

EFFECTO DE LA PRESIÓN DE SULFURIZACIÓN-CRISTALIZACIÓN SOBRE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DEL $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

EFFECT OF SULFURIZATION-CRYSTALLIZATION PRESSURE IN THE OPTICAL PROPERTIES OF $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Olmos-Tepanca A.I.¹ Acosta-Ramón A.E.¹, Sarracino-Martínez O.¹, Ramírez-Morales² E.,
Sanchez T.G.^{1,2*}

¹Universidad Popular de la Chontalpa (UPCH)

²Universidad Juárez Autónoma de Tabasco (UJAT).

* Avenida Universidad s/n Zona de la Cultura, Colonia Magisterial CP 86690 ,
Villahermosa Centro Tabasco México.
tenoch.gonzalez@ujat.mx

Artículo Científico

Publicado: 17 de diciembre 2024

RESUMEN

Se depositaron sulfuros binarios mediante la evaporación térmica secuencial bajo el orden de apilamiento vidrio/CuS/SnS/ZnS y posteriormente fueron sometidos a un proceso de sulfurización-cristalización de dos pasos, en la primera etapa a 200 °C por 30 min y en la segunda de 550 °C durante 15 min, variando las presiones de 10 TORR y 40 TORR, las películas obtenidas fueron caracterizadas usando difracción de rayos-X, transmitancia, reflectancia, espectroscopia Raman y Fotorespuesta. Con el objetivo de identificar y estudiar el efecto de la presión en el proceso de sulfurización-cristalización que permite formar películas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) en su fase Kesterita. De acuerdo con la caracterización se obtuvieron películas delgadas, cristalizadas a una presión de 40 TORR, de fase kesterita con una brecha de energía 1.36 eV, así como tamaño de cristal adecuado de 18.33 nm, además, presenta una conductividad en oscuridad de $9 \times 10^{-3} (\Omega\text{-cm})^{-1}$ y 1.32×10^{-2}

$(\Omega\text{-cm})^{-1}$ en iluminación, fotosensibilidad de 0.46. Los resultados obtenidos, muestran que, a una mayor presión de tratamiento térmico mejora la calidad cristalina y por tanto el valor de fotosensibilidad.

Palabras clave: Cristalización, CZTS, evaporación térmica, Sulfurización.

ABSTRACT

Binary sulfides were deposited by sequential thermal evaporation in the order of Glass/CuS/SnS/ZnS stacking and subsequently subjected to a two-step sulfurization-crystallization process, in the first stage at 200 °C for 30 min and in the second at 550 °C for 15 min, using two different pressures of 10 TORR and 40 TORR. The films obtained were characterized using Diffraction X-Ray, transmittance, reflectance, spectroscopy Raman and photoresponse. With the objective of identifying and studying the effect of pressure on sulfurization-crystallization process that allows formation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films

in its Kesterite phase. According to characterization, we obtained thin films, crystallized at a pressure of 40 TORR of kesterite phase with band gap of 1.36 eV, as well as an adequate crystal size of 18.33 nm, in addition, this presents a dark conductivity $9 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ and $1.32 \times 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ in illumination, photosensitivity 0.46. The results obtained show that a higher heat treatment pressure improves the crystalline quality and therefore the photosensitivity value.

Keywords: Crystallization, CZTS, Thermal evaporation, Sulfurization.

INTRODUCCIÓN

Las estructuras $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) y $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTS,Se) conocidas como Kesteritas se presentan como una alternativa para ser usadas como material absorbedor en celdas solares debido a características como brecha de energía directa de 1.0-1.5 eV [1]; coeficiente de absorción mayor a 10^4 cm^{-1} [1, 2], elementos abundantes en la corteza terrestre que permite fabricar celdas de menor costo [3]. Además, en cálculos teóricos han mostrado una eficiencia de conversión mayor al 30% como en celdas de CdTe y CIGS [4]. Sin embargo, una limitante para llegar a este rendimiento es el déficit de voltaje a circuito abierto ($E_g/q-V_{oc}$), donde E_g es la brecha de energía, q la carga del electron y V_{oc} el voltaje de circuito abierto. Una de las causas propuestas para un bajo V_{oc} es la formación de fases secundarias en el bulto del absorbedor y en las interfaces, ya que dificultan el transporte y recombinación de los

