



Conference: Congreso Interdisciplinario de Energías Renovables -
Mantenimiento Industrial - Mecatrónica e Informática

Booklets



RENIECYT

Registro Nacional de Instituciones
y Empresas Científicas y Tecnológicas

2015-20795

CONACYT

LATINDEX - Research Gate - DULCINEA - CLASE - Sudoc - HISPANA - SHERPA UNIVERSIA - E-Revistas - Google Scholar
DOI - REBID - Mendeley - DIALNET - ROAD - ORCID

Title: Síntesis y caracterización de películas delgadas de Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) por el método de sputtering para aplicación en celdas solares

Author: Ricardo MORALES ALMEIDA

Editorial label ECORFAN: 607-8324
BCIERMIMI Control Number: 2017-02
BCIERMIMI Classification (2017): 270917-0201

Pages: 20
Mail: ricardo_moar@hotmail.com
RNA: 03-2010-032610115700-14

ECORFAN-México, S.C.
244 – 2 Itzopan Street
La Florida, Ecatepec Municipality
Mexico State, 55120 Zipcode
Phone: +52 1 55 6159 2296
Skype: ecorfan-mexico.s.c.
E-mail: contacto@ecorfan.org
Facebook: ECORFAN-México S. C.

Twitter: @EcorfanC

www.ecorfan.org

Holdings

Bolivia	Honduras	China	Nicaragua
Cameroon	Guatemala	France	Republic of the Congo
El Salvador	Colombia	Ecuador	Dominica
Peru	Spain	Cuba	Haití
Argentina	Paraguay	Costa Rica	Venezuela
Czech Republic			

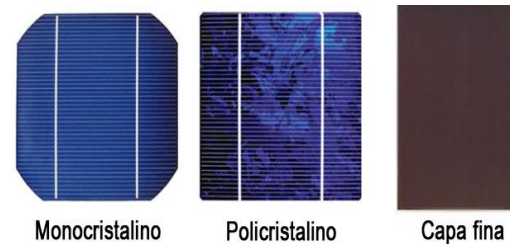
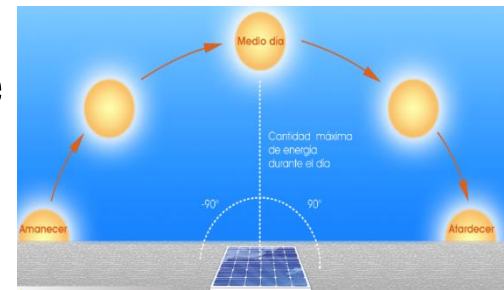


Introducción

La disminución de gases de efecto invernadero a través del uso tecnologías limpias es de importancia.

Las celdas solares son tecnologías que absorben la radiación solar y la convierten en energía eléctrica.

La celda solares más comerciales a nivel mundial emplean materiales semiconductores a base de Silicio, CdTe y $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$.



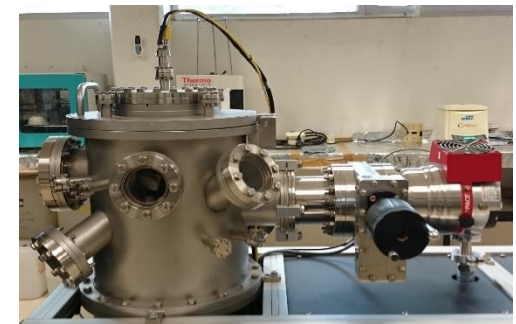
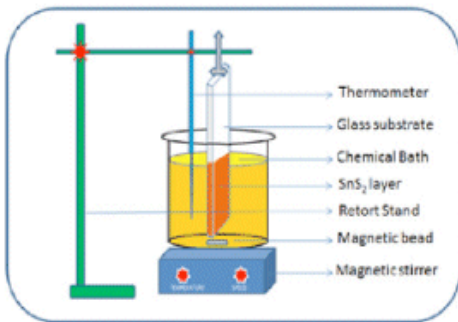


Introducción

El $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) en su fase kesterita, es un buen candidato para ser usado como material absorbedor.

- **Presenta propiedades fotovoltaicas adecuadas**
- **Elementos no tóxicos y de bajo costo**
- **Abundantes en la corteza terrestre.**

El CZTS ha sido depositado por diferentes técnicas, tales como:





Introducción

¿Porqué usar el método de sputtering?

