$  y  $\text{Zn/Sn} \approx 0.9$ , correspondiendo una resistividad eléctrica  $\approx 3 \Omega\text{cm}$ , características que permiten su uso como absorbente en células fotovoltaicas.



## CAPÍTULO 6

### Sulfuros evaporados sobre láminas de molibdeno.

En este capítulo se va a estudiar la influencia que puede tener el contacto metálico posterior molibdeno con espesores comprendidos entre 1  $\mu\text{m}$  y 1.5  $\mu\text{m}$  depositado mediante pulverización catódica en nuestro laboratorio sobre sustratos de vidrio sodocálcicos en las propiedades estructurales, químicas, morfológicas, ópticas y eléctricas en láminas tanto de Sn-S como de Cu-Sn-S obtenidas por co-evaporación de acuerdo a los parámetros analizados en los capítulos anteriores. Para ello se han depositado a la vez láminas de sulfuros binarios y ternarios con características de absorbentes fotovoltaicos en vidrio y en vidrio recubierto con molibdeno con las mismas condiciones para poder comparar el crecimiento en ambos sustratos y así poder optimizar su obtención sobre molibdeno para un posible uso en células fotovoltaicas.

#### 6.1 Láminas de Sn-S sobre molibdeno

En este apartado se van a caracterizar las muestras obtenidas tanto en vidrio desnudo como en vidrio recubierto con Mo crecidas a altos ritmos de crecimiento de Sn o lo que es lo mismo a unas temperaturas de la fuente de estaño de 1200°C y 1250°C, manteniendo fija la presión parcial de azufre y la temperatura de sustrato. Estas condiciones de crecimiento se detallan en la tabla 6.1 y son análogas a las descritas en la tabla 3.4 del capítulo 3.

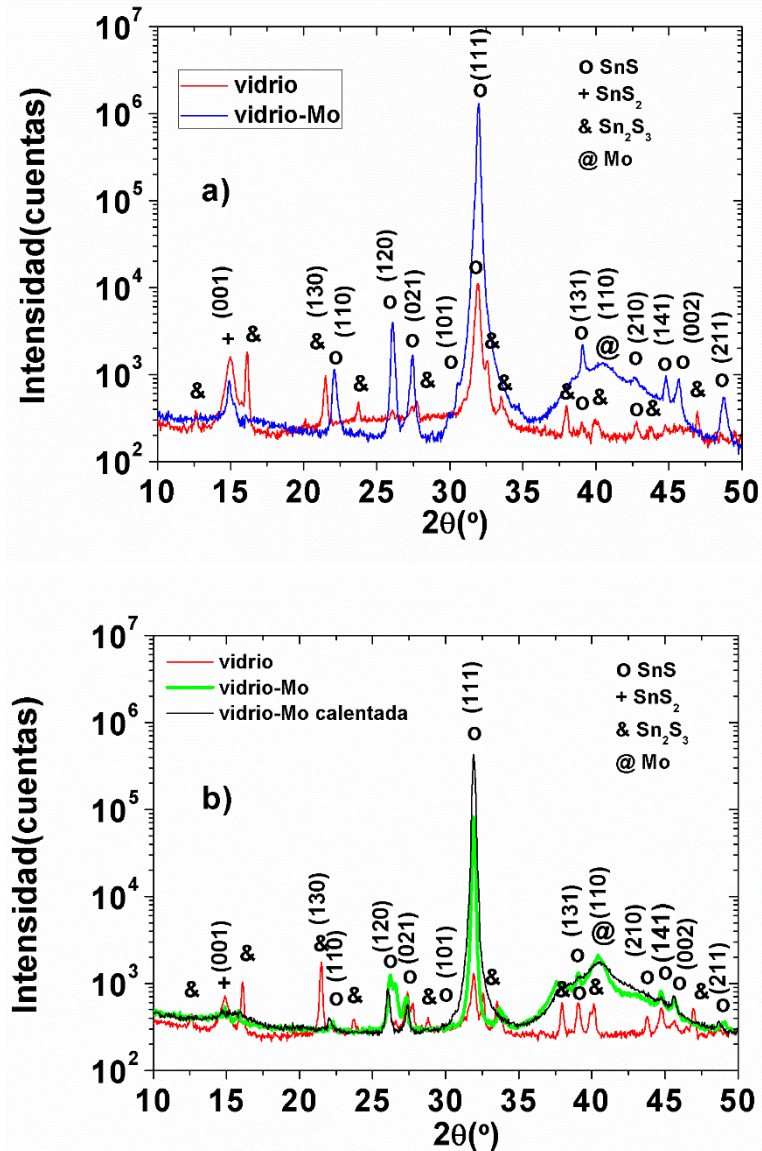
**Tabla 6.1:** Condiciones de crecimiento de las muestras obtenidas en vidrio sin/con recubrimiento de Mo, donde  $T_{\text{sus}}$  es la temperatura de sustrato,  $P_s$  es la presión parcial de azufre,  $T_{\text{Sn}}$  es la temperatura de evaporación de estaño,  $r$  es el ritmo de crecimiento,  $t$  es el tiempo de depósito y  $d$  el espesor de las muestras.

$T_{\text{sus}}$ (°C)	$P_s$ (Pa)	$T_{\text{Sn}}$ (°C)	$r$ (nm/min)	$t$ (min)	$d$ ( $\mu\text{m}$ )
350	$2 \cdot 10^{-3}$	1200-1250	10-20	60-120	0.7-1.2

La figura 6.1 ilustra los difractogramas de las muestras obtenidas con espesores de 0.7 y 1.2  $\mu\text{m}$  a  $r=10$  nm/min en los sustratos de vidrio desnudo y recubierto con Mo, antes y después del recocido en Ar a 500 °C. Los patrones de XRD representados detectan la presencia de varias fases como SnS con su pico principal (111) [171], SnS<sub>2</sub>

con el pico más intenso (001) [169] y  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  representada por el pico de difracción (130) [170], cuando las películas se obtienen sobre vidrio, con independencia del espesor que tenga la lámina. Para las muestras análogas que se han obtenido sobre vidrio recubierto con Mo, diferencias estructurales muy evidentes se manifiestan en sus respectivos diagramas de difracción, debido a que se detecta principalmente la fase SnS con un pico intenso a  $2\theta = 31.8^\circ$  que corresponde a la orientación (111) y otros picos menos intensos con orientación (110), (120), (021), (101), (131), (210), (141), (002) y (211), además del pico (001) de la fase de  $\text{SnS}_2$  (para  $0.7 \mu\text{m}$ ) y el pico de difracción (110) de la fase cúbica BCC Mo [218]. La prevalencia de SnS y la ausencia de  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  indican un menor contenido en azufre para la muestra sobre Mo, confirmado por los valores de la relación S/Sn próximos a 1.0 expuestos en la tabla 6.2. Además, el tamaño de grano aumenta en todas las muestras cuando son crecidas sobre Mo (tabla 6.2). Esto nos indica que los sustratos con Mo favorecen la formación de la fase SnS, como se ha observado también por otros autores [115,219,220]. Cuando se calienta en atmósfera de Ar la muestra con espesor de  $1.2 \mu\text{m}$  sobre Mo, la intensidad del pico principal correspondiente a la fase SnS con orientación preferencial (111) aumenta considerablemente, como se muestra en la figura 6.1b, aumentando también su cristalinidad.

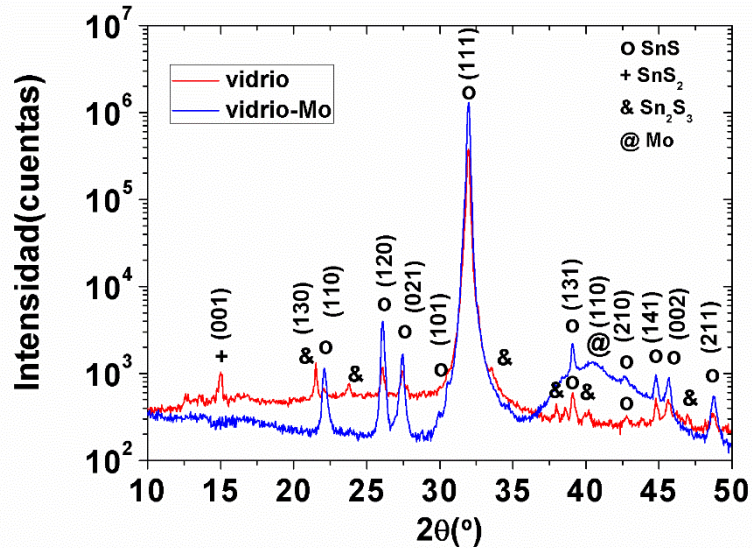




**Figura 6.1:** Diagramas de difracción de las muestras obtenidas con distinto espesor a  $r=10$  nm/min sobre vidrio desnudo y vidrio recubierto de Mo: a)  $0.7 \mu\text{m}$  (sin tratamiento), b)  $1.2 \mu\text{m}$  (antes y después de un tratamiento en Ar a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

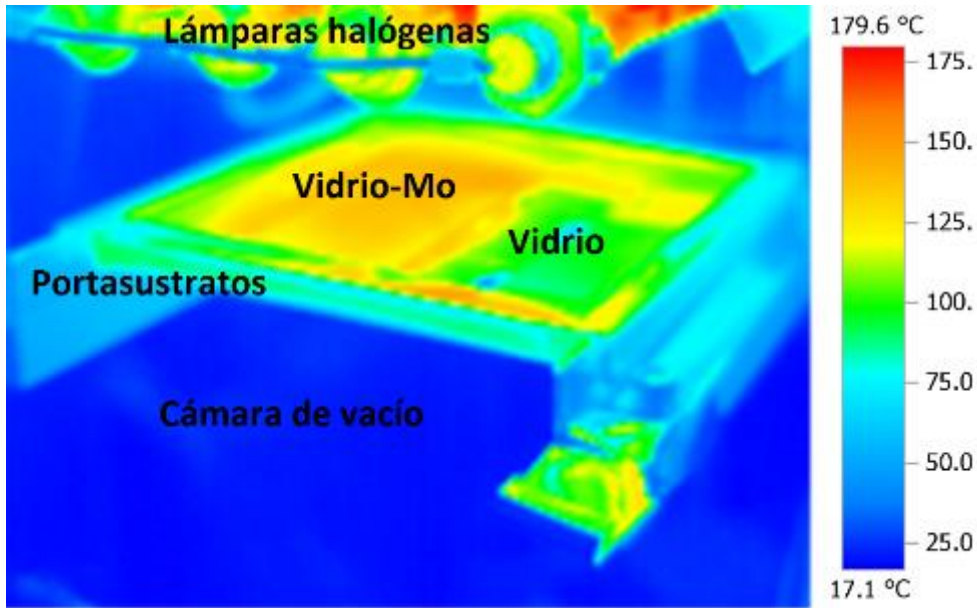
Si analizamos los difractogramas representados en la figura 6.2 de la muestra obtenida a  $r=20$  nm/min tanto en vidrio como en éste recubierto con Mo, cambios estructurales también se detectan, pero no tan bruscos como los observados en las muestras crecidas a  $r=10$  nm/min. Cuando la lámina es preparada sobre vidrio desnudo, la fase SnS con orientación (111) es prácticamente mayoritaria, con la presencia de pequeños picos de las fases  $\text{SnS}_2$  y  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ , desapareciendo estas fases minoritarias, incrementándose la intensidad del pico (111) de la fase SnS y apareciendo a  $2\theta=40.5^\circ$  un pico correspondiente a la fase cúbica metálica de Mo BCC con orientación

preferencial (110), cuando la película se obtuvo sobre vidrio recubierto de Mo. Además el valor de composición atómica  $S/Sn=1.0$  reafirma la formación completa de la fase SnS y el tamaño de grano aumenta desde 40 nm hasta 54 nm (tabla 6.2) como consecuencia del depósito de la lámina sobre Mo.