portadores de carga [5, 6]. Se han utilizado diferentes métodos para la cristalización de la película de CZTS en las celdas solares, entre ellas el tratamiento térmico en presencia de vapor de argón a 500 °C durante 1 hora [7]; también se han reportado recocidos a mayores temperaturas 550 °C durante 30 min en una atmósfera Ar/S dan como resultado una fase pura de CZTS, con brecha de energía de 1.52 eV [8]. El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de la presión en el proceso de cristalización-sulfurización de dos pasos en un apilamiento de compuestos binarios que permita la formación del material absorbedor CZTS y cómo afecta a las propiedades estructurales, ópticas y morfológicas del cuaternario CZTS.

EXPERIMENTAL

El estudio del efecto de la presión en el proceso de cristalización-sulfurización se realizó en películas delgadas con apilamiento CuS/SnS/ZnS. Los espesores depositados de CuS (polvo 99.99% Sigma-Aldrich), SnS (granular 99.99% Sigma-Aldrich) y ZnS (polvo 99.99% Sigma-Aldrich) fue de 100 nm, 200 nm y 80 nm respectivamente. Estos compuestos binarios se depositaron por evaporación térmica (**Figura 1**) con relaciones de $\text{Cu}/\text{Zn}+\text{Sn} = 0.75$; $\text{Zn}/\text{Sn} = 1.28$; $\text{Cu}/\text{Sn} = 1.72$. Después se llevó a cabo un tratamiento térmico pos-deposito con el propósito de sulfurizar y cristalizar el cuaternario CZTS, se realizó con dos rampas en un horno tubular convencional con las muestras introducidas en una caja de grafito de 69 cm^3 de volumen

(parcialmente cerrada), 100 mg de S (99.999%). Las condiciones para el proceso de tratamiento térmico fueron las siguientes: *Paso 1.* Se inicia con temperatura ambiente hasta llegar a 200 °C con una tasa de calentamiento de 30 °C/min, esta temperatura se mantuvo durante 30 min bajo un flujo de argón de 1 mbar. *Paso 2.* Con una tasa de calentamiento de 20 °C/min se alcanzó una temperatura de 550°C para mantenerse durante 15 min a esa temperatura [9]. En este segundo paso se estudiaron dos diferentes presiones de tratamiento térmico (10 TORR y 40 TORR) en atmósfera de Argón, con el objetivo de identificar la influencia de esta presión en el proceso de cristalización. Posteriormente, las muestras se enfriaron de forma natural a temperatura ambiente.

Para la caracterización de las películas delgadas se utilizaron los siguientes equipos: los espectros de transmitancia se midieron con un espectrómetro UV-Vis modelo Genesys 10S, las micrografías fueron obtenidas con un Microscopio electrónico de barrido (SEM) modelo Hitachi FESEM S-5500, la estructura cristalina fue medida con Difracción de Rayos-X usando radiación Cu K α ($\lambda=1.5406\text{\AA}$) y espectroscopia Raman modelo v iHR550 Horiba-Jobin Yvon con fuente de excitación laser rojo (632 nm). Para la medición de Fotorrespuesta de las películas de CZTS se requirió realizar un contacto óhmico, contacto metal-semiconductor tipo-p, con función de trabajo del metal mayor al del semiconductor. Esto se realizó pintando sobre la superficie de las películas de

CZTS ($\phi_{\text{CZTS}}=4.6\text{ eV}$ [11]) dos electrodos de carbón ($\phi_{\text{carbón}}=4.81\text{ eV}$) de aproximadamente 0.036 cm^2 , se iluminaron utilizando una lámpara incandescente de 100 W-120 V y se aplicó un voltaje de 10 V con una fuente de voltaje programable Keithley modelo 619. Para medir la fotocorriente se utilizó Electrómetro/Multímetro Marca Keithley modelo 230. El tiempo de medición total fue de 60 segundos (20 s en oscuridad, 20 s en iluminación y 20 s oscuridad).