- Permite obtener películas delgadas de alta calidad y reproducibles.

¿Qué falta por hacer en relación al CZTS?

- Optimizar los procesos de depósito de las películas.
- Entender completamente la ruta de reacción del material.
- Control de la formación de fases secundarias y la descomposición de la película durante el proceso de recocido.



Objetivo

- **Depositar películas delgadas de CZTS mediante el método de sputtering, estableciendo las condiciones y optimización del proceso, para obtener la estequiometría deseada del material CZTS para su aplicación como material absorbedor en el desarrollo de celdas solares.**



Diseño experimental

Metodología para el desarrollo de pastillas de CZTS:

- 1. Se usan precursores metálicos de CuS, ZnS, SnS de alta pureza (99.99%).**
- 2. Se preparó una pastilla con la siguiente relación de 36.22% gr de CuS, 22.18% gr de ZnS, 34.31% gr de SnS y 7.29% gr de S, con una masa total de 3 gr.**
- 3. Proceso de compactación de la pastilla.**

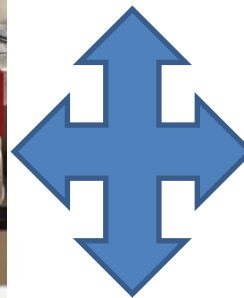
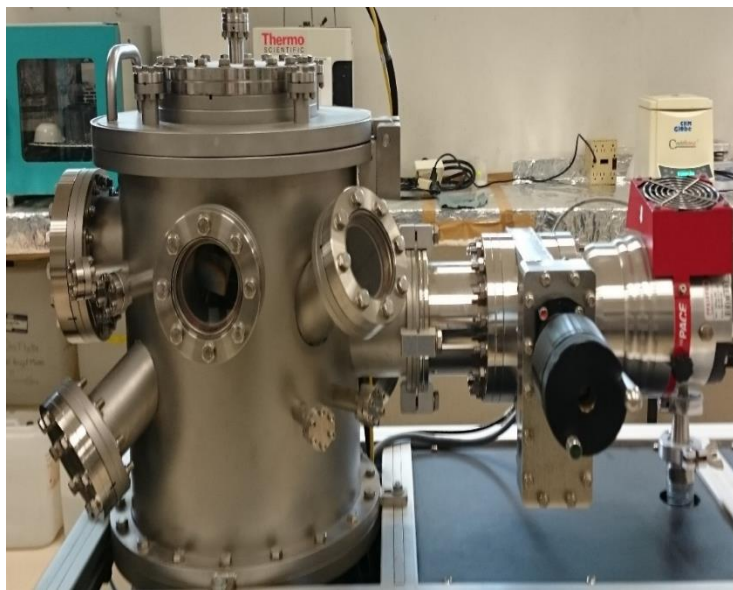




Diseño experimental

Se depositan películas sobre vidrio conductor, por medio de la técnica de sputtering (marca Intercovamex V1).

Con las siguientes condiciones:

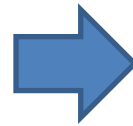


Presión de depósito



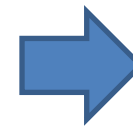
5×10^{-2} Torr

Temperatura



350-600 °C

Potencia y tiempo de depósito



50 W RF
60-150 min



Resultados

Se realizaron depósitos de películas delgadas sobre vidrio conductor, por el método de sputtering, para encontrar las condiciones optimas de tiempo y temperatura, que proporcionen películas que cristalicen en la estructura CZTS.