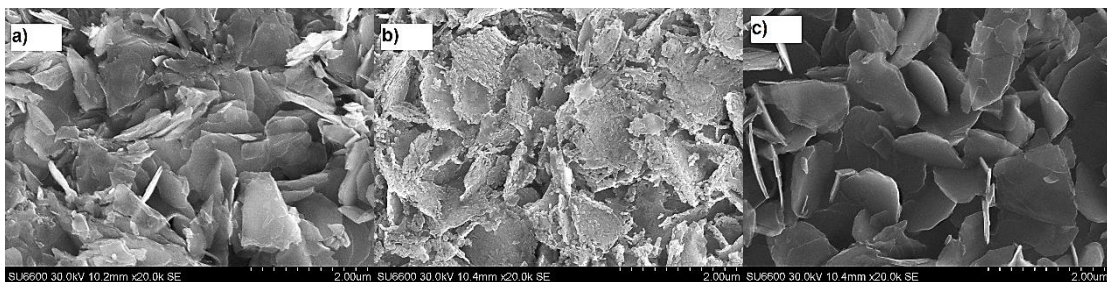
**Figura 6.2:** Diagramas de difracción de las muestras con espesor  $1.2 \mu\text{m}$  obtenidas a  $r=20 \text{ nm/min}$  sobre vidrio desnudo y vidrio recubierto de Mo.

La Figura 6.3 representa una imagen termográfica infrarroja de vidrio desnudo y de vidrio recubierto con Mo, dentro de la cámara de vacío donde se prepararon las diferentes muestras Sn-S. Esta imagen se realizó durante el calentamiento de ambos sustratos a través de lámparas halógenas. Los colores amarillo y naranja pertenecen al vidrio recubierto con Mo, mientras que la superficie verde adyacente pertenece al vidrio desnudo, apreciándose una diferencia de temperatura entre los dos sustratos de unos  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , de acuerdo con la escala de temperatura que se expone a la derecha de la imagen. Este hecho indica que las muestras crecidas sobre vidrio recubierto con Mo se encuentran a una temperatura más elevada con respecto a las láminas crecidas sobre el vidrio desnudo, lo que repercute por lo tanto en una mayor cristalinidad de las muestras y una mayor presencia de la fase SnS cuando éstas se obtienen en vidrio recubierto con Mo.



**Figura 6.3:** Imagen termográfica infrarroja obtenida para sustratos de vidrio desnudos y recubiertos con Mo.

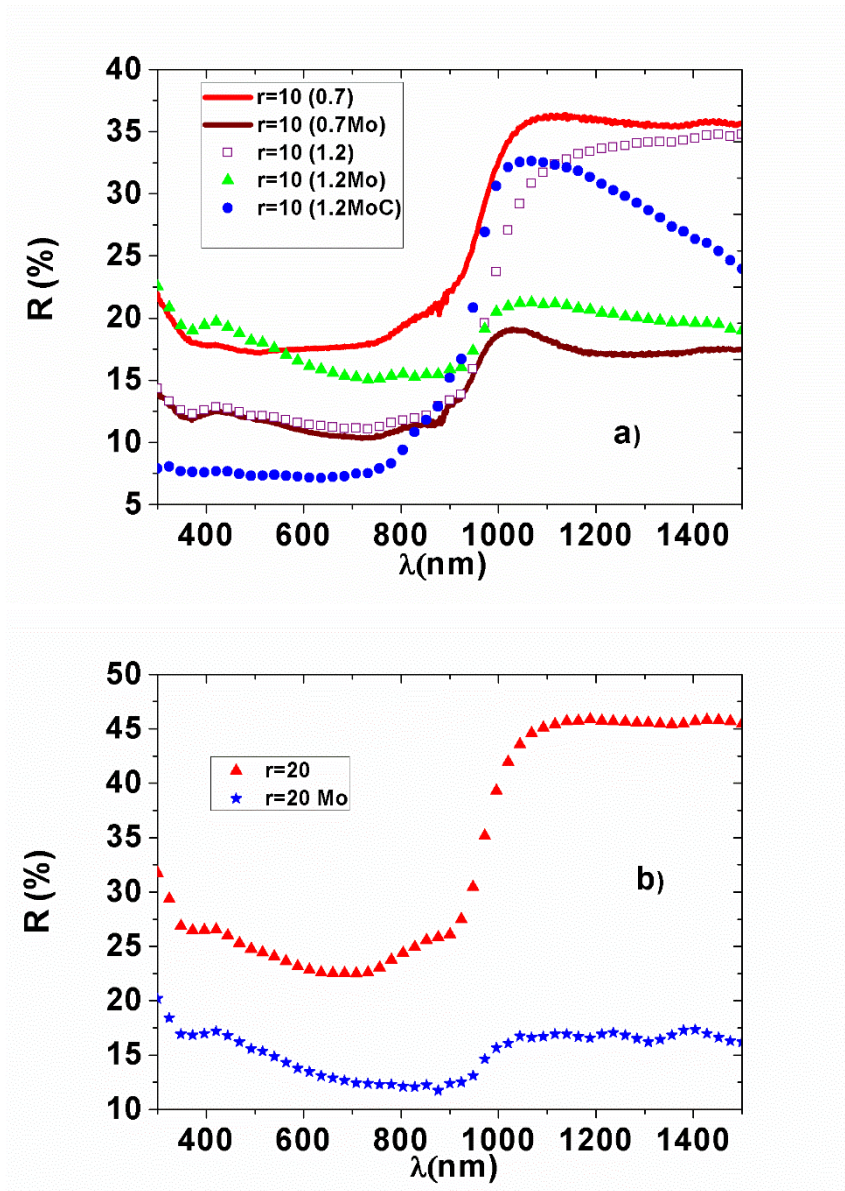
Las imágenes de SEM obtenidas para la muestra de  $1.2 \mu\text{m}$  sobre vidrio desnudo; y recubierto con Mo antes y después del calentamiento en Ar a  $500^\circ\text{C}$  durante 30 min están representadas en la figura 6.4. Se aprecia un aumento del tamaño de grano y una disminución de la rugosidad cuando la muestra está depositada sobre Mo y sobre todo tras el calentamiento en Ar, tal y como indican los valores expuestos en la tabla 3.6 para estas muestras.



**Figura 6.4:** Imágenes de SEM de las muestras obtenidas a  $T_{\text{sus}}=350^\circ\text{C}$  y  $r=10 \text{ nm/min}$  con espesor de  $1.2 \mu\text{m}$  preparadas en: a) vidrio b) vidrio recubierto con Mo, c) vidrio recubierto con Mo después del calentamiento en Ar a  $500^\circ\text{C}$  durante 30 min.

Los espectros de reflectancia para las diferentes muestras preparadas sobre vidrio desnudo y recubierto con Mo se representan en la figura 6.5. En los espectros de las muestras obtenidas sobre vidrio desnudo se aprecia que la reflexión es mayor con respecto a las mismas láminas obtenidas sobre Mo. Para la muestra calentada en Ar

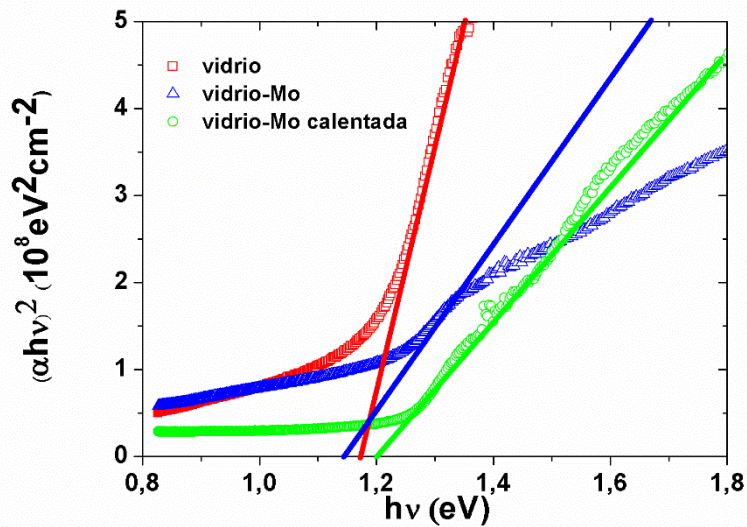
(representada en la figura como 1.2MoC), se observa un considerable cambio de la reflectancia tras el calentamiento, que se relaciona con el aumento de la intensidad del pico principal de difracción observado en XRD. Además el borde absorción está muy bien definido en todas las muestras, estando este borde alrededor de  $\lambda=1000$  nm.



**Figura 6.5:** Espectros de reflexión para las muestras obtenidas sobre vidrio desnudo y vidrio recubierto con Mo: a) muestras con 0.7 y 1.2  $\mu\text{m}$  de espesor crecidas a  $r=10$  nm/min, b) muestras con 1.2  $\mu\text{m}$  de espesor crecidas a  $r=20$  nm/min.

Los valores de  $E_g$  obtenidos no muestran diferencias muy notables entre unas muestras y otras, confirmando lo visto en sus espectros de reflexión. La figura 6.6 representa el cálculo de la energía de banda prohibida para la muestra de 1.2  $\mu\text{m}$  crecida a  $r=10$  nm/min tanto en vidrio desnudo como recubierto con Mo. Estos valores se sitúan

en un rango entre 1.15-1.20 eV, siendo el valor más bajo el de la muestra sobre Mo y el más alto el de esta muestra calentada, mostrando el de la lámina preparada sobre vidrio desnudo un  $E_g = 1.18$  eV. La tendencia, como indica la tabla 6.2, es que los valores de  $E_g$  obtenidos para las películas sobre Mo son ligeramente menores que los calculados para las láminas sobre vidrio desnudo, exceptuando el valor de la muestra calentada. Estos datos revelan un potencial uso de las láminas de SnS como absorbentes en células fotovoltaicas con Mo como contacto metálico posterior.



**Figura 6.6:** Determinación de la energía de banda prohibida para las muestras con  $1.2 \mu\text{m}$  de espesor a  $r=10$  nm/min tanto sobre vidrio desnudo como sobre vidrio recubierto con Mo.

**Tabla 6.2:** Resumen de las propiedades de las muestras Sn-S obtenidas sobre vidrio desnudo y sobre vidrio recubierto con Mo.

Cond. Depósito			EDAX			XRD		Perf.	Pr. ópt.
r (nm/min)	t (min)	Sustrato	S %at	Sn %at	S/ Sn	Fases	$S_{hkl}$ (nm)	$R_a$ (nm)	$E_g$ (eV)
10	70	Vidrio	54	46	1.2	SnS, Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , SnS <sub>2</sub>	31	56	1.15
10	70	Mo	52	48	1.1	SnS, SnS <sub>2</sub> , Mo	44	45	1.13
10	120	Vidrio	56	44	1.3	SnS <sub>2</sub> , SnS, Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	52	102	1.18
10	120	Mo	50	50	1.0	SnS, Mo	62	56	1.15
Muestra anterior calentada en Ar a 500°C		Mo	51	49	1.0	SnS, Mo	65	53	1.20
20	60	Vidrio	52	48	1.1	SnS, Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , SnS <sub>2</sub>	40	53	1.22
20	60	Mo	49	51	1.0	SnS, Mo	54	42	1.18

