



# Caracterización por espectroscopia Raman de semiconductores $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ para nuevas tecnologías fotovoltaicas

Xavier Fontané Sánchez

**ADVERTIMENT.** La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) i a través del Dipòsit Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

**ADVERTENCIA.** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) y a través del Repositorio Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING.** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) service and by the UB Digital Repository ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

Programa de Doctorado en Física

**Caracterización por espectroscopia Raman de semiconductores  
 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  para nuevas tecnologías fotovoltaicas**

Tesis presentada por Xavier Fontané Sánchez  
para optar al título de Doctor por la Universidad de Barcelona

Directores de la Tesis:

**Alejandro Pérez Rodríguez**

Profesor Catedrático

**Víctor Izquierdo Roca**

Investigador post-doctoral del Grupo de Materiales y Sistemas para Energía Solar de IREC

Departament d'Electrònica de la Universitat de Barcelona

Grup Materials Electrònics i Energia (M2E)

Institut de Recerca en Energia de Catalunya (IREC)



## Agradecimientos

Una vez finalizada la redacción de esta tesis, llega el momento de recordar a todos aquellos que han colaborado en hacer que este trabajo haya sido posible.

En primer lugar, quisiera agradecer al profesor Alejandro Pérez la oportunidad que me ha dado para poder desarrollar esta tesis doctoral, así como la dedicación y apoyo que han hecho posible que este trabajo haya llegado a buen término. De igual manera, me gustaría hacer extensivo el agradecimiento al resto de miembros del grupo de Solar Energy Materials and Systems, que me han facilitado la integración desde el primer momento y han colaborado en hacer que la realización de esta tesis sea agradable y provechosa. Muy especialmente, quiero agradecer a Víctor Izquierdo sus continuos consejos y enseñanzas durante todos estos años, así como el tiempo dedicado a la supervisión de este trabajo. También a Edgardo Saucedo, por su ayuda y enseñanzas que me han llevado a ser un mejor investigador, así como su energía para hacerlo todo con optimismo. Y sin olvidarme del resto de compañeros: Diouldé Sylla, Andrew Fairbrother (te debo un “lift-off”), Moisés Espíndola, Marcel Placidi, Simón López, Cristina Insignares, Yudania Sánchez, Juan López, Haibing Xie, Markus Neuschitzer y Mirjana Dimitrievska (thak you for the cover). De todos ellos me gustaría destacar su gran calidad humana y el buen ambiente de trabajo. También quiero recordar a los compañeros del Institut de Recerca en Energia de Catalunya (IREC) con los que he tenido el placer de compartir despacho, como son Alex Carreté, Maria Ibáñez, Javier Rubio, Andrés Parra y, muy especialmente, Marta Manzanares. Así como a los colegas de otros centros de investigación con quienes he pasado agradables horas en el laboratorio, como Maxim Guc y Mayo Villagrán.

Fuera del IREC, quisiera hacer una mención a los compañeros dels Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona (CCiTUB), en particular a Tariq Jawhari y Lorenzo Calvo, con quienes he tenido el placer de compartir muchísimas horas en los laboratorios durante todos estos años y de quienes tanto he aprendido.

Dentro de un ámbito menos formal, me gustaría tener un recuerdo para los amigos que durante todos estos años me han proporcionado tan buenos momentos y con quienes he compartido tantas cosas: Héctor, Màrius, Ben, Xavi, Pau, Marsol, Ramon, Sergi, Javi Moya, Campillo, Prats, Soriano, Guillermo, Laura, Claudia, y tantos otros que me dejo sin mencionar.

Finalmente, quisiera dar las gracias a mi familia. A mis hermanos, Marta y Jaume, que siempre han estado ahí cuando ha hecho falta, y a mis padres, José y Pepi, que lo sacrificaron todo para que nosotros pudiéramos llegar donde estamos. Vosotros sois los responsables de nuestros éxitos, no lo olvidéis.

Por último, quiero expresar mi más profundo agradecimiento a Gemma, mi compañera y amiga, con quien desde hace unos años empecé un proyecto muy estimulante y agotador. Gràcies per estimar-me i suportar-me tot aquest temps, però sobretot per ser tú mateixa sempre.

I a Maia, la meva puça, que va venir per quedar-se.

## Contenido

<b>Prefacio: Publicaciones y Resumen de la Tesis</b> .....	5
Contribución del Autor a las publicaciones de la tesis.....	7
<b>Capítulo 1 - Introducción</b> .....	11
1.1 Tecnologías fotovoltaicas de Capa Fina.....	11
1.1.1 Interés en las tecnologías Fotovoltaicas .....	11
1.1.2 Estructura de una celda solar de capa delgada .....	12
1.1.3 Tecnologías PV de capa delgada: Tecnologías CIGS .....	13
1.1.4 Tecnologías emergentes basadas en compuestos con elementos abundantes: kesteritas .....	16
1.2 Espectroscopia Raman - Principios fundamentales .....	18
1.2.1 Teoría clásica .....	18
1.2.2 Modos de vibración .....	21
1.2.3 Polarizabilidad .....	22
1.2.4 Intensidad de los modos Raman .....	23
1.2.5 Resonancia Raman .....	24
<b>Capítulo 2 - Espectroscopia Raman: Configuración experimental</b> .....	25
2.1 Equipos de espectroscopia Raman .....	25
2.1.1 Fuente de excitación .....	26
2.1.2 Sistema colector de la luz .....	27
2.1.3 Sistema dispersivo .....	29
2.1.4 Detector .....	30
2.1.5 Medidas de polarización .....	31

2.2 Análisis Raman resuelto en profundidad: Combinación con espectroscopia Auger .....	31
2.2.1 Sistema experimental de espectroscopia por electrones Auger.....	33
2.2.2 Implementación de medidas combinadas Raman-Auger para el análisis en profundidad de las capas: Caracterización de inhomogeneidades en composición de capas complejas de Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> .....	33
<b>Capítulo 3 - Propiedades vibracionales del Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> .....</b>	<b>37</b>
3.1 Estructuras cristalinas estanita-kesterita: modos de vibración .....	37
3.1.1 Introducción. Descripción estructural.....	37
3.1.2 Tablas de grupos puntuales y representación irreducible .....	39
3.1.3 Tensores Raman y polarización.....	41
3.1.4 Espectros Raman característicos de las estructuras estanita y kesterita: Análisis vibracional de Cu <sub>2</sub> FeSnS <sub>4</sub> y Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> .....	42
3.2. Caracterización Raman de capas CZTS de grado fotovoltaico: dependencia de longitud de onda de excitación .....	48
<b>Capítulo 4 - Análisis de fases secundarias .....</b>	<b>55</b>
4.1 Fases secundarias en CZTS.....	55
4.1.1 Diagrama de fases.....	55
4.1.2 Efecto potencial de las fases secundarias sobre los dispositivos.....	57
4.1.3 Síntesis de muestras.....	58
4.2 Binario ZnS .....	59
4.3 Binarios Sn-S.....	65
4.4 Binarios Cu-S .....	68
4.5 Compuestos ternarios Cu-Sn-S .....	70
4.6 Conclusiones .....	73
<b>Capítulo 5 - Aplicación de metodologías Raman para el análisis de mecanismos de síntesis de capas de grado fotovoltaico .....</b>	<b>75</b>
5.1 Introducción .....	75
5.2 Síntesis de capas CZTS y celdas solares .....	76
5.2.1 Metodologías para la caracterización de las capas absorbedoras y los dispositivos.....	77
5.3 Resultados y discusión .....	78
5.3.1 Caracterización por espectroscopia Raman y XRD .....	78

5.3.2 Caracterización por Raman-Auger en profundidad.....	83
5.3.3 Caracterización por SEM en sección transversal .....	86
5.3.4 Caracterización del dispositivo.....	87
5.4 Conclusiones .....	88
<b>Conclusiones</b> .....	<b>89</b>
<b>Bibliografía</b> .....	<b>95</b>
<b>Lista de artículos publicados</b> .....	<b>103</b>
<b>Anexo</b>	

## Prefacio: Publicaciones y Resumen de la Tesis

El trabajo desarrollado en esta Tesis doctoral se centra en el análisis del compuesto  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) mediante la técnica de espectroscopia Raman. La Tesis tiene como objetivo el desarrollo de metodologías basadas en la espectroscopia Raman para la caracterización de los procesos de síntesis de capas de grado fotovoltaico y células solares basadas en materiales emergentes como son las kesteritas. La disponibilidad de estas metodologías es fundamental para poder optimizar los procesos, con el fin de poder explotar el potencial de este material para el desarrollo de tecnologías sostenibles de bajo coste y alta eficiencia.

Este trabajo se ha desarrollado en el Laboratorio de Materiales y Sistemas para Energía Solar del Institut de Recerca en Energia de Catalunya (IREC). El trabajo ha incluido las siguientes publicaciones, que se reproducen en el Anexo de la Tesis:

1. **X. Fontané**, V. Izquierdo-Roca, L. Calvo-Barrio, A. Pérez-Rodríguez, J. R. Morante, D. Guettler, A. Eicke, A. N. Tiwari, “*Investigation of compositional inhomogeneities in complex polycrystalline  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  layers for solar cells*”, Applied Physics Letters 95, 261912 (2009)
2. **X. Fontané**, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, S. Schorr, V. O. Yukhymchuk, M. Ya. Valakh, A. Pérez-Rodríguez, J. R. Morante, “*Vibrational properties of stannite and kesterite type compounds: Raman scattering analysis of  $\text{Cu}_2(\text{Fe,Zn})\text{SnS}_4$* ”, Journal of Alloys and Compounds 539, 190-194 (2012)
3. **X. Fontané**, V. Izquierdo-Roca, A. Fairbrother, M. Espíndola-Rodríguez, S. López-marino, M. Placidi, T. Jawhari, E. Saucedo, A. Pérez-Rodríguez, “*Selective detection of secondary phases in  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$  based absorbers by pre-resonant Raman spectroscopy*”, Proceedings of the 39th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (Tampa, Florida, USA, June 2013) IEEE (2013, en prensa)
4. **X. Fontané**, L. Calvo-Barrio, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, A. Pérez-Rodríguez, J. R. Morante, D. M. Berg, P. J. Dale, S. Siebentritt, “*In-depth resolved Raman scattering analysis for the identification of secondary phases: Characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  layers for solar cell applications*”, Applied Physics Letters 98, 181905 (2011)



5. A. Fairbrother, **X. Fontané**, V. Izquierdo-Roca, M. Espíndola-Rodríguez, S. López, M. Placidi, L. Calvo-Barrio, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo, “*On the formation mechanisms of Zn-rich Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> films prepared by sulfurization of metallic stacks*”, Solar Energy Materials & Solar Cells 112, 97-105 (2013)

La memoria de la Tesis se ha estructurado en cinco capítulos, a los que hay que añadir un apartado final para las conclusiones, las referencias bibliográficas y un Anexo con los artículos publicados.

En el primer capítulo introductorio se intenta dar una visión del panorama actual de las tecnologías fotovoltaicas, con especial énfasis en las tecnologías de capa delgada. Dentro de estas tecnologías, el estudio se centra en el uso del compuesto Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>, ya que se trata de un semiconductor con interesantes propiedades optoelectrónicas que está constituido por elementos muy abundantes en la corteza terrestre y de nula toxicidad, lo que lo convierte en un candidato especialmente adecuado para el desarrollo de tecnologías compatibles con su producción a gran escala de forma sostenible. Dado que la Tesis implica el estudio detallado de los materiales y procesos mediante espectroscopia Raman, se ha incluido también en este capítulo una breve introducción a la teoría de dispersión inelástica de la luz y al efecto Raman en sí.

En el segundo capítulo se describen las configuraciones experimentales utilizadas durante la tesis, incluyendo el desarrollo de técnicas específicas para el análisis de inhomogeneidades a lo largo del espesor de las capas basadas en la combinación de medidas Raman/AES. La aplicabilidad de estas técnicas se ha demostrado en una primera fase para la caracterización de capas complejas de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> con variación gradual de composición utilizadas para dispositivos de alta eficiencia, que corresponden a un sistema sobre el que se tienen más más referencias experimentales y que por tanto permite evaluar las ventajas y puntos clave de esta técnica.

Los tres capítulos siguientes constituyen el núcleo principal de la tesis, y en ellos se presentan, discuten e interpretan los resultados de los distintos experimentos realizados. El capítulo 3 se centra en el conocimiento de las propiedades vibracionales del Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>. Para ello se ha realizado un estudio sistemático de diferentes tipos de muestras, incluyendo tanto muestras policristalinas en polvo como capas delgadas de grado fotovoltaico, y se han estudiado los espectros Raman en diferentes condiciones de polarización y condiciones de excitación. Esto ha permitido identificar 18 picos Raman que han sido asociados a los 27 modos de vibración previstos teóricamente para la estructura kesterita del Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>. Este estudio ha permitido también identificar el principal modo de vibración asociado a la estructura kesterita desordenada, que constituye una modificación estructural del material que se origina debido a una distribución más desordenada de los cationes en la red cristalina.

El capítulo 4 se centra en el estudio sistemático de los picos Raman característicos de las fases secundarias potenciales del CZTS, y en determinar las condiciones óptimas de medida para la detección de la presencia de estas fases con una alta sensibilidad. Ello ha implicado también la síntesis de una cantidad significativa de muestras de referencia de las diferentes fases, que han sido obtenidas utilizando procesos en el mismo rango de temperaturas que las de los procesos involucrados en la fabricación de las celdas solares.

Por último, en el capítulo 5 se han implementado las metodologías desarrolladas en los capítulos anteriores para el estudio de los mecanismos involucrados en la síntesis de capas de CZTS de grado fotovoltaico, determinando el papel que juegan las diferentes fases secundarias que pueden aparecer a lo largo de los procesos de sulfurización de las capas metálicas precursoras. Los resultados obtenidos han permitido proponer las reacciones químicas involucradas en la síntesis del CZTS, que en las condiciones de trabajo seleccionadas se caracterizan por involucrar únicamente fases intermedias elementales y binarias. La correlación de este estudio con las características de los dispositivos fotovoltaicos fabricados con estas capas ha permitido identificar los principales mecanismos que limitan su eficiencia.

## **Contribución del Autor a las publicaciones de la tesis**

El autor de esta memoria, X. Fontané, ha sido responsable de la coordinación e interpretación de los experimentos desarrollados para la consecución de los objetivos planteados en la Tesis. En particular, ha sido el responsable de la definición de las condiciones experimentales y realización de las medidas de espectroscopia Raman, y de los estudios Raman/AES resueltos en profundidad, así como de la interpretación de las medidas para la identificación de los diferentes modos de vibración y su correlación con los parámetros tecnológicos y los datos de la literatura. A continuación se resume su contribución en cada uno de los artículos

### **Capítulo 2:**

- X. Fontané et al, “*Investigation of compositional inhomogeneities in complex polycrystalline Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> layers for solar cells*”, Applied Physics Letters 95, 261912 (2009)

En este artículo X. Fontané realizó las medidas de Raman en combinación con AES, fijando las condiciones experimentales necesarias para evitar efectos asociados al daño producido en las capas como consecuencia de su ataque por el haz de iones de Ar<sup>+</sup> del sistema AES. X. Fontané fue responsable también de la calibración de las medidas de composición por AES de las capas de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (que fueron fabricadas en el marco de una colaboración con los laboratorios EMPA de Zurich (Suiza)), y de la interpretación de los espectros Raman

experimentales (incluyendo el análisis de la dependencia del pico principal de vibración con la composición de la aleación y la identificación de una fase secundaria pobre en Cu en la región superficial de las capas) y su correlación con las medidas de composición realizadas por SNMS en los laboratorios del “Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoff” (ZSW,) de Stuttgart (Alemania). Este trabajo ha permitido definir las condiciones experimentales idóneas para el desarrollo de medidas Raman/AES resueltas en profundidad para el análisis de capas de calcogeniuros.

### Capítulo 3:

- X. Fontané et al, “*Vibrational properties of stannite and kesterite type compounds: Raman scattering analysis of  $Cu_2(Fe,Zn)SnS_4$* ”, Journal of Alloys and Compounds 539, 190-194 (2012)

Este trabajo incluyó un análisis detallado por espectroscopia Raman de un amplio conjunto de muestras policristalinas de diferente composición correspondientes al sistema  $Cu_2(Fe,Zn)SnS_4$ , que fueron sintetizadas en la Universidad Libre de Berlín (Alemania), incluyendo muestras de composición estequiométrica de  $Cu_2FeSnS_4$  (estructura cristalina estanita) y  $Cu_2ZnSnS_4$  (estructura kesterita). X. Fontané diseñó el programa detallado de medidas Raman realizadas en estas muestras, que incluyeron medidas en diferentes condiciones de polarización, y su interpretación, identificando los principales modos de vibración de las estructuras estanita y kesterita. X. Fontané fue también responsable de la redacción de la primera versión del artículo, y de la correlación de los espectros experimentales con la caracterización previa realizada por difracción de neutrones en el Grupo de la Univ. Libre de Berlín, lo que le permitió plantear la identificación del principal modo de vibración asociado a la estructura kesterita desordenada. La realización de medidas complementarias a diferentes longitudes de onda de excitación –que se describe en el Capítulo 3- le ha permitido completar la identificación de los picos Raman del CZTS, detectando 18 picos que han sido identificados con los 27 modos de vibración de centro de zona previstos teóricamente para la estructura kesterita del CZTS.

### Capítulo 4:

- X. Fontané et al, “*Selective detection of secondary phases in  $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$  based absorbers by pre-resonant Raman spectroscopy*”, Proceedings of the 39th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (Tampa, Florida, USA, June 2013) IEEE (2013, en prensa)

En este trabajo, X. Fontané diseñó y coordinó un ambicioso programa de medidas que incluyó la síntesis en el Laboratorio de Materiales y Sistemas para Energía Solar de IREC de un amplio conjunto de muestras de referencia correspondientes a los diferentes compuestos que pueden aparecer como fase secundaria en las capas de CZTS de grado fotovoltaico, de

acuerdo con el diagrama de fases del sistema Cu-Zn-Sn-S y el rango de temperaturas utilizado en los procesos de fabricación de las celdas solares. Para cada uno de los compuestos, X. Fontané corroboró las fases sintetizadas mediante medidas de XRD, y llevó a cabo un detallado análisis por espectroscopia Raman, determinando las condiciones experimentales más adecuadas para su detección como fases secundarias en capas de CZTS. Esto ha incluido la utilización de medidas realizadas en condiciones de pre-resonancia, que permiten la detección a muy alta sensibilidad de fases especialmente relevantes en estas tecnologías, como el ZnS.

- **X. Fontané et al**, “*In-depth resolved Raman scattering analysis for the identification of secondary phases: Characterization of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> layers for solar cell applications*”, Applied Physics Letters 98, 181905 (2011)

En este trabajo, que fue realizado en colaboración con el Laboratorio de Fotovoltaica de la Universidad de Luxemburgo, X. Fontané planteó y coordinó la aplicación de la metodología de caracterización Raman/AES resuelta en profundidad para el análisis de la distribución de las fases secundarias a lo largo del espesor de las capas. X. Fontané fue responsable también de la calibración de las medidas AES, y de la interpretación de los espectros Raman, que permitieron reportar la primera evidencia experimental en la literatura sobre la existencia de la fase secundaria ZnS en la región próxima a la interficie entre el CZTS y la capa de Mo del sustrato. X. Fontané coordinó también la redacción del artículo, en el que se corrobora la viabilidad de las medidas de espectroscopia Raman realizadas en condiciones de pre-resonancia para la detección de las fases secundarias.

### Capítulo 5:

- A. Fairbrother, X. Fontané et al, “*On the formation mechanisms of Zn-rich Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> films prepared by sulfurization of metallic stacks*”, Solar Energy Materials & Solar Cells 112, 97-105 (2013)

En este artículo, X. Fontané ha sido responsable del diseño y coordinación de un detallado programa de medidas de caracterización desarrollado sobre capas de CZTS procesadas en diferentes condiciones térmicas, para la determinación de las diferentes fases involucradas en la síntesis de las capas absorbedoras. En concreto, X. Fontané fue responsable de la realización e interpretación de las medidas de espectroscopia Raman, utilizando las metodologías desarrolladas en los trabajos previos, y su correlación con el análisis por técnicas de XRD y microscopia electrónica de barrido. Este detallado análisis le permitió determinar las fases presentes en las diferentes regiones de las capas en función de la temperatura de sulfurización, lo que fue clave para identificar las reacciones involucradas en el proceso. Finalmente, la correlación con la caracterización optoelectrónica de los dispositivos realizados a partir de estas capas en el Laboratorio de Materiales y Sistemas para Energía Solar de IREC le ha permitido identificar la existencia de un efecto de difusión del

exceso de Zn en las capas hacia la región próxima a la interficie con el contacto posterior de Mo como el principal mecanismo que limita la eficiencia de los dispositivos.

Ninguno de estos artículos ha sido utilizado por los otros coautores total o parcialmente para su Tesis Doctoral.

Barcelona, 15 de Octubre de 2013

Alejandro Pérez Rodríguez

Victor Izquierdo Roca

# Capítulo 1 - Introducción

## 1.1 Tecnologías fotovoltaicas de Capa Fina

### 1.1.1 Interés en las tecnologías Fotovoltaicas

El vertiginoso desarrollo tecnológico en el que se ha visto envuelta la humanidad en los últimos siglos, si bien ha conducido a una mejora relativa del bienestar social, ha estado acompañado en un incremento exponencial en el consumo de energía. Este incremento, cada vez más acentuado, reviste un serio problema ecológico a la vez que económico. Las emisiones vertidas a la atmósfera por el consumo de combustibles fósiles, son el principal causante de la acumulación de gases de efecto invernadero, especialmente el CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>, provocando serios cambios climáticos. Además, la disponibilidad en combustibles fósiles no es ilimitada. Todo esto implica la necesidad urgente en el desarrollo de nuevas tecnologías alternativas de producción de energía y, en concreto, el interés por tecnologías renovables que permitan un crecimiento sostenible de la sociedad.

Entre las diferentes fuentes potenciales de energía renovable, el Sol destaca por su disponibilidad e intensidad. En promedio la superficie terrestre recibe a nivel del mar una densidad de energía de 1.0 kW/m<sup>2</sup>. Teniendo en cuenta que la superficie proyectada de la tierra es de aproximadamente 1.24·10<sup>14</sup> m<sup>2</sup>, la potencia recibida por la tierra desde el sol es de 1.24·10<sup>14</sup> kW, que es 500 veces mayor que la potencia suministrada por todas las demás fuentes de energía juntas, y representa actualmente 35000 veces el consumo mundial de energía de la humanidad en un año. A partir de estos datos, es posible estimar que la tierra recibe en 30 min desde el sol la energía necesaria para cubrir el consumo energético mundial de un año. O en forma análoga, bastaría con aprovechar la energía que llega desde el sol al equivalente en superficie de dos tercios del tamaño de España para cubrir las demandas globales de la humanidad.

Entre las diferentes tecnologías basadas en la utilización de la energía del sol, las tecnologías fotovoltaicas reúnen una serie de características que le dan un interés creciente: se trata de tecnologías que permiten la conversión directa de la luz del sol en electricidad - que es la

forma de energía más adecuada al consumo energético humano - de forma prácticamente instantánea. Estas tecnologías presentan también una gran flexibilidad para su adaptación a una amplia gama de diferentes sistemas de producción de energía, desde plantas de producción del orden de >10 MW para el consumo masivo, a pequeños dispositivos de producción inferior a vatios para alimentación de pequeños sistemas autónomos (móviles, calculadoras de bolsillo, etc...), incluyendo aplicaciones diseñadas para responder a las necesidades de autoconsumo de edificios residenciales, comerciales o industriales. Los dispositivos fotovoltaicos se caracterizan también por presentar una óptima relación potencia/masa, no requieren del consumo de agua y presentan bajos costes de mantenimiento.

No obstante, la utilización de estas tecnologías en la producción actual de energía es aún muy pequeña, y representan opciones tecnológicas que son aún poco competitivas frente a las tecnologías clásicas basadas en la utilización de combustibles fósiles. A pesar de que tecnológicamente satisfacen todos los requisitos de sostenibilidad, hoy en día su uso adolece de problemas económicos para su utilización a nivel masivo. Esto implica la necesidad de realizar un esfuerzo importante en el desarrollo de tecnologías de mayor eficiencia y menor coste de producción, lo que confiere un interés especial a la investigación y desarrollo de tecnologías de capa delgada.

### 1.1.2 Estructura de una celda solar de capa delgada

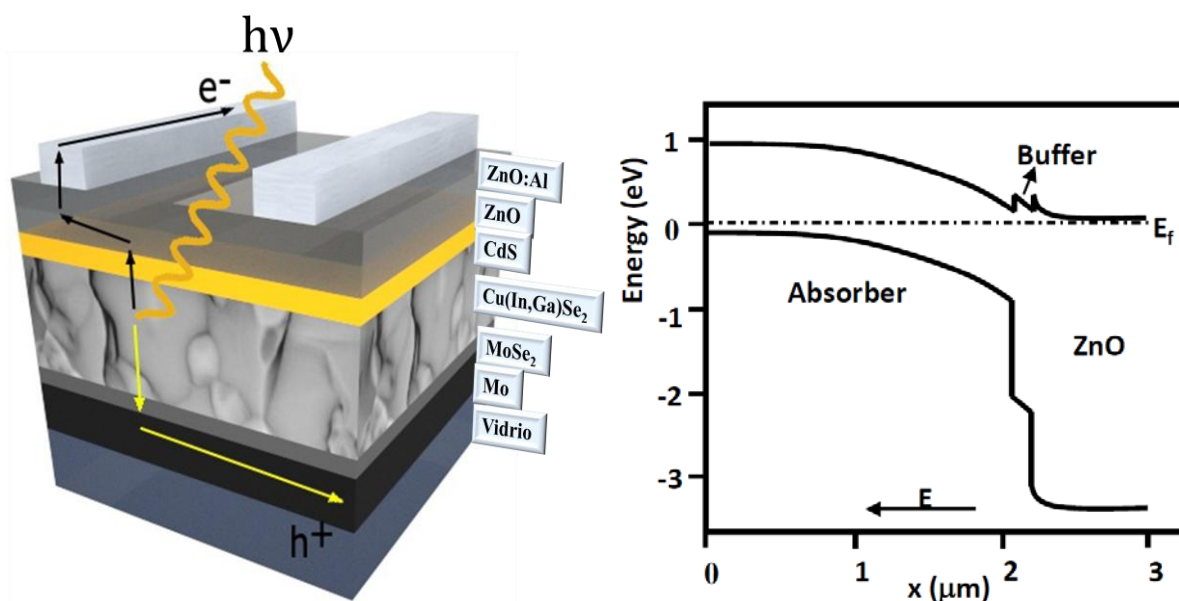
Una celda solar es un dispositivo electrónico diseñado para la conversión de la luz irradiada por el Sol en electricidad, y puede estar construida a partir de una simple unión p-n de dos semiconductores, o de estructuras más complejas de diversos metales, aislantes y/o semiconductores. En primer lugar, son absorbidos los fotones con energía superior a la banda prohibida (band-gap) fundamental del material, creándose con ello pares electrón-hueco. Estos portadores fotogenerados difunden posteriormente hacia la zona de carga espacial de la unión, donde se ven separados por el campo eléctrico interno y colectados mediante contactos óhmicos en los terminales del dispositivo. Los detalles específicos del comportamiento eléctrico dependerá del tipo de celda y las propiedades electrónicas del material utilizado, pero de forma genérica la eficiencia de conversión fotovoltaica (que se define como la proporción de potencia de la luz incidente del sol que es transformada en potencia eléctrica disponible en los terminales del dispositivo) puede expresarse en términos de la corriente en circuito cerrado ( $I_{SC}$ ) y el voltaje en circuito abierto ( $V_{OC}$ ) del dispositivo como

$$\eta = \frac{FF \cdot V_{OC} \cdot I_{SC}}{P_{in}}$$

donde  $P_{in}$  es la potencia de radiación incidente ( $P_{in}$ ), y el factor de forma (“field factor” - FF) se determina a partir de

$$FF = \frac{V_M \cdot I_M}{I_{SC} \cdot V_{OC}}$$

donde  $I_M$  y  $V_M$  son la intensidad de corriente y el voltaje correspondientes a la potencia eléctrica máxima en los terminales del dispositivo. En la figura 1.1 se representa de forma esquemática la típica estructura de una celda fotovoltaica de capa delgada basada en  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (CIGS), y al lado el diagrama de bandas correspondiente para este tipo de heterounión. Los elementos que forman el dispositivo incluyen: a) el sustrato (típicamente de vidrio “Soda Lime Glass” (SLG)), b) una capa de Mo (espesor típico de 200 nm) que actúa como contacto posterior del dispositivo, c) una capa de CIGS tipo p (espesor típico de 2  $\mu\text{m}$ ) en que se produce la absorción de la mayoría de los fotones de la luz solar (por lo que se denomina también absorbedor o capa absorbidora), d) una capa de CdS tipo n muy estrecha (espesor típico de 50 nm, conocida como capa “buffer”), y e) una capa de ZnO dopado con Al (espesor típico 300 - 500 nm) que actúa como contacto frontal y que es transparente a la mayor parte del espectro de la luz solar. Entre la capa de ZnO(Al) y la capa “buffer” se intercala también una delgada región de ZnO intrínseco (espesor típico 50 nm).