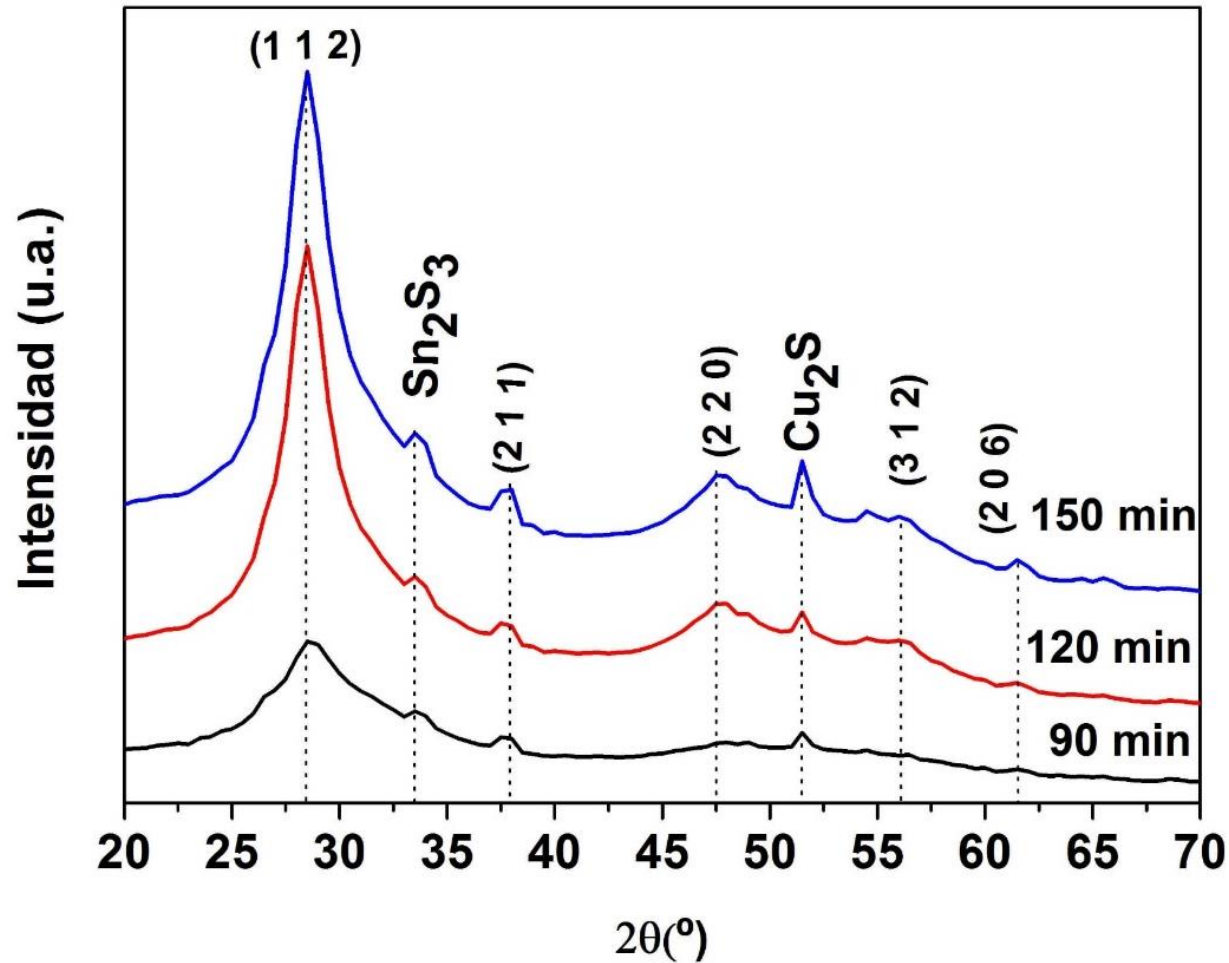
La propiedad estructural de las muestras se examinó mediante Difracción de Rayos X (XRD Smart Lab Rigaku Kalfa Cu), usando una fuente de radiación CuK_α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).



Se observan los picos $2\theta=33.48^\circ$ y 51.48° , correspondiente a la fase Sn_2S_3 y Cu_2S .