## 6.2 Láminas de Cu-Sn-S sobre molibdeno.

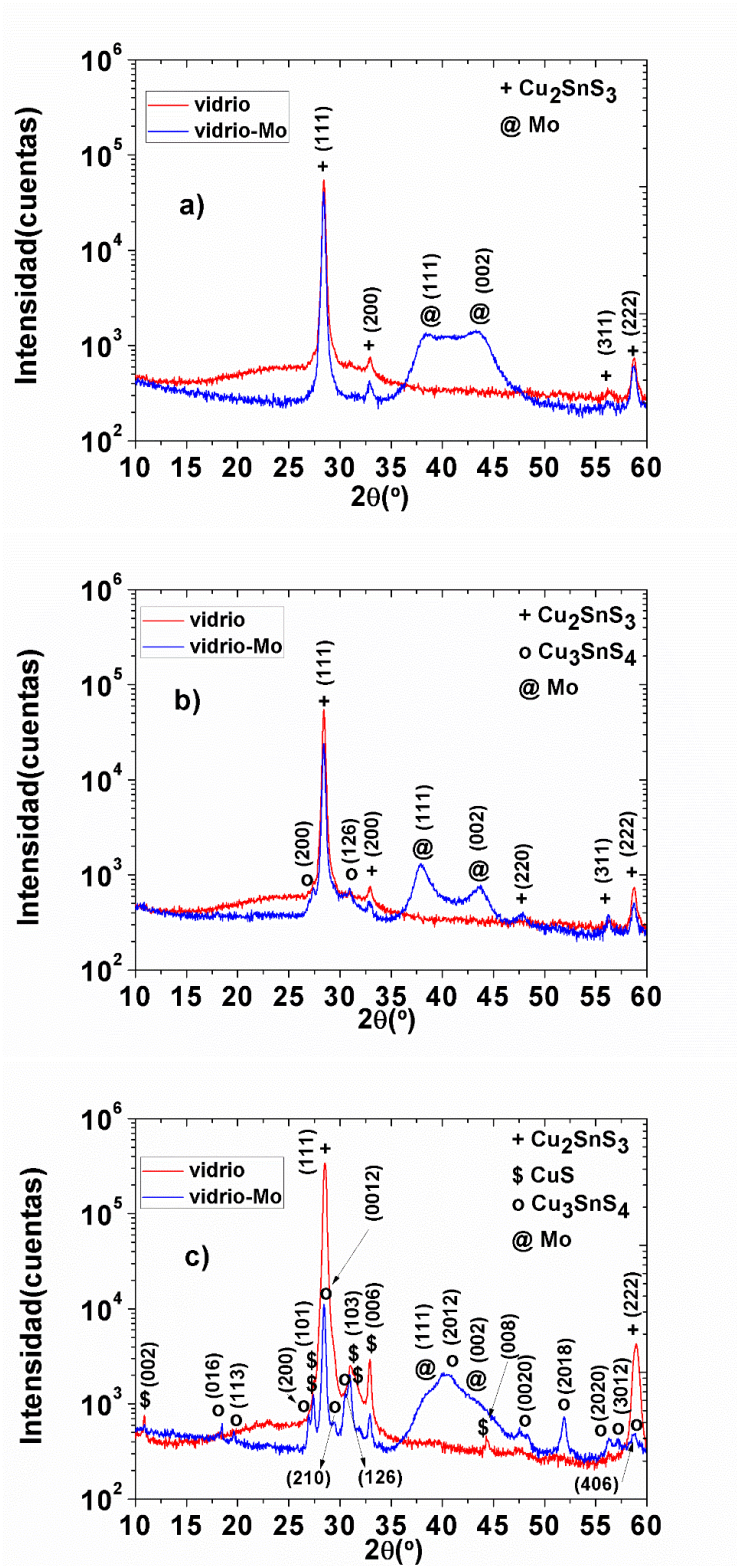
En este apartado se van a caracterizar las muestras obtenidas a bajos ritmos de evaporación de Cu ( $r_{Cu} < 10 \text{ nm/min}$ ), manteniendo fija la temperatura de la fuente de estaño, la presión parcial de azufre y la temperatura de sustrato en los valores expuestos en la tabla 6.3, siendo las mismas condiciones de crecimiento que se pusieron para las muestras de  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  descritas en el capítulo 4 (tabla 4.1).

**Tabla 6.3:** Condiciones de crecimiento de las muestras obtenidas en vidrio sin/con recubrimiento de Mo, donde  $T_{sus}$  es la temperatura de sustrato,  $P_s$  es la presión parcial de azufre,  $T_{Sn}$  es la temperatura de evaporación de estaño,  $T_{Cu}$  es la temperatura de evaporación de cobre,  $r_{Cu}$  es el ritmo de evaporación del Cu,  $t$  es el tiempo de depósito y  $d$  el espesor de las muestras.

$T_{sus}$ (°C)	$P_s$ (Pa)	$T_{Sn}$ (°C)	$T_{Cu}$ (°C)	$r_{Cu}$ (nm/min)	$t$ (min)	$d$ ( $\mu\text{m}$ )
350	$10 \cdot 10^{-3}$	1100	1130-1150	7-9	120	1.0-1.2

En los diagramas de difracción representados en la figura 6.7 se puede observar la evolución de la estructura cristalina con la proporción de Cu determinada por el ritmo de evaporación del Cu comprendido entre 7 nm/min y 9 nm/min. En la tabla 6.4 se exponen los valores de composición química obtenidos por EDAX para las muestras. Como se puede apreciar, a  $r_{Cu} = 7 \text{ nm/min}$ , que corresponde a una proporción atómica  $\text{Cu/Sn} = 2.0-2.1$ , el diagrama de difracción tanto en vidrio desnudo como en vidrio recubierto con Mo presenta la fase  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  cúbica orientada en (111) a  $2\theta = 28.5^\circ$  con los picos adicionales (220), (311) y (222) [185] y los pertenecientes al Mo cúbico FCC (111) y (002) [221] cuando se obtiene la muestra sobre Mo. Cuando  $r_{Cu}$  aumenta hasta 8 nm/min y la proporción  $\text{Cu/Sn} = 2.2-2.3$ , los picos pertenecientes a la fase  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  cúbica se mantienen cuando la lámina es preparada en vidrio desnudo, sin embargo la formación de la fase ortorrómbica  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  se detecta sobre Mo debido a la aparición de los picos de difracción (200) y (126) a  $2\theta = 27.2^\circ$  y  $30.9^\circ$  [187]. Al incrementarse  $r_{Cu}$  hasta 9 nm/min, la proporción de Cu sube a  $\text{Cu/Sn} = 2.9$  y el difractograma en vidrio desnudo exhibe mezcla de fases cúbica  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  y hexagonal CuS con los picos de difracción (002), (101), (103), (006) y (008) a  $2\theta = 10.8^\circ, 27.8^\circ, 31.8^\circ, 32.9^\circ$  y  $44.3^\circ$  [186], mientras en el diagrama de difracción de la misma lámina sobre Mo, se observa la formación de la fase

ortorrómbica  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  con orientación preferencial (0012) a  $2\theta=28.5^\circ$  y otros picos característicos a  $2\theta= 18.4^\circ, 19.5^\circ, 27.2^\circ, 29.8^\circ, 30.9^\circ, 31.6^\circ, 39.8^\circ, 48.4^\circ, 51.9^\circ, 56.5^\circ, 57.1^\circ$  y  $58.5^\circ$  [187]. Estos resultados sobre Mo son análogos a los expuestos en el capítulo 4 para láminas de CTS preparadas sobre vidrio desnudo en el que se alcanzaban la formación de la fase  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  a  $T_{\text{sus}}\geq 450^\circ\text{C}$  y  $r=10$  nm/min, por lo que nos confirma como ya se ha observado por termografía que el sustrato de Mo se encuentra a una mayor temperatura que el vidrio desnudo [16].



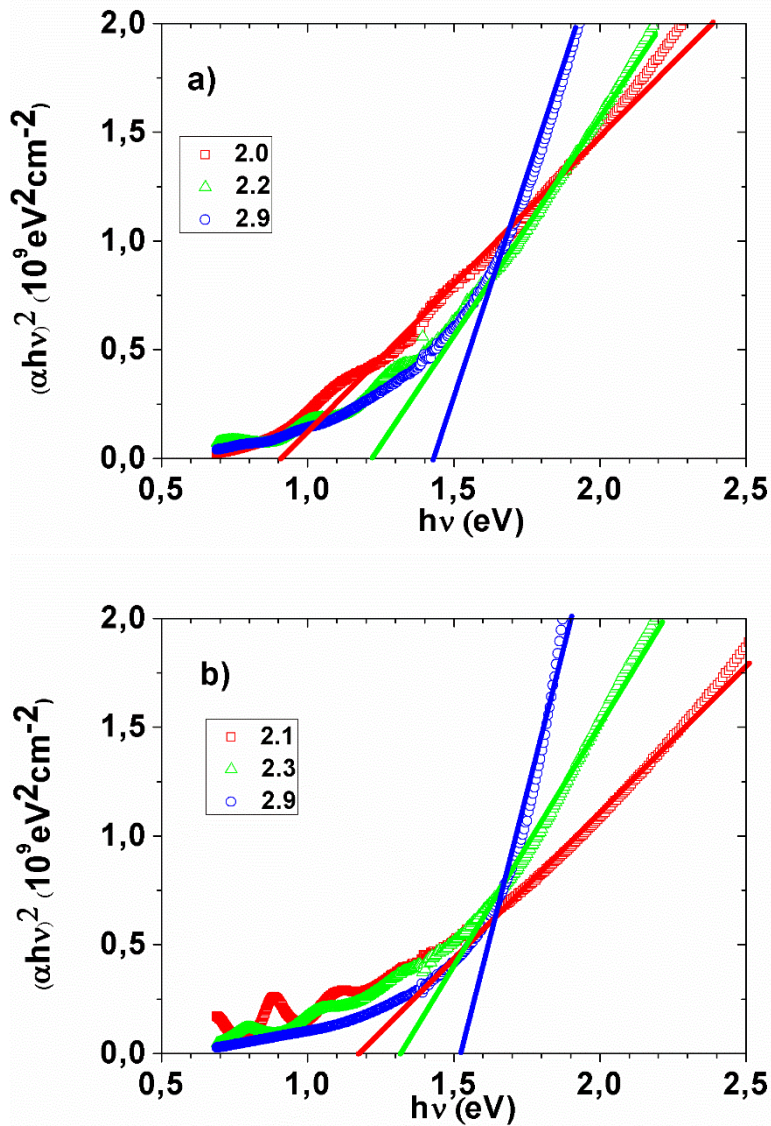
**Figura 6.7:** Diagramas de difracción de las muestras CTS obtenidas sobre vidrio desnudo y vidrio recubierto de Mo con distintas proporciones de Cu determinadas por el ritmo de evaporación del Cu: a) 7 nm/min, b) 8 nm/min, c) 9 nm/min.



En la tabla 6.4 se indica que la proporción atómica Cu/Sn varía desde 2.0 hasta 2.9, mientras que la relación  $S/(Cu+Sn)$  se mantiene prácticamente constante entre 1.0 y 1.2 para las muestras crecidas tanto en vidrio desnudo como recubierto con Mo. Cuando las muestras tienen un  $Cu/Sn \approx 2.0$ , presentan en su estructura la fase  $Cu_2SnS_3$ , confirmada por sus respectivos diagramas de difracción. Cuando las muestras son más ricas en Cu, es decir tienen una relación  $Cu/Sn \geq 2.2$ , es posible la formación de fases ternarias ricas en cobre y fases binarias de sulfuro de cobre, siendo observado por XRD la formación de las fases CuS y  $Cu_3SnS_4$  cuanto mayor es el contenido en Cu de la lámina.

El tamaño de grano varía en función del tipo de sustrato y de la relación Cu/Sn atómica, según los valores representados en la tabla 6.4. Los mayores valores de S corresponden a las muestras obtenidas sobre Mo, siendo  $S_{111} = 64$  nm para la fase  $Cu_2SnS_3$ , mientras que  $S_{0012} = 60$  nm correspondiente a la fase  $Cu_3SnS_4$  ortorrómbica. Los valores de  $S_{111}$  para las muestras preparadas en vidrio desnudo descienden hasta 26-35 nm, correspondiendo el mayor valor a la lámina con  $Cu/Sn = 2.0$ . Para las muestras obtenidas sobre vidrio recubierto con Mo, la rugosidad es mayor con respecto a las muestras obtenidas sobre vidrio desnudo, ascendiendo desde 14 nm hasta 125 nm con el aumento de la relación Cu/Sn. Esta misma tendencia se manifiesta en las muestras sobre vidrio desnudo. La rugosidad por tanto es mínima cuando la relación  $Cu/Sn \approx 2$ , la estequiométrica de la fase  $Cu_2SnS_3$ .

Respecto a las propiedades ópticas, en la figura 6.8 se aprecia que los valores de energía de banda prohibida calculados a partir de la ecuación 2.6 varían en función del contenido de Cu en la muestra y del tipo de sustrato donde se han crecido las láminas. Para las muestras obtenidas en vidrio desnudo (figura 6.8a),  $E_g$  está comprendido entre 0.9 eV y 1.4 eV, como consecuencia del cambio de fase con el aumento de la relación Cu/Sn. En las láminas sobre Mo (figura 6.8b),  $E_g$  también aumenta con el contenido de Cu. En estas muestras sobre Mo, la fase  $Cu_2SnS_3$  presentan valores de  $E_g$  entre 1.2-1.3 eV y para  $Cu_3SnS_4$  de 1.5 eV, valores equivalentes a los obtenidos para estas fases en las muestras analizadas en el capítulo 4. Estos valores son adecuados para su uso como absorbentes en células solares fotovoltaicas utilizando como contacto metálico posterior Mo.