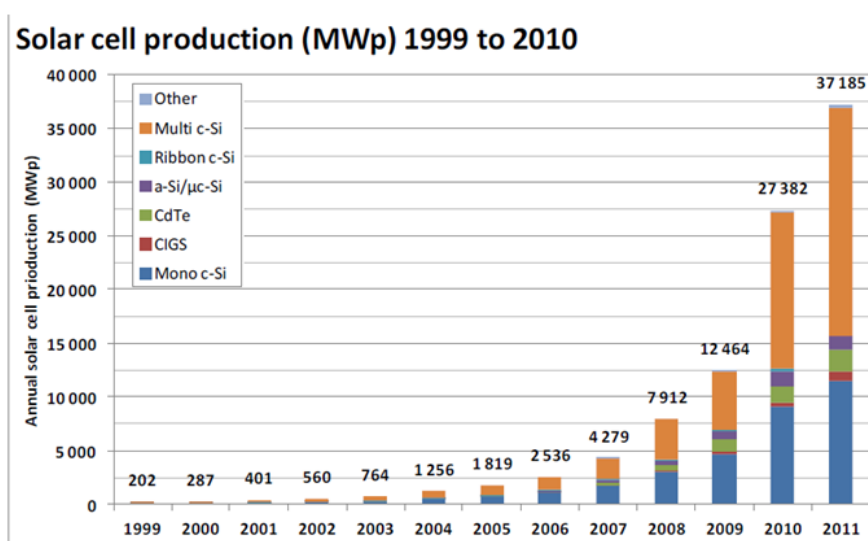
**Fig. 1.1:** (Izquierda) Esquema de la estructura típica de una celda fotovoltaica de CIGS. (Derecha) Diagrama de bandas correspondiente a esta estructura

### 1.1.3 Tecnologías PV de capa delgada: Tecnologías CIGS

A pesar de los problemas indicados en la sección 1.1.1, y del contexto económico claramente desfavorable en un escenario de crisis económica desde el año 2009, la producción de módulos fotovoltaicos ha experimentado en los últimos años un crecimiento prácticamente



exponencial, tal como se puede ver en la Figura 1.2. Así, la instalación de sistemas PV ha crecido desde 12 MWp en 2009 a más de 37 MWp en 2011. Hasta finales de 2012, se había instalado en el mundo una capacidad global de más de 102 GW de potencia de módulos fotovoltaicos, pasando ya la barrera de los 100 GW. Sólo en Alemania, país que ha desarrollado una política muy activa en el desarrollo de estas tecnologías, se generaron 30 GW durante el primer semestre de 2012, lo que supone un 5% de la energía eléctrica producida en el país, con una producción de hasta el 30% de la electricidad total en días con buena irradiación solar. Estos datos demuestran la penetración creciente de las tecnologías fotovoltaicas en la producción de energía eléctrica.



**Fig. 1.2:** Distribución de la producción de celdas solares en MWp entre los años 1999 y 2011 para las diferentes tecnologías existente (fuente: D. Lincot, “Recent Evolutions of Photovoltaics & Selected Topics from IRDEP”, NEXTGEN NANO PV International School, Cargèse (Córcega, Francia), Abril 2013

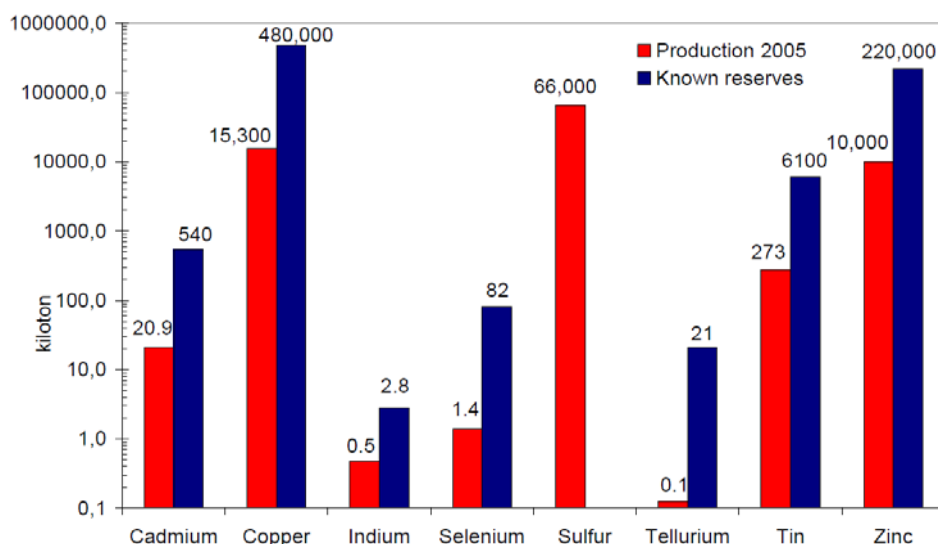
Tal como se muestra también en la figura 1.2, el mercado actual sigue dominado por las tecnologías que se conocen como de primera generación, basadas en la utilización de obleas de Si monocristalino y multicristalino, con una participación del orden del 88%. Aunque las mejores eficiencias se obtienen para los módulos de Si monocristalino (del orden del 19%), su alto coste de fabricación hace que sea el Si multicristalino la tecnología que domina el mercado, con módulos comerciales con una eficiencia del orden del 15%. El resto de mercado está repartido entre las tecnologías de segunda generación, basadas en la utilización de dispositivos de capa delgada.

Las tecnologías de capa delgada se desarrollan en una etapa posterior, y se basan en la utilización de semiconductores mejor adaptados para la conversión fotovoltaica de la luz solar, como el Si amorfo, CdTe y Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. Esto permite reducir de forma muy significativa (en órdenes de magnitud) el espesor de la capa absorbadora en los dispositivos, lo que se traduce en un menor coste del material necesario para la fabricación de los dispositivos. Además, la simplificación de los procesos asociados a la utilización de capas

policristalinas y amorfas determina una reducción importante (en un factor entre 2 y 3) de la energía necesaria para la fabricación de los dispositivos respecto las tecnologías monocristalinas. Otros aspectos importantes incluyen una mayor flexibilidad que posibilita la utilización de diferentes tipos de sustratos - incluyendo sustratos estándar de vidrio SLG y sustratos adecuados para el desarrollo de celdas y módulos flexibles de bajo peso para aplicaciones arquitecturales - y la mayor sencillez de los procesos necesarios para la integración de los módulos (mediante el desarrollo de procesos de integración monolítica). Todos estos aspectos confieren un mayor potencial de reducción de costes a estas tecnologías, frente a las de primera generación.

En este momento, las tecnologías de capa delgada representan un 10% del mercado global fotovoltaico, y están dominadas por tecnologías de CdTe (5.5%) y, en segundo lugar, Si amorfo (3.4%), constituyendo las tecnologías CIGS únicamente el 2.4% del mercado total. No obstante, las predicciones de la “European Photovoltaic Industrial Association” (EPIA) indican una clara tendencia a un fuerte aumento tanto de las tecnologías de capa delgada - debido a su mayor potencial de reducción de costes - como, dentro de estas tecnologías, las basadas en CIGS, que se espera que pasen a ser en los próximos años las tecnologías dominantes de capa delgada. Esto viene motivado por los problemas de toxicidad asociados al Cd (que limitan fuertemente la aplicación de los módulos de CdTe en aplicaciones en edificios y dispositivos “in-door”) como al mayor valor de eficiencia de los dispositivos CIGS respecto los basados en Si amorfo. Así, en estas tecnologías se han obtenido recientemente valores record de eficiencia del 20.4% a nivel de celda [EMPA, Suiza, Enero 2013] y de 15.7% a nivel de módulo en sustratos de 1.09 m<sup>2</sup> [TSMC, Taiwan, Junio 2013], lo que constituye valores de eficiencia comparables a los de la tecnología dominante en el mercado de Si multicristalino.

No obstante, un factor que puede limitar el escalado en estas tecnologías a niveles de producción en masa es la escasez en la corteza terrestre de algunos de los elementos que forman el CIGS, como el In. En la figura 1.3 se muestra la estimación en 2007 de las reservas de los elementos relevantes en la producción de dispositivos fotovoltaicos de capa delgada, donde se observa el problema de la escasez del In. El In, además, presenta un problema adicional, porque es un elemento fundamental en la fabricación de pantallas planas. El Se también es relativamente escaso e implica la utilización de sustancias tóxicas pero, a diferencia del In, no tiene una utilización masiva en otras tecnologías, por lo que no es tan problemático para asegurar un crecimiento sostenible en la generación de energía fotovoltaica.



**Fig. 1.3:** Estimación de la reserva de los elementos principales para semiconductores fotovoltaicos de capa delgada (adaptado del US Mineral Survey del 2007)

#### 1.1.4 Tecnologías emergentes basadas en compuestos con elementos abundantes: kesteritas

Los problemas potenciales asociados a la escasez del In dan interés al desarrollo de tecnologías basadas en materiales alternativos que estén formados únicamente por elementos abundantes en la corteza terrestre. En este sentido, las kesteritas formadas por los compuestos  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS),  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe) y sus aleaciones sólidas (CZTSSe) se han revelado recientemente como los candidatos más prometedores, siendo materiales compatibles con las tecnologías CIGS en los que el In es sustituido por el Zn y el Sn, que son elementos mucho más abundantes [1,2-7]. En el caso del CZTS, la sustitución del Se por S permite también evitar la necesidad de manipulación de compuestos tóxicos de Se, lo que favorece una simplificación de los procesos y permite el desarrollo de procesos con menos riesgo tecnológico y bajo impacto medioambiental.

El CZTS(Se) se sintetiza como un semiconductor de tipo p, y cristaliza en la estructura kesterita, que es similar a la estructura calcopirita del CIGS [8,9]. Su bandgap está entre 1.0 eV (para el compuesto de Se puro) y 1.5 eV (para el de S puro), lo que constituye un rango ideal para la radiación solar terrestre, y presenta un coeficiente de absorción de unos  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  en el rango visible, convirtiéndolo en un candidato ideal como material absorbedor en las tecnologías fotovoltaicas de capa delgada [10]. El récord actual de eficiencia para estos dispositivos (11.1%) [11] ha sido obtenido con capas de CZTSSe ricas en Se, y sigue siendo muy inferior al del CIGS (20.3%), lo que en parte se debe al hecho de que aún es necesario entender muchos aspectos de este sistema. Algunos de los problemas más críticos son la descomposición del compuesto durante el recocido, el control de la formación de fases secundarias y la caracterización de la capa/dispositivo [12-18]. En la Tabla 1.1 se resumen las

eficiencias record alcanzadas recientemente para cada uno de los compuestos (CZTS, CZTSe y aleación CZTSSe).

Compuesto	Ef. (%)	Método crecimiento	Referencia
$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$	11.1	Proceso de suspensión (slurry)	D.B.Mitzi, 38th IEEE PVSC (2012)
$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	9.7	Co-evaporación térmica	Hasselt University & Solliance (Julio 2013)
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	8.5	Co-evaporación térmica	M.A.Green, Prog. Photovolt. 21 (2013)

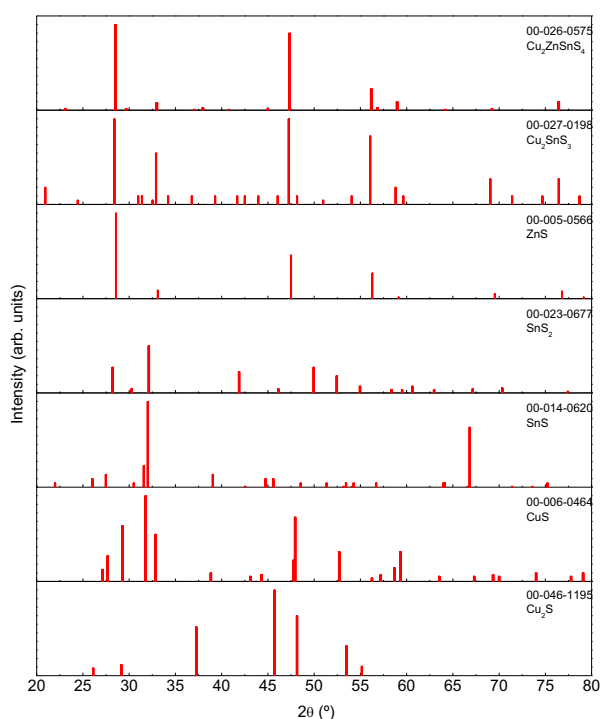
**Tabla 1.1:** Valores máximos de eficiencia obtenidos para cada uno de los compuestos de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ , método de crecimiento utilizado y su referencia

La síntesis de capas de kesterita de grado fotovoltaico ha sido realizada mediante un gran número de métodos, incluyendo evaporación térmica y sputtering <sup>[4,5,7]</sup>, spin coating <sup>[2,11]</sup>, printing de nanopartículas y monogranos <sup>[3,6]</sup>, y electrodeposición <sup>[1,19]</sup>. La mayoría de estos procesos corresponde a procesos de dos etapas, con una primera etapa de depósito de las capas precursoras que son recristalizadas en un tratamiento térmico posterior, que muchas veces se realiza en un ambiente reactivo (tratamiento de sulfurización y/o selenización). Curiosamente, los dispositivos de mayor eficiencia (11.1% ) han sido obtenidos mediante procesos líquidos con tratamientos térmicos a presión atmosférica, y no en métodos basados en procesos de alto vacío (como para el CIGS), lo que se debe en parte a la pérdida de Sn y consiguiente descomposición del compuesto que ocurre a altas temperaturas <sup>[14,17,18]</sup>. Esto ha llevado al desarrollo de nuevos procesos en los que el Sn se incorpora durante el recocido para compensar dichas pérdidas y suprimir la reacción de descomposición. Aun se está investigando el método de deposición óptimo, que tendrá por fuerza que afectar a las condiciones de recocido.

La formación de fases secundarias es otro de los grandes problemas del CZTSSe, ya que los dispositivos de mayor eficiencia se han conseguido siempre en condiciones de composición rica en Zn y pobre en Cu <sup>[10]</sup>. El rango de composición típico para los dispositivos de mejores resultados son Cu/(Zn+Sn) entre 0.8 y 0.95, y Zn/Sn entre 1.10 y 1.25. Tal como se verá más detalladamente en el capítulo 4, el exceso de Zn es útil para evitar la formación de fases ternarias Cu-Sn-S(e) de bajo bandgap, pero inevitablemente favorecen la formación de una fase resistiva de ZnS(e) que perjudica la eficiencia del dispositivo <sup>[12,20,21]</sup>. Dependiendo de la composición, entre las fases secundarias que se forman puede haber fases binarias (Cu-S(e), Zn-S(e), Sn-S(e)) o ternarias de tipo Cu-Sn-S(e) <sup>[18,22-24]</sup>. Esto da un interés fundamental al estudio y control de las fases secundarias presentes en las capas.

No obstante, la caracterización de estos compuestos es bastante compleja debido a la limitada capacidad para distinguir las diferentes fases secundarias de las técnicas tradicionales como puede ser la difracción de rayos X (XRD) <sup>[13,16,23,24]</sup>. Tal como se muestra en la figura 1.4, tres de las principales fases del sistema Cu-Zn-Sn-S(e) - CZTS(e),  $\text{Cu}_2\text{SnS}(\text{e})_3$  (CTS(e)) y ZnS(e) tienen unos patrones de difracción muy parecidos, por lo que es imprescindible el desarrollo

de técnicas alternativas que permitan la detección de estas fases con una sensibilidad muy alta. En este contexto, en esta Tesis se propone el desarrollo de metodologías basadas en la espectroscopia Raman para la caracterización de los procesos. La espectroscopia Raman es una técnica especialmente potente para la caracterización estructural y físico-química de semiconductores relevantes en tecnologías fotovoltaicas como los compuestos CIGS [25], permitiendo obtener información relevante sobre aspectos que tienen un impacto directo sobre las características de los dispositivos, como la presencia de defectos, inhomogeneidades estructurales y fases secundarias. En la Tesis se hace un estudio del potencial de esta técnica para la detección de fases secundarias relevantes en el sistema CZTS, estudiando su dependencia de los procesos asociados a la fabricación de capas de grado fotovoltaico.



**Fig 1.4:** Patrones de XRD de la kesterita CZTS comparados con la mayoría de las fases secundarias potencialmente esperables durante su crecimiento

## 1.2 Espectroscopia Raman - Principios fundamentales

### 1.2.1 Teoría clásica

Cuando un haz de luz atraviesa un medio material, los fotones pueden interactuar con este a partir de diversos procesos físicos. La eficiencia de los diferentes procesos de interacción materia-fotón es una función que depende de las propiedades de los fotones (energía, densidad, polarización, etc.), de las propiedades del material (niveles energéticos, permeabilidad eléctrica, etc.) y el número de partículas involucradas. Entre los diferentes procesos posibles se encuentra la dispersión, que se caracteriza por la modificación del

momento del fotón incidente. A su vez, la dispersión puede ser elástica, la cual no involucra modificación de la energía del fotón, o inelástica (Raman) donde si hay un intercambio de energía entre la materia y el fotón incidente. La sección eficiente del proceso inelástico es unos seis órdenes de magnitud menos probable que el proceso de dispersión elástico, debido a que involucra la intermediación de una tercera partícula virtual además del fotón y electrón: el fonón.

En la aproximación clásica del efecto Raman (sin tener en cuenta la cuantización de la energía), el proceso se describe como la creación o aniquilación de un conjunto de vibraciones armónicas interatómicas fundamentales. Información más detallada sobre los principios fundamentales de la dispersión Raman y su aplicación en el análisis de materiales semiconductores puede encontrarse en las referencias [9-11].

Al atravesar un material con polarizabilidad  $\alpha$  una radiación electromagnética de frecuencia angular  $\omega_0$  y amplitud  $\varepsilon_0$ , esta radiación interactúa con la nube de electrones asociado a un enlace atómico e induciendo un dipolo eléctrico de momento  $\mu$  que podemos describir como

$$\mu = \alpha \varepsilon = \alpha \varepsilon_0 \cos(2\pi\omega_0 t)$$

Por otro lado, la interacción de la radiación electromagnética incidente con la nube de electrones provoca a su vez una modificación del centro de masas de los electrones de los enlaces, modificando la polarizabilidad de estos últimos. Esta modificación es descrita por las coordenadas propias  $q_k$ . Como primera aproximación, podemos asumir que la variación de las coordenadas propias es armónica con una frecuencia propia  $\omega_k$ , por lo que usando un desarrollo de Taylor hasta primer orden, obtenemos

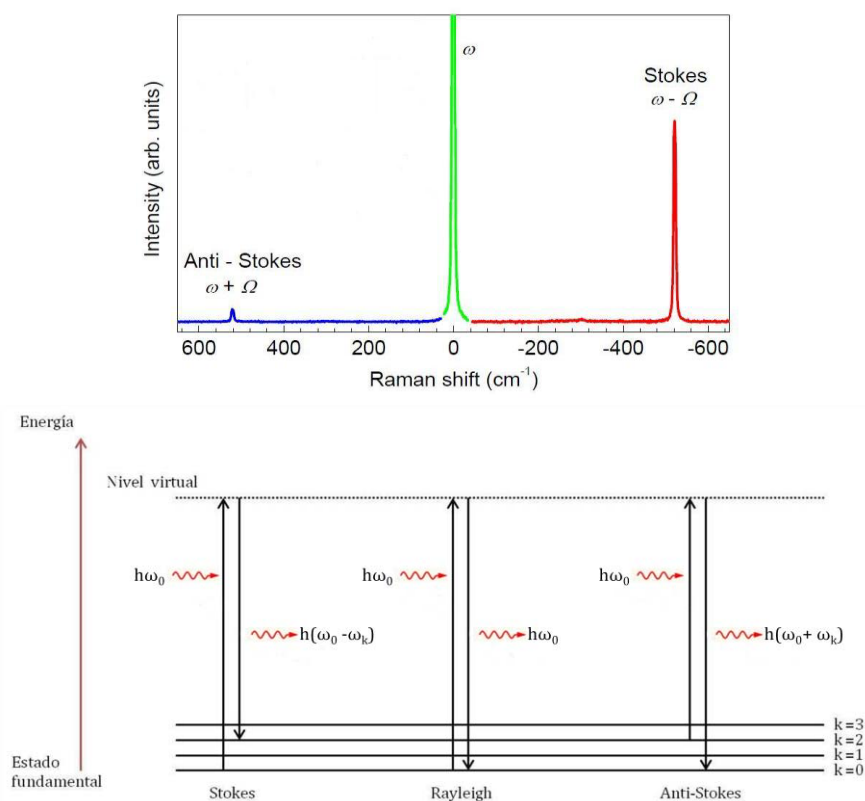
$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_k} \right)_0 q_k = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_k} \right)_0 q_0 \cos(2\pi\omega_k t)$$

Teniendo en cuenta esta dependencia de la polarizabilidad en la ecuación del momento dipolar, y aplicando identidades trigonométricas, obtenemos la siguiente expresión

$$\mu = \underbrace{\alpha_0 \varepsilon_0 \cos(2\pi\omega_0 t)}_{\text{Dispersión Rayleigh}} + \frac{1}{2} \varepsilon_0 q_k^0 \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_k} \right)_0 \left[ \underbrace{\cos 2\pi(\omega_0 + \omega_k)t}_{\text{Raman Anti-Stokes}} + \underbrace{\cos 2\pi(\omega_0 - \omega_k)t}_{\text{Raman Stokes}} \right]$$

Dado que la variación armónica de un dipolo está asociada a la presencia de un fotón de frecuencia igual a la de la variación armónica del dipolo, la expresión obtenida para el momento dipolar permite identificar tres componentes independientes, que están asociadas a tres fotones salientes diferentes. El primer término de la expresión está caracterizado por una frecuencia igual a la del fotón incidente, y corresponde a la dispersión elástica (dispersión Rayleigh). La segunda y tercera componentes están caracterizadas por frecuencias mayores o

menores a la de la frecuencia del fotón incidente, y son las responsables de la componente inelástica (Raman) de la dispersión. La contribución de mayor energía se denomina componente anti-Stokes, y la de menor energía Stokes. Dichas componentes inelásticas engloban vibraciones (fonones) en los enlaces atómicos en general, y en las redes cristalinas (para el caso de los semiconductores). En la figura 1.1 se muestra el espectro compuesto Stokes, anti-Stokes y Rayleigh del silicio monocristalino, y su interpretación mediante diagrama de bandas



**Fig. 1.1:** (arriba) Espectro Raman Stokes, anti-Stokes y Rayleigh del Si monocristalino con excitación de 514.5 nm. (abajo) Modelo esquemático de los procesos radiativos involucrados en las dispersiones Rayleigh y Raman Stokes y anti-Stokes

Debido a que la energía de los modos Raman es independiente de la excitación y que las energías que engloban estos procesos son relativamente pequeñas (del orden de los meV), la frecuencia de vibración Raman del cristal se expresa en unidades de número de onda  $\omega$ , definida respecto a la energía de excitación de la siguiente forma

$$\omega[\text{cm}^{-1}] = \frac{1}{\lambda_{\text{excitación}}[\text{cm}]} - \frac{1}{\lambda_{\text{dispersión}}[\text{cm}]}$$

En líneas generales, el análisis Raman se centra en la región Stokes debido principalmente a que, a temperatura ambiente, la contribución Stokes es mayor que la anti-Stokes, y ya hemos visto anteriormente que ambas contribuciones aportan la misma información sobre el sistema.

La descripción clásica de la dispersión no tiene en cuenta ciertos aspectos como la cuantificación de la energía, la conservación de la energía, la conservación del momento y la presencia de mecanismos de recombinación no radiativos durante el proceso de dispersión, que hacen que el tiempo de vida de los fonones sea finito. Realizando un desarrollo mediante la aplicación de la mecánica cuántica <sup>[11]</sup> se obtiene que las bandas Raman presentan un perfil lorentziano donde  $\omega_\Omega$  es la posición central del pico y representa la energía del fonon ( $\Omega$ ),  $\Gamma_\Omega$  es el ancho a media altura del pico (en adelante, FWHM) y está asociado a la inversa del tiempo de vida de fonón, y  $A_\Omega$  es proporcional al área del pico y está asociada a la sección eficaz del proceso de dispersión

$$I(\Omega, \omega) \propto \frac{A_\Omega \Gamma_\Omega}{(\omega_\Omega - \omega)^2 + \Gamma_\Omega^2}$$

### 1.2.2 Modos de vibración

La presencia de vibraciones atómicas está determinada por la disposición de los átomos en la base atómica. Para el caso de un semiconductor, esta distribución genera una red cristalina con una simetría característica que determina el carácter y el número de vibraciones para cada una. La Representación Irreducible, obtenida a partir de la aplicación de teoría de grupos <sup>[12]</sup>, consiste en la representación del mínimo número de componentes que permite formar un grupo que contenga todas las posibles combinaciones de simetrías compatibles con la red. Por tanto, es la representación del carácter y el número total de vibraciones posibles.

El carácter de cada una de las contribuciones de la representación irreducible está ligado a un tipo de variación de los átomos involucrados. Estas variaciones pueden incluir contribuciones de rotación, y de variación lineal o cuadrática. Las rotaciones no generan modificación de la polarización ni de la polarizabilidad, lo cual implica que las vibraciones con solo contribuciones de rotación no son activas ni por espectroscopia de absorción infrarroja (IR), ni por espectroscopia Raman. Las variaciones lineales implican cambios en la polarización, pero no de la polarizabilidad, lo cual implica que las vibraciones con variaciones puramente lineales son activas por IR, pero no por Raman. Finalmente en el caso de las variaciones cuadráticas, estas no presentan variación de la polarización pero sí de la polarizabilidad, lo que implica que las vibraciones con contribuciones puras cuadráticas solo serán activas por Raman.

En el caso de que una contribución de la representación irreducible contenga variaciones lineales y cuadráticas, activas por IR y por Raman, el espectro Raman presenta un



desdoblamiento de ese modo en dos contribuciones, una longitudinal a la dirección de la propagación de la radiación dispersada (modo LO) y otro perpendicular a esta (modo TO) siendo la componente LO la de mayor energía.

### 1.2.3 Tensor de Polarizabilidad

El concepto de polarizabilidad ha sido introducido en el apartado 1.2.1 como un parámetro escalar, lo cual solo es correcto para el análisis de modos simétricos. Un tratamiento generalizado que englobe el caso de los modos asimétricos requiere la expansión de un escalar a un tensor de nueve componentes que permita la descripción completa dentro de un espacio con contribuciones X, Y y Z. Además, si las muestras son monocristalinas o están fuertemente texturizadas, debe tenerse en cuenta su orientación cristalina, de modo que el momento dipolar inducido queda definido en forma tensorial por

$$\begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \end{pmatrix}$$

donde las componentes de la diagonal hacen referencia a la componente isotrópica del cristal  $\alpha^s$ , mientras que las de fuera de la diagonal hacen referencia a la anisotrópica  $\alpha^a$  (y son iguales). Estas dos componentes son dos invariantes del tensor, de manera que

$$3 \cdot \alpha^s = \alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$$

$$2 \cdot (\alpha^a)^2 = [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6 \cdot (\alpha_{xy}^2 + \alpha_{yz}^2 + \alpha_{zx}^2)]$$

Estrictamente, la componente anisotrópica  $\alpha^a$  consta a su vez de una componente simétrica (transformaciones del tipo orbitales-d) y una antisimétrica (rotaciones), pero al ser esta última nula en condiciones de medida Raman normales, no está incluida en la ecuación.

Al tratarse  $\alpha$  de un tensor simétrico, la dispersión de la luz tiene propiedades direccionales, y es posible definir un tensor de dispersión promedio como

$$\overline{\alpha_{ii}^2} = \frac{1}{45} (45\alpha^s + 4\alpha^a)$$

$$\overline{\alpha_{ij}^2} = \frac{1}{15} \alpha^a, \quad i \neq j$$

Utilizando configuraciones de polarización del haz de excitación y el haz dispersado (mediante polarizadores ópticos), es posible discernir la contribución simétrica de la antisimétrica, siendo la primera una configuración paralela definida a partir de la notación de Porto como  $\langle Z|XX|\bar{Z} \rangle$  o  $\langle Z|YY|\bar{Z} \rangle$ , y la antisimétrica aquella definida con la configuración perpendicular  $\langle Z|XY|\bar{Z} \rangle$  o  $\langle Z|YX|\bar{Z} \rangle$ . Dado que la intensidad también está ligada al tensor de polarización, podemos estimarla a partir de la relación

$$I_{\langle z|ij|z\rangle}^2 \propto |E_{in} \alpha E_{dis}|$$

donde  $E_{in}$  y  $E_{dis}$  corresponden al vector unitario de la radiación incidente y dispersada, respectivamente, que tienen como dirección de propagación el eje Z y la polarización en la dirección perpendicular a la de propagación (con componentes i y j).