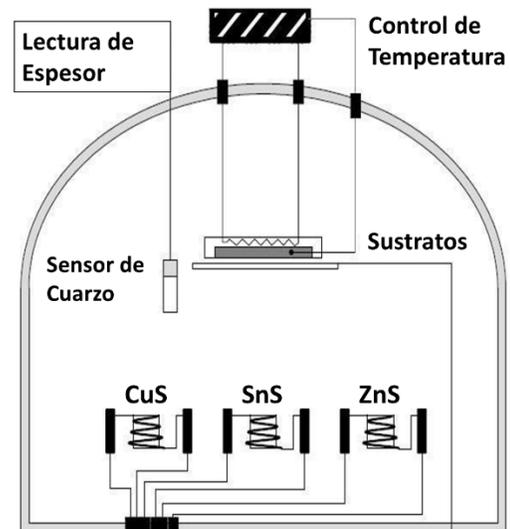


Figura 1. Depósito de Binarios por evaporación térmica vidrio/CuS/SnS/ZnS.

RESULTADOS

Las características ópticas de las películas delgadas de CZTS fueron analizadas utilizando la brecha de energía, transmitancia, reflectancia, coeficiente de absorción realizado con espectroscopia de UV-Vis. Para la transmitancia (**Figura 2**), la presión menor en el tratamiento post-depósito presenta un valor mayor alrededor de longitudes de onda cercanas

al espectro UV, por otro lado, las muestras con presiones mayores en el tratamiento pos-depósito presentan transmitancia en longitudes de onda más cercanas al infrarrojo y en menor proporción que las películas bajo presión de 10 TORR

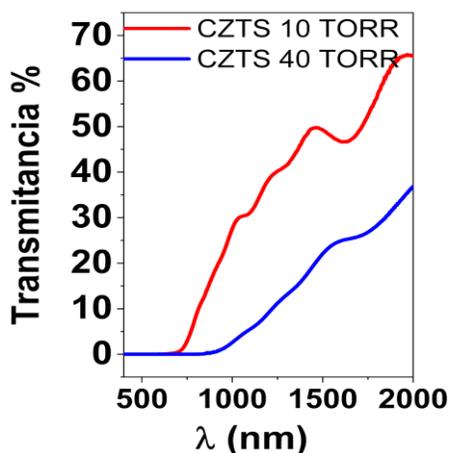


Figura 2. Espectro de transmitancia de películas con tratamiento térmicos en el segundo paso a presiones de 10 y 40 TORR.

Utilizando los valores de transmitancia y reflectancia, se evaluó la brecha de energía mediante la extrapolación de la parte lineal de la gráfica $(\alpha hv)^2$ vs Energía del fotón, al eje x, evaluada para una transición directa. En la figura 3 se observa que la brecha de energía disminuye conforme λ aumenta la presión, de 1.6 eV (**Figura 3a**) a 1.36 eV (**Figura 3b**), lo cual es consistente con lo informado en la literatura. La diferencia en los valores de la brecha de energía de las películas delgadas podría atribuirse a la presencia de impurezas y fases secundarias en la estructura de las películas, al disminuir la presencia de la fase secundaria CuS en la muestra sometida a una mayor presión en el tratamiento pos-depósito disminuyó la

presencia de fases secundarias, como se observará más adelante en los difractogramas.