Para tiempos por debajo de 60 min, no hay formación de la estructura de CZTS

DRX

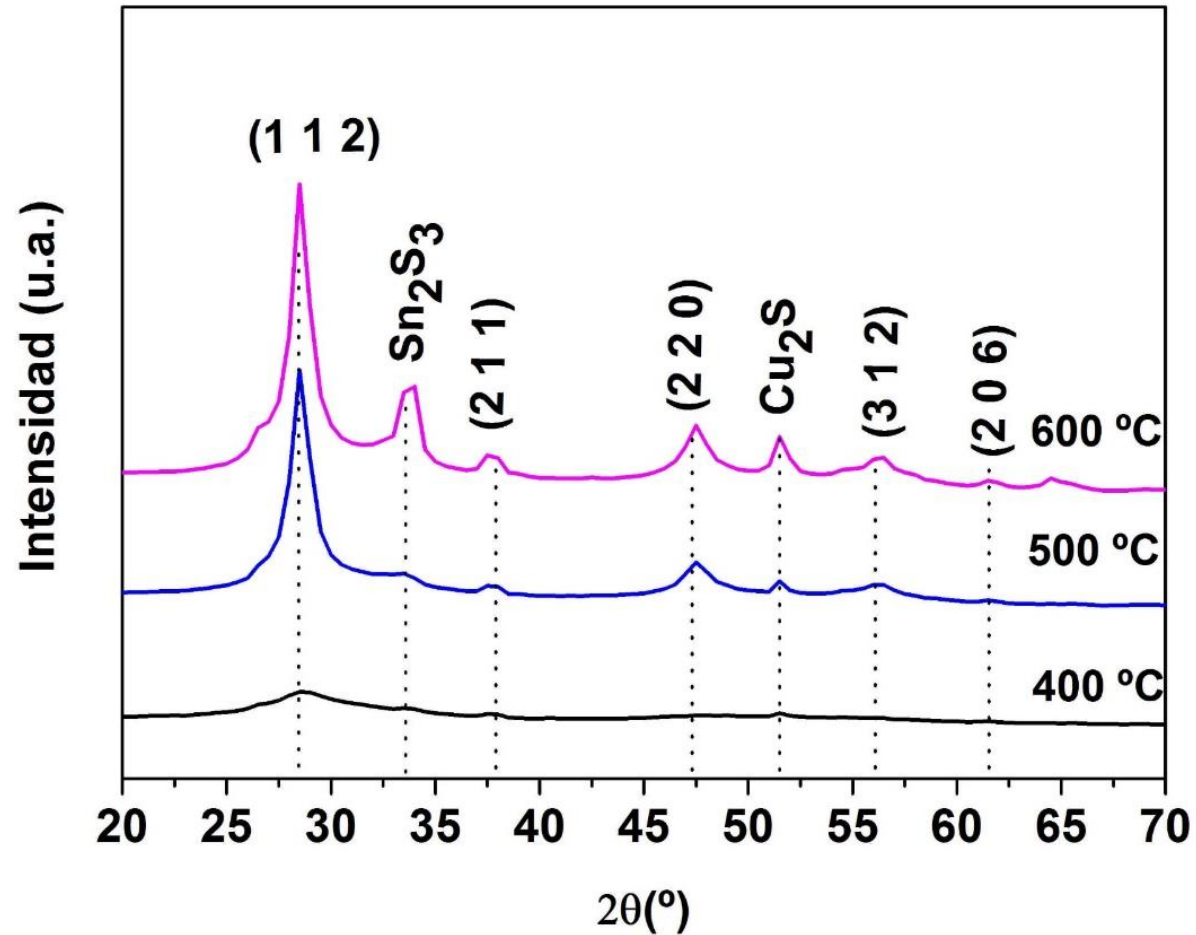


Gra. 1. DRX de películas delgadas CZTS depositadas a 400°C , con diferente tiempo de depósito, 90 min, 120 min y 150 min.



DRX

Las películas cristalizan en la estructura CZTS cuando la temperatura de depósito está por encima de los 400 °C ([Chalapathy et al, 2011](#))¹.



Gra. 2. Patrón de DRX de películas delgadas de CZTS a diferentes temperaturas 400, 500, 600 °C con un tiempo de depósito de 90 min.



DRX

El tamaño de cristal de las películas depositadas de 400 a 600 °C tiene un promedio de 0.47 nm a 2.10 nm, esto debido al efecto del incremento de la temperatura.

Las películas muestran una estructura tetragonal tipo kesterita, con parámetros de red descritos en la Tabla 1.

Parámetro de red PDF # 01-075- 4122	Temperatura °C	a=b	c
a=b=5.43 c=10.85	400	5.42	11.06
	500	5.45	10.08
	600	5.39	10.63

Tabla 1. Parámetro de red de películas de CZTS depositadas a diferentes temperaturas de depósito bajo un tiempo de 90 min.



Resultados

La propiedad morfológica de las muestras se examinó mediante Field Emission Scanning Electron Microscope (marca JOEL, MODELO JSM-7100F).