Es posible cuantificar el grado de simetría/asimetría que presenta el modo a partir del ratio de depolarización, definido como

$$\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} = \frac{3 \cdot (\alpha^a)^2}{45 \cdot (\alpha^s)^2 + 4 \cdot (\alpha^a)^2}$$

donde en este caso  $I_{\perp}$  e  $I_{\parallel}$  corresponden a las configuraciones perpendicular y paralela. En general, para los modos de vibración totalmente simétricos el ratio de depolarización estará comprendido entre  $0 \leq \rho < 3/4$ , mientras que para los no totalmente anti-simétricos será de  $\rho = 3/4$ .

### 1.2.4 Intensidad de los modos Raman

La intensidad total de una banda Raman Stokes de frecuencia  $\omega$ , dispersada en un ángulo sólido de  $4\pi$  por una estructura cristalina perturbada por una radiación electromagnética desde un estado vibracional inicial m a un estado final n, viene definida por la expresión

$$I_{mn} = \frac{128\pi^5}{9C^4} I_0 (\omega_0 - \omega)^4 \sum_{ij} |(\alpha_{ij})_{mn}|^2$$

donde  $I_0$  es la intensidad del haz incidente y  $\alpha_{ij}$  representa el tensor de polarizabilidad asociado a la transición de  $m \rightarrow n$ , que expandido en series de Taylor como una función de coordenadas vibracionales  $Q_{mn}$  puede expresarse por

$$[\alpha_{ij}]_{mn} = \underbrace{\alpha_0 \int \alpha_m^a \alpha_n^a dt}_{\text{Rayleigh}} + \underbrace{\frac{\partial \alpha}{\partial Q_{mn}} \int \alpha^a Q_{mn} \alpha_n^a dt}_{\text{Raman}}$$

de manera que la expresión para la intensidad obtenida de un cristal de N átomos, siendo  $m^*$  la masa reducida del oscilador, es

$$I_{mn} = \frac{16\pi^3}{9C^4} \cdot \frac{hNI_0(\omega_0 - \omega)^4}{m^* \omega (1 - e^{h\omega/kT})} \sum_{ij} \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)^2$$

y resolviendo el sumatorio sobre  $ij$

$$I_{mn} \propto \frac{I_0 N (\omega_0 - \omega)^4}{m^* \omega (1 - e^{h\omega/kT})} (45\alpha^s + 7\alpha^a)$$

Es decir, además de la dependencia de la intensidad con el tensor de polarización, también hay una fuerte dependencia del modo con la energía de excitación usada (la intensidad Raman es más eficiente con excitación UV que en el IR), así como de la temperatura: a mayor temperatura, la contribución Stokes se reduce debido a la inversión de población entre los estado relajados y los excitados mediante procesos no radiativos, haciendo que a su vez la contribución anti-Stokes aumente de probabilidad.

### 1.2.5 Resonancia Raman

Hasta ahora se ha contemplado el efecto Raman a partir de la generación de fonones como consecuencia de una dispersión inelástica de la luz incidente sobre una molécula o estructura cristalina, de manera que se excitan los electrones desde el estado fundamental a unos valores que corresponden a niveles virtuales de energía. Pero a medida que la frecuencia de excitación se aproxima a valores cercanos a estados energéticos reales de estos electrones de la estructura cristalina, la sección eficiente Raman aumenta, debido a una resonancia en el proceso de interacción fotón-electrón, y esta a su vez induce unas condiciones de resonancia Raman que provocan un aumento en la intensidad de los modos de varios órdenes de magnitud <sup>[27]</sup>, siendo este efecto más pronunciado en los modos polares que en los modos no polares. Estas condiciones son específicas para cada semiconductor debido a que estos presentan niveles energéticos diferentes.

## Capítulo 2 - Espectroscopia Raman: Configuración experimental

### 2.1 Equipos de espectroscopia Raman

A la hora de describir la espectrometría Raman desde un punto de vista experimental, es necesario destacar los elementos esenciales de que se compone. Todos los equipamientos se pueden desglosar de manera genérica en cuatro partes principales: una fuente de luz, un sistema óptico de colección de la luz, un sistema de dispersión y un detector.

Las medidas Raman que se presentan en este trabajo se han llevado a cabo mediante dos equipos de características diferentes pero complementarias, ambos ubicados en los Centros Científicos i Tecnològics de la UB (CCiTUB). Por un lado está el espectrómetro Horiba Jobin-Yvon T64000, un equipo que dispone de triple monocromador con el que se pueden obtener medidas de alta resolución, llegando a valores de muy baja frecuencia y con posibilidad de realizar análisis Stokes y anti-Stokes. El equipo trabaja con un láser de  $\text{Ar}^+$  que permite utilizar diferentes longitudes de onda de excitación (fundamentalmente 514.5 y 488 nm). En la figura 2.3 se muestra un diagrama esquemático con las partes principales de este equipo.

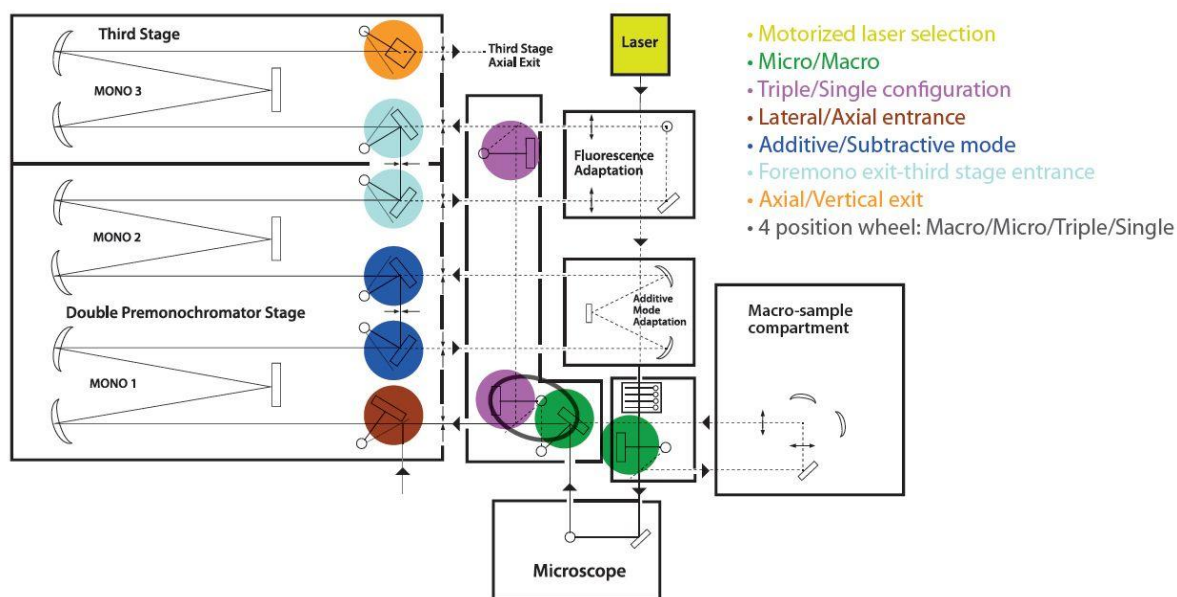


Fig 2.3: Diagrama esquemático de las partes principales del espectrómetro Horiba Jobin-Yvon T64000

El otro equipo es un sistema de espectrómetro simple Horiba Jobin-Yvon LabRAM HR800. Este es un equipo más versátil que dispone de cuatro láseres de excitaciones con longitud de onda de 325 nm (NUV), 532 nm, 785 nm y 1064 nm (NIR), con un juego de filtros y redes de difracción adaptables para cada longitud de onda. Una mayor distancia focal y la reducción de redes de difracción determina una mayor luminosidad que hace posible la medida de espectros de resolución espectral aceptable con medidas más rápidas que en el caso del espectrómetro T64000. Esto, junto con la disponibilidad de una plataforma motorizada para el posicionamiento de las muestras con resolución micrométrica, facilita la realización de estudios de mapeado. Combinando las diferentes longitudes de onda con las redes de difracción adecuadas se puede configurar también el equipo para hacer medidas de fotoluminiscencia.

### 2.1.1 Fuente de excitación

Al describir el efecto Raman desde un punto de vista teórico, se pone de manifiesto que para poder llevarlo a cabo experimentalmente, la fuente de excitación debe emitir una luz monocromática y de intensidad suficiente. Esto limita prácticamente las posibilidades de iluminación a la utilización del láser, que cumple los requisitos al tratarse de un tipo de luz monocromática, coherente, colimada y con espectro estabilizado. Además, el láser puede ser dirigido mediante espejos en una dirección determinada, y es posible controlar la potencia de la radiación de manera muy precisa.

El equipo Jobin-Yvon T64000 dispone de un láser de  $\text{Ar}^+$  Coherent Innova 300, con dos líneas de intensidad principales a 514.5 nm (potencia máxima de salida de 2.4 W) y 488 nm (potencia máxima de salida de 1.8 W), y una serie de líneas de intensidad secundarias, entre las que cabe destacar la de 457.9 nm (potencia de salida de 0.42 W). Dispone además de un monocromador previo para eliminar las emisiones de plasma de Ar (líneas atómicas) y los modos resonantes del láser, dejando exclusivamente el modo fundamental  $\text{TEM}_{00}$  (no existe ninguna componente del campo electromagnético en la dirección de propagación).

En cuanto al otro equipo, dispone de cuatro láseres de características diferentes: dos de ellos son DPSS (Diode-Pumped Solid State) con emisión en 532 nm y 1064 nm (NIR), un láser de diodo de 785 nm, y por último un láser de He-Cd con emisión en 325 nm (UV). Para atenuar la presencia de emisiones secundarias del láser, hay un juego de filtros específicos para cada una de las longitudes de onda antes mencionadas.

### 2.1.2 Sistema colector de la luz

La forma en la cual el haz de luz incide sobre la muestra es determinante a la hora de valorar los resultados experimentales y analizar los espectros obtenidos. A groso modo existen dos configuraciones básicas para iluminar las muestras, en función del sistema de colección de la luz, que corresponden a las configuraciones micro y macro-Raman.

En la configuración micro-Raman la iluminación se realiza a través de un microscopio óptico, lo que permite obtener una gran resolución espacial, ya que seleccionando los diferentes objetivos se puede llegar a obtener un diámetro del spot del láser cercano al límite de difracción (del orden e inferior a la micra en el visible). Esto permite seleccionar áreas muy específicas del material y hacer estudios de “mapping” para el análisis de la posible presencia de inhomogeneidades en la superficie de las muestras. En esta configuración se trabaja en condiciones de retrodispersión (“backscattering”), de manera que la luz incidente y la dispersada por la muestra forman un ángulo de 180°.

Tanto el T64000 como el LabRAM disponen de este sistema de colección. En el caso del sistema LabRAM, se dispone también de objetivos específicos para las longitudes de onda de 325 nm (NUV) y 1064 nm (NIR). En la tabla 2.1 se muestra la estimación del tamaño del haz focalizado sobre la muestra en función del objetivo y la longitud de onda de excitación para los dos equipos.

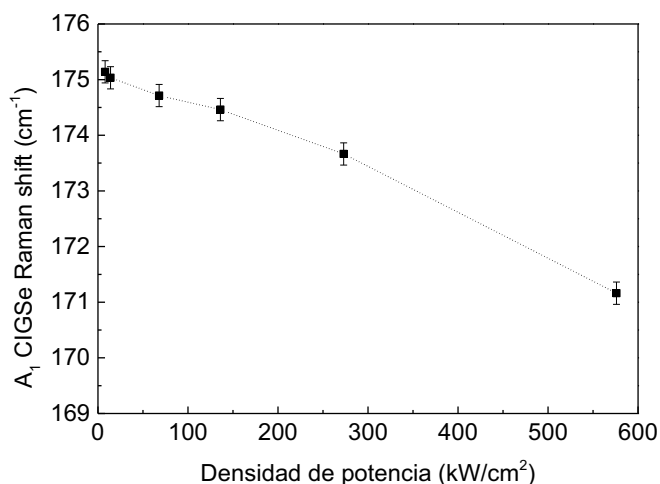
	T64000				LabRAM HR800				
	NA	457.9 nm	488 nm	514.5 nm	NA	325 nm	532 nm	785 nm	1064 nm
x100	0.95	0.6	0.6	0.7	0.90	-	0.7	1.1	-
x50	0.55	1.0	1.1	1.1	0.75	-	0.9	1.3	-
x10	0.30	1.9	2.0	2.1	0.25	-	2.6	3.8	-
x5	0.15	3.7	4.0	4.2	-	-	-	-	-
x50 NIR	-	-	-	-	0.80	-	-	-	1.6
x40NUV	-	-	-	-	0.50	0.8	-	-	-

**Tabla 2.1:** Valores del diámetro teórico del haz láser sobre la superficie de medida en función de la longitud de onda de excitación y del objetivo del microscopio obtenidos según la fórmula  $\varnothing_{\text{spot}} = 1.22 \cdot \lambda / \text{NA}$

Un aspecto importante a tener en cuenta en este tipo de medidas es que con diámetros de spot tan pequeños en materiales de alta absorción es posible producir un calentamiento significativo en la región analizada, ya que para una densidad de potencia de excitación determinada, la densidad de potencia del haz láser que incide en la región analizada es inversamente proporcional al cuadrado del radio del spot. Trabajando con diámetros del spot del orden de micras, es posible llegar a densidades de potencia significativamente superiores a los MW/cm<sup>2</sup>. En principio, el calentamiento de las muestras determina un desplazamiento de los picos Raman hacia frecuencias más bajas. Si además se producen gradientes térmicos en la región de medida (debido al perfil de intensidad del haz del láser) esto determina

también una deformación asimétrica de la forma del pico, con un ensanchamiento hacia bajas frecuencias. Estos efectos tienen que controlarse de forma adecuada ya que, si no es así, pueden dar lugar a una interpretación errónea de los espectros experimentales. Además, en el caso de muestras de muy baja cristalinidad y/o con especies muy reactivas, el calentamiento inducido por el haz láser puede determinar cambios irreversibles en la estructura y/o fases presentes en la muestra. Todo esto determina la necesidad de controlar de forma precisa la potencia de excitación.

En la figura 2.4 pueden apreciarse los resultados de un estudio de potencia que se ha llevado a cabo sobre una muestra de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (CIGSe). En la gráfica, se observa como la posición del pico Raman principal del CIGSe se desplaza hacia bajas frecuencias a medida que aumenta la densidad de potencia. Tal como se puede ver, en este caso es necesario mantener la densidad de potencia por debajo de  $100 \text{ kW/cm}^2$  para tener un desplazamiento del pico inducido por efectos térmicos inferior a  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ .



**Fig. 2.4:** Dependencia de la frecuencia del pico Raman principal de una muestra de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  en función de la densidad de potencia de excitación

La necesidad de trabajar con valores bajos de potencia que permitan minimizar estos efectos puede comprometer la observación de modos con baja eficiencia Raman. Las medidas en configuración macro-Raman pueden proporcionar una solución a este problema, ya que al excitar con spots de radio mayor, la densidad de potencia baja varios órdenes de magnitud. En este caso, al tratarse de una medida realizada en una área de dimensiones razonablemente grande (típicamente del orden de  $100 \mu\text{m}$  o superior), es posible minimizar la posible presencia de efectos asociados a inhomogeneidades a nivel microscópico en las muestras, siendo el espectro medido representativo del área analizada.

El equipo T64000 puede trabajar en esta configuración, disponiendo de una plataforma especialmente diseñada para el soporte de muestras (fig 2.3) y un objetivo de focal de  $80 \text{ mm}$  que proyecta un spot en torno a las  $100 \mu\text{m}$  de diámetro. Además, la plataforma permite diseñar posiciones de la muestra alternativas a la de retrodispersión (backscattering), algo que

no se puede hacer con ninguna otra de las configuraciones disponibles. En el equipo LabRAM no es posible realizar medidas en configuración macro. Una posibilidad en este caso para aumentar el área de medida - y minimizar posibles efectos asociados a inhomogeneidades a nivel microscópico de las muestras - es la realización de medidas en modo DuoScan<sup>TM</sup>. En este modo el equipo trabaja con un juego de espejos móviles motorizados que permiten hacer un barrido en una zona de geometría rectangular determinada. De este modo, se puede hacer una medida en una región seleccionada de unas 30  $\mu\text{m}$  x 30  $\mu\text{m}$ , con una velocidad de barrido de 500  $\mu\text{m}/\text{s}$ , lo que se aproxima a la superficie analizada en un sistema macro. La disminución del tiempo que el spot está situado en cada punto sobre la muestra disminuye también en cierta medida los efectos térmicos.

Por último es necesario disponer de un sistema para reducir la contribución de la cola de la luz dispersada Rayleigh y la luz reflejada y dispersada por los diferentes componentes del sistema (“stray light”) que puede saturar el detector, impidiendo la observación de modos a muy baja frecuencia. El equipo T64000 dispone de un divisor de haz (beam-splitter), que es un cristal semi-transparente que refleja el haz incidente sobre la muestra (R~60%) y, al regresar este, colecta la luz hacia el sistema dispersivo. En el equipo LabRAM se dispone de un juego de filtros pasa-altos edge (“edge filters”) para cada longitud de onda.

### 2.1.3 Sistema dispersivo

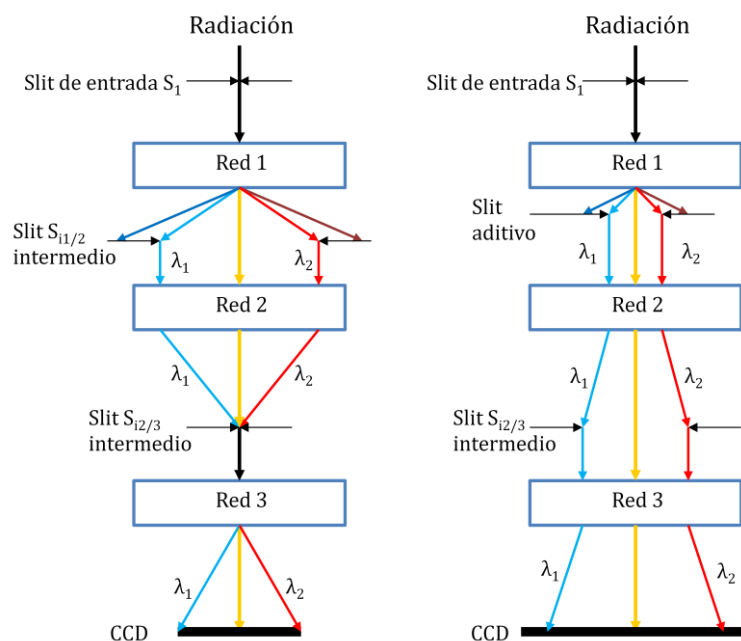
El sistema de dispersión consiste en una red de difracción que divide la luz en haces que se difractan en direcciones diferentes, en función del espaciado interlineal de la red y de la longitud de onda de la luz incidente. El LabRAM es un sistema monocromador en el que hay disponibles cinco redes de difracción: dos de ellas regladas de 300 y 600 l/mm; y las otras tres holográficas de 950, 1800 y 2400 l/mm. Estas redes de difracción permiten acceder a regiones de baja frecuencia donde la luz dispersada por efecto Raman se solapa con la cola de la luz Rayleigh y la “straigh light”, y se hace necesaria un buen sistema de dispersión para distinguirlas, aunque la frecuencia de corte queda siempre delimitada por el filtro pasa-altos de cada configuración específica. El hecho de que el sistema trabaje con una única red de difracción permite al equipo trabajar con una resolución espectral de 0.6 nm/mm con una luminosidad mayor que la del T64000 (la intensidad de la línea de referencia del Si monocristalino es de 70 c/s para el LabRAM frente a las 52 c/s del T64000).

El T64000 dispone de tres redes de 1800 l/mm holográficas que pueden disponerse en dos configuraciones diferentes (fig 2.5). En la primera configuración, el llamado “modo subtractivo”, las dos primeras redes se disponen para seleccionar un rango de longitudes determinado y filtrarlo del resto de radiación dispersada, mientras la tercera red actúa como un espectrógrafo, permitiendo obtener una resolución espectral similar a la del LabRAM. En la segunda, el “modo aditivo”, las tres redes dispersan la luz de forma consecutiva, obteniendo de este modo una resolución espectral mucho mayor (en torno a unos 0.2



nm/mm), pero perdiendo a consecuencia de ello intensidad de la señal por unidad de píxel en la CCD.

Tanto en una configuración como en otra, el sistema de dispersión permite alcanzar valores de frecuencia muy bajos, llegando a poderse obtener espectros Raman de modos vibracionales en la región de frecuencias menores a  $10\text{ cm}^{-1}$  en sistemas de alta cristalinidad.



**Fig 2.5:** Diagrama esquemático de las configuraciones substractiva (izquierda) y aditiva (derecha) de los monocromadores y el espectrómetro en el T64000

### 2.1.4 Detector

Tanto el T64000 como el LabRAM disponen de un sistema de detección basado en una CCD de silicio de alto rendimiento en la relación señal/ruido, que opera en la región espectral comprendida entre los 1240 y los 310 nm. Además, el LabRAM dispone también de un detector InGaAs que trabaja entre los 1770 y los 880 nm, lo que permite realizar medidas en longitudes de onda cercanas al infrarrojo. Los detectores están refrigerados a unas temperaturas de trabajo muy bajas para reducir significativamente el ruido térmico. La CCD-T64000 está refrigerada mediante  $\text{N}_2$  líquido a 130 K, mientras el LabRAM consta de dos detectores, una CCD refrigerada por efecto Peltier a 200 K, y un detector de InGaAs refrigerado a 150 K por  $\text{N}_2$  líquido.

### 2.1.5 Medidas de polarización

Para especificar las condiciones de la polarización se hace uso de la notación de Porto et al [28]. En esta notación la configuración de medida se indica en función de tres direcciones X, Y, Z de medida (que no tienen porqué coincidir con ejes cristalinos). En condiciones de medida “backscattering” se trabaja normalmente con dos configuraciones diferentes de polarización: la configuración paralela  $\langle Z|XX|\bar{Z}\rangle$  y la configuración perpendicular  $\langle Z|XY|\bar{Z}\rangle$ . En ambas configuraciones, Z designa la dirección de la radiación incidente sobre la muestra y  $\bar{Z}$  es la dirección de la radiación dispersada. La dirección X indica en ambos casos la dirección del plano de polarización de la luz incidente. En configuración paralela se analiza la luz dispersada con el plano de polarización en la misma dirección que el de la luz incidente (dirección X), mientras que en configuración perpendicular se analiza la luz dispersada en la dirección Y, perpendicular a la dirección X.

A nivel experimental, estas medidas se realizan en el equipo T64000, En este sistema, la luz de excitación del laser de  $Ar^+$  está polarizada, y las medidas se realizan colocando un analizador en el camino óptico del haz de la luz dispersada que permite seleccionar una de las componentes (correspondiente a la luz polarizada en el mismo plano que la luz incidente o en el plano perpendicular al de la luz incidente). A continuación se añade una lámina  $\lambda/2$  para rotar el plano de polarización a la dirección de mayor eficiencia de la red de dispersión, que depende de la longitud de onda. Así, en el caso de longitud de onda de excitación de 514.5 nm, la máxima eficiencia de dispersión se tiene cuando el plano de polarización es perpendicular a los surcos de la red de difracción. Esto se hace con el objetivo de que la dependencia de la luminosidad del sistema con la polarización no introduzca variaciones entre las diferentes configuraciones de medida.

## 2.2 Análisis Raman resuelto en profundidad: Combinación con espectroscopia Auger

Un aspecto importante en la caracterización por espectroscopia Raman de capas finas de calcogeniuros para aplicaciones fotovoltaicas es la posibilidad de realizar medidas resueltas en profundidad, para poder determinar y caracterizar la posible presencia de inhomogeneidades a lo largo del espesor de las capas. Estas inhomogeneidades pueden ser debidas tanto a variaciones de composición como a la presencia en determinadas regiones de las capas de fases secundarias.

Estos materiales se caracterizan por presentar una absorción óptica muy elevada en las regiones del espectro visible, por lo que en principio el volumen analizado a partir de las medidas de espectroscopia Raman corresponde a la región superficial de las capas (por ejemplo, para una longitud de onda de excitación de 532 nm y para medidas en configuración “backscattering”, la penetración típica de los fotones retrodispersados en muestras de

CuInSe<sub>2</sub> o Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> es inferior a 100 nm). Una primera alternativa sencilla para el análisis de posibles inhomogeneidades a lo largo del espesor de las capas es la realización de medidas enfocando el spot del laser en diferentes posiciones sobre la sección transversal de las muestras [29]. No obstante, este método presenta una resolución en profundidad que viene limitada por el mínimo tamaño que puede obtenerse para el spot del laser que, tal como se indica en la tabla 2.1, es del orden de 600 nm. Este valor es relativamente próximo al del espesor total de las capas, que es del orden de 2 μm, y limita la posible detección de inhomogeneidades localizadas en regiones de espesor inferior a unos centenares de nm.

Con el fin de realizar medidas con una mayor resolución en profundidad, se ha desarrollado una metodología que se basa en la realización sistemática de medidas de espectroscopia Raman en una región de la capa atacada de forma controlada a diferentes profundidades utilizando el cañón de iones de Ar<sup>+</sup> disponible en un equipo de espectroscopia Auger (AES). Esto permite aumentar la resolución en profundidad de las medidas hasta valores del orden de 100 nm, que corresponden a la penetración típica de los fotones retrodispersados en la superficie analizada en estos materiales. La realización combinada de medidas Raman-AES permite también obtener información adicional sobre la composición química de la región analizada por Raman, y profundizar en la caracterización resuelta a lo largo de la profundidad en las capas. Por otra parte, es necesario asegurar que las condiciones de ataque no determinan un nivel significativo de daño en la región atacada, que podría alterar de forma importante los espectros experimentales.

La técnica de espectroscopia por electrones Auger (AES) es ampliamente utilizada por su capacidad para realizar análisis composicionales muy superficiales (penetración ~10 nm) con una gran resolución lateral. Estos análisis permiten obtener una cuantificación comparativa de los elementos a partir de una calibración previa que se realiza mediante unas muestras de referencia que actúan de patrón. En nuestro caso particular, estas muestras son de CuInSe<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub> y Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>, y han sido cuantificadas a partir de medidas de ICP (Inductively Coupled Plasma) y microsonda electrónica. La comparación de los resultados obtenidos por AES y la cuantificación previa permite obtener los factores de sensibilidad de cada uno de los elementos en cada una de las matrices, permitiendo determinar la composición atómica. Tal como se ha indicado, el equipo dispone de un cañón de iones de Ar<sup>+</sup> que permite realizar un decapado controlado con el objetivo de poder llevar a cabo un análisis resuelto en profundidad a lo largo del espesor de las capas.

En una primera fase, y con el objetivo de analizar la viabilidad de esta metodología y evaluar sus posibles problemas y limitaciones, se han aplicado estas medidas para el análisis Raman/AES resuelto en profundidad de capas Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> con un perfil complejo de composición de Ga, correspondiente al perfil que se requiere para el desarrollo de dispositivos de CIGS de alta eficiencia. El conocimiento mucho más maduro que se tiene en las propiedades vibracionales de estos compuestos (que tiene una complejidad estructural similar a la del CZTS), y la posibilidad que existe a nivel tecnológico para poder sintetizar de

forma controlable y reproducible capas con perfiles de composición complejos, hacen este material especialmente adecuado para evaluar la capacidad de la metodología propuesta para la caracterización detallada de las inhomogeneidades en profundidad de las muestras. En las siguientes secciones se describe el análisis que se ha desarrollado, que ha incluido la correlación de las medidas Raman/AES con la caracterización de los perfiles de composición de las capas mediante medidas de espectroscopia de masas por pulverización de neutrones (SNMS).