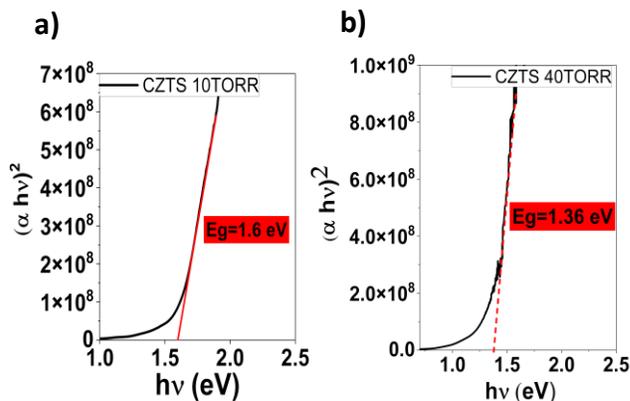


Figura 3. Cálculo de la Brecha de energía de las películas con tratamiento térmico a diferentes presiones de Ar durante el segundo paso. a) 10 TORR y b) 40 TORR.

La extensión de los estados de cola por debajo de la brecha de energía se define como energía de Urbach (E_u) [10] (**Figura 4**). La cuál fue calculada a partir de la pendiente de la ecuación: $\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{hv}{E_u}$. Como se puede observar, la muestra a 10 TORR tiene un valor más alto de E_u por lo que entonces tiene un desorden estructural más alto en comparación con la muestra tratada a 40 TORR, siendo está la más deseable para aplicación fotovoltaica.

Para el análisis estructural de las películas delgadas cristalizadas-sulfurizadas a diferentes presiones (10 y 40 TORR) en ambiente de Ar+S, de acuerdo con DRX la película sometida a 40 TORR presenta la fase de Kesterita (**Figura 5**) con estructura cristalina tetragonal (PDF#26-0575) con planos cristalográficos característicos: (112), (220), (312), (200), (101), (332), (008), (002), (110), (103), (202), (211), (114), (105), (224) y (314).

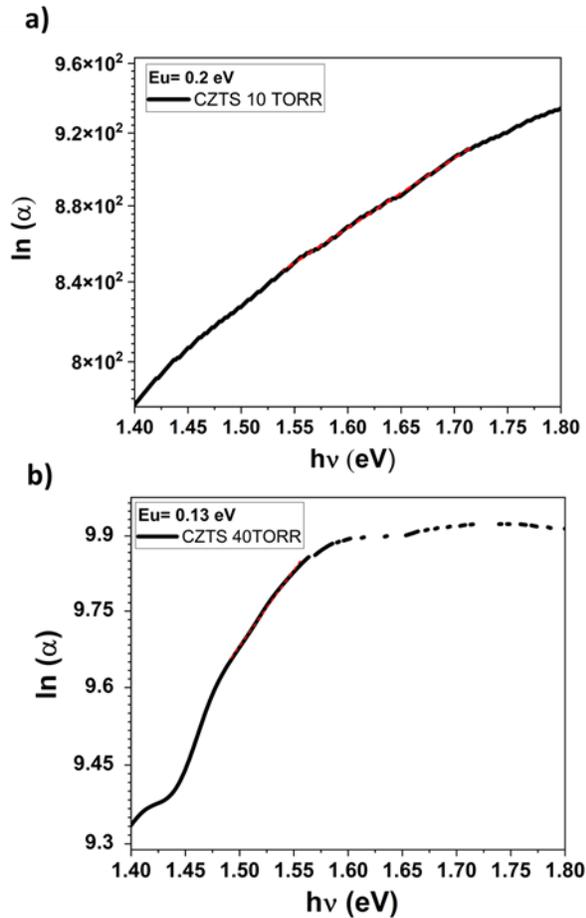


Figura 4. Energías de Urbach de películas delgadas con diferentes presiones de Ar en el segundo paso de tratamiento térmico a) 10 TORR y b) 40 TORR.

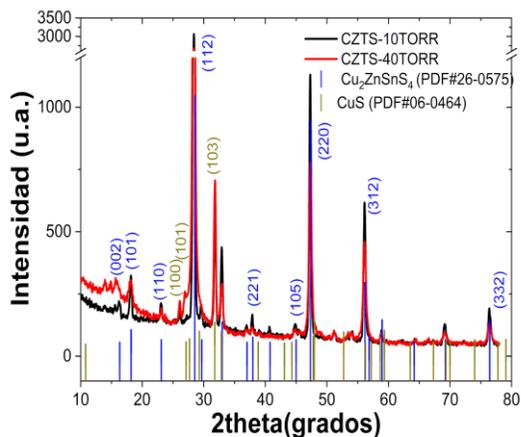


Figura 5. Difractogramas de Rayos-X de las películas de CZTS a presiones de 10 y 40 TORR.