**Figura 6.8:** Determinación de la energía de banda prohibida para las láminas CTS con distintas relaciones atómicas Cu/Sn obtenidas sobre: a) vidrio desnudo, b) vidrio recubierto con Mo.

**Tabla 6.4:** Medidas de composición químicas obtenidas por EDAX, tamaño medio de cristal obtenido por XRD y rugosidad media calculada mediante perfilometría para las muestras crecidas tanto en vidrio desnudo como recubierto con Mo.

rCu (nm/ min)	Vidrio desnudo							Vidrio recubierto Mo						
	EDAX (at.%)					XRD	Perf.	EDAX (at.%)					XRD	Perf.
	Cu	Sn	S	Cu /Sn	S/ Cu+Sn	$S_{hkl}$ (nm)	$R_a$ (nm)	Cu	Sn	S	Cu /Sn	S/ Cu+Sn	$S_{hkl}$ (nm)	$R_a$ (nm)
7	30	15	55	2.0	1.2	35	10	31	15	54	2.1	1.2	64	14
8	35	16	49	2.2	1.0	30	21	33	14	53	2.3	1.1	55	43
9	35	12	53	2.9	1.1	26	105	37	13	50	2.9	1.0	60	125

### 6.3 Discusión sobre los sulfuros obtenidos sobre láminas de molibdeno.

En este capítulo se ha determinado el efecto de introducir una capa de Mo sobre el vidrio que actúa como sustrato para el crecimiento de láminas co-evaporadas de Sn-S y Cu-Sn-S.

La introducción de la capa de Mo no altera significativamente los datos de composición atómica, pero sí produce cambios en la cristalinidad de las láminas evaporadas, que se han relacionado con diferencias en la temperatura de formación de las muestras depositadas simultáneamente en vidrios desnudos y con recubrimiento de Mo. En este sentido, las imágenes obtenidas por termografía infrarroja sobre ambos sustratos han permitido verificar que para una misma potencia de calentamiento la temperatura del vidrio recubierto con Mo se encuentra 50 °C por encima de la temperatura del vidrio desnudo. Este hecho repercute en una mayor cristalinidad de las muestras crecidas sobre Mo, favoreciendo en este sustrato la prevalencia de la fase SnS en el caso de las láminas Sn-S y la formación de la fase  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  en el caso de las láminas Cu-Sn-S con proporciones atómicas  $\text{Cu/Sn} \geq 2.3$ .

Es relevante destacar que optimizando las condiciones de crecimiento de las láminas Sn-S y Cu-Sn-S sobre Mo, estos sustratos pueden utilizarse para su uso como contacto metálico posterior en células solares fotovoltaicas con los absorbentes SnS,  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  y  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$ .



## CAPÍTULO 7

### CONCLUSIONES

Se han optimizado los parámetros de evaporación y tratamiento térmico que han permitido obtener películas de sulfuro de estaño, cobre y zinc con características adecuadas para su aplicación en células solares de lámina delgada. El trabajo realizado abarca la síntesis y caracterización de compuestos binarios ( $\text{SnS}_2$  y  $\text{SnS}$ ), ternarios ( $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  y  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ ) y finalmente el cuaternario ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ), que se han obtenido sobre sustratos de vidrio desnudo y también en vidrios recubiertos con Mo. El ajuste de los parámetros de evaporación ha permitido obtener las diversas estequiometrias que conllevan distintas propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas, por lo que se ofrece un método muy versátil para la fabricación de láminas delgadas con propiedades ajustables.

1. Se han obtenido películas delgadas de  $\text{SnS}_2$  con espesores controlados por debajo de 150 nm y rugosidad superficial inferior a 3 nm, con estructura hexagonal y una fuerte orientación en el plano (001), aplicando presiones parciales de azufre  $P_s \geq 6 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$  y temperaturas de evaporación  $T_{\text{Sn}} = 1000\text{-}1100^\circ\text{C}$  que proporcionan ritmos de crecimiento de hasta 8 nm/min para temperaturas del sustrato de vidrio  $T_{\text{sus}} \leq 250^\circ\text{C}$ . Su alta energía de gap  $\geq 2.5 \text{ eV}$ , transmitancia media en el visible  $T_m > 60 \%$  y resistividad eléctrica  $> 10^9 \Omega\text{cm}$  permiten su uso como material ventana en células solares fotovoltaicas.

2. Se han depositado láminas delgadas de  $\text{SnS}$  con espesores superiores a 1  $\mu\text{m}$  y rugosidad superficial inferior a 50 nm, con tamaño cristalino medio de 40 nm en la estructura ortorrómbica, aplicando  $P_s = 2 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$  y  $T_{\text{Sn}} = 1230\text{-}1250^\circ\text{C}$  que proporcionan ritmos de crecimiento superiores a 20 nm/min para temperaturas del sustrato de vidrio  $T_{\text{sus}} \geq 350^\circ\text{C}$ . Su energía del gap de 1.22 eV, su alto coeficiente de absorción  $> 10^4 \text{ cm}^{-1}$  y su resistividad eléctrica de  $10^2\text{-}10^3 \Omega\text{cm}$  nos indican su potencial utilidad como capa absorbente en células solares fotovoltaicas.

3. Se han sintetizado películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  con espesores superiores a 1  $\mu\text{m}$  y rugosidad superficial inferior a 15 nm, aplicando  $P_s = 10 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ ,  $T_{\text{Sn}} = 1100^\circ\text{C}$  y  $T_{\text{Cu}} = 1130\text{-}1140^\circ\text{C}$  que proporcionan ritmos de crecimiento del orden de 10 nm/min. Las láminas cristalizan en la estructura cúbica con tamaño cristalino medio superior a 35 nm

cuando se mantiene  $T_{\text{sus}} = 350^\circ\text{C}$  y en la estructura tetragonal con tamaño cristalino medio superior a 45 nm al aumentar a  $T_{\text{sus}} = 450^\circ\text{C}$ . Su energía de banda prohibida  $\sim 1.0$  eV y su resistividad eléctrica  $\sim 3 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$ , sin variaciones significativas entre la fase cúbica y la tetragonal, son algo inferiores a los considerados óptimos para la capa absorbente en una célula fotovoltaica de lámina delgada.

4. Se han obtenido láminas delgadas de  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  con espesores superiores a  $1.5 \mu\text{m}$  y tamaño cristalino superior a 40 nm en la estructura ortorrómbica, manteniendo la temperatura del sustrato de vidrio a  $450^\circ\text{C}$  con  $P_s = 10 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ ,  $T_{\text{Sn}} = 1100^\circ\text{C}$  y  $T_{\text{Cu}} = 1170^\circ\text{C}$ , que dan ritmos de crecimiento del orden de 13 nm/min. Alternativamente, se observó la formación de la fase  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  ortorrómbica con similar cristalinidad tras el calentamiento en azufre a  $500^\circ\text{C}$  durante 1 h de la mezcla de fases  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  y  $\text{CuS}$  obtenida mediante la evaporación con  $T_{\text{sus}} \leq 350^\circ\text{C}$ . En ambos procesos de síntesis, se obtuvieron características morfológicas, ópticas y eléctricas para  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  muy similares, concretamente una rugosidad superficial del orden de 110-120 nm, energía de banda prohibida comprendida entre 1.38-1.45 eV y una resistividad eléctrica próxima a  $1 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ .

5. Se han obtenido películas delgadas de  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  con tamaño cristalino superior a 55 nm en la estructura ortorrómbica mediante el calentamiento en azufre a  $500^\circ\text{C}$  de la mezcla de fases  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  y  $\text{CuS}$  obtenida sobre vidrio a  $T_{\text{sus}} = 350^\circ\text{C}$  con  $P_s = 10 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ ,  $T_{\text{Sn}} = 1100^\circ\text{C}$  y  $T_{\text{Cu}} = 1200^\circ\text{C}$ , que dan ritmos de crecimiento de 15 nm/min. La energía de banda prohibida y la resistividad eléctrica obtenidas para este compuesto son 1.19 eV y  $8 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$ , respectivamente.

6. Se ha sintetizado el compuesto cuaternario  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) con tamaño cristalino medio de 50 nm en la estructura kesterita, mediante calentamiento en azufre a  $500^\circ\text{C}$  durante 1h de láminas de  $\text{ZnS}$  y  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  evaporadas secuencialmente sobre sustratos de vidrio. La reacción de formación se ha corroborado por el cambio del valor de la energía de gap desde 1.0 eV (correspondiente a  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ) en las láminas evaporadas hasta 1.6 eV (para CZTS) tras el calentamiento. Las películas con composición CZTS estequiométrica presentan una rugosidad superficial de 20 nm para espesores de  $1.5 \mu\text{m}$  y resistividad eléctrica  $\sim 3 \Omega\text{cm}$ , aumentando la rugosidad y disminuyendo la resistencia cuando se aumenta la proporción de Cu en las muestras.

7. La introducción de una capa de Mo sobre el sustrato de vidrio no altera significativamente los datos de composición atómica obtenidos, pero sí produce cambios en la cristalinidad de las láminas evaporadas. En este sentido, las imágenes de termografía infrarroja han permitido verificar que para una misma potencia de calentamiento la temperatura del vidrio recubierto con Mo se encuentra 50°C por encima de la temperatura del vidrio desnudo. Este hecho repercute en una mayor cristalinidad de las muestras crecidas sobre Mo, favoreciendo en este sustrato la prevalencia de la fase SnS en el caso de las láminas Sn-S y la formación de la fase  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  en el caso de las láminas Cu-Sn-S con proporciones atómicas  $\text{Cu/Sn} \geq 2.3$ .





## CAPÍTULO 8

### BIBLIOGRAFÍA

- [1] G.D. Rai, Solar Energy Utilisation, in: Khanna Publishers, 1980.
- [2] L.M. Peter, Towards sustainable photovoltaics: the search for new materials, *Philos. Trans. R. Soc. London A Math. Phys. Eng. Sci.* 369 (2011) 1840-1856.
- [3] A.E. Becquerel, Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumiere solaire au moyen des courants electriques, *Comptes Rendus L'Academie Des Sci.* 9 (1839) 145-149.
- [4] W.G. Adams, R.E. Day, The Action of Light on Selenium, *Proc. R. Soc. London.* A25 (1877) 113-117.
- [5] D.M. Chapin, C.S. Fuller, G.L. Pearson, A New Silicon P-N Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power, *J. Appl. Phys.* 25 (1954) 676-677.
- [6] W. Shockley, H.J. Queisser, Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells, *J. Appl. Phys.* 32 (1961) 510-519.
- [7] K. Masuko, M. Shigematsu, T. Hashiguchi, D. Fujishima, M. Kai, N. Yoshimura, et al., Achievement of More Than 25% Conversion Efficiency With Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cell, *Photovoltaics, IEEE J.* 4 (2014) 1433-1435.
- [8] [www.nrel.gov](http://www.nrel.gov).
- [9] [http://www.pv-magazine.com/news/details/beitrag/first-solar-raises-bar-for-cdte-with-215-efficiency-record\\_100018069/#axzz3jflcaJW](http://www.pv-magazine.com/news/details/beitrag/first-solar-raises-bar-for-cdte-with-215-efficiency-record_100018069/#axzz3jflcaJW).
- [10] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop, Solar cell efficiency tables (version 46), *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 23 (2015) 805-812.
- [11] W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T.K. Todorov, Y. Zhu, et al., Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1301465.
- [12] T. Fukano, S. Tajima, T. Ito, Enhancement of Conversion Efficiency of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Thin Film Solar Cells by Improvement of Sulfurization Conditions, *Appl. Phys. Express.* 6 (2013) 62301.