### **2.2.1 Sistema experimental de espectroscopia por electrones Auger**

Las medidas de espectroscopia AES se han realizado con un sistema de barrido AES por nanosonda PHI 670, el cual permite un control preciso de la región atacada en las muestras con el cañón de iones de  $\text{Ar}^+$  para la realización de las medidas resueltas en profundidad. Los parámetros del cañón de electrones pueden ser configurados según la profundidad de análisis deseado, siendo los valores típicos de energía de unos 5 o 10 kV y la corriente eléctrica de 10 nA. El diámetro del haz de electrones se mantiene siempre por debajo de los 100 nm, y el área escaneada se ajusta para que coincida con el tamaño de spot del análisis Raman. La energía del haz de iones de  $\text{Ar}^+$  también puede ser controlada para cambiar la velocidad de decapado. La caracterización previa de capas estequiométricas de  $\text{CuInSe}_2$  monocristalino de referencia ha permitido comprobar la existencia de un daño significativo en la región atacada para energías de ataque del orden de 2 kV y corrientes de 50  $\mu\text{A}$ . El área atacada es mucho mayor que la del haz de electrones con el objetivo de asegurar una región plana en el centro del cráter. El sistema trabaja en condiciones de alto vacío, mantenido siempre en valores por debajo de los  $10^{-8}$  Pa.

### **2.2.2 Implementación de medidas combinadas Raman-Augur para el análisis en profundidad de las capas: Caracterización de inhomogeneidades en composición de capas complejas de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$**

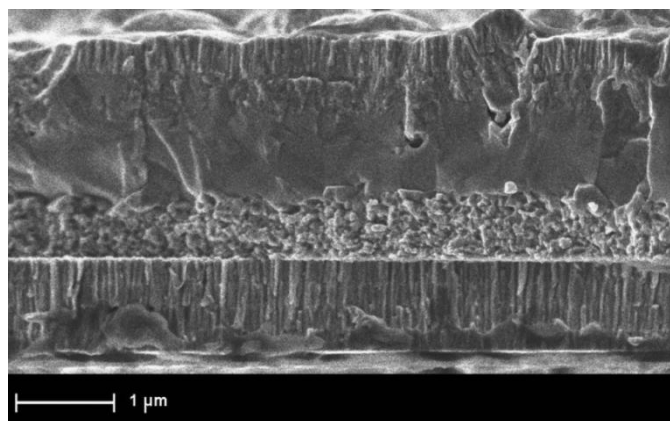
En este estudio se reporta la aplicación de la espectroscopia Raman, en combinación con medidas de espectroscopia AES, para la caracterización detallada de las variaciones en composición de capas CIGS complejas utilizadas para el desarrollo de dispositivos de alta eficiencia. Las aleaciones de CIGS han demostrado tener un gran potencial en el desarrollo de células solares de capa delgada y alta eficiencia, con un récord de eficiencia del 20.4%<sup>[30]</sup>. La proporción química de los elementos que componen su estructura, especialmente el  $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$  y el  $\text{Cu}/(\text{Ga}+\text{In})$ , juegan un papel muy importante de cara a obtener altas eficiencias de conversión fotovoltaica, ya que tiene influencia en su microestructura y en las propiedades optoelectrónicas del semiconductor. La incorporación de Ga en la red cristalina de la calcopirita  $\text{CuInSe}_2$  permite cambiar la energía de bandgap directo a valores entre los del  $\text{CuInSe}_2$  (1.04 eV) y el  $\text{CuGaSe}_2$  (1.68 eV); mientras que las fases ricas en compuestos de

vacantes ordenadas de Cu (OVC), como el  $\text{Cu}(\text{In,Ga})_3\text{Se}_5$ , provocan variaciones en las propiedades optoelectrónicas del compuesto. Las medidas de composición en profundidad llevadas a cabo mediante espectroscopia de masa por pulverización de neutrones (SNMS) y espectroscopia de electrones Auger (AES) revelan que las capas absorbedoras de CIGS tienen una composición gradual compleja. El control de la distribución del Ga en profundidad es fundamental para el desarrollo de capas con perfil en U del bandgap para dispositivos fotovoltaicos de alta eficiencia <sup>[31,32]</sup>. El desarrollo de estas capas tan complejas con perfiles de composición inhomogéneos implica la necesidad de técnicas de caracterización capaces de dar información relevante sobre la incorporación del Ga en las diferentes regiones de la capa, lo que da interés al estudio realizado sobre la aplicabilidad de la espectroscopia Raman a estas aplicaciones.

En el caso de las aleaciones de CIGS, el espectro Raman presenta un pico dominante que corresponde al modo  $A_1$  de vibración de la estructura calcopirita y la frecuencia del modo aumenta linealmente con el contenido de Ga <sup>[33,34]</sup> desde la posición correspondiente al  $\text{CuInSe}_2$  estequiométrico ( $173 \text{ cm}^{-1}$  a 300 K) <sup>[35]</sup> al de  $\text{CuGaSe}_2$  estequiométrico ( $184 \text{ cm}^{-1}$  a 300 K) <sup>[36]</sup>. Esta dependencia lineal se ha utilizado para hacer una estimación cuantitativa de la proporción del contenido de  $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$  en diferentes regiones de la muestra.

El experimento se ha llevado a cabo en una muestra de CIGS evaporado sobre un sustrato de vidrio "soda-lime" recubierto de Mo que contiene una capa de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  que actúa como barrera de difusión. Las capas de CIGS son de unas  $2 \mu\text{m}$  de grosor, y se han crecido mediante un proceso de coevaporación en tres etapas <sup>[37-39]</sup>, con una temperatura del sustrato mantenida por debajo de los  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se ha añadido una cantidad controlada de Na a la capa de CIGS mediante un tratamiento de post-deposición <sup>[40]</sup>. Estos procesos de crecimiento a baja temperatura, que son relevantes para las células solares de sustrato flexible desarrolladas sobre una capa de polímero, ha permitido obtener altos valores de conversión fotovoltaica en el rango de 14% a 14.5%. Desarrollos posteriores de los procesos han permitido aumentar la eficiencia hasta el récord actual de 20.4% <sup>[30]</sup>.

La figura 2.6 muestra la típica imagen en sección transversal de una célula solar desarrollada mediante un proceso de crecimiento a baja temperatura, con una distribución inhomogénea del tamaño de grano a lo largo del grosor de la capa. La imagen se ha obtenido utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) Zeiss LEO 1530.

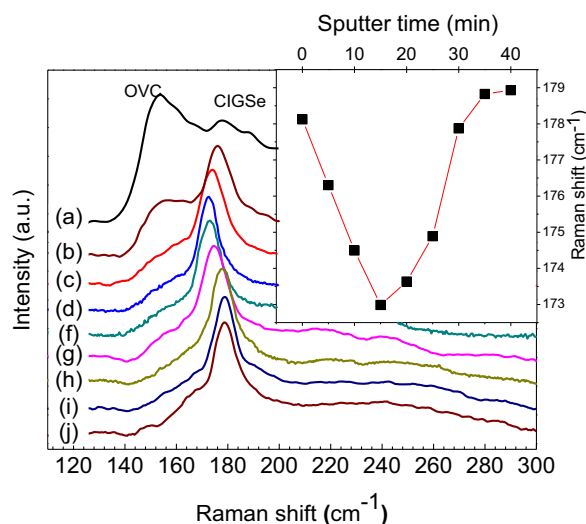


**Fig. 2.6:** Imagen SEM en sección transversal de una célula solar desarrollada a partir de crecimiento de capa de CIGS a baja temperatura

Las medidas Raman se han realizado en configuración de retrodispersión con un láser de  $\text{Ar}^+$  de 514.5 nm. Las medidas en profundidad se han hecho adquiriendo de forma secuencial una serie de espectros Raman tras haber pulverizado la muestra con el haz de iones de  $\text{Ar}^+$  de la nanosonda de barrido Auger Phi 670. La profundidad de penetración de la luz dispersada para esta longitud de onda está en torno a los 100 nm. Para reducir el daño producido en la región de pulverizado, la energía del haz de iones de  $\text{Ar}^+$  se ha mantenido por debajo de los 5 keV. El ratio de pulverización estimado es de unos 47 nm/min. Para evitar efectos relacionados con inhomogeneidades laterales y/o efectos de calentamiento que pueden surgir al focalizar el spot láser sobre la superficie de la muestra, las medidas se han llevado a cabo en la configuración macro-Raman, con un spot del láser de unas 100  $\mu\text{m}$  de diámetro, y una potencia de 20 mW.

El perfil de composición química en profundidad se ha determinado mediante SNMS con un sistema LHS10 con SSM 200 (haz de electrones SNMS). Para el pulverizado de la capa se ha atacado las muestras con un haz de iones de  $\text{Ar}^+$  a 5 keV, focalizado en un ángulo de  $60^\circ$  respecto a la superficie normal, barriendo la zona en un área de  $3 \times 2 \text{ mm}^2$ . Las concentraciones de los elementos se han obtenido por la normalización del espectro al total de la capa medida por fluorescencia de rayos-X.

La figura 2.7 muestra la secuencia de espectros Raman medidos después de pulverizar la capa a diferentes profundidades. El espectro de la superficie de la capa (curva a) está caracterizado por la presencia de una importante contribución en la región de  $155 \text{ cm}^{-1}$ , de mayor intensidad incluso que el pico principal A1 de la fase CIGS a  $178 \text{ cm}^{-1}$ . Esta contribución a  $155 \text{ cm}^{-1}$  ha sido identificada con el modo vibracional principal característico de la fase pobre en Cu OVC <sup>[41]</sup>. La presencia de este modo en el espectro sugiere que la superficie tiene una composición pobre en Cu.



**Fig. 2.7:** Espectros Raman medidos después de la pulverización de la capa cada 5 min. Los espectros están normalizados a la intensidad del modo principal  $A_1$  del CIGS. La figura insertada en la esquina superior izquierda muestra la gráfica con la representación de la frecuencia del modo  $A_1$  del CIGS vs el tiempo de pulverizado

Por otro lado, el modo  $A_1$  del CIGS está desplazado a altas frecuencias comparado con el valor del  $\text{CuInSe}_2$  ( $173 \text{ cm}^{-1}$ ). Esto indica la presencia de una cantidad significativa de Ga en la región superficial. En este caso, la cuantificación exacta del contenido de Ga está comprometida por la existencia de una contribución adicional del modo  $A_1$  hacia altas frecuencias relacionada con la falta de Cu evidenciado por la contribución del OVC a  $155 \text{ cm}^{-1}$  [42].

El espectro obtenido para 5 minutos de decapado muestra también una contribución en la región de  $155 \text{ cm}^{-1}$ , con una intensidad relativa al modo  $A_1$  del CIGS inferior a la de la superficie. No hay evidencia alguna de la fase OVC para tiempos de decapado  $\geq 10$  minutos (correspondientes a profundidades superiores a  $470 \text{ nm}$ ), siendo la contribución que aparece en esta región debida al daño inducido por el proceso de pulverización. Datos complementarios por micro-Raman enfocando el haz láser en la sección transversal confirman la ausencia de OVC en el interior de la capa. Además, el modo  $A_1$  del CIGS tampoco se ve afectado por estos efectos. La figura insertada en la parte superior de la figura 2.9 muestra la dependencia de la frecuencia del modo  $A_1$  del CIGS con el tiempo de decapado. En estas medidas se observa la existencia de una composición gradual inhomogénea: en la zona intermedia de la capa hay un valor mínimo de la frecuencia de  $173 \text{ cm}^{-1}$ , equivalente a una región con un contenido de Ga muy bajo. A mayor profundidad, el valor de la frecuencia aumenta hasta alcanzar los  $178.9 \text{ cm}^{-1}$  en la zona cercana a la interficie con el contacto posterior de Mo, lo que correspondería a un contenido relativo de  $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$  de un 54%.

Las observaciones de este doble gradiente, con un alto contenido de Ga en las regiones frontal y posterior de la capa, con una zona intermedia de bajo contenido en Ga, se ven

corroboradas por los perfiles en profundidad de las medidas de SNMS (fig. 2.10), que confirman la existencia de una región pobre en Cu en la superficie, una zona intermedia pobre en Ga y una región rica en Ga en la zona posterior. El contenido relativo de Ga/(Ga+In) en torno al 60% concuerda con el valor de 54% determinado por dispersión Raman. Las diferencias en estos valores pueden estar relacionadas con efectos adicionales que alteren la frecuencia de los modos de vibración Raman, como puede ser la presencia de estrés. En cualquier caso, es interesante destacar la similitud entre los valores cuantitativos obtenidos mediante ambas técnicas, con una diferencia del orden del 10%.

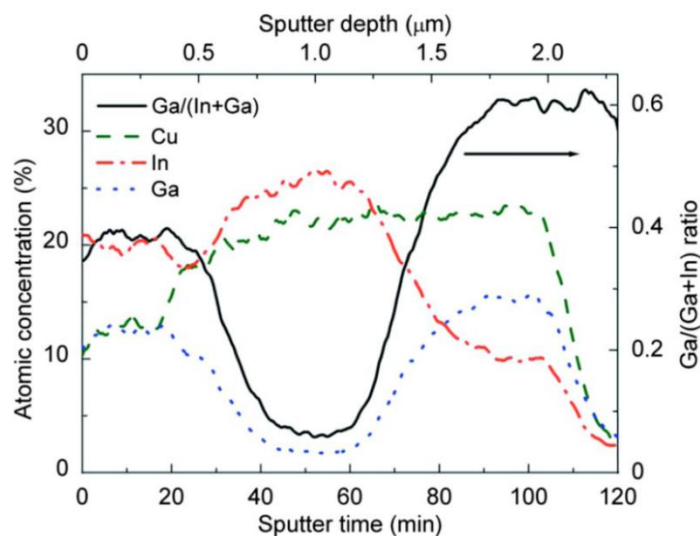


Fig. 2.10: Distribución en profundidad de los elementos y concentración relativa de Ga/(Ga+In) obtenidos por SNMS

Estos resultados demuestran la viabilidad de la metodología propuesta para la determinación de inhomogeneidades composicionales y estructurales en capas semiconductoras complejas, como las aleaciones CIGS; y confirman el interés para el estudio de nuevos materiales como las kesteritas, tal como se describe en el capítulo 4. Esto ha requerido de un análisis previo de las propiedades vibracionales del CZTS, que se expone en el Capítulo 3.





## Capítulo 3 - Propiedades vibracionales del $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

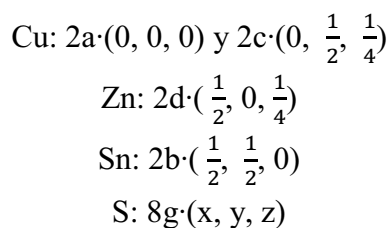
### 3.1 Estructuras cristalinas estanita-kesterita: modos de vibración

#### 3.1.1 Introducción. Descripción estructural

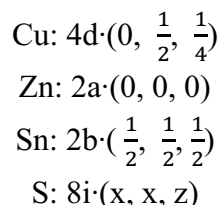
Estudios teóricos y experimentales sobre los compuestos del tipo  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  que están reportados en la literatura revelan que estas aleaciones pueden adoptar principalmente dos estructuras cristalinas muy similares, la estanita <sup>[43]</sup> y la kesterita <sup>[44]</sup>, ambas con celdas primitivas de 8 átomos con simetría tetragonal centrada en cuerpo, y cuya diferencia principal es la distribución de los cationes en la red cristalina. Estas estructuras derivan de la cúbica esfalerita de tipo Zinc-blenda ( $\text{Zn}_4\text{S}_4$ ), con 2 átomos de  $\text{Cu}^+$  y uno de  $\text{Sn}^{+4}$  substituyendo a tres átomos de  $\text{Zn}^{+2}$  <sup>[45]</sup>.

En una etapa intermedia encontraríamos el compuesto calcogeniuro ternario del tipo  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ , de estructura calcopirita (CH), en el que los átomos de  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{In}^{+3}$  y/o  $\text{Ga}^{+3}$  están ordenados de manera alternativa en los planos (201) de la subred metálica. El átomo de  $\text{S}^{-2}$  está centrado en un tetraedro con dos átomos de Cu y dos de In/Ga en las esquinas. Sin embargo, también existe la estructura metaestable conocida como CuAu, en la cual se altera ligeramente la ordenación de los metales, alternando los planos (100) de los átomos de Cu e In/Ga. De este modo, los átomos de Cu se posicionan preferentemente en las localizaciones  $(0, 0, 0)$  y  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  de la celda unitaria tetraédrica, mientras que los de In/Ga se sitúan en  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4})$  y  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$ , quedando una estructura de monocapas alternas a lo largo de la dirección [001].

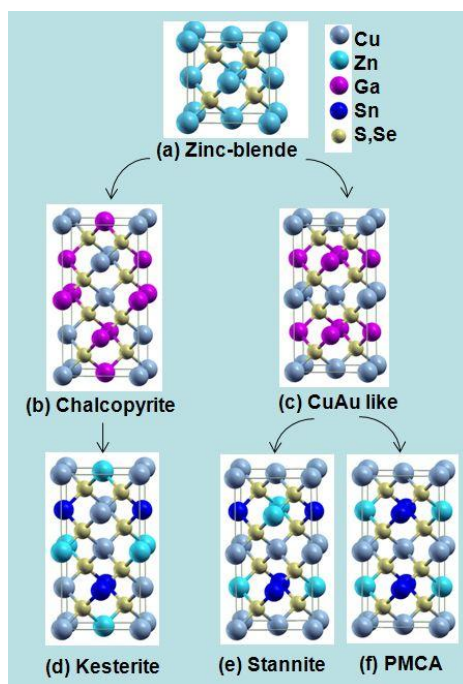
Cuando en el calcogeniuro ternario se substituyen dos unidades atómicas de In/Ga por un átomo de  $\text{Zn}^{+2}$  y un átomo de  $\text{Sn}^{+4}$ , la estructura final del compuesto depende de la estructura inicial (fig. 3.1). Así pues, partiendo de la CH, la configuración adoptada es la kesterita (KS), de red  $(\text{Cu-S})_2(\text{Zn-S})(\text{Sn-S})$  (201) y con átomos en las posiciones <sup>[46]</sup>



Si el ternario era del tipo CuAu, las posibles estructuras que derivan son dos. La primera es la estanita (ST), de red (Cu-S)(Zn-S)(Cu-S)(Sn-S) (201) y átomos en las posiciones



Otra posible estructura metaestable derivada a partir de la CuAu ha sido reportada como la estructura “PMCA” (primitive-mixed CuAu). No obstante, esta estructura no ha sido observada experimentalmente, debido en parte a que su energía total de formación es mayor que la de la KS y la ST <sup>[47]</sup>



**Fig 3.1:** Evolución de las diferentes estructuras adoptadas a partir de la cúbica tetraédrica Zinc-Blenda<sup>[44]</sup>

A nivel experimental, la distinción entre las estructuras ST y KS no es sencilla. Entre las técnicas de análisis estructural más comúnmente utilizadas para el estudio de los materiales, encontramos sin duda la difracción de rayos X (XRD), ya que se trata de una técnica no

destruictiva que nos proporciona información sobre la orientación de los planos cristalinos del compuesto. Sin embargo, en el caso específico de la distinción entre las estructuras KS y la ST no resulta de gran ayuda, ya que la principal variación que se produce está relacionada con el intercambio de posiciones entre el  $\text{Zn}^{+2}$  y el  $\text{Cu}^+$ , elementos vecinos con 28 electrones, y por tanto con el mismo factor de dispersión atómica. Este factor es el que a su vez determina el factor de estructura  $F_{hkl}$ , y es proporcional a la intensidad de la medida obtenida por XRD. Una posible solución a este problema es la difracción de neutrones, ya que en este caso concreto la longitud de dispersión de los neutrones sí varía entre el  $\text{Cu}^+$  y el  $\text{Zn}^{+2}$ .

En este capítulo, se estudian las propiedades vibracionales del CZTS, analizando las diferencias que cabe esperar a nivel vibracional para una estructura KS y ST. Para ello, se han caracterizado muestras policristalinas de  $\text{Cu}_2(\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x})\text{SnS}_4$  de diferente composición sintetizadas en polvo (incluyendo muestras de composición estequiométrica correspondientes a los compuestos cuaternarios  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  y  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) que han sido objeto de una caracterización detallada mediante difracción de neutrones en la “Free University Berlin” [36,37]. Esta correlación ha permitido identificar y reportar por primera vez la existencia de un modo de vibración que ha sido asociado a la estructura kesterita desordenada del CZTS. Finalmente, se ha extendido el estudio a capas delgadas policristalinas de grado fotovoltaico, analizando la dependencia de los espectros Raman respecto de la longitud de onda de excitación. La correlación de estas medidas con los estudios de simulación “ab initio” de los modos de vibración del CZTS y con la caracterización Raman de muestras monocristalinas reportados recientemente [48] ha permitido completar la identificación de 18 modos de vibración característicos de la estructura kesterita del CZTS, obteniendo las primeras evidencias experimentales sobre la existencia de 7 de estos modos.

### 3.1.2 Tablas de grupos puntuales y representación irreducible

En el capítulo 1 se definieron de manera general las diferentes operaciones de simetría, que se asocian a aquellas estructuras que comparten un conjunto de ellas formando los distintos grupos puntuales. Aplicando estas operaciones al caso concreto de la KS (grupo espacial  $\bar{I}4$ ) y la ST (grupo espacial  $\bar{I}42m$ ) los grupos puntuales que se obtienen son el  $S_4$  y el  $D_{2d}$ , respectivamente

KS:  $\bar{I}4$

$S_4$	E	$S_4$	$C_2$	$S_4^3$	funciones lineales, rotaciones	funciones cuadráticas
A	1	1	1	1	$R_z$	$x^2+y^2, z^2$
B	1	-1	1	-1	$z$	$x^2-y^2, xy$
E	1	$\pm i$	-1	$-(\pm i)$	$(x,y); (R_x, R_y)$	$(xz, yz)$

ST: I $\bar{4}$ 2m

D <sub>2d</sub>	E	2S <sub>4</sub>	C <sub>2</sub>	2C <sub>2</sub> '	2σ <sub>d</sub>	funciones lineales, rotaciones	funciones cuadráticas
A <sub>1</sub>	1	1	1	1	1		x <sup>2</sup> +y <sup>2</sup> , z <sup>2</sup>
A <sub>2</sub>	1	1	1	-1	-1	R <sub>z</sub>	
B <sub>1</sub>	1	-1	1	1	-1		x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup>
B <sub>2</sub>	1	-1	1	-1	1	z	xy
E	2	0	-2	0	0	(x,y); (R <sub>x</sub> , R <sub>y</sub> )	(xz, yz)

A partir de estas tablas y mediante las representaciones matriciales de los distintos grupos, se determina la representación irreducible de cada una de las estructuras, algo imprescindible para poder determinar las propiedades vibracionales del material ya que permite conocer el número y tipo de simetría de los modos de vibración previstos para cada estructura. Dado que ambas constan de 8 átomos por celda primitiva, habrá un total de 24 modos, tres de los cuales son acústicos y se anulan en la zona central. La representación irreducible para la estructura KS es

$$\begin{aligned}\Gamma_{\text{Ópticos}} &= 3A \oplus 6B \oplus 6E \\ \Gamma_{\text{Raman}} &= 3A \oplus 6B(\text{LO/TO}) \oplus 6E(\text{LO/TO}) \\ \Gamma_{\text{Ir}} &= 6B \oplus 6E\end{aligned}$$

mientras que para la ST se tiene:

$$\begin{aligned}\Gamma_{\text{Total}} &= 2A_1 \oplus 1A_2 \oplus 2B_1 \oplus 4B_2 \oplus 6E \\ \Gamma_{\text{Raman}} &= 2A_1 \oplus 2B_1 \oplus 4B_2(\text{LO/TO}) \oplus 6E(\text{LO/TO}) \\ \Gamma_{\text{Ir}} &= 4B_2 \oplus 6E\end{aligned}$$

Todos los modos, a excepción de los modos E, son no-degenerados. En la estructura KS, los modos B y E son activos tanto por Raman como por infrarrojo (IR), mientras que los modos A sólo son activos por Raman. Algo análogo ocurre para la estructura ST, pero en este caso son los modos B<sub>2</sub> y E los que son activos por Raman e IR, mientras que los modos A<sub>1</sub> y B<sub>1</sub> sólo lo son por Raman. El modo A<sub>2</sub>, sin embargo, no es activo en ninguno de los dos y se conoce como modo “silente”.

Los patrones de desplazamiento propios de los modos en las estructuras KS y ST en el centro de la zona de Brillouin muestran que tanto los modos A de la KS como los modos A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> de la ST involucran vibraciones en que sólo se desplazan los aniones. Este comportamiento es similar al del modo A<sub>1</sub> de la calcopirita. La comparación con esta estructura sugiere que estos son los modos más intensos en los espectros, que normalmente vienen dominados por picos correspondientes a modos totalmente simétricos. En el modo B<sub>1</sub> de la ST, la mitad de los átomos de Cu se desplazan hacia valores positivos en el eje z (perpendicular al plano Cu-Zn) y la otra mitad lo hace hacia valores negativos, mientras los átomos de Zn y Sn permanecen inmóviles y los aniones se mueven en el plano xy. En los modos B de la KS y B<sub>2</sub> de la ST, los

cationes solo se desplazan a lo largo de la dirección  $z$ . Estos mismos cationes son los que se mueven en el plano  $xy$  para los modos E de ambas estructuras <sup>[49]</sup>.

### 3.1.3 Tensores Raman y polarización

Existe un tensor de dispersión para cada una de las 32 clases de simetría de los grupos puntuales. Cada representación irreducible de cada clase tiene a su vez asociado un tensor específico en función de los ejes cristalográficos. Para la estructura kesterita, que es un cristal tetragonal de clase  $I\bar{4} \equiv S_4$ , los tensores asociados son <sup>[50]</sup>

$$\alpha_A = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}; \alpha_{B(Z)} = \begin{pmatrix} c & d & 0 \\ d & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \alpha_{E(X)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & f \\ e & f & 0 \end{pmatrix}; \alpha_{E(-Y)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -f \\ 0 & 0 & e \\ -f & -e & 0 \end{pmatrix}$$

mientras que para la estanita, también tetragonal pero de clase  $I\bar{4}2m \equiv D_{2d}$  los tensores son

$$\alpha_{A_1} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}; \alpha_{B_1} = \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \alpha_{B_2(Z)} = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\alpha_{E(Y)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{pmatrix}; \alpha_{E(-X)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e \\ 0 & e & 0 \end{pmatrix}$$

De este modo, una vez conocidos los tensores de dispersión, es posible seleccionar unas configuraciones experimentales adecuadas para obtener las vibraciones fundamentales de cada especie por separado. En el caso de muestras de capas policristalinas con una distribución aleatoria de la orientación de los granos cristalinos, el análisis de las medidas realizadas en las configuraciones paralela  $\langle Z|XX|\bar{Z} \rangle$  y perpendicular  $\langle Z|XY|\bar{Z} \rangle$  permite obtener información sobre la simetría de los picos.

Así, tanto para los modos A de la estructura KS como para los modos  $A_1$  de la estructura ST la intensidad de los picos disminuye en los espectros medidos en configuración perpendicular respecto la de los espectros medidos en configuración paralela. Este comportamiento viene determinado por el hecho de que todos los elementos fuera de la diagonal en los tensores Raman correspondientes son nulos. El mismo comportamiento se observa en el caso de los modos de simetría  $B_1$  de la ST. Por otra parte, el análisis de los modos E en ambas estructuras y de los modos  $B_2$  de la ST muestra que en estos casos la intensidad de los picos en los espectros medidos en configuración perpendicular aumenta respecto la de los espectros medidos en configuración paralela. Finalmente, la intensidad de los picos de simetría B de la KS puede aumentar o disminuir, en función de los valores de los elementos de los tensores Raman.