Morfología

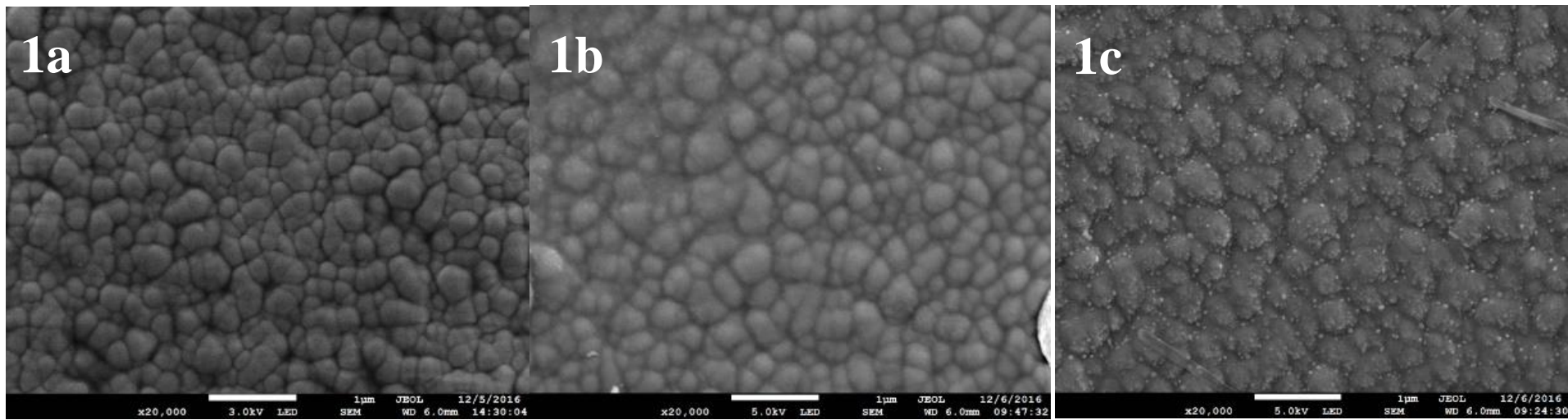


Fig. 1. Imágenes de SEM de películas de CZTS depositadas con un tiempo de 90 min y temperatura de depósito de (a) 400 °C, (b) 500 °C y (c) 600 °C, a 20000x vistas, a 1 µm.

- El tamaño promedio de los granos varía entre 290 nm a 390 nm.**



Resultados

Las propiedades ópticas de las películas fueron analizadas por un espectrofotómetro Uv-vis (Agilent technologies).