- [13] K.L. Chopra, P.D. Paulson, V. Dutta, Thin-film solar cells: an overview, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 12 (2004) 69-92.
- [14] V.M.Fthenakis, P.D.Moskowitz, Thin-film Photovoltaic Cells: Health and Environmental Issues in their Manufacture Use and Disposal, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 3 (1995) 295-306.
- [15] V. Robles, J.F. Trigo, C. Guillén, J. Herrero, Structural, chemical, and optical properties of tin sulfide thin films as controlled by the growth temperature during co-evaporation and subsequent annealing, *J. Mater. Sci.* 48 (2013) 3943-3949.
- [16] V. Robles, J.F. Trigo, C. Guillén, J. Herrero, Co-evaporated Tin Sulfide Thin Films on Bare and Mo-coated Glass Substrates as Photovoltaic Absorber Layers, *Energy Procedia.* 44 (2014) 96-104.
- [17] V. Robles, J.F. Trigo, C. Guillén, J. Herrero, SnS absorber thin films by co-evaporation: Optimization of the growth rate and influence of the annealing, *Thin Solid Films.* 582 (2015) 249-252.
- [18] V. Robles, J.F. Trigo, C. Guillén, J. Herrero, Copper tin sulfide (CTS) absorber thin films obtained by co-evaporation: Influence of the ratio Cu/Sn, *J. Alloys Compd.* 642 (2015) 40-44.
- [19] S.W. Shin, S.M. Pawar, C.Y. Park, J.H. Yun, J.-H. Moon, J.H. Kim, et al., Studies on  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) absorber layer using different stacking orders in precursor thin films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 95 (2011) 3202-3206.
- [20] J. Malaquias, P.A. Fernandes, P.M.P. Salomé, A.F. da Cunha, Assessment of the potential of tin sulphide thin films prepared by sulphurization of metallic precursors as cell absorbers, *Thin Solid Films.* 519 (2011) 7416-7420.
- [21] N.R. Mathews, C. Colín García, I.Z. Torres, Effect of annealing on structural, optical and electrical properties of pulse electrodeposited tin sulfide films, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 16 (2013) 29-37.
- [22] O. Vigil-Galán, M. Espíndola-Rodríguez, M. Courel, X. Fontané, D. Sylla, V. Izquierdo-Roca, et al., Secondary phases dependence on composition ratio in sprayed  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films and its impact on the high power conversion efficiency, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 117 (2013) 246-250.

- [23] P.A. Fernandes, P.M.P. Salomé, A.F. Da Cunha, Study of polycrystalline  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  films by Raman scattering, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 7600-7606.
- [24] S. Siebentritt, Why are kesterite solar cells not 20% efficient?, *Thin Solid Films.* 535 (2013) 1-4.
- [25] J.J. Loferski, Theoretical considerations governing the choice of the optimum semiconductor for photovoltaic solar energy conversion, *J. Appl. Phys.* 27 (1956) 777-784.
- [26] A. Schneikart, H.J. Schimper, A. Klein, W. Jaegermann, Efficiency limitations of thermally evaporated thin-film SnS solar cells, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 46 (2013) 305109.
- [27] L.A. Burton, A. Walsh, Band alignment in SnS thin-film solar cells: Possible origin of the low conversion efficiency, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 132111.
- [28] J. Andrade-Arvizu, M. Courel-Piedrahita, O. Vigil-Galán, SnS-based thin film solar cells: perspectives over the last 25 years, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 26 (2015) 4541-4556.
- [29] O. Vigil-Galán, M. Courel, J.A. Andrade-Arvizu, Y. Sánchez, M. Espíndola-Rodríguez, E. Saucedo, et al., Route towards low cost-high efficiency second generation solar cells: current status and perspectives, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 26 (2015) 5562-5573.
- [30] P. Sinsersuksakul, L. Sun, S.W. Lee, H.H. Park, S.B. Kim, C. Yang, et al., Overcoming Efficiency Limitations of SnS-Based Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1400496.
- [31] M. Nakashima, J. Fujimoto, T. Yamaguchi, M. Izaki,  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  thin-film solar cells fabricated by sulfurization from NaF/Cu/Sn stacked precursor, *Appl. Phys. Express.* 8 (2015) 42303.
- [32] Q. Chen, X. Dou, Z. Li, Y. Ni, J. Chen, F. Zhou, et al., Study on the photovoltaic property of  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  synthesized by mechanochemical process, *Opt. Int. J. Light Electron Opt.* 125 (2014) 3217-3220.
- [33] M. Gunasekaran, M. Ichimura, Photovoltaic cells based on pulsed electrochemically deposited SnS and photochemically deposited CdS and  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ , *Sol.*

Energy Mater. Sol. Cells. 91 (2007) 774-778.

[34] W. Albers, C. Haas, H.J. Vink, J.D. Wasscher, Investigations on SnS, J. Appl. Phys. 32 (1961) 2200-2225.

[35] K.T. Ramakrishna Reddy, N. Koteswara Reddy, R.W. Miles, Photovoltaic properties of SnS based solar cells, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 90 (2006) 3041-3046.

[36] M. Calixto-Rodriguez, H. Martinez, A. Sanchez-Juarez, J. Campos-Alvarez, A. Tiburcio-Silver, M.E. Calixto, Structural, optical, and electrical properties of tin sulfide thin films grown by spray pyrolysis, Thin Solid Films. 517 (2009) 2497-2499.

[37] A. Sánchez-Juárez, A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz, Fabrication of SnS<sub>2</sub>/SnS heterojunction thin film diodes by plasma-enhanced chemical vapor deposition, Thin Solid Films. 480-481 (2005) 452-456.

[38] A. Sanchez-Juarez, A. Ortíz, Effects of precursor concentration on the optical and electrical properties of Sn<sub>x</sub>S<sub>y</sub> thin films prepared by plasma-enhanced chemical vapour deposition, Semicond. Sci. Technol. 17 (2002) 931-937.

[39] A. Abou Shama, H.M. Zeyada, Electronic dielectric constants of thermally evaporated SnS thin films, Opt. Mater. 24 (2003) 555-561.

[40] L.S. Price, I.P. Parkin, A.M.E. Hardy, R.J.H. Clark, T.G. Hibbert, K.C. Molloy, Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition of Tin Sulfides (SnS, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, and SnS<sub>2</sub>) on Glass, Chem. Mater. 11 (1999) 1792-1799.

[41] M. Khadraoui, N. Benramdane, C. Mathieu, A. Bouzidi, R. Miloua, Z. Kebbab, et al., Optical and electrical properties of thin films grown by spray pyrolysis, Solid State Commun. 150 (2010) 297-300.

[42] L.A. Burton, A. Walsh, Phase Stability of the Earth-Abundant Tin Sulfides SnS, SnS<sub>2</sub>, and Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, J. Phys. Chem. C. 116 (2012) 24262-24267.

[43] A.N. Mariano, K.L. Chopra, Polymorphism in Some IV-VI Compounds Induced by High Pressure and Thin Film Epitaxial Growth, Appl. Phys. Lett. 10 (1967) 282-284.

[44] T. Chattopadhyay, J. Pannetier, H.G. Von Schnering, Neutron diffraction study of the structural phase transition in SnS and SnSe, J. Phys. Chem. Solids. 47 (1986) 879-885.

[45] E. Greyson, J. Barton, T. Odom, Tetrahedral Zinc Blende SnS Nano and

Microcrystals, *Small*. 2 (2006) 368-371.

[46] A. Ibarz, E. Ruiz, S. Alvarez, Electronic Structure of Host Lattices for Intercalation Compounds: SnS<sub>2</sub>, SnSe<sub>2</sub>, ZrS<sub>2</sub>, and TaS<sub>2</sub>, *Chem. Mater.* 10 (1998) 3422-3428.

[47] M. Bletskan, D. Bletskan, Electronic structure of Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> compound with the mixed valency of tin, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 16 (2014) 659-664.

[48] D.I. Bletskan, Phase Equilibrium in binary systems AIVBVI, *J. Ovonic Res.* 1 (2005) 47-52.

[49] A.R.H.F. Ettema, R.A. de Groot, C. Haas, T.S. Turner, Electronic structure of SnS deduced from photoelectron spectra and band-structure calculations, *Phys. Rev. B.* 46 (1992) 7363-7373.

[50] N.K. Reddy, K. Ramesh, R. Ganesan, K.T.R. Reddy, K.R. Gunasekhar, E.S.R. Gopal, Synthesis and characterisation of co-evaporated tin sulphide thin films, *Appl. Phys. A.* 83 (2006) 133-138.

[51] M. Parenteau, C. Carlone, Influence of temperature and pressure on the electronic transitions in SnS and SnSe semiconductors, *Phys. Rev. B.* 41 (1990) 5227-5234.

[52] A.W. Parke, G.P. Srivastava, The Electronic Band Structure of SnS, *Phys. Status Solidi.* 101 (1980) K31-K35.

[53] I. V Slipukhina, D.M. Bercha, Elementary energy bands in isovalent IV–VI orthorhombic and cubic crystals and their solid solutions, *Phys. Status Solidi.* 244 (2007) 650-668.

[54] V.L. Shaposhnikov, A. V Krivosheeva, V.E. Borisenko, J.L. Lazzari, Structure, electronic and optical properties of tin sulfide, 1 (2012) 1-4.

[55] R.E. Banai, L.A. Burton, S.G. Choi, F. Hofherr, T. Sorgenfrei, A. Walsh, et al., Ellipsometric characterization and density-functional theory analysis of anisotropic optical properties of single-crystal  $\alpha$ -SnS, *J. Appl. Phys.* 116 (2014) 013511.

[56] J. Vidal, S. Lany, M. d’Avezac, A. Zunger, A. Zakutayev, J. Francis, et al., Band-structure, optical properties, and defect physics of the photovoltaic semiconductor SnS, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 032104.

- [57] B.D. Malone, E. Kaxiras, Quasiparticle band structures and interface physics of SnS and GeS, *Phys. Rev. B.* 87 (2013) 245312.
- [58] M.J.Powell. E.A.Marseglia, W.Y. Liang, The effect of polytypism on the band structure of SnS<sub>2</sub>, *J. Phys. C Solid State Phys.* 11 (1978) 895-904.
- [59] C. Raisin, Y. Bertrand, J. Robin, Comparison of optical properties and band structures of SnSe<sub>2</sub> and SnS<sub>2</sub>, *Solid State Commun.* 24 (1977) 353-356.
- [60] G. Margaritondo, J.E. Rowe, M. Schluter, H. Kasper, Conduction and valence band density of states of SnS<sub>2</sub>: Theory and experiment, *Solid State Commun.* 22 (1977) 753-757.
- [61] J.Bordas, J.Robertson, A. Jakobsson, Ultraviolet properties and band structure of SnS<sub>2</sub>, SnSe<sub>2</sub>, CdI<sub>2</sub>, PbI<sub>2</sub>, BiI<sub>3</sub> and BiOI crystals, *J. Phys. C Solid State Phys.* 11 (1978) 2607-2622.
- [62] J. Robertson, Electronic structure of SnS<sub>2</sub>, SnSe<sub>2</sub>, CdI<sub>2</sub> and PbI<sub>2</sub>, *J. Phys. C Solid State Phys.* 12 (1979) 4753-4766.
- [63] X. He, H. Shen, Ab initio calculations of band structure and thermophysical properties for SnS<sub>2</sub> and SnSe<sub>2</sub>, *Phys. B Condens. Matter.* 407 (2012) 1146-1152.
- [64] F. Manghi, G. Riegler, C.M. Bertoni, G.B. Bachelet, Band-structure calculation for GaAs and Si beyond the local-density approximation, *Phys. Rev. B.* 31 (1985) 3680-3688.
- [65] J.E. Jaffe, A. Zunger, Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors CuAlS<sub>2</sub>, CuGaS<sub>2</sub>, CuInS<sub>2</sub>, CuAlSe<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub>, and CuInSe<sub>2</sub>, *Phys. Rev. B.* 28 (1983) 5822-5847.
- [66] H. Noguchi, A. Setiyadi, H. Tanamura, T. Nagatomo, O. Omoto, Characterization of vacuum-evaporated tin sulfide film for solar cell materials, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 35 (1994) 325-331.
- [67] P.A. Fernandes, P.M.P. Salomé, A.F. Da Cunha, Cu<sub>x</sub>SnS<sub>x+1</sub> (x = 2, 3) thin films grown by sulfurization of metallic precursors deposited by dc magnetron sputtering, *Phys. Status Solidi (C).* 7 (2010) 901-904.
- [68] D. Tiwari, T.K. Chaudhuri, T. Shripathi, U. Deshpande, R. Rawat, Non-toxic, earth-abundant 2% efficient Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> solar cell based on tetragonal films direct-coated from

single metal-organic precursor solution, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 113 (2013) 165-170.