### 3.1.4 Espectros Raman característicos de las estructuras estanita y kesterita: Análisis vibracional de $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ y $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

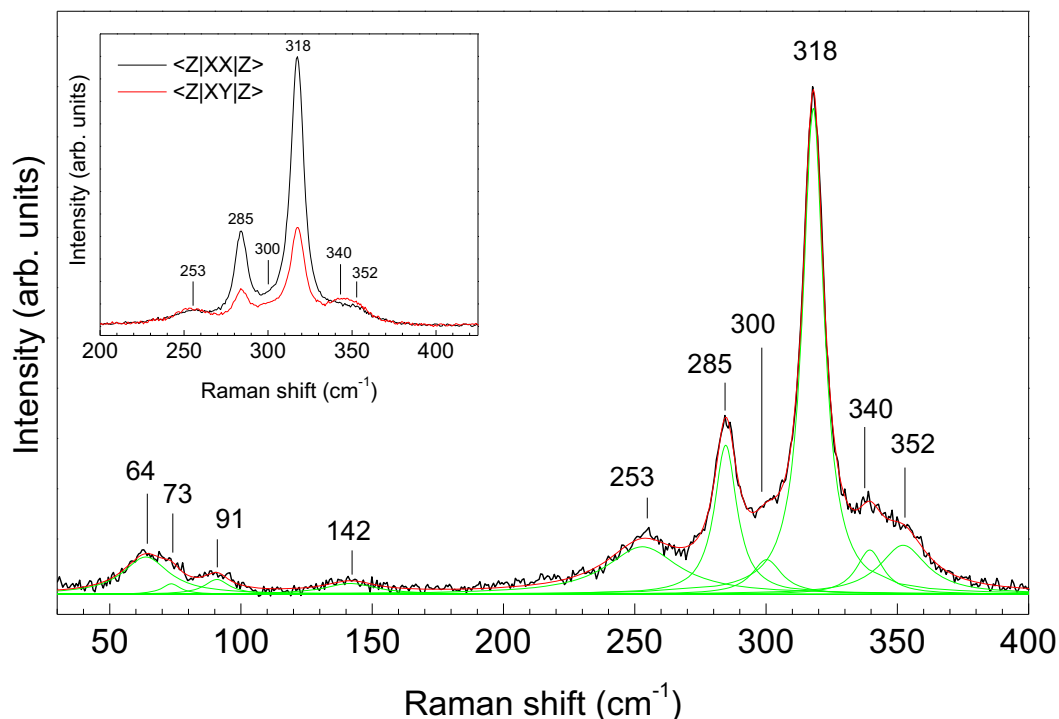
Con el objetivo de llevar a cabo un análisis sistemático de las propiedades vibracionales de los compuestos de estructura ST-KS, se ha sintetizado una serie de muestras en polvo del compuesto  $\text{Cu}_2(\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x})\text{SnS}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) en colaboración con el equipo de la Dra. Susan Schorr del Institute of Geological Science del Free University of Berlin. Las muestras se han preparado a partir de elementos puros, siguiendo la técnica estándar basada en reacciones de estado sólido en tubos de vidrio sellados al vacío <sup>[51]</sup>. Inicialmente, las ampollas han sido calentadas a 250, 450 y finalmente a 750 °C para impulsar la reacción del azufre con los metales sin provocar la explosión de la ampolla por la presión de vapor. Posteriormente, las muestras se han triturado y comprimido en pellets e introducido en ampollas al vacío para proceder a un nuevo recocido a 750 °C para su homogeneización. El análisis detallado de las muestras mediante difracción de neutrones confirma la existencia de una estructura cristalina kesterita en la muestra de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  y una estructura estanita en la muestra de  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ .

#### 3.1.4.1 Espectros Raman de la estanita $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$

En la figura 3.2 se muestran los espectros medidos en la estanita  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  (CFTS). Estas medidas se han realizado en el equipo T64000 en configuración macro para asegurar un volumen que incluya un número elevado de granos cristalinos, con una longitud de onda de excitación de 514.5 nm. Tal y como puede apreciarse en la figura, el espectro de la estanita  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  (CFTS) se caracteriza por la presencia de dos picos dominantes a 285 y 318  $\text{cm}^{-1}$ , que, de acuerdo con el comportamiento previsto, han sido asignados al modo  $A_1$  de la estructura estanita. Esta asignación es consistente con el comportamiento de los espectros medido bajo configuraciones de diferente polarización (gráfica insertada en la parte superior de la figura 3.2), que muestran una disminución significativa de la intensidad de estos picos en el espectro medido en condiciones de configuración perpendicular respecto a los medidos en polarización paralela. La frecuencia de estos picos también coincide con las bandas Raman del CFTS reportadas en la literatura <sup>[43]</sup>.

El ajuste del espectro mediante curvas Lorentzianas mostrado en la figura 3.2 ha permitido también la identificación de las contribuciones pertenecientes a los modos de vibración más débiles en 64, 73, 91, 142, 253, 300, 340 y 352  $\text{cm}^{-1}$ . Los picos a 73, 91, 142, 253, 300, 340  $\text{cm}^{-1}$  concuerdan razonablemente bien con los valores de las frecuencias de los picos IR de este compuesto reportados en [43]. El análisis del espectro medido bajo diferentes configuraciones de polarización permite observar que la intensidad de los picos localizados a 64, 73, 91, 142 y 340  $\text{cm}^{-1}$  aumenta en configuración paralela, mientras que los picos a 253, 300 y 352  $\text{cm}^{-1}$  presentan una variación demasiado pequeña para poder ser determinada con suficiente precisión, dentro del error experimental de estas medidas. En principio, cabe esperar un comportamiento similar para los diferentes modos de misma simetría en el cristal.

Esto nos ha llevado a identificar tentativamente los picos a 64, 73, 91, 142 y 340  $\text{cm}^{-1}$  con modos de simetría E, mientras que los picos a 253, 300 y 352  $\text{cm}^{-1}$  podrían atribuirse a modos  $B_2$ . En la tabla 3.1 se recogen las frecuencias y modos de simetría propuestos para los picos observados en la muestra de CFTS, junto con los valores de la literatura.



**Fig. 3.2:** Espectro Raman de la muestra de  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ , con las diferentes contribuciones deducidas a partir de un ajuste matemático mediante curvas Lorentzianas de los distintos picos (líneas verdes). En la figura insertada en la esquina superior, se muestran los espectros Raman obtenido bajo configuración de polarización paralela (negro) y perpendicular (rojo)

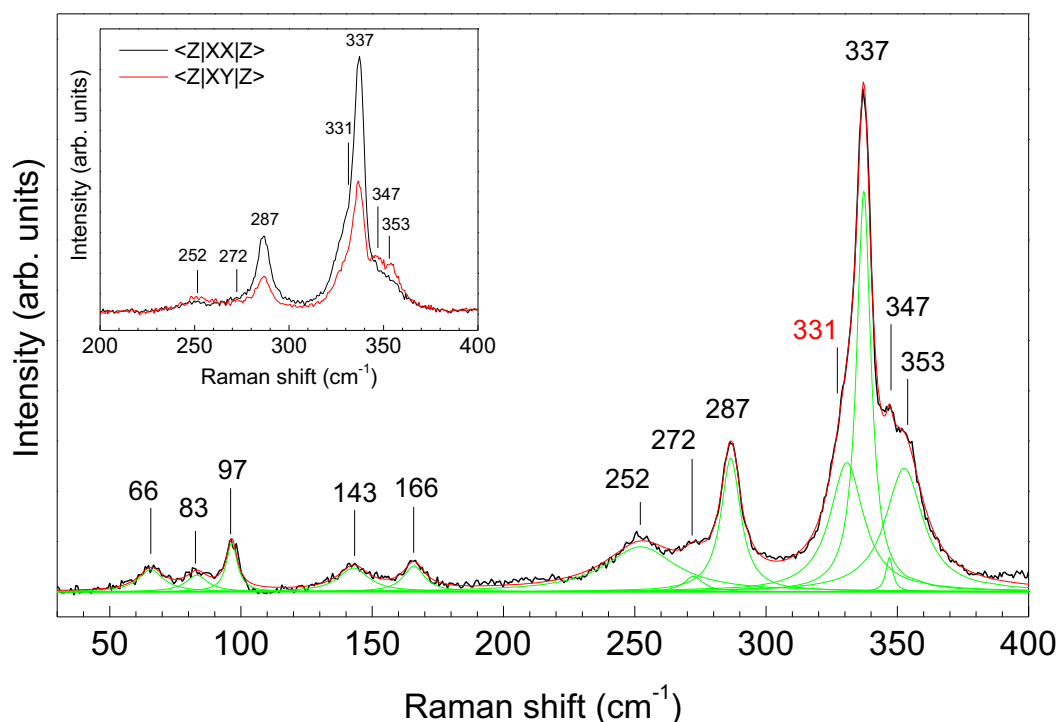
Experimental ( $\text{cm}^{-1}$ )	Simetría	Ref [43] ( $\text{cm}^{-1}$ )
64	E	
73	E	75 (IR)
91	E	96 (IR)
142	E	144 (IR)
253	$B_2$	252 (IR)
285	$A_1$	286
300	$B_2$	302 (IR)
318	$A_1$	318
340	E	344 (IR)
352	$B_2$	350

**Tabla 3.1:** Frecuencias y modos de simetría propuestos asignados a los picos Raman de  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  comparados con datos experimentales reportados en la referencia [43]



### 3.1.4.2 Espectros Raman de la kesterita $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Una vez determinados los modos de la estructura estanita, se procede a analizar un muestra de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) estequiométrica de estructura kesterita. Como en el caso anterior, los espectros se han medido en el equipo T64000 en configuración macro para asegurar un volumen que incluya un número elevado de granos cristalinos, con una longitud de onda de excitación de 514.5 nm. Como se aprecia en la figura 3.3, el espectro está dominado por dos picos localizados en 287 y 337  $\text{cm}^{-1}$ , que, de acuerdo con el comportamiento previsto en estas estructuras, han sido identificados con modos de simetría A. Los espectros medidos bajo diferentes configuraciones de polarización (gráfica insertada en la figura 3.3) muestran una disminución significativa de la intensidad de estos picos en el espectro de configuración perpendicular respecto al equivalente de configuración paralela, lo que corrobora la identificación de dichos picos con modos de simetría A. Las frecuencias obtenidas también son consistentes con los valores de la literatura para los modos principales de la CZTS (referencias [12,13,43,47,52,53]).



**Fig. 3.3:** Espectro Raman de la muestra de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , con las diferentes contribuciones deducidas a partir del ajuste matemático mediante curvas Lorentzianas de los distintos picos (líneas verdes). En la figura insertada en la esquina superior izquierda, se muestran los espectros Raman obtenidos bajo configuración de polarización paralela (negro) y perpendicular (rojo)

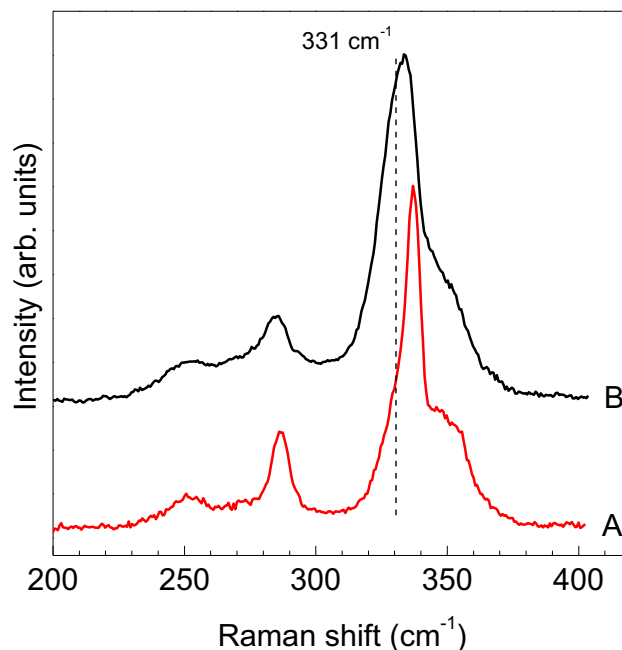
El espectro de la figura 3.3 también muestra las contribuciones más débiles de los picos localizados en 66, 83, 97, 143, 166, 252, 272, 347 y 353  $\text{cm}^{-1}$ , que han sido atribuidos a modos de simetría E y B. La mayoría de estos picos concuerdan con las posiciones de los picos IR reportados por Himmrich et al. <sup>[43]</sup>, que asumen que el CZTS cristaliza en estructura

estanita, lo cual sugiere que existe una fuerte similitud entre los espectros Raman de ambas estructuras. Esto está de acuerdo con los resultados de simulación realizados a partir de cálculos “ab-initio” reportados en [49]. No obstante, es importante destacar que en el trabajo de Himmrich et al. [43] no se aportan evidencias experimentales que apoyen esta identificación, que se basa fundamentalmente en la literatura existente en aquel momento en que se asumía que la estructura cristalina de la fase estable del CZTS es la estanita.

Los picos a  $96\text{ cm}^{-1}$  (cercano al pico a  $97\text{ cm}^{-1}$ ) y  $352\text{ cm}^{-1}$  (cercano al pico  $353\text{ cm}^{-1}$ ) también han sido observados experimentalmente por Raman en muestras de CZTS [12],[53]. El pico a  $353\text{ cm}^{-1}$  aparece también en la zona asignada al modo principal del ZnS [54], pero en este caso las medidas Raman realizadas en excitación UV ( $\lambda = 325\text{ nm}$ ) permiten excluir la presencia de esta fase secundaria, puesto que para estas condiciones la intensidad del pico principal del ZnS sufre un incremento de varios órdenes de magnitud debido a la existencia de pre-resonancia del pico para esta excitación (tal como se describe en el Capítulo 4) [12],[20]. Finalmente, la posición de todos los picos identificados queda cerca de las frecuencias de los modos calculados teóricamente por T. Gürel [49] para el CZTS de estructura kesterita, con una discrepancia que oscila entre un 2% y un 16%, lo que es una concordancia razonable teniendo en cuenta la precisión del método empleado en el cálculo.

La identificación de los picos más débiles con modos de simetría E y B está de acuerdo con los resultados de las medidas de polarización que se han llevado a cabo para esta muestra, puesto que los picos medidos en configuración perpendicular tienen una intensidad que tiende a ser superior a los del espectro en configuración paralela, tal y como se puede observar en la gráfica insertada en la parte superior de la figura 3.3. Un aspecto interesante es la ausencia en estas medidas de un pico que pueda ser identificado con el tercer modo de simetría A de la kesterita, lo que sugiere que, a diferencia del comportamiento previsto, en este caso el tercer modo de simetría A presenta una eficiencia Raman significativamente inferior a los otros modos. Este comportamiento llevó a asignar en un principio la estructura estanita como la estructura de equilibrio de este compuesto. No obstante, las medidas de difracción de neutrones realizadas en estas muestras han demostrado de forma clara la estructura cristalina kesterita del CZTS estequiométrico crecido en estas condiciones.

Por otra parte, el espectro Raman de la figura 3.3 muestra también una contribución adicional a  $331\text{ cm}^{-1}$ . Las medidas realizadas en diferentes condiciones de polarización indican que este pico presenta el mismo comportamiento que los picos dominantes de simetría A del espectro. No obstante, medidas realizadas en diferentes posiciones indican la existencia de regiones en la muestra en las que la intensidad del pico aumenta respecto los otros, pasando a ser éste el pico dominante en los espectros, tal como se puede observar en la figura 3.4. Esto indica que este pico no corresponde a un modo específico de la estructura kesterita, sino que está relacionado con la presencia de inhomogeneidades estructurales en el material.



**Fig. 3.4:** Espectros Raman medidos en diferentes regiones de la muestra CZTS. Espectros medidos en otra región de la misma muestra presentan una contribución dominante del pico situado a  $331\text{ cm}^{-1}$

La posición de este pico no coincide con las observadas para las principales fase secundarias binarias o ternarias que cabe esperar en este material. Así, tal como se verá en el Capítulo 4, los picos principales del ternario  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  están localizados en  $291$ ,  $313$  y  $353\text{ cm}^{-1}$  (estructura monoclinica) y  $301$ ,  $336$  y  $354\text{ cm}^{-1}$  (estructura tetragonal); mientras que las fases binarias del tipo Sn-S tienen los picos más intensos en  $190\text{ cm}^{-1}$  (SnS),  $310\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Sn}_2\text{S}_3$ ) y  $314\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{SnS}_2$ ); la fase de CuS está caracterizada por un pico en  $475\text{ cm}^{-1}$ , y el ZnS tiene un pico dominante en la región espectral de  $350\text{ cm}^{-1}$ .

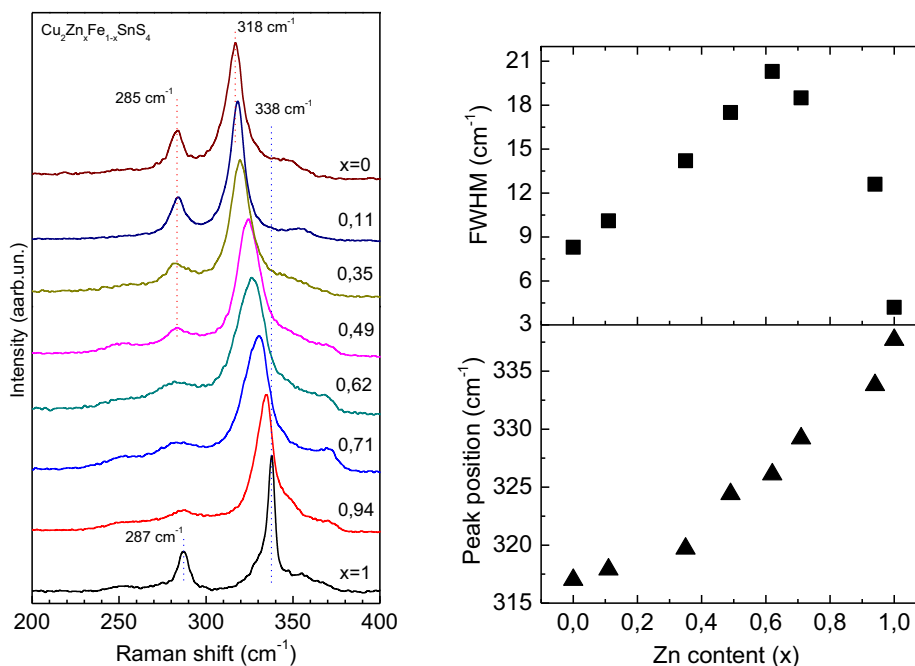
Además, la caracterización por difracción de neutrones de la muestra CZTS indica la existencia de desorden en la estructura kesterita, asociado a una distribución parcialmente desordenada de los cationes Cu y Zn. De acuerdo con esto, el pico adicional a  $331\text{ cm}^{-1}$  ha sido asociado a la presencia de regiones de la muestra con una distribución desordenada de cationes. Tal como se ha reportado en [55], una distribución aleatoria de los cationes en los planos (Cu + Zn) de la estructura kesterita determina un cambio de grupo de simetría del cristal a una simetría tipo estanita (grupo de simetría  $I\bar{4}2m$ ). Esta estructura se ha denominado como la estructura Kesterita desordenada, para distinguirla de la estructura estanita del CZTS descrita en el apartado 3.1.1. La formación de esta estructura se ve favorecida si el compuesto se sintetiza en condiciones no estequiométricas que dan lugar a una concentración significativa de defectos tipo “antisite” en los planos cristalográficos (Cu + Zn) [56,57]. La caracterización Raman reportada recientemente en estos trabajos de muestras monocristalinas con diferente composición revela la existencia de un aumento significativo en la intensidad relativa del pico adicional a  $331\text{ cm}^{-1}$  en muestras crecidas en condiciones que favorecen la presencia de desorden en la distribución de cationes. Esto ha llevado a a

identificar este pico con el modo principal de vibración de simetría  $A_1$  de la estructura kesterita desordenada.

### 3.1.4.3 Caracterización vibracional de aleaciones $\text{Cu}_2(\text{Fe,Zn})\text{SnSe}_4$

Con el fin de completar este estudio, se han analizado también las propiedades vibracionales de compuestos pentanarios del tipo  $\text{Cu}_2(\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x})\text{SnS}_4$ , con  $0 \leq x \leq 1$ . El análisis por difracción de neutrones revela la existencia de una transición de la estructura estanita del CFTS hasta la kesterita del CZTS al reemplazar los átomos de Fe por Zn. Esta transición se produce mediante una reestructuración de los cationes  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$ , mientras que los cationes  $\text{Sn}^{4+}$  no toman parte en el proceso y se mantienen en posiciones  $2b$ . La transición se puede observar en la dependencia respecto de  $x$  de los parámetros de red  $c/(2a)$ , que pasa de valores de  $c/(2a) < 1$  a valores característicos de la estructura KS ( $c/(2a) > 1$ ) para  $x \geq 0.7$  [58].

En la figura 3.6 (izquierda) se ve la evolución de los espectros Raman obtenidos para estas muestras en función de los diferentes valores de  $x$ . Todos los espectros de la figura se caracterizan por la aparición dominante de los modos  $A_1$  del  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  de estructura ST situados a  $285$  y  $318 \text{ cm}^{-1}$  que pasan a convertirse en dos modos A del  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  de estructura KS situados en las frecuencias  $287$  y  $337 \text{ cm}^{-1}$ . La razón por la que la variación de estos modos es tan pequeña es debido al hecho de que solo están involucradas las vibraciones de los átomos de S, por lo que son independientes de los posibles efectos de masa y solo el pico dominante a altas frecuencias tiene alguna dependencia con las constantes de fuerza del enlace Fe-S/Zn-S. Si pasamos a analizar el desplazamiento de la posición y la anchura a media altura (fwhm) del pico principal respecto a la composición química del compuesto que están representadas en la figura 3.6 (derecha), vemos como se produce un ensanchamiento del modo en la región de coexistencia del Zn y el Fe, que alcanza un valor máximo para  $x = 0.6$ . A su vez, en este rango de valores correspondientes al compuesto pentanario se produce una disminución muy significativa en la intensidad del pico a  $285\text{-}287 \text{ cm}^{-1}$ , lo que lleva a deducir que nos hallamos ante un compuesto con una presencia importante de defectos debidos al desorden producido en la transición de estructuras. Para valores de  $x \geq 0.7$  observamos que el fwhm vuelve a decrecer, lo que estaría relacionado con la variación del parámetro de distorsión tetragonal  $\eta = \frac{c}{2a}$  ( $\eta > 1$  para  $x \geq 0.7$ ).



**Fig. 3.6** (Izquierda) Evolución de los espectros Raman de las muestras de  $\text{Cu}_2(\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x})\text{SnS}_4$  (centrado en la región de 200 a 400  $\text{cm}^{-1}$ ). (Derecha) Representación del FWHM y el desplazamiento de la posición del pico principal respecto a la variación de  $x$

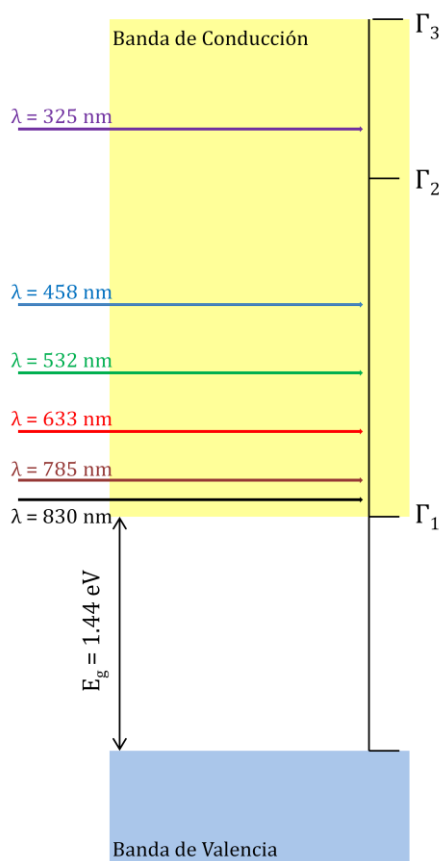
### 3.2. Caracterización Raman de capas CZTS de grado fotovoltaico: dependencia de longitud de onda de excitación

Una vez determinadas las propiedades vibracionales del CZTS a partir del estudio de muestras estequiométricas sintetizadas en polvo, se ha pasado a analizar capas policristalinas realizadas en condiciones correspondientes a los procesos desarrollados en el Laboratorio de Materiales y Sistemas para Energía Solar de IREC para la síntesis de dispositivos fotovoltaicos. Esto implica la necesidad de trabajar con capas no estequiométricas, que corresponden típicamente a composiciones ricas en Zn y pobres en Cu (para minimizar la formación de fases ternarias Cu-Sn-S que son extremadamente perjudiciales para la eficiencia de los dispositivos) lo que determina la posible presencia de otras fases secundarias. Tal como se describe en el Capítulo 4, se ha desarrollado una metodología para la determinación de la presencia de estas fases que se basa en la utilización de diferentes longitudes de onda de excitación para trabajar en cada caso en condiciones próximas a efectos de resonancia de los diferentes compuestos. Esto implica la necesidad de realizar un análisis previo de la dependencia de los espectros Raman del CZTS respecto de la longitud de onda de excitación.

Para este estudio, las capas de CZTS se han sintetizado sobre sustratos de vidrio SLG (“Soda-Lime Glass”) que fueron recubiertos previamente con una capa de Mo depositada por pulverización catódica. En el capítulo 5 se describe de forma más detallada el proceso de fabricación de las capas y los dispositivos. Sobre estos sustratos se han depositado por pulverización catódica precursores metálicos Sn/Cu/Zn. Posteriormente, los precursores han

sido sometidos a un tratamiento térmico de selenización a 550 °C durante 30 minutos (que son las condiciones para obtener dispositivos con mayor eficiencia). Esto permite la síntesis de una capa policristalina de CZTS de alta calidad cristalina, y las condiciones del proceso han sido seleccionadas para sintetizar capas con una composición  $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 0.79$  y  $\text{Zn}/\text{Sn} = 1.30$ , que corresponden a las condiciones típicas de exceso de Zn y defecto de Cu necesarias para obtener dispositivos con buena eficiencia. Después del recocido, se ha realizado un tratamiento químico en HCl para eliminar la presencia de ZnS que segrega en la superficie de la capa <sup>[20]</sup>.

De acuerdo con los cálculos teóricos de la estructura de bandas de la fase kesterita del CZTS reportados en [59] la energía estimada del punto  $\Gamma_1$  (correspondiente a la banda prohibida del semiconductor) es de 1.47 eV (muy próximo al valor de 1.46 eV determinado experimentalmente en estas capas a partir de medidas de eficiencia cuántica externa, tal como se describe en el capítulo 5), mientras que la energía calculada para el punto  $\Gamma_2$  es del orden de 3.5 eV. En la Figura 3.7 se muestra una representación esquemática de estas energías, junto con las correspondientes a las diferentes longitudes de onda de excitación disponibles experimentalmente. En este diagrama se incluyen también las longitudes de onda de 830 nm y 632.8 nm que están disponibles en un equipo sencillo que se ha instalado recientemente en IREC para medidas de espectroscopia Raman y Fotoluminescencia (espectrómetro modelo iHR320 de Horiba Jobin-Yvon).



**Fig. 3.7:** Esquema de la estructura de bandas de la kesterita  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . Están representados los valores de energía de las longitudes de onda utilizadas y su posición relativa respecto a los puntos  $\Gamma$  de la banda de conducción reportados en la literatura <sup>[60]</sup>

Tal como se puede observar, las longitudes de onda de 830 y 785 nm corresponden a energías próximas a las del punto  $\Gamma_1$ , mientras que la excitación de 325 nm queda relativamente próxima a la energía del punto  $\Gamma_2$ . Esto podría favorecer la presencia de efectos de cuasi-resonancia en los espectros Raman, lo que se traduciría en un aumento de la intensidad de picos correspondientes a diferentes modos característicos del CZTS.

La figura 3.8 muestra los espectros Raman medidos en las capas de CZTS utilizando diferentes longitudes de onda disponibles en este estudio, incluyendo dos de las líneas del laser de  $\text{Ar}^+$  disponible en el equipo T64000 (514.5 nm, 457.9 nm) y diferentes láseres disponibles en el equipo LabRAM (785 nm, 325 nm). Además, se han realizado también medidas con el espectrómetro iHR320 disponible en IREC, con las longitudes de onda de 830 nm y 632.8 nm. Este es un sistema sencillo que se caracteriza por presentar una luminosidad significativamente superior a la de los equipos T64000 y LabRAM, pero con una resolución espectral más baja. En esta figura, la intensidad de los diferentes espectros está normalizada a la del pico correspondiente al modo A principal del CZTS que aparece a  $337.5 \text{ cm}^{-1}$ . El ajuste detallado y simultáneo de todos los espectros con funciones Lorentzianas ha permitido determinar la frecuencia de 18 picos Raman que aparecen en los diferentes espectros. Un aspecto especialmente interesante a destacar es el aumento significativo que se observa en la intensidad relativa de los picos situados en diferentes regiones espectrales al utilizar longitudes de onda próximas a las energías de los puntos  $\Gamma_1$  y  $\Gamma_2$ , lo que podría venir determinado por la presencia de efectos de cuasi-resonancia. Esto ha facilitado la observación de picos que en las condiciones normales de excitación reportadas en la literatura (514.5 nm) no aparecen en los espectros o tienen una intensidad muy débil. Así, los espectros medidos con la longitud de onda de 325 nm muestran un aumento importante de la intensidad relativa de los picos Raman a  $255.1$ ,  $271.1$ ,  $315.9$  y  $347.3 \text{ cm}^{-1}$ . En principio, el aumento que se observa en la intensidad del pico a  $347.3 \text{ cm}^{-1}$  podría estar asociado también a la presencia de una cierta cantidad residual de ZnS en la superficie de las capas después del proceso de ataque en HCl, debido a la existencia en estas condiciones de medida de una excitación resonante del ZnS (tal como se describe en el Capítulo 4). No obstante, la ausencia en el espectro experimental de los picos resonantes de 2º y 3º orden del ZnS (que deberían de aparecer en las regiones espectrales de  $697$  y  $1045 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente) sugiere que en este caso la contribución potencial asociada al ZnS es muy pequeña. De forma similar, los espectros medidos con la longitud de onda de excitación de 785 nm muestran un aumento de la intensidad relativa de los picos a  $139.8$ ,  $150.7$ ,  $262.7$ ,  $366.6$  y  $374.4 \text{ cm}^{-1}$ . Por otra parte, en los espectros medidos con la longitud de onda de excitación de 632.8 nm se observa también un aumento en la intensidad relativa de los picos a  $81.5$ ,  $96.9$ ,  $262.7$  y  $366.6 \text{ cm}^{-1}$ . Esto sugiere la existencia de un efecto de cuasi-resonancia también para esta longitud de onda, aunque en este caso la energía de excitación no es muy próxima a la del punto  $\Gamma_1$  del CZTS, como se puede ver en la figura 3.7.