El tamaño de cristal se calculó mediante la ecuación de Debye-Scherrer, como se observa en la **tabla 1**, este tamaño de cristal disminuye con el aumento de la presión a la que fue cristalizada la película delgada, tenemos que para 10 TORR el tamaño de cristal es mayor (24.9 nm), mientras que para 40 TORR el tamaño disminuye aproximadamente 6 nm (18.33 nm). Sin embargo, los cambios en los parámetros de red no fueron significativos, ya que para películas bajo una presión de 10 TORR fueron $a, b= 5.43 \text{ \AA}$ y $c=10.91 \text{ \AA}$, mientras que para las películas cristalizadas a 40 TORR, solo aumenta el parámetro de red $c=10.93 \text{ \AA}$ (**Tabla 1**).

Por otro lado, la película delgada cristalizada a 10 TORR mostró la fase kesterita acompañada de una fase secundaria de CuS (PDF#06-0464) con picos 2θ en $27.12^\circ, 27.68^\circ, 31.799^\circ$ de estructura hexagonal.

Tabla 1. Parámetros estructurales de las muestras de CZTS con diferentes presiones.

Muestra	parámetros de Red a=b, c (Å)	Tamaño de cristal-Debye-Sherer (nm)	Tamaño de cristal con corrección por micro esfuerzos (nm)	Micro esfuerzos (Williamson-Hall)
CZTS 40 TORR	5.43,10.93	18.33	20	0.0004
CZTS 10 TORR	5.43,10.91	24.9	30.8	0.0006

En la **Figura 6** se muestran los espectros Raman de las películas bajo longitud de onda de excitación de 632 nm. En ambas películas se identificó el pico característico de CZTS en la posición 334 cm^{-1} (modo A). También podemos confirmar la

presencia de una fase secundaria que por el pico característico 307 cm^{-1} se trata de Sn_2S_3 . Mientras que para la película cristalizada a 10 TORR encontramos picos característicos de CZTS en posiciones 286.3 cm^{-1} (modo A), 325.4 cm^{-1} , 334.5 cm^{-1} (modo B), 345.2 cm^{-1} (modo E) y 369.6 cm^{-1} (modo B). Para la muestra cristalizada a 40 TORR encontramos picos característicos de CZTS en posiciones 286.3 cm^{-1} (modo A), 300.7 cm^{-1} (modo A), 333.8 cm^{-1} (modo B), 344.5 cm^{-1} (modo E), 359.7 cm^{-1} (modo B), 371.8 cm^{-1} (modo B), dos picos Raman en 298.6 cm^{-1} y 323.1 cm^{-1} atribuido a la fase terciaria Cu_3SnS_4 .

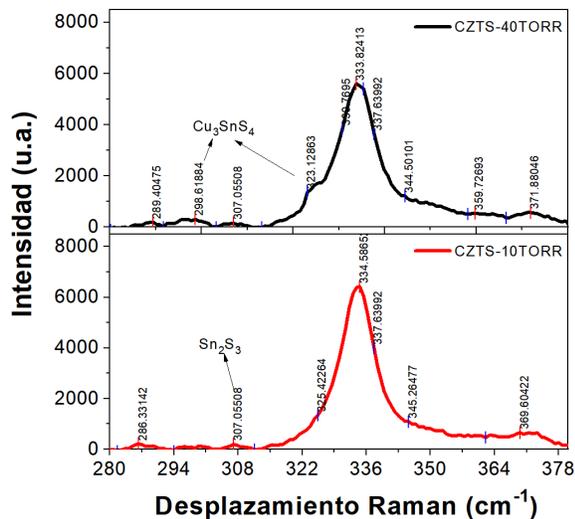


Figura 6. Espectros Raman medidos con fuente de excitación 633 nm de las películas de CZTS a presiones de 10 y 40 TORR.