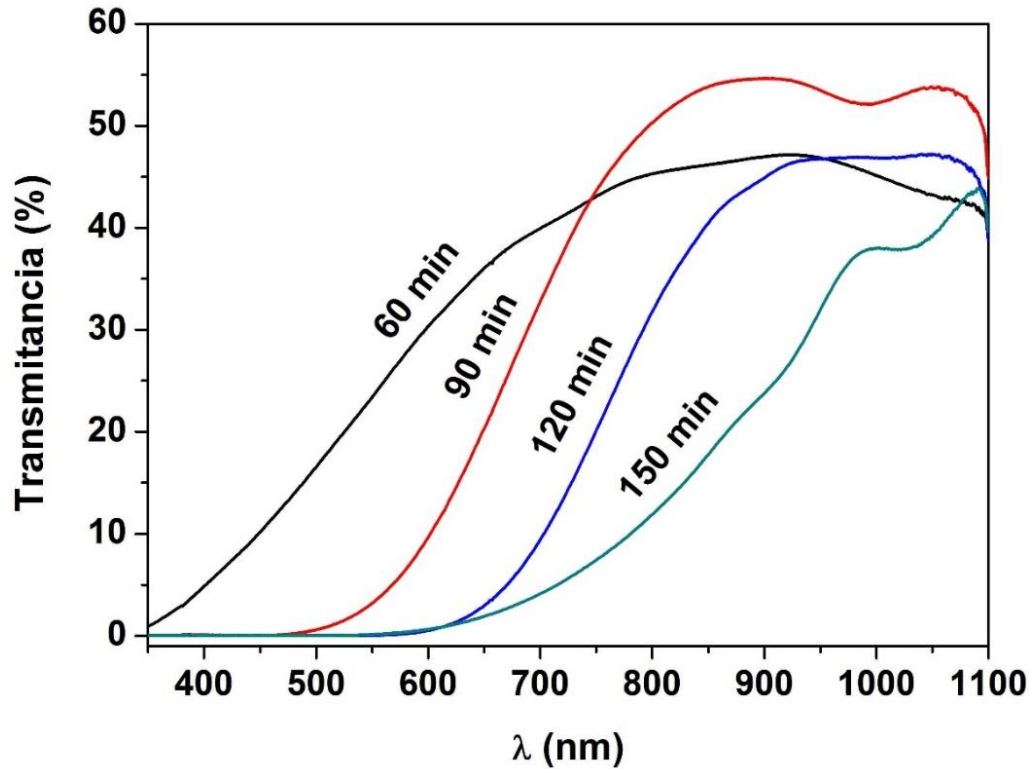


El valor de la E_g de las películas fue determinado usando el coeficiente de absorción estimado y usando la relación de Tauc ([Kaushik, Rao, & Subrahmanyam, 2017](#))².

$$(\alpha h\nu)^2 = E_g - h\nu$$



Propiedades Ópticas



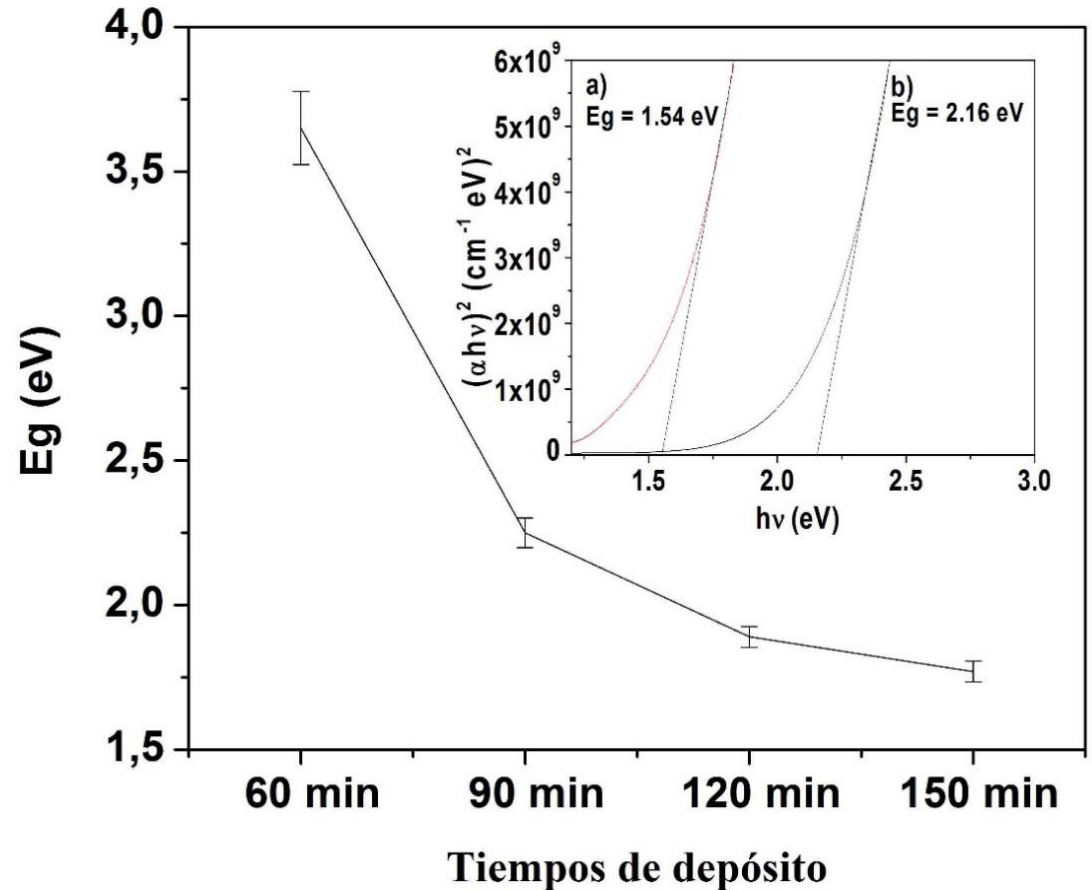
- **Cambios sistemáticos en los bordes de absorción a medida que aumenta el tiempo de depósito**
- **Caso similar para películas depositadas a diferentes temperaturas.**

Gra. 3. Espectro de transmittancia de películas de CZTS depositadas a 400 °C con diferente tiempo de depósito.