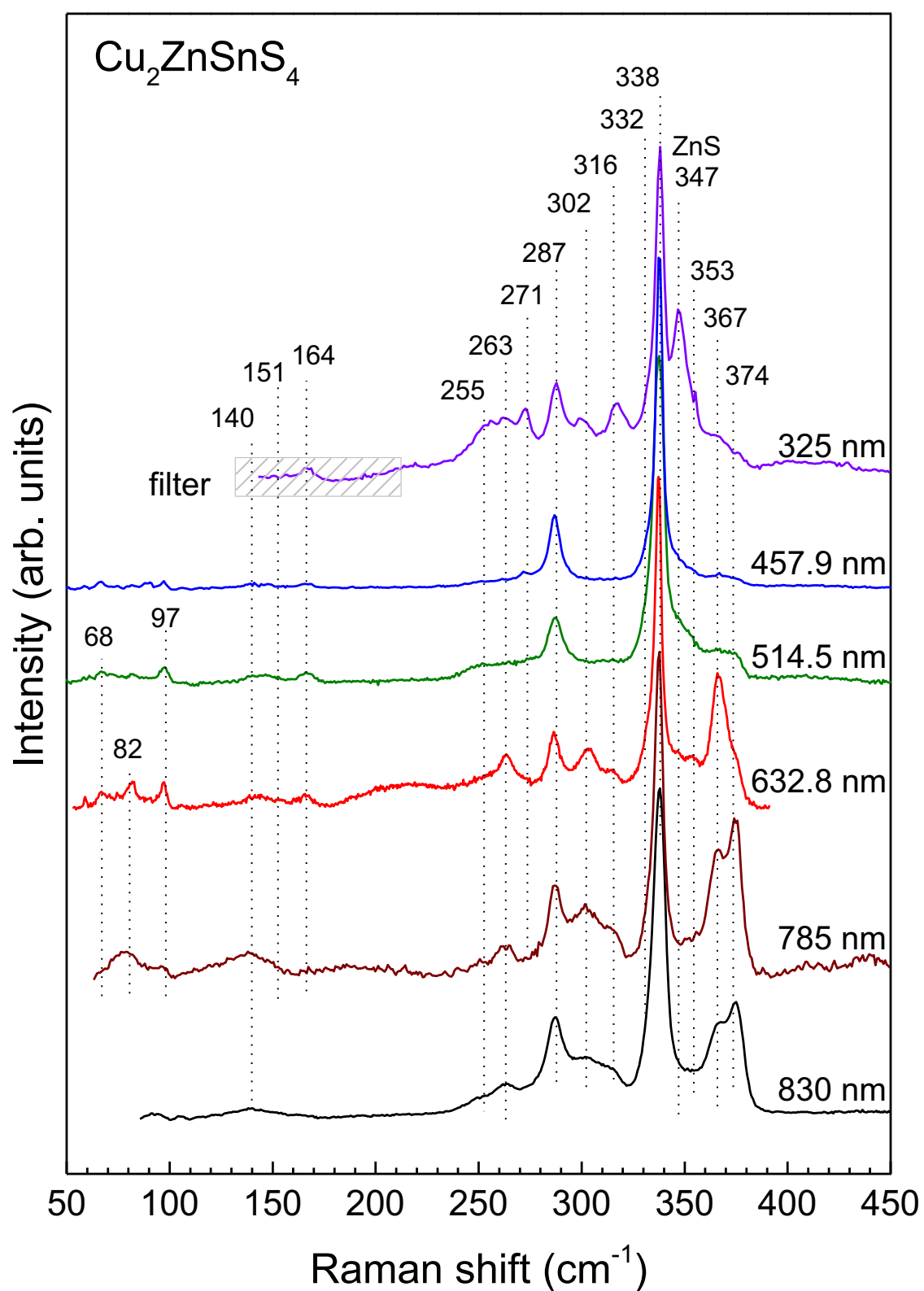


Fig. 3.8: Espectros micro y macro-Raman con diferentes longitudes de onda de excitación para una muestra de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$



Capas CZTS grado fotovoltaico		Predicciones teóricas		Muestras CZTS de volumen		IR	Simetría propuesta
Pico Raman	$\lambda$ (nm)	[49]	[61]	[62]	[48]	[43]	
67.8	632.8	79.2 E(TO/LO)	82.2 E(TO/LO)	66	-	68	E
81.5	632.8	92.3 B(TO)/ 93.1 B(LO)	87.8 B(TO)/ 88.2 B(LO)	83	-	86	B
<u>96.9</u>	632.8	101.4 E(TO/LO)/ 104.2 B(TO)/ 104.3 B(LO)	99.3 B(TO/LO) 102.9 E(TO) / 103.0 E(LO)	97	-	-	<u>E/B</u>
139.8	785	166.1 E(TO)	150.0 E(TO)	143	143 E(TO)/ 145 E(LO)	143	E
<u>150.7</u>	785	166.1 E(LO)	150.5 E(LO)	-	-	-	<u>E</u>
164.1	325	179.6 B(TO)/ 179.9 B(LO)	168.2 B(TO)/ 169.5 B(LO)	166	160 B(TO)/ 162 B(LO)	168	B
255.1	325	269.1 B(TO)/ 278.2 E(TO)	253.7 B(LO)/ 247.8 E(LO)	252	245 B(TO)/ 250 B(LO)	255	B
262.7	632.8	285.1 B(LO)	254.8 E(LO)	-	255 E(LO)	-	E
271.1	325	289.8 E(LO)	278.0 E(TO)/ 290.0 E(LO)	272	-	293	E
287.1	830	302.1 A	270.0 A	287	285 A	-	A
302.1	785	309.0 A	281.7 A	-	306 A	-	A
315.9	325	309.7 E(TO)/ 314.1 E(LO)	307.6 B(TO)/ 311.4 B(LO)	-	-	316	E/B
<u>331.9</u>	325	332.7 B(TO)/ 336.1 B(TO)	-	-	-	-	<u>B</u>
337.5	514.5	335.2 A	338.5 A	337	334 A	336	A
347.3	325	341.4 E(LO)	351.1 E(TO)	347	341 E(TO)/ 346 E(LO)	-	E
353.0	514.5	354.8 B(LO)	357.0 B(TO)	353	352 B(TO)/ 353 B(LO)	351	B
<u>366.6</u>	632.8	353.3 E(TO)	365.3 E(LO)	-	-	-	<u>E</u>
<u>374.4</u>	785	366.4 B(TO)	373.6 B(LO)	-	-	-	<u>B</u>

**Tabla 3.2:** Frecuencias (en cm<sup>-1</sup>) y modos de simetría propuestos para los picos Raman de CZTS determinados a partir de medidas con diferente longitud de onda de excitación. En subrayado, se destacan los picos Raman que por primera vez han sido reportados a partir de datos experimentales

En la Tabla 3.2 se indican las frecuencias de los 18 picos Raman identificados en los espectros, junto con las frecuencias calculadas teóricamente en los trabajos de Gürel et al. [49] y Khare et al. [61] para los diferentes modos de vibración de la fase kesterita del CZTS. Para cada uno de los picos experimentales se ha indicado también la longitud de onda de excitación que favorece e su detección. En la Tabla se indican también los picos identificados en la muestra CZTS de referencia de composición estequiométrica sintetizada en polvo

descritos en la sección 3.1.4.2; los picos Raman reportados recientemente por Dumcenco et al. [48] a partir de un análisis de muestras monocristalinas, y los picos de IR del CZTS reportados por Himmrich et al. [43]. En general, cabe destacar el buen acuerdo entre los valores de frecuencia previstos en los estudios teóricos y los valores observados experimentalmente en este trabajo, que concuerdan también con los picos Raman identificados recientemente por Dumcenco et al. [48]. La realización de las medidas a diferentes longitudes de onda de excitación ha permitido demostrar en este trabajo la existencia de 5 picos Raman que habían sido previstos teóricamente y que hasta este momento no había sido posible observar de forma experimental. Los datos experimentales de este trabajo confirman también la presencia de un modo a  $302.1 \text{ cm}^{-1}$  (próximo al tercer pico de simetría A reportado en [48]) que concuerda bastante bien con las predicciones teóricas para el tercer modo de simetría A del CZTS. De acuerdo con estos resultados, este tercer pico tiene una eficiencia Raman significativamente inferior a la de los otros modos de simetría A del CZTS.

Finalmente, el ajuste de los espectros Raman medidos en las capas policristalinas de grado fotovoltaico muestran una pequeña contribución a  $331.9 \text{ cm}^{-1}$ , que ha sido identificada en la Tabla con un modo de vibración de simetría B. En principio, no se puede excluir la presencia de una contribución asociada al pico A dominante de la fase kesterita desordenada que, tal como se ha descrito en la sección 3.1.4.2, tiene una frecuencia muy próxima ( $331 \text{ cm}^{-1}$ ). De cualquier forma, es interesante destacar la ausencia en los espectros medidos en las capas policristalinas de grado fotovoltaico de una contribución significativa asociada a esta fase desordenada, en contraste con lo que ocurre con las muestras de “volumen” (incluyendo tanto las muestras policristalinas en polvo analizadas en la sección 3.1.4.2 como los monocristales analizados en las referencias [35] y [48].) Esto sugiere la ausencia en las capas de grado fotovoltaico de efectos significativos de desorden en la distribución de los cationes, a pesar de su composición no estequiométrica. Las diferencias observadas en las capas delgadas fotovoltaicas con respecto a las muestras en volumen podrían venir determinadas por las diferencias en los procesos de síntesis, que involucran temperaturas mucho más elevadas en las muestras en volumen.



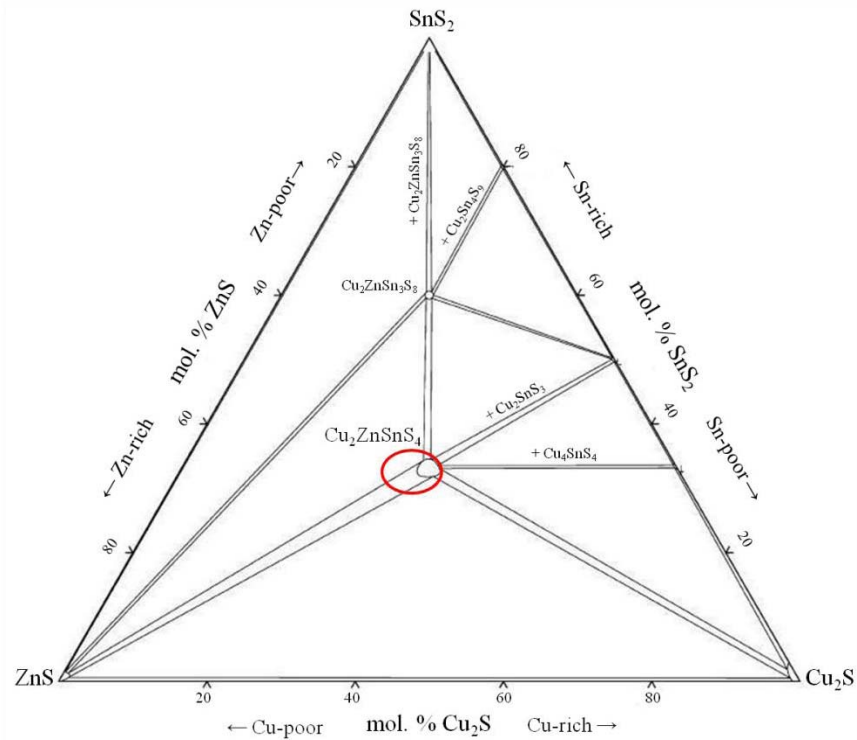
## **Capítulo 4 - Análisis de fases secundarias**

### **4.1 Fases secundarias en CZTS**

Una vez estudiadas las propiedades vibracionales del CZTS, y su dependencia de las condiciones de excitación, en este capítulo se aborda la identificación mediante espectroscopia Raman de las fases que pueden estar presentes en las capas absorbedoras de kesterita, determinando las condiciones experimentales óptimas para su detección. Para ello se ha realizado un estudio sistemático de espectroscopia Raman de un conjunto muy amplio de muestras de referencia, que recogen los principales compuestos que son susceptibles de aparecer en las capas y que pueden dar lugar a una degradación de la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos. Una vez determinadas estas condiciones, se han extendido las medidas al estudio resuelto en profundidad de las capas, utilizando la metodología Raman/AES previamente desarrollada para capas CIGS. Los resultados obtenidos corroboran la posibilidad de detectar con muy alta sensibilidad las principales fases que cabe esperar en capas de grado fotovoltaico, como el compuesto binario ZnS, que por XRD es prácticamente indistinguible de la kesterita.

#### **4.1.1 Diagrama de fases**

El estudio del triángulo de fase de Gibbs para el sistema  $\text{Cu}_2\text{S-SnS}_2\text{-ZnS}$  resulta muy complejo debido a la multitud de fases que se producen al desviarse el CZTS de la composición estequiométrica. Como puede apreciarse en la fig 4.1, la región en la que se forma el cuaternario  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  es muy pequeña, lo que limita de forma significativa el margen de variación en la composición para la síntesis de las capas.



**Fig 4.1:** Triángulo de fase de Gibbs del sistema  $\text{Cu}_2\text{S-SnS}_2\text{-ZnS}$  a  $400\text{ °C}$  <sup>[22]</sup>, con las diferentes fases predominantes en cada región <sup>[63]</sup>. La zona marcada en rojo corresponde a las condiciones ricas en Zn y pobres en Cu para las que se obtienen mejores eficiencias

Analizando más en detalle esta región central del diagrama, se aprecia que en equilibrio termodinámico es posible la coexistencia de la fase cuaternaria junto con la aparición de las siguientes fases secundarias: fases binarias de Cu-S, ZnS y Sn-S; fases ternarias de  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  y  $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$  en la sección rica en Cu y pobre en Zn; y una fase cuaternaria de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_3\text{S}_8$  con estructura análoga a la rhodostannita en la región pobre en Zn y rica en Sn (sección vertical  $\text{SnS}_2\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) <sup>[22]</sup>. Como se verá más adelante, la presencia de estas fases secundarias es perjudicial para las características optoelectrónicas del compuesto, lo que determina una disminución de la eficiencia del dispositivo final.

Así pues, es importante durante el crecimiento de la capa absorbidora minimizar y controlar la formación de estas fases secundarias. En primer lugar se observa que, a temperaturas por encima de los  $500\text{ °C}$ , el CZTS empieza a descomponerse en las fases sólidas  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{ZnS}$  <sup>[14]</sup>. Esto es debido a las pérdidas de SnS que se producen durante el proceso de recocido (a partir de  $350\text{ °C}$ ), ya que este compuesto es muy volátil. Esta pérdida de Sn resulta especialmente significativa para temperaturas en torno a los  $550\text{ °C}$ , que es un valor típico en los procesos de crecimiento y recocido de las capas absorbedoras, tanto de CZT(S,Se) como de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  <sup>[64]</sup>. Para evitar dichas pérdidas, es necesario desarrollar los procesos térmicos en atmósferas controladas con exceso de Sn y S <sup>[18]</sup>.

Otro aspecto importante es inhibir la posible formación de fases ternarias del tipo Cu-Sn-S, que son especialmente perjudiciales para las características de los dispositivos, tal como se

comenta en la siguiente sección. Para ello, se trabaja típicamente en condiciones de composición ricas en Zn y pobres en Cu, que corresponden a la región macada en rojo en la figura 4.1. Estas condiciones, que son las reportadas en la literatura para los dispositivos de mayor eficiencia, pueden dar lugar a la formación de fases secundarias como el ZnS, especialmente en la zona cercana al contacto posterior de Mo (CZTS/MoS<sub>2</sub>)<sup>[65]</sup>, donde se ha reportado la posible existencia de una reacción de descomposición del CZTS en presencia de la fase MoS<sub>2</sub><sup>[10]</sup>.

#### 4.1.2 Efecto potencial de las fases secundarias sobre los dispositivos

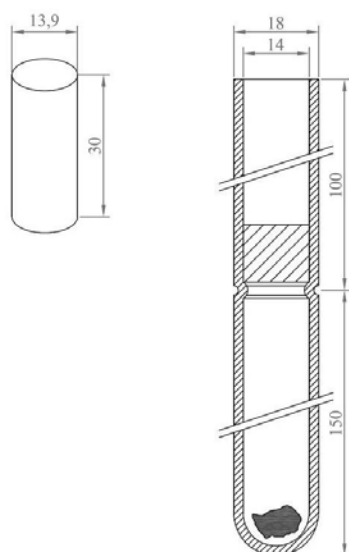
Las diferentes técnicas de crecimiento de capas absorbedoras basadas en Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> se enfrentan al problema de la formación de fases secundarias durante dicho proceso. En términos generales, la presencia de una fase con energía de bandgap inferior al de la kesterita (~1.45 eV) provoca la disminución del voltaje en circuito abierto (V<sub>OC</sub>). Especialmente significativo es el caso de la fase ternaria Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>, con un bandgap en torno a los 0.95 eV y con una cierta tendencia a acumularse en la zona cercana al contacto posterior<sup>[66]</sup>. Esto determina la necesidad de trabajar en condiciones de exceso de Zn y defecto de Cu para obtener dispositivos con valores razonables de eficiencia de conversión fotovoltaica. Las fases binarias de Cu-S y Sn-S también tienen un bandgap inferior al de la kesterita, lo que disminuye el V<sub>OC</sub>, y una alta conductividad, lo que provoca a su vez una reducción de la resistencia en paralelo (R<sub>Sh</sub>)<sup>[67]</sup>.

Por otro lado, trabajando en condiciones de exceso de Zn y defecto de Cu se puede favorecer la formación de compuestos con alto bandgap como el ZnS (3.7 eV). Se ha demostrado que la segregación de este compuesto en la superficie de las capas absorbedoras provoca una disminución de la densidad de corriente (J<sub>SC</sub>) y un aumento de la resistencia en serie (R<sub>S</sub>)<sup>[63]</sup>. Sin embargo, y a pesar de que parezca incongruente, la presencia de esta misma fase en la zona posterior del absorbedor (región de la interfase con el MoS<sub>2</sub>) no tiene porqué ser necesariamente perjudicial, ya que podría generar un campo eléctrico que actuaría como barrera para los electrones minoritarios, provocando un efecto de “back surface field” (BSF), disminuyendo la recombinación superficial en esa zona<sup>[68]</sup>.

Para eliminar la presencia de las fases de ZnS en la superficie de las capas absorbedoras y poder minimizar su impacto sobre las características del dispositivo final, es necesario recurrir a técnicas de eliminación selectiva mediante ataques químicos<sup>[20]</sup>. En general, la detección de todos estos compuestos mediante técnicas de caracterización no destructiva es fundamental para el control y optimización de los distintos procesos de crecimiento, y en concreto de los procesos de ataque selectivo para certificar su eficiencia en la eliminación selectiva de estas fases.

### 4.1.3 Síntesis de muestras

Con el objetivo de poder identificar cada una de las fases secundarias y todos sus polimorfismos, se requiere la obtención de muestras de los diferentes compuestos que sirvan como patrones de referencia para la identificación de los picos Raman principales característicos de cada fase y la determinación de las condiciones experimentales óptimas para su detección. Dado que el interés principal está en obtener las mismas fases que se espera tener en las capas absorbedoras de los dispositivos fotovoltaicos, las muestras se han sintetizado utilizando temperaturas  $T \leq 550^\circ \text{C}$ , que corresponden a las temperaturas típicas de los procesos utilizados para la fabricación de las celdas. Estas temperaturas son muy inferiores a las condiciones típicas de síntesis de los compuestos monocristalinos. Para realizar la síntesis de dichas referencias se ha recurrido a un sistema de sellado al vacío en un tubo de ensayo (ver Fig. 4.2). A partir del diagrama de fases de cada sistema (Cu-Sn-S, Cu-S, Zn-S, Sn-S), se ha calculado la proporción estequiométrica y la temperatura para la cual se obtendrá la estructura deseada, procediendo a continuación a la compresión en “pellets” de mezclas en polvo de los elementos constituyentes de cada compuesto. Para ello se han utilizado elementos en polvo comerciales (Alfa Aesar y ABCR) de muy alta pureza (valores por encima del 99.999%). La parte de la compresión, sin ser estrictamente necesaria, resulta de gran ayuda a la hora de controlar pérdidas de material durante el proceso de vacío, ya que en algunos de los compuestos el margen de error entre diferentes fases es muy pequeño.



**Fig. 4.2:** Esquema del proceso realizado en tubos de ensayo de vidrio para el encapsulado al vacío de los elementos constituyentes y la posterior formación de las fases de referencia estudiadas

Mediante una bomba mecánica rotatoria se consigue un vacío de unos  $10^{-3}$  mbar. Seguidamente se sella la parte posterior del tubo de ensayo mediante un soplete de butano/propano que funde las paredes del tubo con el tapón de vidrio, dejando la cámara estanca con el material en su interior, y a continuación se procede a hacer el recocido a una temperatura seleccionada a partir de los valores del diagrama de fases. El material resultante se analiza por difracción (XRD) y fluorescencia de Rayos-X (XRF) para confirmar que se trata de la fase correcta, antes de proceder al análisis Raman mediante las distintas longitudes de onda de excitación.

## 4.2 Binario ZnS

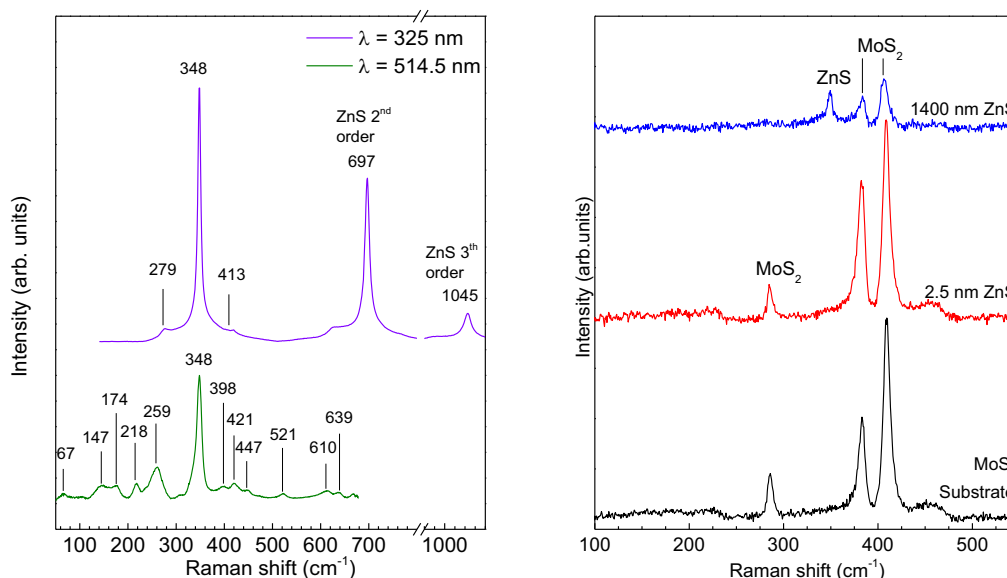
A partir del diagrama de fases del sistema Zn-S <sup>[69]</sup> se determina la posible existencia de una única fase binaria de ZnS a temperaturas inferiores a 1000 °C, que cristaliza en la estructura hexagonal wurtzita, de grupo espacial  $P6_{3mm}$  y grupo puntual  $C_{6v}$ . Los fonones ópticos de centro de zona se pueden clasificar a partir de la representación irreducible  $\Gamma_{opt} = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$ , donde los modos  $A_1$  y  $E_1$  son activos por Raman e IR, los  $E_2$  solo son activos por Raman, y los  $B_1$  son inactivos por Raman y por IR <sup>[70,71]</sup>.

La energía de bandgap directo del ZnS es de unos 3.68 eV <sup>[72]</sup>, por lo que este material semiconductor es prácticamente transparente para láseres con longitudes de onda de excitación en las regiones infrarroja y visible. Esto dificulta la detección de esta fase por espectroscopia Raman trabajando en condiciones estándar de excitación. Sin embargo, al utilizar un láser con una longitud de onda de 325 nm (3.8 eV), se establecen condiciones de pre-resonancia <sup>[12]</sup>, lo que determina un aumento muy significativo de la intensidad del principal pico Raman característico de este compuesto.

Para el estudio de este compuesto, se ha trabajado tanto con muestras patrones comerciales (Alfa Aesar ZnS 99.99%, 325 Mesh Powder) como con capas de diferente espesor sintetizadas sobre substratos de vidrio “Soda Lime Glass” (SLG) que fueron previamente recubiertos con una capa de Mo de 500 nm de espesor mediante un proceso de “sputtering”. Después del depósito del Mo, se procedió al depósito por “sputtering” de capas elementales de Zn de diferente espesor. Estas muestras se sometieron a un proceso de sulfurización, en una caja de grafito en el que se añadió S elemental, a una temperatura de 550° C durante 30 min. Esto dio lugar a la formación de capas de ZnS de diferente espesor (entre 2.5 nm y 1400 nm), junto con la sulfurización parcial del substrato de Mo, dando lugar a estructuras multicapa ZnS/MoS<sub>2</sub>/Mo/SLG.

En la figura 4.3 (izquierda) se han representado los espectros obtenidos en la muestra de ZnS en polvo para longitudes de onda de excitación de 514.5 nm y 325 nm, y en ellos puede apreciarse la aparición del pico principal característico del ZnS a 348 cm<sup>-1</sup>, correspondiente a modos  $A_1/E_1$ . En el espectro medido con excitación UV se observa un aumento significativo de la intensidad de este pico, junto con la presencia de picos a 697 y 1045 cm<sup>-1</sup>, correspondientes a los modos de 2<sup>o</sup> y 3<sup>er</sup> orden respectivamente. En la misma figura (derecha) se muestran los espectros Raman obtenidos a  $\lambda = 514.5$  nm para las muestras ZnS/MoS<sub>2</sub>/Mo/SLG, junto con el medido en una capa de Mo que ha sido sulfurizada en condiciones análogas a las utilizadas para la síntesis de estas capas. Tal y como se puede observar en esta figura, para la longitud de onda de excitación de 514.5 nm es necesario un grosor de capa de ZnS superior a 1  $\mu$ m para la detección de los picos Raman del compuesto.





**Fig. 4.3:** (Izquierda) Espectros micro/macro Raman obtenidos a partir de láseres con longitud de onda de 325 nm (NUV) y 514.5 nm (visible) para una muestra comercial de ZnS en polvo. (Derecha) Espectros Raman de dos muestras de ZnS/MoS<sub>2</sub>/Mo/SLG de diferente grosor obtenidos bajo excitación de 514.5 nm

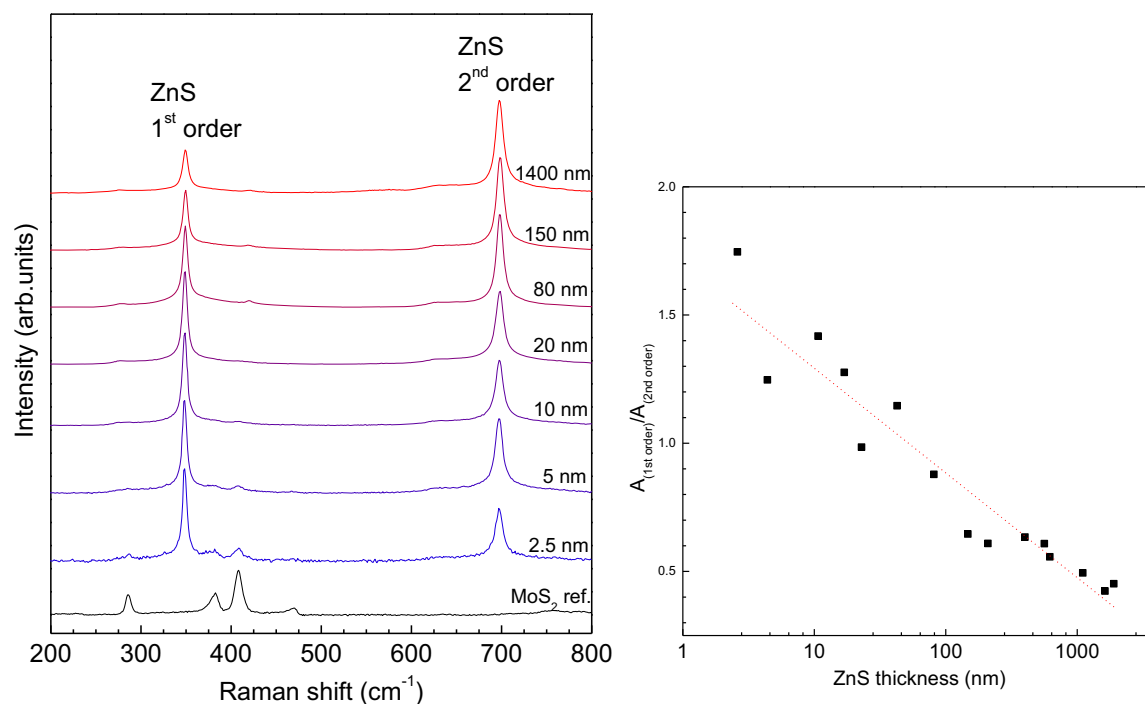
En la tabla 4.1 están resumidas las frecuencias obtenidas mediante ajuste por curvas Lorentzianas para los espectros medidos en las muestras de ZnS de referencia, junto con los valores teóricos y experimentales reportados en la literatura.