En la **Figura 7** se presentan las curvas de Fotorrespuesta de las películas con diferente presión de Ar durante el tratamiento térmico en el segundo paso. Para la película delgada cristalizada con 40 TORR (**Figura 7a**) se obtuvo una conductividad en oscuridad de $9 \times 10^{-3} (\Omega\text{-cm})^{-1}$ y $1.32 \times 10^{-2} (\Omega\text{-cm})^{-1}$ en iluminación, fotosensibilidad de 0.46, mientras que la

película delgada con cristalización de 10 TORR (**Figura 7b**) mostró una conductividad promedio en oscuridad de $8.65 \times 10^{-4} (\Omega\text{-cm})^{-1}$ y $1.03 \times 10^{-3} (\Omega\text{-cm})^{-1}$ en iluminación, fotosensibilidad de 0.20. Este aumento de conductividad en la película puede deberse a la fase de CuS que se identificó en la película con cristalización de 40 TORR, la cual, se comporta como metal debido a su alta conductividad ($2 \cdot 10^3 (\Omega\text{-cm})^{-1}$) [12]. A pesar de esto, los valores obtenidos de resistividad están dentro de los valores reportados en la literatura que van de 10^{-2} a $10^4 \Omega\text{-cm}$ para películas delgadas de Kesterita [13].

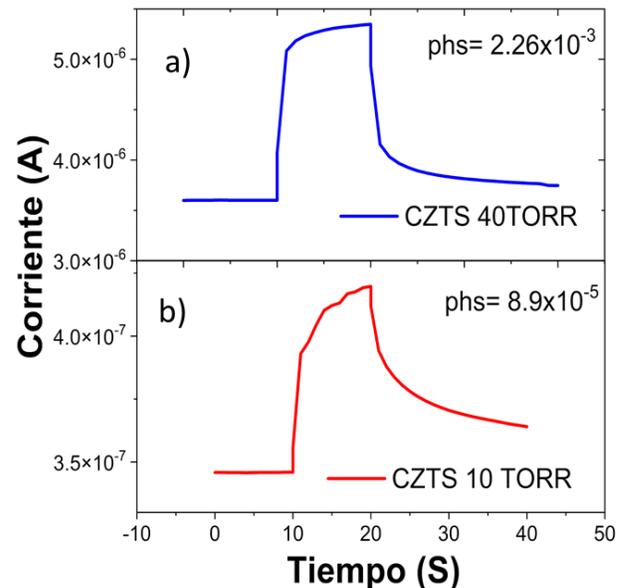


Figura 7. Curvas de Fotorrespuesta de las películas de CZTS a presiones de a) 10 TORR y b) 40 TORR durante el tratamiento térmico en el segundo paso.

En la **Figura 8**. Se presenta la micrografía de la muestra de CZTS a 40 TORR, donde se observa granos no homogéneos, con tamaño de grano promedio de $718\text{ nm} \pm 147$.

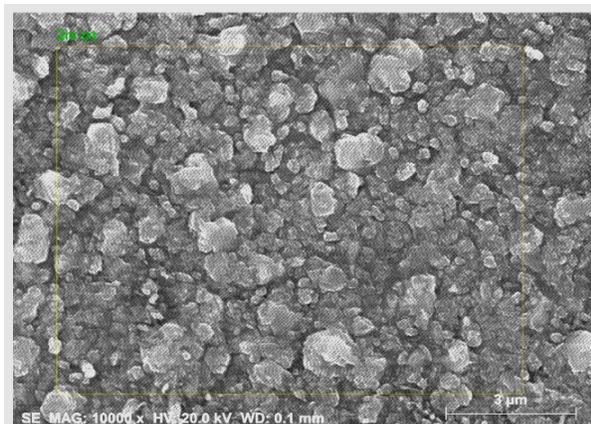


Figura 8. Micrografía SEM de la muestra de CZTS con tratamiento térmico a 40 TORR .