[69] D.M. Berg, R. Djemour, L. Gütay, G. Zoppi, S. Siebentritt, P.J. Dale, Thin film solar cells based on the ternary compound  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , *Thin Solid Films.* 520 (2012) 6291-6294.

[70] T.A. Kuku, O.A. Fakolujo, Photovoltaic characteristics of thin films of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , *Sol. Energy Mater.* 16 (1987) 199-204.

[71] V.M. Dzhagan, A.P. Litvinchuk, M. Kruszynska, J. Kolny-Olesiak, M.Y. Valakh, D.R.T. Zahn, Raman Scattering Study of  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  Colloidal Nanocrystals, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 27554-27558.

[72] D. Avellaneda, M.T.S. Nair, P.K. Nair,  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  and  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  Thin Films via Chemical Deposition for Photovoltaic Application, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) D346-D352.

[73] M. Bouaziz, J. Ouerfelli, M. Amlouk, S. Belgacem, Structural and optical properties of  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  sprayed thin films, *Phys. Status Solidi.* 204 (2007) 3354-3360.

[74] Z. Su, K. Sun, Z. Han, F. Liu, Y. Lai, J. Li, et al., Fabrication of ternary Cu–Sn–S sulfides by a modified successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 16346-16352.

[75] M.T.S.Nair. C.López-Mata. O.Gómez-Daza. P.K. Nair, Copper tin sulfide semiconductor thin films produced by heating  $\text{SnS}$ – $\text{CuS}$  layers deposited from chemical bath, *Semicond. Sci. Technol.* 18 (2003) 755-759.

[76] M. Bouaziz, M. Amlouk, S. Belgacem, Structural and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  sprayed thin films, *Thin Solid Films.* 517 (2009) 2527-2530.

[77] P.A. Fernandes, P.M.P. Salomé, A.F. da Cunha, A study of ternary  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  and  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  thin films prepared by sulfurizing stacked metal precursors, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 43 (2010) 215403.

[78] H. Dahman, S. Rabaoui, A. Alyamani, L. El Mir, Structural, morphological and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  thin film synthesized by spin coating technique, *Vacuum.* 101 (2014) 208-211.

[79] C. Wu, Z. Hu, C. Wang, H. Sheng, J. Yang, Y. Xie, Hexagonal  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  with metallic character: Another category of conducting sulfides, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 143104.

- [80] M. Onoda, X.A. Chen, A. Sato, H. Wada, Crystal structure and twinning of monoclinic  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , *Mater. Res. Bull.* 35 (2000) 1563-1570.
- [81] D.M. Berg, R. Djemour, L. Gutay, S. Siebentritt, P.J. Dale, X. Fontané, et al., Raman analysis of monoclinic  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  thin films, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 192103-192104.
- [82] X. Chen, X. Wang, C. An, J. Liu, Y. Qian, Preparation and characterization of ternary Cu–Sn–E (E=S, Se) semiconductor nanocrystallites via a solvothermal element reaction route, *J. Cryst. Growth.* 256 (2003) 368-376.
- [83] Y. Li, W. Ling, Q. Han, T.W. Kim, W. Shi, Localized surface plasmon resonances and its related defects in orthorhombic  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  nanocrystals, *J. Alloys Compd.* 633 (2015) 347-352.
- [84] Y. Goto, Y. Kamihara, M. Matoba, First principles calculations of electronic structures for orthorhombic and monoclinic  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ , *Phys. Status Solidi.* 10 (2013) 1127-1129.
- [85] Y.-T. Zhai, S. Chen, J.-H. Yang, H.-J. Xiang, X.-G. Gong, A. Walsh, et al., Structural diversity and electronic properties of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  (X=S, Se): A first-principles investigation, *Phys. Rev. B.* 84 (2011) 75213.
- [86] D. Wu, C. Knowles, L.L. Chang, Copper-Tin Sulphides in the System Cu-Sn-S, *Mineral. Mag.* 50 (1986) 323-325.
- [87] Y.Goto, Y.Sakai, Y.Kamihara, M. Matoba, Electronic structure and transport properties of Cu-deficient kuramite  $\text{Cu}_{3-x}\text{SnS}_4$ , *Jpn. J. Appl. Phys.* 54 (2015) 21801.
- [88] Y. Xiong, Y. Xie, G. Du, H. Su, From 2D Framework to Quasi-1D Nanomaterial: Preparation, Characterization, and Formation Mechanism of  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  Nanorods, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 2953-2959.
- [89] F. Benedetto, D. Borrini, A. Caneschi, G. Fornaciai, M. Innocenti, A. Lavacchi, et al., Magnetic properties and cation ordering of nanopowders of the synthetic analogue of kuramite,  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$ , *Phys. Chem. Miner.* 38 (2011) 483-490.
- [90] S. Jaulmes, J. Rivet, P. Laruelle, Cuivre-étain-soufre  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ , *Acta Crystallogr. Sect. B.* 33 (1977) 540-542.
- [91] S. Fiechter, M. Martinez, G. Schmidt, W. Henrion, Y. Tamm, Phase relations and



optical properties of semiconducting ternary sulfides in the system Cu–Sn–S, *J. Phys. Chem. Solids*. 64 (2003) 1859-1862.

[92] R. Schurr, A. Hölzing, R. Hock, Real-time investigations on the formation reactions during annealing of sulfurized Cu-Sn precursors, *Thin Solid Films*. 519 (2011) 7412–7415.

[93] H. Guan, H. Shen, C. Gao, X. He, Structural and optical properties of Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> and Cu<sub>3</sub>SnS<sub>4</sub> thin films by successive ionic layer adsorption and reaction, *J. Mater. Sci. Mater. Electron*. 24 (2013) 1490-1494.

[94] A. Shigemi, T. Maeda, T. Wada, First-principles calculation of Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> and related compounds, *Phys. Status Solidi*. 252 (2015) 1230-1234.

[95] V.L. Shaposhnikov, A. V Krivosheeva, V.E. Borisenko, J.-L. Lazzari, First-principle calculations of band-structures and optical properties of SnS, Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> for photovoltaics, in: 27th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. Exhib., (2012) 2364-2367.

[96] S. Chen, J.-H. Yang, X.G. Gong, A. Walsh, S.-H. Wei, Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>, *Phys. Rev. B*. 81 (2010) 245204.

[97] J. Paier, R. Asahi, A. Nagoya, G. Kresse, Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> as a potential photovoltaic material: A hybrid Hartree-Fock density functional theory study, *Phys. Rev. B*. 79 (2009) 115126.

[98] U. Ghorpade, M. Suryawanshi, S.W. Shin, K. Gurav, P. Patil, S. Pawar, et al., Towards environmentally benign approaches for the synthesis of CZTSSe nanocrystals by a hot injection method: a status review, *Chem. Commun*. 50 (2014) 11258-11273.

[99] A. Walsh, S. Chen, S.H. Wei, X.G. Gong, Kesterite thin-film solar cells: Advances in materials modelling of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>, *Adv. Energy Mater*. 2 (2012) 400-409.

[100] S. Siebentritt, S. Schorr, Kesterites a challenging material for solar cells, *Prog. Photovoltaics Res. Appl*. 20 (2012) 512-519.

[101] S. Schorr, The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and X-ray diffraction study, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 95 (2011) 1482-1488.

[102] S. Hall, J. Szymanski, J. Stewart, Kesterite Cu<sub>2</sub>(Zn,Fe)SnS<sub>4</sub> and stannite Cu<sub>2</sub>(FeZn)S<sub>4</sub>, structurally similar but distinct Minerals, *Can. Mineral*. 16 (1978) 131-137.

- [103] S. Chen, A. Walsh, Y. Luo, J.-H. Yang, X.G. Gong, S.-H. Wei, Wurtzite-derived polytypes of kesterite and stannite quaternary chalcogenide semiconductors, *Phys. Rev. B.* 82 (2010) 195203.
- [104] F.J. Fan, L. Wu, S.H. Yu, Energetic I-III-VI<sub>2</sub> and I<sub>2</sub>-II-IV-VI<sub>4</sub> nanocrystals: synthesis, photovoltaic and thermoelectric applications, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 190–208.
- [105] J.J. Scragg, *Copper Zinc Tin Sulfide Thin Films for Photovoltaics: Synthesis and Characterisation by Electrochemical Methods*, Springer Science & Business Media, 2011.
- [106] I.D. Olekseyuk, I. V Dudchak, L. V Piskach, Phase equilibria in the Cu<sub>2</sub>S–ZnS–SnS<sub>2</sub> system, *J. Alloys Compd.* 368 (2004) 135-143.
- [107] F. Hergert, R. Hock, Predicted formation reactions for the solid-state syntheses of the semiconductor materials Cu<sub>2</sub>SnX<sub>3</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnSnX<sub>4</sub> (X =S, Se) starting from binary chalcogenides, *Thin Solid Films.* 515 (2007) 5953-5956.
- [108] R. Schurr, A. Hölzing, S. Jost, R. Hock, T. Voß, J. Schulze, et al., The crystallisation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin film solar cell absorbers from co-electroplated Cu-Zn-Sn precursors, *Thin Solid Films.* 517 (2009) 2465–2468.
- [109] S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh, S.-H. Wei, Crystal and electronic band structure of Cu<sub>2</sub>ZnSnX<sub>4</sub> (X=S and Se) photovoltaic absorbers: First-principles insights, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 41903.
- [110] C. Persson, Electronic and optical properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 3710.
- [111] S. Botti, D. Kammerlander, M.A.L. Marques, Band structures of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> from many-body methods, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 241915.
- [112] I.Camps, J.Coutinho, and M.Mir, A.F. da Cunha, M.J.Rayson, P.R. Briddon, Elastic and optical properties of Cu<sub>2</sub>ZnSn(Se<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub> alloys: density functional calculations, *Semicond. Sci. Technol.* 27 (2012) 115001.
- [113] K.T. Ramakrishna Reddy, P. Purandhara Reddy, P.K. Datta, R.W. Miles, Formation of polycrystalline SnS layers by a two-step process, *Thin Solid Films.* 403-404 (2002) 116-119.
- [114] K.T. Ramakrishna Reddy, P. Purandhara Reddy, Structural studies on SnS films

grown by a two-stage process, *Mater. Lett.* 56 (2002) 108-111.

[115] M. Leach, K.T.R. Reddy, M. V Reddy, J.K. Tan, D.Y. Jang, R.W. Miles, Tin sulphide thin films synthesised using a two step process, *Energy Procedia*. 15 (2012) 371-378.

[116] N. Aihara, H. Araki, A. Takeuchi, K. Jimbo, H. Katagiri, Fabrication of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  thin films by sulfurization of evaporated Cu-Sn precursors for solar cells, *Phys. Status Solidi*. 10 (2013) 1086-1092.

[117] P.A. Fernandes, P.M.P. Salomé, A.F. da Cunha, Growth and Raman scattering characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films, *Thin Solid Films*. 517 (2009) 2519-2523.

[118] H. Araki, Y. Kubo, A. Mikaduki, K. Jimbo, W.S. Maw, H. Katagiri, et al., Preparation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by sulfurizing electroplated precursors, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 93 (2009) 996-999.

[119] J.J. Scragg, D.M. Berg, P.J. Dale, A 3.2% efficient Kesterite device from electrodeposited stacked elemental layers, *J. Electroanal. Chem.* 646 (2010) 52-59.

[120] H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, T. Yokota, Preparation and evaluation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by sulfurization of E-B evaporated precursors, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 49 (1997) 407-414.

[121] A. Ennaoui, M. Lux-Steiner, A. Weber, D. Abou-Ras, I. Kötschau, H.-W. Schock, et al.,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cells from electroplated precursors: Novel low-cost perspective, *Thin Solid Films*. 517 (2009) 2511-2514.

[122] A. Weber, R. Mainz, H.W. Schock, On the Sn loss from thin films of the material system Cu–Zn–Sn–S in high vacuum, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 013516.

[123] Delbos, S., Kesterite thin films for photovoltaics : a review, *EPJ Photovolt.* 3 (2012) 35004.