Propiedades Ópticas

La E_g con mayor aproximación al CZTS se obtiene bajo la condición de $550\text{ }^\circ\text{C}$ a 90 min , coincidiendo con lo reportados por algunos autores ([Bodnar et al, 2015](#))³.



Gra. 4. Presenta los valores de energía (E_g) de películas de CZTS a diferentes temperaturas con un tiempo de depósito de 90 minutos.



Conclusiones

- **Se desarrollo películas delgadas de CZTS por el método de sputtering, usando un blanco compuesto por precursores metálicos de CuS, ZnS, SnS y S.**
- **DRX revelan que el incremento de temperatura mejora sustancialmente la cristalinidad de las películas de CZTS**
- **Así como un incremento en la intensidad de las fases secundarias de Sn_2S_3 y de Cu_2S , atribuidas a una variedad de defectos formados en las películas.**



Conclusiones

- **Tiempos de depósito de 90 min, muestran la menor formación de fases secundarias.**
- **Bajo la condición de 550 °C y un tiempo de depósito de 90 minutos, se obtuvo la banda de energía directa con mayor aproximación a la CZTS con valor de 1.54 eV, indicando propiedades ópticas adecuadas para su aplicación como un material absorbedor para el desarrollo de una celda solar.**



Expectativas

- **Tratamientos térmicos a diferentes temperaturas y tiempos bajo una atmosfera de azufre para obtener películas de CZTS más cristalinas y sin la formación de fases secundarias.**
- **Desarrollar un prototipo de celda usando el material absorbedor CZTS (proyecto a futuro).**



Agradecimientos

Este trabajo fue parcialmente apoyado por los proyectos CONACyT 239590 y PRODEP 103.5/16/10255. Los autores agradecen a la UJAT por las facilidades brindadas en el desarrollo de este trabajo así como a la M.C. Edit Ponce Recinos (UPChiapas) por las mediciones de DRX y SEM.



Referencias

1. Chalapathy, R. B. V., Jung, G. S., & Ahn, B. T. (2011). Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films by sulfurization of Cu/ZnSn/Cu precursor layers in sulfur atmosphere for solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(12), 3216-3221.
2. Kaushik, D. K., Rao, T. N., & Subrahmanyam, A. (2017). Studies on the disorder in DC magnetron sputtered $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films grown in sulfide plasma. *Surface and Coatings Technology*, 314, 85-91.
3. Ikhlasul Amal, M., & Kim, K. H. (2013). Structural and optical properties of sulfurized $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films from Cu-Zn-Sn alloy precursors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24(2), 559-566.
4. Lin, Y.-P., Chi, Y.-F., Hsieh, T.-E., Chen, Y.-C., & Huang, K.-P. (2016). Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) sputtering target and its application to the fabrication of CZTS thin-film solar cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 654, 498-508.
5. Bodnar, I. V., Telesh, E. V., Gurieva, G., & Schorr, S. (2015). Transmittance Spectra of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films. *Journal of Electronic Materials*, 44(10), 3283-3287.
6. Adelifard, M. (2015). Nanostructured $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films: influence of substrate temperature on structural, morphological, optical and electrical properties. *Applied Physics A*, 121(1), 95-101.



ECORFAN®

© ECORFAN-Mexico, S.C.

No part of this document covered by the Federal Copyright Law may be reproduced, transmitted or used in any form or medium, whether graphic, electronic or mechanical, including but not limited to the following: Citations in articles and comments Bibliographical, compilation of radio or electronic journalistic data. For the effects of articles 13, 162,163 fraction I, 164 fraction I, 168, 169,209 fraction III and other relative of the Federal Law of Copyright. Violations: Be forced to prosecute under Mexican copyright law. The use of general descriptive names, registered names, trademarks, in this publication do not imply, uniformly in the absence of a specific statement, that such names are exempt from the relevant protector in laws and regulations of Mexico and therefore free for General use of the international scientific community. BCIERMIMI is part of the media of ECORFAN-Mexico, S.C., E: 94-443.F: 008- (www.ecorfan.org/ booklets)