CONCLUSIONES

De acuerdo con las caracterizaciones una mayor presión de tratamiento térmico mejora la calidad cristalina y por tanto el valor de fotosensibilidad.

La mejor presión para la cristalización-sulfurización para las películas delgadas fabricadas a partir de compuestos binarios es de 40 TORR para obtener la fase Kesterita. Sin embargo, se requiere eliminar la fase secundaria CuS para un mejor desempeño como absorbedor en una celda solar.

Se observó que es necesario un estudio profundo a mayores presiones de tratamiento térmico hasta encontrar un valor óptimo de presión que permita mejorar las características de las películas delgadas para ser usadas como semiconductor en celdas solares.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos la colaboración del Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM) por

el apoyo para la caracterización de Raman, SEM y AFM. T.G. Sanchez agradece a beca postdoctoral académico por México CONACyT 2022(1). Las mediciones de DRX fueron realizadas por Patricia Altuzar.

REFERENCIAS

- [1] Green MA, Emery K, Hishikawa Y, et al (2017) Solar cell efficiency tables (version 49). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 25:3–13. <https://doi.org/10.1002/pip.2855>
- [2] Ferhati H, Djefal F (2018) Graded band-gap engineering for increased efficiency in CZTS solar cells. *Opt Mater (Amst)* 76:393–399. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.01.006>
- [3] Khemiri N, Chamekh S, Kanzari M (2020) Properties of thermally evaporated CZTS thin films and numerical simulation of earth abundant and non toxic CZTS/Zn(S,O) based solar cells. *Solar Energy* 207:496–502. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.06.114>
- [4] Olgar MA (2019) Optimization of sulfurization time and temperature for fabrication of Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin films. *Superlattices Microstruct* 126:32–41. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.12.012>
- [5] Tripathi S, Sadanand, Lohia P, Dwivedi DK (2020) Contribution to sustainable and environmental friendly non-toxic CZTS solar cell with an innovative hybrid buffer layer. *Solar Energy* 204:748–760. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.05.033>
- [6] Enayati Maklavani S, Mohammadnejad S (2020) The impact of the carrier concentration and recombination current on the p+pn CZTS thin film solar cells. *Opt Quantum Electron* 52:279. <https://doi.org/10.1007/s11082-020-02407-4>

- [7] Pandiyan R, Oulad Elhmaidi Z, Sekkat Z, et al (2017) Reconstructing the energy band electronic structure of pulsed laser deposited CZTS thin films intended for solar cell absorber applications. *Appl Surf Sci* 396:1562–1570. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.210>
- [8] Sánchez TG, Mathew X, Mathews NR (2016) Obtaining phase-pure CZTS thin films by annealing vacuum evaporated CuS/SnS/ZnS stack. *J Cryst Growth* 445:15–23. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.03.039>
- [9] Sanchez MF, Sanchez TG, Courel M, et al (2022) Effect of post annealing thermal heating on Cu₂ZnSnS₄ solar cells processed by sputtering technique. *Solar Energy* 237:196–202. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2022.04.002>
- [10] Azmi N, Chelvanathan P, Yusoff Y, et al (2021) Enhancing microstructural and optoelectronic properties of CZTS thin films by post deposition ionic treatment. *Mater Lett* 285:129117. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.129117>
- [11] Surgina GD, Zenkevich AV, Sipaylo IP, et al (2013) Reactive pulsed laser deposition of Cu₂ZnSnS₄ thin films in H₂S. *Thin Solid Films* 535:44–47. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.11.072>
- [12] Cardoso J, GomezDaza O, Ixtlilco L, et al (2001) Conductive copper sulfide thin films on polyimide foils. *Semicond Sci Technol* 16:123–127. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/16/2/311>
- [13] Katagiri H, Ishigaki N, Ishida T, Saito K (2001) Characterization of Cu₂ZnSnS₄ Thin Films Prepared by Vapor Phase Sulfurization. *Jpn J Appl Phys* 40:500–504. <https://doi.org/10.1143/JJAP.40.500>