[124] A. Redinger, D.M. Berg, P.J. Dale, S. Siebentritt, The consequences of kesterite equilibria for efficient solar cells, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 3320-3323.

[125] P.M.P. Salomé, J. Malaquias, P.A. Fernandes, M.S. Ferreira, J.P. Leitão, A.F. da Cunha, et al., The influence of hydrogen in the incorporation of Zn during the growth of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 95 (2011) 3482-3489.

[126] P.A. Fernandes, P.M.P. Salomé, A.F. da Cunha, Precursors' order effect on the

- properties of sulfurized  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films, *Semicond. Sci. Technol.* 24 (2009) 105013.
- [127] L. Grenet, S. Bernardi, D. Kohen, C. Lepoittevin, S. Noël, N. Karst, et al.,  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$  based solar cell produced by selenization of vacuum deposited precursors, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 101 (2012) 11-14.
- [128] O.E. Ogah, G. Zoppi, I. Forbes, R.W. Miles, Thin films of tin sulphide for use in thin film solar cell devices, *Thin Solid Films.* 517 (2009) 2485-2488.
- [129] M. Devika, K.T. Ramakrishna Reddy, N. Koteeswara Reddy, K. Ramesh, R. Ganesan, E.S.R. Gopal, et al., Microstructure dependent physical properties of evaporated tin sulfide films, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 023518.
- [130] L.L. Baranowski, P. Zawadzki, S. Christensen, D. Nordlund, S. Lany, A.C. Tamboli, et al., Control of Doping in  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  through Defects and Alloying, *Chem. Mater.* 26 (2014) 4951-4959.
- [131] B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhu, N.A. Bojarczuk, S.J. Chey, S. Guha, Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  absorber, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 21 (2013) 72-76.
- [132] K. Wang, O. Gunawan, T. Todorov, B. Shin, S.J. Chey, N.A. Bojarczuk, et al., Thermally evaporated  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 3508.
- [133] C. Cifuentes, M. Botero, E. Romero, C. Calderon, G. Gordillo, Optical and structural studies on SnS films grown by co-evaporation, *Brazilian J. Phys.* 36 (2006) 1046-1049.
- [134] A. Kanai, H. Araki, A. Takeuchi, H. Katagiri, Annealing temperature dependence of photovoltaic properties of solar cells containing  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  thin films produced by co-evaporation, *Phys. Status Solidi.* (2015) 1239-1243.
- [135] A. Kanai, K. Toyonaga, K. Chino, H. Katagiri, H. Araki, Fabrication of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  thin-film solar cells with power conversion efficiency of over 4%, *Jpn. J. Appl. Phys.* 54 (2015) 08KC06.
- [136] T. Srinivasa Reddy, R. Amiruddin, M.C. Santhosh Kumar, Deposition and characterization of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  thin films by co-evaporation for photovoltaic application, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 143 (2015) 128-134.

- [137] T. Tanaka, D. Kawasaki, M. Nishio, Q. Guo, H. Ogawa, Fabrication of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by co-evaporation, *Phys. Status Solidi*. 3 (2006) 2844-2847.
- [138] H. Katagiri, K. Jimbo, W.S. Maw, K. Oishi, M. Yamazaki, H. Araki, et al., Development of CZTS-based thin film solar cells, *Thin Solid Films*. 517 (2009) 2455-2460.
- [139] T. Washio, T. Shinji, S. Tajima, T. Fukano, T. Motohiro, K. Jimbo, et al., 6% Efficiency  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based thin film solar cells using oxide precursors by open atmosphere type CVD, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 4021-4024.
- [140] S. Lopez, A. Ortiz, Spray pyrolysis deposition of  $\text{Sn}_x\text{S}_y$  thin films, *Semicond. Sci. Technol.* 9 (1994) 2130-2133.
- [141] N. Kamoun, H. Bouzouita, B. Rezig, Fabrication and characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films deposited by spray pyrolysis technique, *Thin Solid Films*. 515 (2007) 5949-5952.
- [142] D. Avellaneda, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Photovoltaic structures using chemically deposited tin sulfide thin films, *Thin Solid Films*. 517 (2009) 2500-2502.
- [143] Z. Zhou, Y. Wang, D. Xu, Y. Zhang, Fabrication of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  screen printed layers for solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 94 (2010) 2042–2045.
- [144] N.G. Deshpande, A.A. Sagade, Y.G. Gudage, C.D. Lokhande, R. Sharma, Growth and characterization of tin disulfide ( $\text{SnS}_2$ ) thin film deposited by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) technique, *J. Alloys Compd.* 436 (2007) 421-426.
- [145] S.S. Mali, B.M. Patil, C.A. Betty, P.N. Bhosale, Y.W. Oh, S.R. Jadkar, et al., Novel synthesis of kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanoflakes by successive ionic layer adsorption and reaction technique: Characterization and application, *Electrochim. Acta*. 66 (2012) 216-221.
- [146] K. Hartman, J.L. Johnson, M.I. Bertoni, D. Recht, M.J. Aziz, M.A. Scarpulla, et al., SnS thin-films by RF sputtering at room temperature, *Thin Solid Films*. 519 (2011) 7421-7424.
- [147] R. Nakamura, K. Tanaka, H. Uchiki, K. Jimbo, T. Washio, H. Katagiri,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film deposited by sputtering with  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  compound target, *Jpn. J. Appl. Phys.* 53 (2014) 02BC10.

- [148] W. Wang, K.K. Leung, W.K. Fong, S.F. Wang, Y.Y. Hui, S.P. Lau, et al., Molecular beam epitaxy growth of high quality p-doped SnS van der Waals epitaxy on a graphene buffer layer, *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 093520.
- [149] H.R. Moutinho, M. Young, S. Harvey, C.-S. Jiang, C. Perkins, S. Wilson, et al., Epitaxial growth of CZTS on Si substrates investigated with electron backscatter diffraction, in: *Photovolt. Spec. Conf. (PVSC), 2014 IEEE 40th, IEEE, 2014*: pp. 2379-2383.
- [150] N. Sato, M. Ichimura, E. Arai, Y. Yamazaki, Characterization of electrical properties and photosensitivity of SnS thin films prepared by the electrochemical deposition method, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 85 (2005) 153-165.
- [151] S.M. Pawar, B.S. Pawar, A. V Moholkar, D.S. Choi, J.H. Yun, J.H. Moon, et al., Single step electrosynthesis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) thin films for solar cell application, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 4057-4061.
- [152] P. Sinsersuksakul, J. Heo, W. Noh, A.S. Hock, R.G. Gordon, Atomic Layer Deposition of Tin Monosulfide Thin Films, *Adv. Energy Mater.* 1 (2011) 1116–1125.
- [153] E. Thimsen, S.C. Riha, S. V Baryshev, A.B.F. Martinson, J.W. Elam, M.J. Pellin, Atomic Layer Deposition of the Quaternary Chalcogenide  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , *Chem. Mater.* 24 (2012) 3188-3196.
- [154] J.F. Trigo, J. Herrero, M.T. Gutiérrez, F. Briones, Procedimiento para depositar calcogenuros por co-evaporación física, *Oficina española de patentes y marcas* (2013).
- [155] A. Bollero, J.F. Trigo, J. Herrero, M.T. Gutiérrez, Simplified modulated evaporation process for the production of  $\text{CuInS}_2$  films with reduced substrate temperatures, *Thin Solid Films.* 517 (2009) 2167-2170.
- [156] T. Kobayashi, K. Jimbo, K. Tsuchida, S. Shinoda, T. Oyanagi, H. Katagiri, Investigation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  -Based Thin Film Solar Cells Using Abundant Materials, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) 783-784.
- [157] I. Repins, C. Beall, N. Vora, C. DeHart, D. Kuciauskas, P. Dippo, et al., Co-evaporated  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  films and devices, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 101 (2012) 154-159.
- [158] J.J. Scragg, Studies of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  films prepared by sulfurisation of

electrodeposited precursors, University of Bath, 2010.

[159] K. Muska, M. Kauk, M. Altosaar, M. Pilvet, M. Grossberg, O. Volobujeva, Synthesis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  monograin powders with different compositions, *Energy Procedia*. 10 (2011) 203-207.

[160] H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W.S. Maw, T. Fukano, et al., Enhanced Conversion Efficiencies of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -Based Thin Film Solar Cells by Using Preferential Etching Technique, *Appl. Phys. Express*. 1 (2008) 41201.

[161] H. Yoo, J. Kim, Growth of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films using sulfurization of stacked metallic films, *Thin Solid Films*. 518 (2010) 6567-6572.

[162] B. Meyer, Elemental sulfur, *Chem. Rev.* 76 (1976) 367-388.

[163] B.A. Schubert, B. Marsen, S. Cinque, T. Unold, R. Klenk, S. Schorr, et al.,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cells by fast co-evaporation, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 19 (2011) 93-96.

[164] J. López-García, C. Guillén, Adjustment of the selenium amount provided during formation of  $\text{CuInSe}_2$  thin films from the metallic precursors, *Phys. Status Solidi*. 206 (2009) 84-90.

[165] L.S. Birks, H. Friedman, Particle Size Determination from X-Ray Line Broadening, *J. Appl. Phys.* 17 (1946) 687-692.

[166] C. Guillén,  $\text{CuInS}_2$  thin films grown sequentially from binary sulfides as compared to layers evaporated directly from the elements, *Semicond. Sci. Technol.* 21 (2006) 709-712.

[167] K.Bindu, P.K. Nair, Semiconducting tin selenide thin films prepared by heating Se-Sn layers, *Semicond. Sci. Technol.* 19 (2004) 1348-1353.

[168] S.M. Sze, K.K. Ng, *Physics of semiconductor devices*, John Wiley & Sons, 2006.

[169] International Centre for Diffraction Data (ICDD), file number 00-023-0677 for  $\text{SnS}_2$ .

[170] International Centre for Diffraction Data (ICDD), file number 00-014-0619 for  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ .

[171] International Centre for Diffraction Data (ICDD), file number 00-039-0354 for

SnS.

[172] S.K. Panda, A. Antonakos, E. Liarokapis, S. Bhattacharya, S. Chaudhuri, Optical properties of nanocrystalline SnS<sub>2</sub> thin films, *Mater. Res. Bull.* 42 (2007) 576-583.

[173] C. Shi, Z. Chen, G. Shi, R. Sun, X. Zhan, X. Shen, Influence of annealing on characteristics of tin disulfide thin films by vacuum thermal evaporation, *Thin Solid Films*. 520 (2012) 4898-4901.

[174] C. Khélia, K. Boubaker, T. Ben Nasrallah, M. Amlouk, S. Belgacem, Morphological and thermal properties of  $\beta$ -SnS<sub>2</sub> sprayed thin films using Boubaker polynomials expansion, *J. Alloys Compd.* 477 (2009) 461-467.

[175] J.M. Dona, J. Herrero, Process and Film Characterization of Chemical-Bath-Deposited ZnS Thin Films, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 205-210.

[176] C. Guillén, M.A. Martínez, J. Herrero, Accurate control of thin film CdS growth process by adjusting the chemical bath deposition parameters, *Thin Solid Films*. 335 (1998) 37-42.

[177] C. Guillén, T. García, J. Herrero, M.T. Gutiérrez, F. Briones, Tailoring growth conditions for modulated flux deposition of In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films, *Thin Solid Films*. 451-452 (2004) 112-115.

[178] International Centre for Diffraction Data (ICDD), file number 04-004-0673 for Sn tetragonal.

[179] L. Amalraj, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, Spray pyrolysed tin disulphide thin film and characterisation, *J. Cryst. Growth*. 234 (2002) 683-689.

[180] J. George, K.S. Joseph, Effect of heating on the electrical and optical properties of tin disulphide thin films, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 16 (1983) 33-38.

[181] A. Tanuševski, D. Poelman, Optical and photoconductive properties of SnS thin films prepared by electron beam evaporation, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 80 (2003) 297-303.

[182] B. Thangaraju, P. Kaliannan, Spray pyrolytic deposition and characterization of SnS and SnS<sub>2</sub> thin films, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 33 (2000) 1054-1059.

[183] International Centre for Diffraction Data (ICDD), file number 00-039-0970 for



$\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$ .