Ref [73] (calc.) ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ref [70] ( $\text{cm}^{-1}$ )	Exp. $\lambda = 325$ nm ( $\text{cm}^{-1}$ )	Exp. $\lambda = 514.5$ nm ( $\text{cm}^{-1}$ )
76 E <sub>2</sub>	72 E <sub>2</sub>		66.8
	155 2-fonon		146.7
	177		174.3
	219		218.1
			258.6
	273 A <sub>1</sub> /E <sub>1</sub>	278.9	
287 A <sub>1</sub> (TO) /288 E <sub>1</sub> (TO)	286 E <sub>2</sub>		
296 E <sub>2</sub>			
347 E <sub>1</sub> (LO) /350 A <sub>1</sub> (LO)	351 A <sub>1</sub> /E <sub>1</sub>	<b>348.1</b>	<b>347.9</b>
			397.5
		412.8	421.1
			447.3
			521.0
			610.3
			638.9
		696.6 - 2 2A <sub>1</sub> /E <sub>1</sub>	
		1045.1 - 3 2A <sub>1</sub> /E <sub>1</sub>	

**Tabla 4.1:** Tabla con los valores de las frecuencias obtenidas experimentalmente a partir de los ajustes mediante funciones Lorentzianas de los espectros realizados sobre las muestras de referencia, junto con los valores reportados en la literatura para el ZnS de estructura wurtzita hexagonal. En negrita se resalta la frecuencia del pico dominante en los espectros experimentales.

### Condiciones de resonancia: correlación con espesor de capas de ZnS

En la figura 4.7 (izquierda) pueden verse los espectros Raman con la longitud de onda de excitación de 325 nm, medidos en las muestras ZnS/MoS<sub>2</sub>/Mo/SLG sintetizadas con diferentes espesores de ZnS. Tal como se puede observar, los espectros experimentales permiten la detección clara de los picos de 1<sup>er</sup> y 2<sup>o</sup> orden del ZnS, incluso para la capa de menor espesor (del orden de 2.5 nm). Esto confirma la elevada sensibilidad de las medidas Raman realizadas en condiciones de pre-resonancia para la detección de esta fase. Otro aspecto interesante es la existencia de una disminución de la intensidad relativa del pico de 1<sup>er</sup> orden respecto de la del pico de 2<sup>o</sup> orden al aumentar el espesor de las capas, tal como se muestra en la Figura 4.7 (derecha). Este comportamiento podría ser debido a la variación de la energía del excitón que se produce como consecuencia de la disminución del tamaño de grano para muestras con granos nanométricos [74], y proporciona una metodología sencilla para la estimación no destructiva del espesor de la capa, a partir de una medida Raman de unos pocos segundos.



**Fig. 4.7:** (Izquierda) Espectros Raman del juego de muestras de ZnS de espesor variable obtenidos en condiciones de pre-resonancia mediante un láser de longitud de onda de 325 nm. (Derecha) Evolución de la relación de áreas de los modos de 1<sup>er</sup> y 2<sup>o</sup> orden en función del espesor de la capa.

### **Aplicación de la espectroscopia Raman/AES para la detección del ZnS resuelta en profundidad**

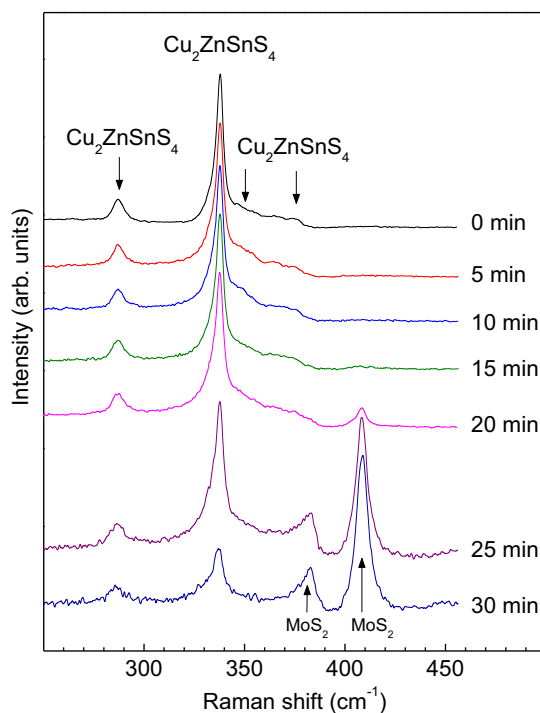
Tal como se ha descrito en las secciones anteriores, las medidas de espectroscopia Raman realizadas con excitación UV permiten la detección con muy alta sensibilidad de la presencia de la fase ZnS en la superficie de las capas. No obstante, un aspecto importante para la caracterización de las capas absorbedoras de CZTS es la posible presencia de esta fase en diferentes regiones en el interior de las capas. Para profundizar en este análisis, se ha extendido a este tipo de películas la metodología desarrollada para capas de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> basada en la utilización combinada de medidas Raman/AES resueltas en profundidad descrita en la sección 2.2.

Para analizar la posible presencia en el interior de las capas, se ha trabajado con las longitudes de onda de excitación de 532 nm y 325 nm. Con el fin de demostrar la aplicabilidad de esta técnica en la capa de CZTS, se ha seleccionado una muestra de composición próxima a la estequiometría, de 1.5  $\mu\text{m}$  de grosor, que ha sido crecida mediante electrodeposición de precursores metálicos sobre un sustrato de vidrio recubierto de Mo, seguido de una sulfurización en un horno tubular a 550 °C durante 2 horas <sup>[1]</sup>. Después de esta sulfurización, se ha procedido a un ataque químico en solución acuosa de KCN durante 20 segundos para eliminar las fases binarias de Cu que se hayan podido formar en la superficie. Medidas de microsonda electrónica dan un valor para la relación de contenido de Cu/(Zn+Sn) = 0.97, y de Zn/Sn = 0.95, lo que indica una composición ligeramente pobre en Zn pero muy próxima a la estequiometría.

El análisis Raman se ha llevado a cabo con el espectrómetro LabRAM HR800-UV Horiba-Jobin Yvon acoplado al microscopio metalográfico Olympus. Las medidas de retrodispersión se han realizado manteniendo la potencia del láser de excitación por debajo de los 40  $\mu\text{W}$  para evitar la presencia de efectos térmicos en los espectros. Los perfiles de composición química en profundidad de espectroscopia de electrones Auger (AES) se han obtenido con la nanosonda Auger Phi 670. De forma análoga a la descrita en la sección 2.2 para minimizar el daño provocado en la región afectada por el ataque con el haz de iones de Ar<sup>+</sup>, cuya energía de emisión se ha mantenido por debajo de 5 keV <sup>[75]</sup>. El tiempo de ataque estimado es de unos 50 nm/min.

En la figura 4.4 se ha representado la serie de espectros Raman medidos a diferentes profundidades del CZTS utilizando el láser de  $\lambda = 532$  nm. Como puede verse, los espectros se caracterizan por la presencia de los dos picos principales del modo A del CZTS localizados en 286 y 337  $\text{cm}^{-1}$ . Además, el ajuste por Lorentzianas permite identificar dos contribuciones débiles en la región espectral 350 - 375  $\text{cm}^{-1}$ , que pueden atribuirse a modos de simetría E y B del CZTS, de acuerdo con los datos de la tabla 3.2 del capítulo 3. También se observa un pequeño desplazamiento del pico principal hacia la zona de bajas frecuencias (del orden de 0.1  $\text{cm}^{-1}$ ) que aumenta con la profundidad. Dicho desplazamiento puede estar

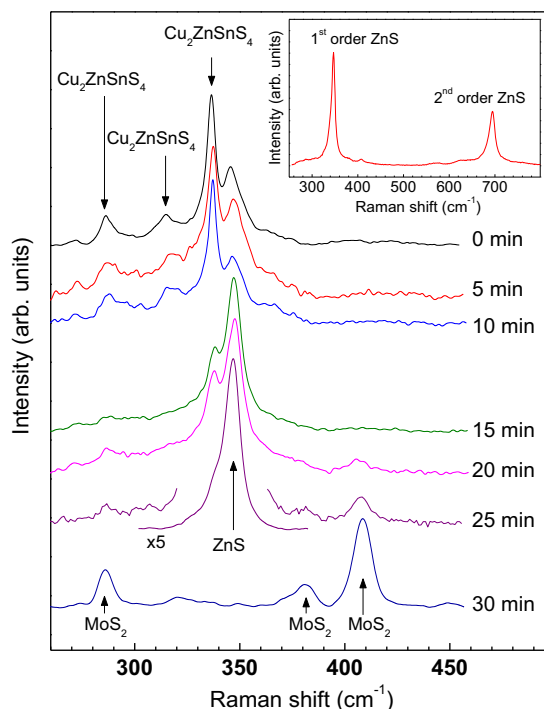
relacionado con la existencia de un gradiente de estrés o de calidad cristalina en la capa, pero de cualquier modo se trata de un corrimiento muy pequeño, lo que revela un alto grado de uniformidad microestructural de la fase CZTS a lo largo del espesor de esta capa. Estas medidas demuestran la presencia del CZTS como fase dominante a través de toda la capa hasta llegar a mayores profundidades (tiempo de decapado  $\geq 25$  min), cuando aparecen dos picos a 380 y 408  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden al  $\text{MoS}_2$ .



**Fig. 4.4:** Espectros Raman de la capa de CZTS medidos a diferentes profundidades mediante excitación con  $\lambda = 532$  nm: superficie (tiempo de decapado 0 min), 250 nm (5 min), 500 nm (10 min), 750 nm (15 min), 1000 nm (20 min), 1250 nm (25 min) y 1500 nm (30 min). En la figura, los espectros han sido desplazados verticalmente, y la intensidad ha sido normalizada respecto al pico a  $337 \text{ cm}^{-1}$

En la figura 4.5 se representan los espectros equivalentes para las mismas profundidades que los anteriores, pero obtenidos en condiciones de excitación UV. En este caso, los espectros medidos en la zona más superficial (tiempo de decapado  $\leq 10$  min) están caracterizados por los modos principales del CZTS a 286 y 337  $\text{cm}^{-1}$ , junto con un pico a unos 315  $\text{cm}^{-1}$ . En un primer momento, este pico se identificó con el pico dominante de la fase ternaria  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ . No obstante, el análisis realizado en el capítulo 3 revela la existencia de un aumento significativo en la intensidad del pico a una frecuencia próxima de 315.9  $\text{cm}^{-1}$  asociado a un modo de simetría E del CZTS en los espectros medidos con excitación UV. Este comportamiento ha permitido reinterpretar este pico en los espectros de la figura 4.5 como asociado también a la fase dominante de CZTS. Por otra parte, a mayor profundidad (entre 15 y 25 min de decapado), se observa un aumento muy grande en la intensidad del modo a 350  $\text{cm}^{-1}$ , que pasa a ser el pico dominante del espectro, y viene acompañado de la aparición de una nueva banda a 700  $\text{cm}^{-1}$ . Este comportamiento revela de forma clara la presencia, en la

región posterior de las capas, de la fase secundaria ZnS, que es excitada en condiciones de pre-resonancia.



**Fig. 4.5:** Espectros Raman de la capa de CZTS medidos a diferentes profundidades mediante excitación con  $\lambda = 325$  nm: superficie (tiempo de decapado 0 min), 250 nm (5 min), 500 nm (10 min), 750 nm (15 min), 1000 nm (20 min), 1250 nm (25 min) y 1500 nm (30 min). En la gráfica insertada en la parte superior se representa el espectro medido después de 25 minutos de decapado, centrado en la región espectral entre 300 y 750 cm<sup>-1</sup>. Este espectro se caracteriza por la presencia de dos picos localizados en 350 y 700 cm<sup>-1</sup>, correspondientes al primer y segundo orden del ZnS

Tal y como pasaba para la excitación con el verde, los espectros de la región a mayor profundidad obtenidos en el UV también muestran los picos a 380 y 408 cm<sup>-1</sup> característicos de la fase de MoS<sub>2</sub>, junto con un pico adicional a 286 cm<sup>-1</sup> que puede asociarse a un modo de simetría E de la misma fase de MoS<sub>2</sub> [76].

Por último, en la figura 4.6 se presentan los perfiles elementales de AES medidos para esta capa. Estas medidas sugieren una evolución similar para el Zn y el Sn, teniendo siempre en cuenta la incertidumbre experimental, y la existencia de una zona rica en S en la región cercana a la interficie posterior del Mo y por encima de la fase de MoS<sub>2</sub>. Esta región se correlaciona con la zona para la cual los espectros del UV mostraban una mayor intensidad de los modos del ZnS, lo que sugiere que la formación de esta fase secundaria se ve favorecida en condiciones de exceso de S. Este resultado indicaría la necesidad de optimizar el proceso de sulfurización para garantizar una mayor homogeneidad del S en la capa, por lo que sería interesante realizar estudios centrados en el análisis de los procesos de recocido, así como la dependencia con la estructura de los precursores metálicos. Es interesante destacar que estas condiciones favorecen la formación en esta región de la fase ZnS, aun cuando la composición global de las capas es ligeramente pobre en Zn.

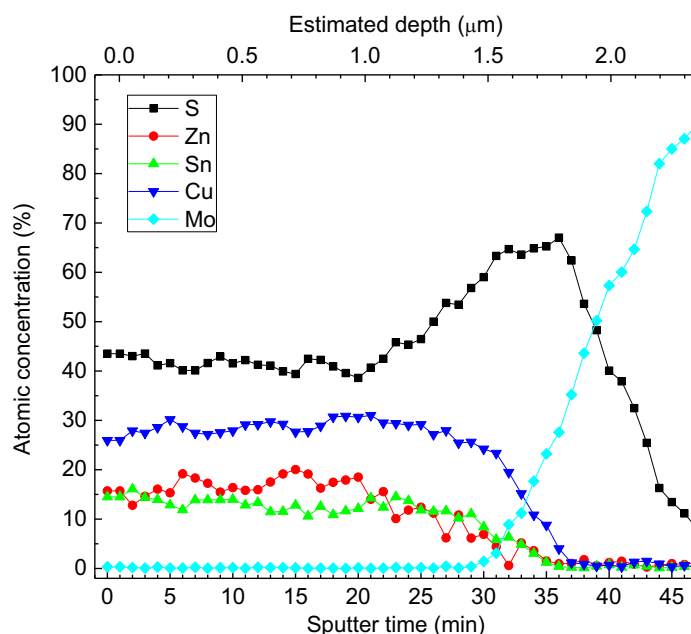


Fig. 4.6: Perfil AES en profundidad de composición de elementos para la muestra de CZTS

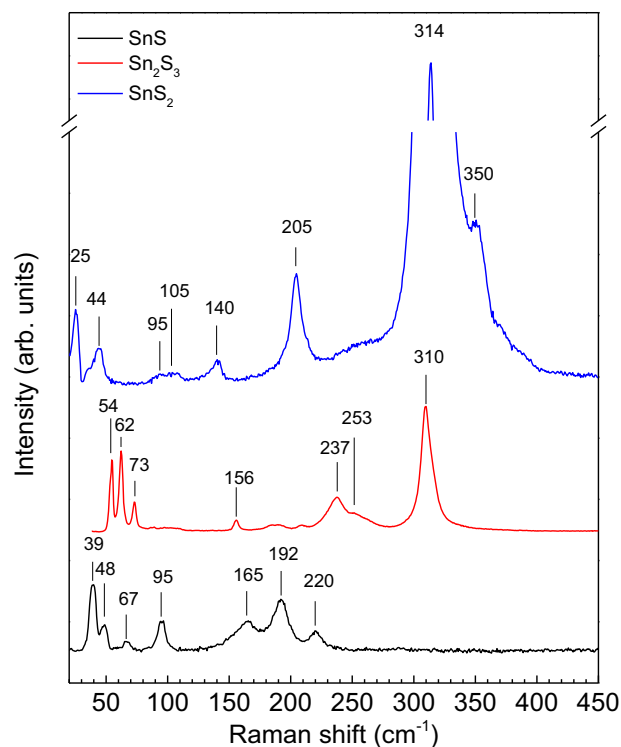
### 4.3 Binarios Sn-S

El diagrama de fases del sistema Sn-S <sup>[77]</sup> muestra la existencia de tres fases de estructura cristalina estable a temperaturas por debajo de los 600 °C. La fase SnS (“herzenbergite”) cristaliza preferentemente en una estructura ortorrómbica de grupo espacial Pnma. La fase Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (“ottemannite”) es también ortorrómbica y comparte el mismo grupo espacial Pnma <sup>[78]</sup>, de modo que en ambas pueden clasificarse los fonones de centro de zona a partir de la representación irreducible

$$\Gamma_{\text{Total}} = 4A_{1g} \oplus 2B_{1g} \oplus 4B_{2g} \oplus 2B_{3g} \oplus 2A_{1u} \oplus 3B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus 3B_{3u} \quad [79]$$

Los modos  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  y  $B_{3g}$  son activos por Raman, y los modos  $A_{1u}$ ,  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$  y  $B_{3u}$  por IR. La fase SnS<sub>2</sub> (“berndtite”) es de estructura hexagonal con grupo espacial  $P\bar{3}m1$  <sup>[78]</sup> y con representación irreducible  $\Gamma_{\text{Total}} = A_{1g} \oplus E_g \oplus 2A_u \oplus 2E_u$ , donde los modos  $A_{1g}$  y  $E_g$  son activos por Raman, mientras que los  $A_u$  y  $E_u$  son activos por IR <sup>[80]</sup>

En la figura 4.9 se representan los espectros Raman de tres muestras de SnS, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y SnS<sub>2</sub> obtenidas a partir del proceso de recocido en tubo de vidrio cerrado al vacío, en el cual se ha introducido una cantidad controlada de Sn y S según el diagrama de fases. El SnS es identificable por sus modos de vibración a 39, 95, 165, 192 y 220 cm<sup>-1</sup> <sup>[81]</sup>, el Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> a partir de los picos a baja frecuencia a 48, 56 y 67 cm<sup>-1</sup> <sup>[82]</sup>, y el SnS<sub>2</sub> por un modo muy intenso a 314 cm<sup>-1</sup> <sup>[83]</sup>.

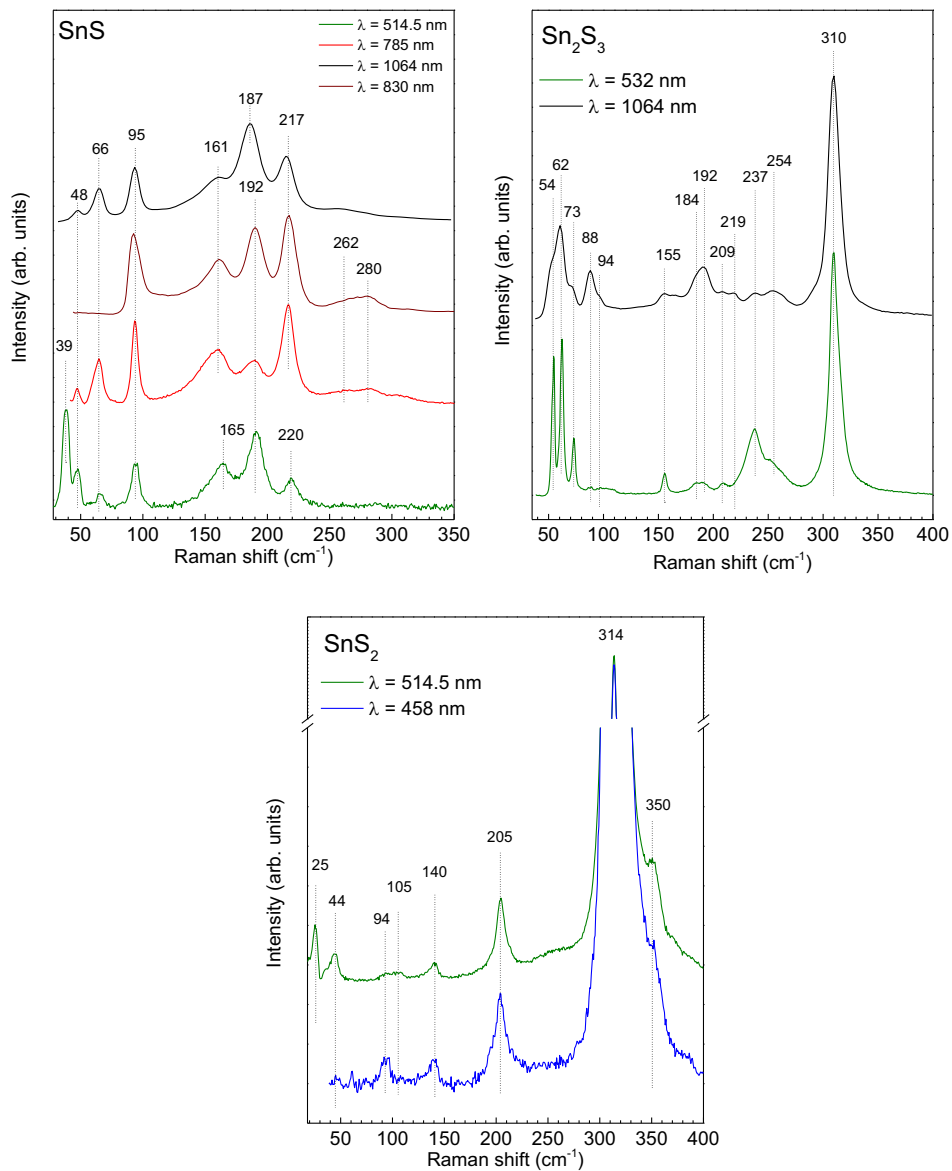


**Fig. 4.9:** Espectros macro Raman obtenidos mediante  $\lambda = 514.5$  nm (visible) para tres muestras de SnS, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y SnS<sub>2</sub> crecidas experimentalmente en un ampolla de vidrio al vacío

Estos compuestos tienen una energía de bandgap de 1.16 eV para el Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [84], 1.40 eV para el SnS [85] y 2.47 eV para el SnS<sub>2</sub> [86], y en principio todos ellos son fácilmente detectables por espectroscopia Raman en condiciones de excitación estándar. Un aspecto especialmente interesante es que tanto el SnS como el Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> representan picos característicos a frecuencias inferiores a 70 cm<sup>-1</sup>, región en la que, tal y como se muestra en la tabla 3.2, el CZTS no tiene modos de vibración. Por otra parte, en el caso del SnS<sub>2</sub>, los espectros experimentales medidos con longitudes de onda entre 458 nm y 514.5 - 532 nm se caracterizan por la presencia de un pico muy intenso principal de vibración, incluso para tiempos de integración del orden de segundos, lo que está asociado a un efecto de pre-resonancia debido a la proximidad de la energía de excitación con la banda prohibida del material. Este comportamiento facilita también la detección de esta fase secundaria en las capas absorbedoras de CZTS.

En las figuras 4.9 se muestran los espectros medidos en las muestras de binarios Sn-S con diferentes longitudes de onda de excitación. A priori, y teniendo en cuenta las energías de la banda prohibida de los compuestos, cabría esperar efectos de pre-resonancia en el SnS para la longitud de onda de excitación de 885 nm, y en el Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> para la longitud de onda de 1064 nm. Estos efectos podrían explicar las diferencias observadas en la intensidad relativa de los diferentes modos en los espectros Raman. No obstante, no se observa en ninguno de los dos casos un aumento significativo de la intensidad de los picos dominantes en el espectro. Esto

contrasta con la fuerte intensidad del pico Raman principal del SnS<sub>2</sub> en los espectros Raman medidos con excitación en la región espectral del visible.



**Fig. 4.9:** Espectros Raman obtenidos mediante diferentes longitudes de onda cercanas al bandgap de cada estructura



En las Tablas 4.2 se muestran los valores de las frecuencias obtenidas experimentalmente a partir de los ajustes mediante funciones Lorentzianas de los espectros experimentales, junto con las reportadas en la literatura para estos compuestos.

SnS				
Ref [81] (cm <sup>-1</sup> )	Exp. (cm <sup>-1</sup> ) $\lambda = 514.5 \text{ nm}$	Exp. (cm <sup>-1</sup> ) $\lambda = 785 \text{ nm}$	Exp. (cm <sup>-1</sup> ) $\lambda = 830 \text{ nm}$	Exp. (cm <sup>-1</sup> ) $\lambda = 1064 \text{ nm}$
40 A <sub>g</sub>	<b>39.3</b>			
49 B <sub>3g</sub>	48.8	48.0		48.3
70 B <sub>1g</sub>	66.9	<b>65.2</b>		<b>65.6</b>
85 B <sub>2g</sub>				
95 A <sub>g</sub>	<b>95.0</b>	<b>94.7</b>	<b>93.1</b>	<b>94.5</b>
164 B <sub>3g</sub>	163.8	161.5	161.3	158.9
192 A <sub>g</sub>	<b>191.9</b>	189.7	<b>190.1</b>	<b>187.1</b>
208 B <sub>1g</sub>				
218 A <sub>g</sub>	220.9	<b>217.6</b>	<b>217.6</b>	<b>216.5</b>
		261.6	261.1	261.8
290 B <sub>2g</sub>		282.9	281.0	

Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub>			SnS <sub>2</sub>		
Ref [82] (cm <sup>-1</sup> )	Exp. (cm <sup>-1</sup> ) $\lambda = 514.5 \text{ nm}$	Exp. (cm <sup>-1</sup> ) $\lambda = 1064 \text{ nm}$	Ref [83] (cm <sup>-1</sup> )	Exp. (cm <sup>-1</sup> ) $\lambda = 514.5 \text{ nm}$	Exp. (cm <sup>-1</sup> ) $\lambda = 457.9 \text{ nm}$
54	<b>54,4</b>	52,6		25.3	
63	<b>62,2</b>	60,5		43.8	
73	<b>73,0</b>	71,6		94.4	93.5
90	87,7	87,8		105.4	
	102,3	94,4		139.7	139.0
154	<b>155,7</b>	155,4	200 E <sub>g</sub>		
		166,0	205 E <sub>g</sub>	<b>204.6</b>	<b>204.5</b>
	184,4	184,6	317 A <sub>1g</sub>	<b>313.9</b>	<b>314.0</b>
192	191,8	192,4	345 A <sub>2g</sub>	349.9	
209	208,5	209,2	361 A <sub>2g</sub>		
		218,8			
236	<b>237,0</b>	238,4			
252	253,2	255.5			
	262,6				
308 A	<b>310,2</b>	309,7			

**Tabla 4.2:** Tabla con los valores de las frecuencias obtenidas experimentalmente a partir de los ajustes mediante funciones Lorentzianas de los espectros realizados sobre las muestras de SnS, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y SnS<sub>2</sub>. En negrita se indican las frecuencias de los picos principales en los espectros experimentales.