[184] H. Zhang, M. Xie, S. Zhang, Y. Xiang, Fabrication of highly crystallized  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  thin films through sulfurization of Sn-rich metallic precursors, *J. Alloys Compd.* 602 (2014) 199-203.

[185] International Centre for Diffraction Data (ICDD), file number 01-089-2877 for  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ .

[186] International Centre for Diffraction Data (ICDD), file number 00-006-0464 for  $\text{CuS}$ .

[187] International Centre for Diffraction Data (ICDD), file number 00-036-0217 for  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$ .

[188] International Centre for Diffraction Data (ICDD), file number 04-009-7947 for  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ .

[189] S. Yaşar, S. Kahraman, S. Çetinkaya, İ. Bilican, Improved characteristics for chemically grown  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  promising solar absorbers through the use of TritonX-100® surfactant, *J. Alloys Compd.* 618 (2015) 217–221.

[190] J. Li, C. Xue, Y. Wang, G. Jiang, W. Liu, C. Zhu,  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  solar cells fabricated by chemical bath deposition–annealing of SnS/Cu stacked layers, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 144 (2016) 281–288.

[191] R. Bodeux, J. Leguay, S. Delbos, Influence of composition and annealing on the characteristics of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  thin films grown by cosputtering at room temperature, *Thin Solid Films.* 582 (2015) 229-232.

[192] Y. Dong, J. He, X. Li, W. Zhou, Y. Chen, L. Sun, et al., Synthesis and optimized sulfurization time of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  thin films obtained from stacked metallic precursors for solar cell application, *Mater. Lett.* 160 (2015) 468-471.

[193] M. Bouaziz, K. Boubaker, M. Amlouk, S. Belgacem, Effect of Cu/Sn Concentration Ratio on the Phase Equilibrium-Related Properties of Cu-Sn-S Sprayed Materials, *J. Phase Equilibria Diffus.* 31 (2010) 498-503.

[194] International Centre for Diffraction Data (ICDD), file number 00-029-0584 for  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ .

- [195] International Centre for Diffraction Data (ICDD), file number 00-053-0522 for  $\text{Cu}_2\text{S}$ .
- [196] Y. X. Guo, W. J. Cheng, J. C. Jiang, J. H. Chu, The effect of substrate temperature, Cu/Sn ratio and post-annealing on the phase-change and properties of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  film deposited by ultrasonic spray pyrolysis, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* (2016) 1-11.
- [197] V.P. Vani, M.V. Reddy, K.T. Reddy, Thickness-Dependent Physical Properties of Coevaporated  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  Films, *ISRN Condens. Matter Phys.* 2013 (2013) 1-6.
- [198] D. Avellaneda, M.T.S. Nair, P.K. Nair,  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  and  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  Thin Films via Chemical Deposition for Photovoltaic Application, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) D346-D352.
- [199] I. Grozdanov, M. Najdoski, Optical and Electrical Properties of Copper Sulfide Films of Variable Composition, *J. Solid State Chem.* 114 (1995) 469-475.
- [200] International Centre for Diffraction Data (ICDD), file number 00-026-0575 for  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .
- [201] F. Jiang, H. Shen, J. Jin, W. Wang, Preparation and Optoelectronic Properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Film, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) H565-H569.
- [202] F.-J. Fan, L. Wu, M. Gong, S.Y. Chen, G.Y. Liu, H.-B. Yao, et al., Linearly arranged polytypic CZTSSe nanocrystals, *Sci. Rep.* 2 (2012) 952-958.
- [203] X. Lu, Z. Zhuang, Q. Peng, Y. Li, Wurtzite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanocrystals: a novel quaternary semiconductor, *Chem. Commun.* 47 (2011) 3141-3143.
- [204] U. V Ghorpade, M.P. Suryawanshi, S.W. Shin, C.W. Hong, I. Kim, J.H. Moon, et al., Wurtzite CZTS nanocrystals and phase evolution to kesterite thin film for solar energy harvesting, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 19777-19788.
- [205] Z.-X. Chang, W.-H. Zhou, D.-X. Kou, Z.-J. Zhou, S.-X. Wu, Phase-dependent photocatalytic  $\text{H}_2$  evolution of copper zinc tin sulfide under visible light, *Chem. Commun.* 50 (2014) 12726-12729.
- [206] Z. Su, C. Yan, K. Sun, Z. Han, F. Liu, J. Liu, et al., Preparation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by sulfurizing stacked precursor thin films via successive ionic layer adsorption and reaction method, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 7678-7682.
- [207] S. Kahraman, M. Podlogar, S. Bernik, H. Güder, Facile Synthesis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Photovoltaic Absorber Thin Films via Sulfurization of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3/\text{ZnS}$  Layers., *Metall. Mater. Trans. Part A.* 45 (2014) 2326-2334.

[208] W.-C. Hsu, I. Repins, C. Beall, C. DeHart, B. To, W. Yang, et al., Growth mechanisms of co-evaporated kesterite: a comparison of Cu-rich and Zn-rich composition paths, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 22 (2014) 35-43.

[209] L. Sun, J. He, H. Kong, F. Yue, P. Yang, J. Chu, Structure, composition and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films deposited by Pulsed Laser Deposition method, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 95 (2011) 2907-2913.

[210] S.A. Vanalakar, S.W. Shin, G.L. Agawane, M.P. Suryawanshi, K. V Gurav, P.S. Patil, et al., Effect of post-annealing atmosphere on the grain-size and surface morphological properties of pulsed laser deposited CZTS thin films, *Ceram. Int.* 40 (2014) 15097-15103.

[211] S.W. Shin, S.M. Pawar, C.Y. Park, J.H. Yun, J.-H. Moon, J.H. Kim, et al., Studies on  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) absorber layer using different stacking orders in precursor thin films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 95 (2011) 3202-3206.

[212] J.-S. Seol, S.-Y. Lee, J.-C. Lee, H.-D. Nam, K.-H. Kim, Electrical and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films prepared by rf magnetron sputtering process, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 75 (2003) 155-162.

[213] T. Tanaka, T. Nagatomo, D. Kawasaki, M. Nishio, Q. Guo, A. Wakahara, et al., Preparation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by hybrid sputtering, *J. Phys. Chem. Solids.* 66 (2005) 1978-1981.

[214] F. Liu, Y. Li, K. Zhang, B. Wang, C. Yan, Y. Lai, et al., In situ growth of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by reactive magnetron co-sputtering, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 94 (2010) 2431-2434.

[215] H. Katagiri, K. Saitoh, T. Washio, H. Shinohara, T. Kurumadani, S. Miyajima, Development of thin film solar cell based on  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 65 (2001) 141-148.

[216] H. Katagiri, N. Ishigaki, T. Ishida, K. Saito, Characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Thin Films Prepared by Vapor Phase Sulfurization, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) 500-504.

[217] J.C. González, P.A. Fernandes, G.M. Ribeiro, A. Abelenda, E.R. Viana, P.M.P.

Salomé, et al., Influence of the sulphurization time on the morphological, chemical, structural and electrical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  polycrystalline thin films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 123 (2014) 58-64.

[218] International Centre for Diffraction Data (ICDD), file number 00-042-1120 for Mo bcc.

[219] S.A. Bashkirov, V.F. Gremenok, V.A. Ivanov, V. V Lazenka, K. Bente, Tin sulfide thin films and Mo/p-SnS/n-CdS/ZnO heterojunctions for photovoltaic applications, *Thin Solid Films.* 520 (2012) 5807-5810.

[220] S.A. Bashkirov, V.F. Gremenok, V.A. Ivanov, V. V Shevtsova, Microstructure and electrical properties of SnS thin films, *Phys. Solid State.* 54 (2012) 2497-2502.

[221] International Centre for Diffraction Data (ICDD), file number 96-900-8475 for Mo fcc.

## APÉNDICE

### Publicaciones y Contribuciones a Congresos

#### A Publicaciones internacionales

- V. Robles, J.F. Trigo, C. Guillén, J. Herrero, *Wide-Gap tin sulfide thin films characteristics depending on the preparation parameters*, Proceedings of the 27th EU-PVSEC'12: 2759 – 2762, 2012. ISBN: 3-936338-28-0.
- V. Robles, J.F. Trigo, C. Guillén, J. Herrero, *Structural, chemical, and optical properties of tin sulfide thin films as controlled by the growth temperature during co-evaporation and subsequent annealing*, J. Mater. Sci. 48 (2013) 3943–3949.
- V. Robles, J.F. Trigo, C. Guillén, J. Herrero, *Influence of the sulfur partial pressure on the structural, chemical and optical properties of the tin sulfide thin films*, Proceedings of the 28th EU-PVSEC'13: 2256 – 2258, 2013. ISBN: 3-936338-33-7.
- V. Robles, J.F. Trigo, C. Guillén, J. Herrero, *Co-evaporated Tin Sulfide Thin Films on Bare and Mo-coated Glass Substrates as Photovoltaic Absorber Layers*, Energy Procedia. 44 (2014) 96–104.
- V. Robles, J.F. Trigo, C. Guillén, J. Herrero, *SnS absorber thin films by co-evaporation: Optimization of the growth rate and influence of the annealing*, Thin Solid Films. 582 (2015) 249–252.
- V. Robles, J.F. Trigo, C. Guillén, J. Herrero, *Copper tin sulfide (CTS) absorber thin films obtained by co-evaporation: Influence of the ratio Cu/Sn*, J. Alloys Compd. 642 (2015) 40–44.
- V. Robles, J.F. Trigo, C. Guillén, J. Herrero, *Growth of SnS thin films by co-evaporation and sulfurization for use as absorber layers in solar cells*, Mater. Chem. Phys. 167 (2015) 165-170.
- V. Robles, J.F. Trigo, C. Guillén, J. Herrero, *Tin sulfide (Sn<sub>x</sub>S<sub>y</sub>) thin films obtained by co-evaporation: influence on the properties of the annealing in different atmospheres* Proceedings of the 31st EU-PVSEC'15: 1194 – 1197, 2015. ISBN: 3-936338-39-6.

## B Contribuciones a Congresos

- 27th European PV Solar Energy Conference and Exhibition (EU PVSEC) 2012. FRANKFURT, ALEMANIA Septiembre 2012: V. Robles, J.F. Trigo, C. Guillén, J. Herrero, *Wide-gap tin sulfide film characteristics depending on the preparation parameters.*

- European Materials Research Society (E-MRS) Spring Meeting 2013. ESTRASBURGO, FRANCIA Mayo 2013: V. Robles, J.F. Trigo, C. Guillén, J. Herrero, *Co-evaporated Tin Sulfide Thin Films on Bare and Mo-coated Glass Substrates as Photovoltaic Absorber Layers.*

- 28th European PV Solar Energy Conference and Exhibition (EU PVSEC) 2013. PARÍS, FRANCIA Octubre 2013: V. Robles, J.F. Trigo, C. Guillén, J. Herrero, *Influence of the sulfur partial pressure on the structural, chemical and optical properties of tin sulfide thin films.*

- European Materials Research Society (E-MRS) Spring Meeting 2014. LILLE, FRANCIA Mayo 2014: V. Robles, J.F. Trigo, C. Guillén, J. Herrero, *SnS absorber thin films by co-evaporation: optimization of the growth rate and influence of the annealing.*

- XIII Congreso Nacional de Materiales. BARCELONA, ESPAÑA Junio 2014: V. Robles, J.F. Trigo, C. Guillén, J. Herrero, *Síntesis de sulfuros de estaño por co-evaporación para su uso en aplicaciones fotovoltaicas.*

- European Materials Research Society E-MRS Spring Meeting 2015. LILLE, FRANCIA Mayo 2015: V. Robles, J.F. Trigo, C. Guillén, J. Herrero, *Copper tin sulfide ( $Cu_xSnS_y$ ) thin films evaporated with high copper rate: evolution of the crystalline phases with the substrate temperature and subsequent annealing in sulfur.*

- 31st European PV Solar Energy Conference and Exhibition (EU PVSEC) 2015. HAMBURGO, ALEMANIA, Septiembre 2015: V. Robles, J.F. Trigo, C. Guillén, J. Herrero, *Tin sulfide ( $Sn_xS_y$ ) thin films obtained by co-evaporation: influence on the properties of the annealing in different atmospheres.*

# C.Artículos