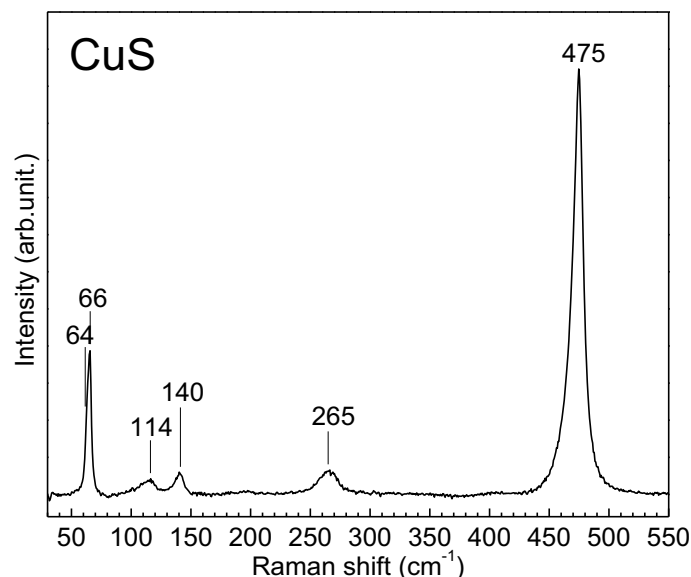
#### 4.4 Binarios Cu-S

El sistema Cu-S es particularmente complejo en cuanto a la formación de polimorfismos se refiere. Un análisis del diagrama de fases<sup>[87]</sup> revela una estrecha región por debajo de los 200 °C en la cual coexisten diferentes estructuras para ligeras variaciones en la concentración del S. La fase más representativa de este sistema es la covelita CuS, de estructura hexagonal y grupo espacial P6<sub>3</sub>/mmc<sup>[88]</sup>, cuyos fonones de centro de zona se pueden determinar a partir de la representación irreducible  $\Gamma_{\text{Total}} = 2A_{1g} \oplus 4B_{2g} \oplus 2E_{1g} \oplus 4E_{2g} \oplus 3A_{2u} \oplus 2B_{1u} \oplus 3E_{1u} \oplus 2E_{2u}$ ,

de los cuales son activos por Raman el  $A_{1g}$ ,  $E_{1g}$  y  $E_{2g}$ , mientras que son activos por IR los  $A_{2u}$  y  $E_{1u}$ . Su energía de bandgap está en torno a los 2.10 eV <sup>[89]</sup>.

A medida que disminuye la concentración de S, otras fases estables aparecen en el diagrama de fases: la fase anilita  $Cu_{1.75}S$ , de estructura ortorrómbica y grupo espacial  $Pnma$  <sup>[90]</sup>, con energía de bandgap de 1.39 eV <sup>[91]</sup>; la digenita  $Cu_{1.8}S$  con estructura cúbica y grupo espacial  $Fd3m$  <sup>[92]</sup>, de bandgap 1.20 eV <sup>[91]</sup>; la djurleita  $Cu_{1.94}S$ , de estructura monoclinica y grupo espacial  $P2_1/n$  <sup>[93]</sup>, con bandgap 1.12 eV <sup>[91]</sup>; y dos polimorfismos de la fase calcocita  $Cu_2S$ , la de baja temperatura ( $T < 104$  °C)  $\alpha$ -calcocita de estructura monoclinica y grupo espacial  $P2_1/c$ , con bandgap 1.39 eV <sup>[91]</sup>, y la  $\beta$ -calcocita ( $104$  °C  $< T < 436$  °C) de estructura hexagonal y grupo espacial  $P63/mmc$  <sup>[94]</sup>, con energía de bandgap de 1.49 eV <sup>[91]</sup>.

En la figura 4.10 está representado el espectro Raman de una muestra de  $CuS$  (covelita) sintetizada en un tubo de vidrio al vacío. El pico principal a  $475$   $cm^{-1}$  junto con el modo de  $66$   $cm^{-1}$  permite identificar de forma sencilla la presencia de esta fase en capas de CZTS, ya que estos picos están localizados en regiones espectrales en que el CZTS no tiene modos de vibración. Los espectros de dispersión Raman correspondientes a los polimorfismos del tipo  $Cu_{2-x}S$  presentan una forma similar a la del  $CuS$ , con un pico principal en la región espectral  $471-476$   $cm^{-1}$  <sup>[95]</sup>. En contraste, el  $Cu_2S$  se caracteriza por presentar una eficiencia Raman extremadamente débil, lo que impide su detección efectiva por espectroscopia Raman. En la tabla 4.3 se indican los valores de la frecuencia de los picos obtenidos mediante ajuste por Lorentzianas del espectro experimental de la muestra de referencia de  $CuS$ , junto que los valores reportados en la literatura.



**Fig. 4.10:** Espectro Raman de la muestra de  $CuS$  sintetizada en un tubo de vidrio al vacío

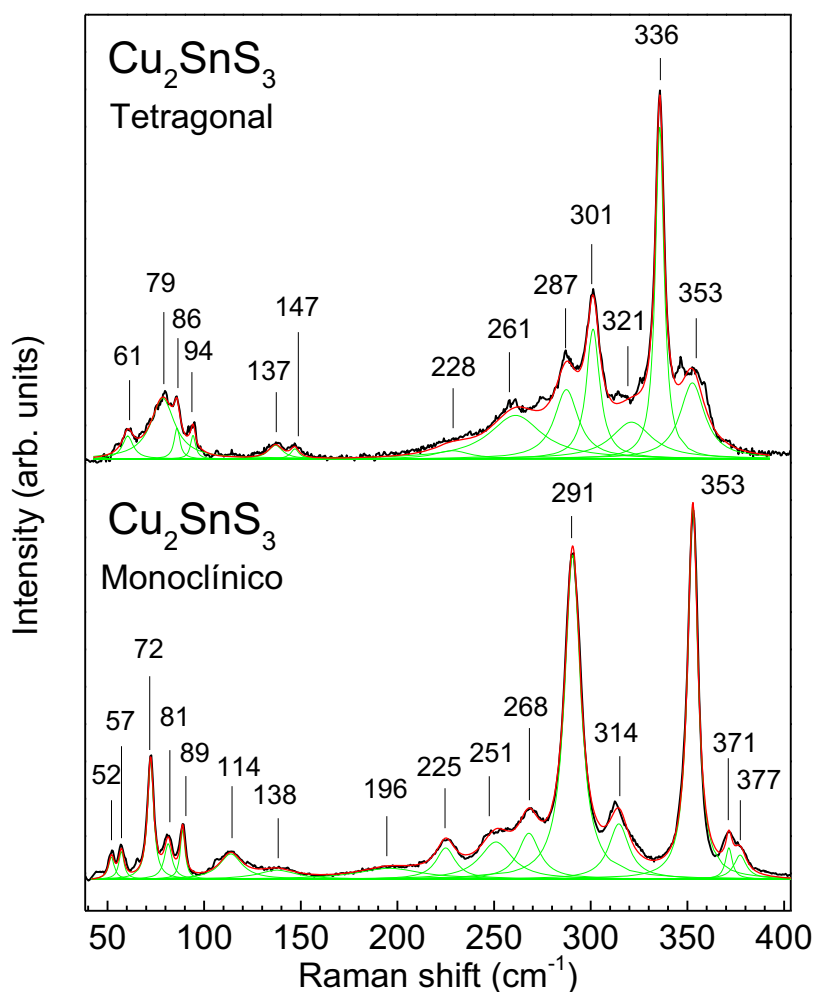
CuS	
Ref [88] (cm <sup>-1</sup> )	Exp. (cm <sup>-1</sup> )
19	
62	63.5
65	<b>65.5</b>
112	114.0
142	140.2
267	264.9
475	<b>474.8</b>

**Tabla 4.3:** Tabla con los valores de las frecuencias obtenidas experimentalmente a partir de los ajustes mediante funciones Lorentzianas de los espectros experimentales en la muestra de referencia de CuS, junto con los valores reportados en la literatura. En negrita se indican las frecuencias de los picos principales en los espectros experimentales.

## 4.5 Compuestos ternarios Cu-Sn-S

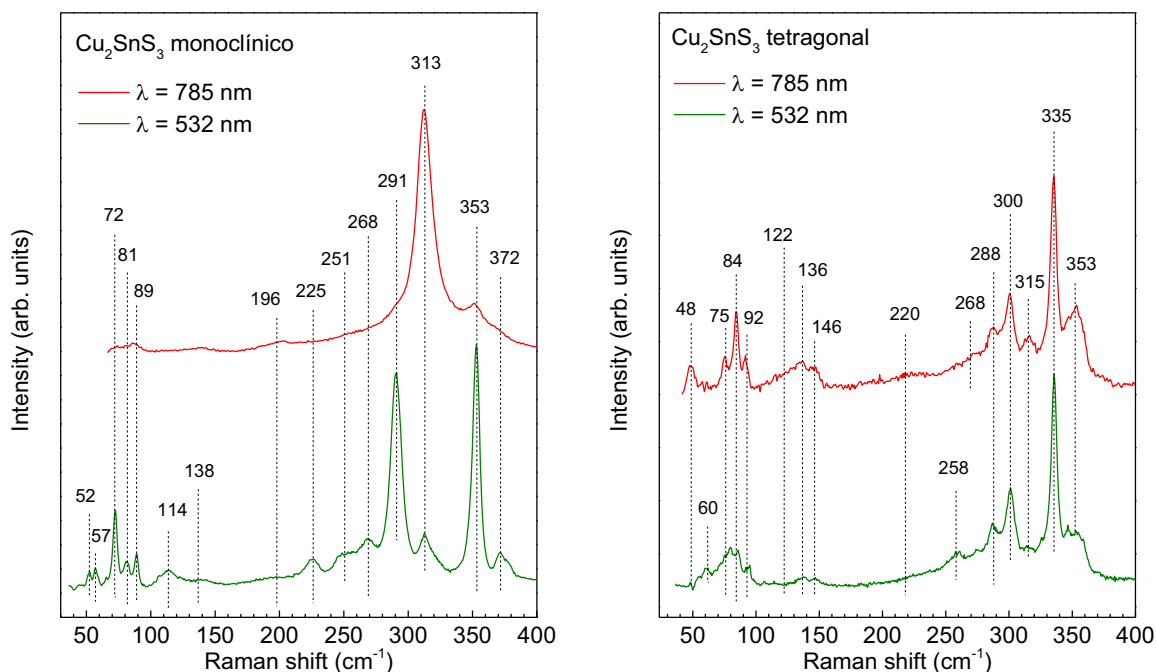
La presencia de la fase ternaria Cu-Sn-S en cualquiera de sus polimorfismos es, desde el punto de vista del absorbedor, uno de los factores más perjudiciales a la hora de obtener una alta eficiencia fotovoltaica. Esto hace especialmente relevante su detección experimental. Analizando el diagrama de fases de este sistema <sup>[96]</sup>, se puede apreciar la existencia de tres estructuras estables por debajo de los 650 °C, de entre las cuales destaca la fase Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>. Esta fase se presenta en dos estructuras cristalinas dependiendo de la temperatura de recocido durante su crecimiento. De este modo, para temperaturas superiores a los 550 °C se forma la estructura monoclinica de grupo espacial Cc <sup>[97]</sup>, con un bandgap de 0.95 eV <sup>[98]</sup> y función irreducible  $\Gamma_{\text{Total}} = 3A' \oplus 3A''$ , cuyos fonones de centro de zona son activos tanto por Raman como por IR <sup>[99]</sup>. Sin embargo, para temperaturas de recocido en torno a los 450 °C, la estructura adoptada es la tetragonal de grupo espacial I $\bar{4}2m$  <sup>[97]</sup>, con una energía de bandgap entre 1.05 y 1.15 eV <sup>[100,101]</sup>. En el diagrama también pueden observarse otras dos fases, la Cu<sub>4</sub>SnS<sub>4</sub> que es pobre en Sn, de estructura ortorrómbica y grupo espacial Pnma <sup>[102]</sup>, y con una energía de bandgap de 1.2 eV <sup>[98]</sup>; y por último la fase Cu<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>S<sub>7</sub> de estructura monoclinica y grupo espacial F <sup>[103]</sup>, con energía de bandgap de 0.93 eV <sup>[96]</sup>.

En la figura 4.12 se muestran los espectros Raman medidos en muestras de Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> tetragonal y Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> monoclinico que fueron sintetizadas de acuerdo con el proceso descrito en la sección 4.1.3 a 400° C (estructura tetragonal) y 550° C (estructura monoclinica). Las estructuras cristalinas de las muestras han sido corroboradas mediante medidas de XRD. El análisis mediante espectroscopia Raman permite distinguir entre las dos estructuras de Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> tal y como puede apreciarse en los espectros experimentales. La fase de estructura monoclinica tiene sus principales modos de vibración en 291, 313 y 353 cm<sup>-1</sup>, mientras que la tetragonal los tiene en 300 y 335 cm<sup>-1</sup>.



**Fig. 4.12:** Espectros Raman de las distintas estructuras del sistema  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  de las muestras de referencia. En verde, las curvas Lorentzianas del ajuste matemático para la determinación de los modos de vibración

A tenor de los valores de energía de bandgap de estas fases ternarias, la longitud de onda de excitación para las condiciones de pre-resonancia estaría en torno a los 1200 - 1300 nm, lo cual queda bastante alejado de las condiciones experimentales de los equipos disponibles en este trabajo. El análisis Raman mediante diferentes longitudes de onda de excitación de estas muestras permite observar la existencia de variaciones significativas en la intensidad relativa de los diferentes modos de vibración característicos de cada una de ellas. En la figura 4.14 se han representado los espectros de la fase  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  obtenidos para  $\lambda$  de 532 nm y 785 nm, pudiendo observarse el incremento del modo a 84  $\text{cm}^{-1}$  en la estructura tetragonal, o la inhibición de todos los modos a excepción del de 313  $\text{cm}^{-1}$  para la estructura monoclinica en el espectro del infrarrojo. Finalmente, en la tabla 4.4 se indican los valores de la frecuencia de los picos obtenidos mediante ajuste por Lorentzianas de los espectros experimentales, junto con los valores reportados en la literatura para las dos fases.



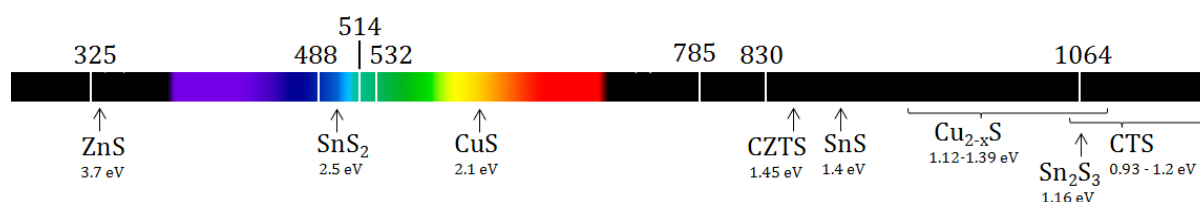
**Fig. 4.13:** Espectros Raman de las distintas estructuras del sistema  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  de las muestras de referencia medidos a diferentes longitudes de onda

<b><math>\text{Cu}_2\text{SnS}_3</math> Monoclínico</b>			<b><math>\text{Cu}_2\text{SnS}_3</math> Tetragonal</b>		
<b>Ref [97] (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Exp. (<math>\text{cm}^{-1}</math>) <math>\lambda = 532 \text{ nm}</math></b>	<b>Exp. (<math>\text{cm}^{-1}</math>) <math>\lambda = 785 \text{ nm}</math></b>	<b>Ref [104] (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Exp. (<math>\text{cm}^{-1}</math>) <math>\lambda = 532 \text{ nm}</math></b>	<b>Exp. (<math>\text{cm}^{-1}</math>) <math>\lambda = 785 \text{ nm}</math></b>
	52.0				48.7
	57.2			60.5	
	<b>72.3</b>	73.8		78.5	75.2
	81.4			86.0	<b>84.3</b>
	88.9	86.5		94.3	91.7
	113.8				121.8
	137.7	135.5		136.9	135.4
				146.9	146.3
	195.8	201.3			
	224.9			228.3	222.0
	251.0				
	268.0	265.8		261.1	268.6
290	<b>290.6</b>	289.5		287.4	288.0
314	314.5	<b>312.4</b>	297	<b>301.2</b>	<b>300.5</b>
				321.1	316.2
			337	<b>335.7</b>	<b>335.2</b>
352	<b>352.8</b>	351.4	352	352.5	<b>352.6</b>
374	371.4	368.6			
	377.3				

**Tabla 4.4:** Tabla con los valores de las frecuencias obtenidas experimentalmente a partir de los ajustes mediante funciones Lorentzianas de los espectros realizados sobre muestras de  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  obtenidas a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  (tetragonal) y  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  (monoclínica), junto con los valores reportados en la literatura. En negrita se indican las frecuencias de los picos principales en los espectros experimentales

## 4.6 Conclusiones

A lo largo de este capítulo ha quedado corroborado que es fundamental poder establecer las condiciones óptimas para la identificación de fases secundarias en los compuestos de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , ya que en buena medida la presencia de estas va a acabar determinando la calidad del dispositivo fotovoltaico. Por otra parte, también se ha visto que evaluar la existencia de dichas fases secundarias no es un proceso sencillo, y depende en gran medida del sistema de análisis utilizado. En la figura 4.14 se ha representado la región del espectro electromagnético de la luz entre el ultravioleta y el infrarrojo cercanos, sobre la que se han situado los valores de la longitud de onda de los láseres utilizados durante el proceso experimental. Además, se han añadido cada una de las fases secundarias en la zona equivalente a su energía de bandgap, siendo éste el valor para el cual se espera que haya resonancia.

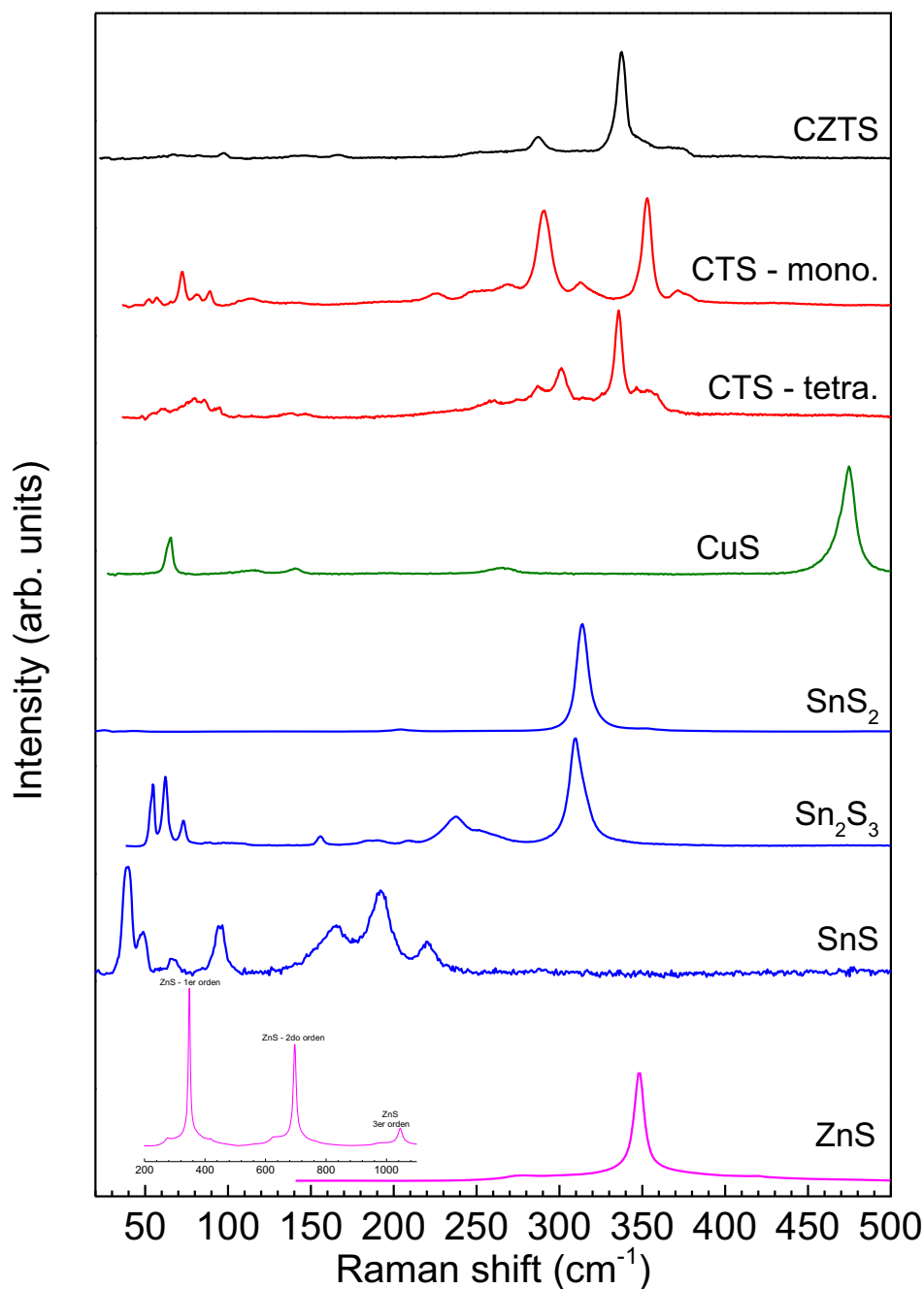


**Fig. 4.14:** Representación del espectro electromagnético de la luz en la región comprendida entre el ultravioleta (NUV) y el infrarrojo (NIR), en el que se han superpuesto las longitudes de onda de los diferentes láseres y la energía de bandgap de las fases secundarias

En primer lugar hay una serie de fases secundarias de fácil identificación, como son los binarios de Cu-S (a excepción del compuesto  $\text{Cu}_2\text{S}$ ) o el SnS y el  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ , que presentan modos principales de vibración que no coinciden con los del  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . Otras fases cuyos picos Raman sí coinciden en la región del CZTS, como el  $\text{SnS}_2$  o el ZnS, se benefician para poder discriminarlos de la kesterita de la existencia de un efecto de pre-resonancia para determinadas condiciones de excitación: en este caso el aumento que se obtiene en los picos asociados al compuesto correspondiente permite obtener una evidencia experimental clara sobre la presencia de la fase, normalmente con una sensibilidad muy elevada. Este efecto es particularmente dramático en el ZnS, que resulta prácticamente invisible para cualquier longitud de onda convencional y que sin embargo presenta una respuesta Raman de gran intensidad al emplear la excitación ultravioleta.

El sistema ternario Cu-Sn-S es el que sea tal vez más complejo de identificar por espectroscopia Raman. A excepción de la región de baja frecuencia, prácticamente todos sus modos de vibración coinciden con los del CZTS. Además, en este caso no es sencillo recurrir a frecuencias cercanas a las condiciones de resonancia, ya que para ello se requeriría un láser de longitud de onda en torno a los 1200 o 1300 nm, por lo que pequeñas cantidades de ternario siguen siendo indetectables. Un posible método de detección alternativo sería recurrir

a medidas de fotoluminiscencia, puesto que el máximo de intensidad del ternario se espera en torno los 0.9 – 1.0 eV, lejos de los 1.45 eV característicos del CZTS. En la figura 4.15 se han representado los espectros de todas las fases secundarias susceptibles de formarse durante el crecimiento del CZTS, junto con un espectro del compuesto cuaternario para mostrar la posición relativa de los modos principales.



**Fig. 4.15:** Espectros Raman obtenidos mediante longitud de onda de 514.5 nm y 325 nm (ZnS) de una muestra de Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> junto con las diversas fases secundarias que suelen estar presentes en estos compuestos.

## **Capítulo 5 - Aplicación de metodologías Raman para el análisis de mecanismos de síntesis de capas de grado fotovoltaico**

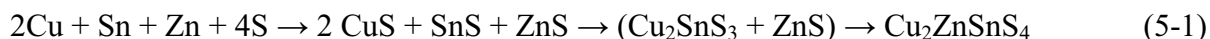
### **5.1 Introducción**

Este capítulo se centra en el estudio de los procesos de fabricación de capas de CZTS de grado fotovoltaico, utilizando las metodologías de análisis por espectroscopia Raman desarrolladas en los capítulos precedentes. El objetivo es profundizar en el conocimiento de los mecanismos involucrados en la síntesis de las capas, con el fin de determinar el papel que juegan aspectos clave como las fases secundarias que pueden aparecer a lo largo del proceso y su posible control y optimización, de cara a la mejora de los procesos para la fabricación de dispositivos de mayor eficiencia.

Este estudio se ha centrado en un proceso en dos etapas, basado en el depósito de los precursores metálicos mediante técnicas de pulverización catódica, seguido de una etapa de recristalización en condiciones de sulfurización. Este tipo de procesos es altamente atractivo dada su simplicidad y la posibilidad de aplicación al mundo de la industria, y se usa ampliamente en la tecnología del CIGS, utilizando precursores metálicos depositados por sputtering, electroplating o printing de nanopartículas<sup>[105]</sup>. Aunque bastante menos estudiado que para el CIGS, el uso de precursores metálicos para el CZTS ha demostrado tener un gran potencial. El desarrollo de las capacidades de esta metodología requiere de un conocimiento más profundo de los mecanismos de formación básicos del CZTS. Con este objetivo en mente, se ha preparado una serie de capas de CZTS de grado fotovoltaico mediante el depósito por pulverización catódica de precursores metálicos multicapa, y el subsiguiente recocido en atmósfera de S y Sn. En este estudio, se ha analizado el proceso de recocido en función del tiempo y la temperatura, con el objetivo de dilucidar los mecanismos de formación relacionados con la sulfurización de las capas precursoras. Esto incluye la formación de aleaciones intermetálicas, la consiguiente descomposición y síntesis de los precursores sulfurizados, y finalmente la reacción para la formación del CZTS. Las capas han sido caracterizadas mediante una combinación de espectroscopia Raman y XRD. Se ha realizado un estudio Raman/Auger resuelto a lo largo de la profundidad para algunas de estas capas, con el objetivo de obtener información estructural y composicional a lo largo de todo el volumen de las muestras.



Este estudio detallado ha permitido proponer un mecanismo de formación para el CZTS rico en Zn que involucra únicamente fases binarias como fases intermedias. Este mecanismo contrasta con trabajos previos <sup>[23,24]</sup> en que se reporta la participación en la reacción de formación del CZTS de una fase ternaria  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , de acuerdo con la reacción:

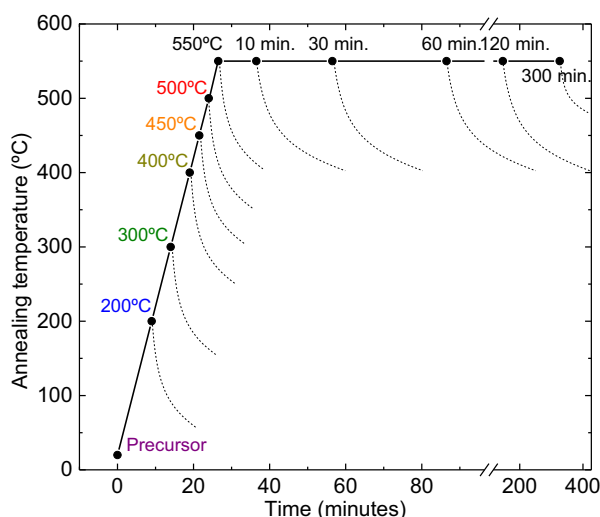


Los resultados experimentales obtenidos en este trabajo, que dan evidencias de la importancia de la formación de una fase líquida ( $\text{Cu}_2\text{S} + \text{SnS}$ ) como etapa intermedia en la síntesis del CZTS, permiten excluir la participación de esta fase ternaria altamente detrimental para la eficiencia de los dispositivos, para capas sintetizadas en condiciones de exceso de Zn y defecto de Cu. También se ha demostrado la segregación del exceso de Zn como ZnS en la región cercana al contacto posterior. El proceso ha permitido la fabricación de celdas solares con una eficiencia de conversión fotovoltaica de 5.5%, que es relativamente próxima a la eficiencia máxima de 8.4% obtenida hasta el momento en CZTS utilizando procesos PVD, en los laboratorios de IBM <sup>[106]</sup>.

## 5.2 Síntesis de capas CZTS y celdas solares

Para la síntesis de las capas, se ha depositado precursores metálicos Sn/Cu/Zn sobre substratos SLG de  $10 \times 10 \text{ cm}^2$  que fueron previamente recubiertos de una capa de Mo (espesor de 500 nm, resistencia cuadro  $0.25 \Omega/$  ) mediante pulverización catódica (“DC-magnetron sputtering”) con un equipo Alliance Ac450. Se han utilizado blancos metálicos de 99.99% de pureza, y durante los procesos se trabajó con un flujo de Ar de 30 sccm y presión de  $10^{-3}$  mbar. El Sn se ha depositado con una densidad de potencia de  $0.64 \text{ W/cm}^2$ , mientras que el Cu y el Zn se han depositado a  $1.27 \text{ W/cm}^2$ . Durante los depósitos, el substrato ha permanecido sin calentar y rotando a 10 RPM. El orden de apilamiento de los metales en las capas precursoras se ha definido teniendo en cuenta que el Sn y las fases Sn-S son muy volátiles, y para potenciar la segregación de las fases ricas en Zn en la parte superior de la capa, donde pueden ser eliminadas de forma más sencilla mediante un tratamiento químico de ataque selectivo. El Cu se deposita entre el Sn y el Zn por su facilidad para formar aleaciones con ambos metales, lo que contrasta con el Sn y el Zn (que no forman aleaciones entre ellos). Se ha determinado el espesor de las capas depositadas utilizando medidas de fluorescencia de Rayos-X (XRF) con un equipo Fisherscope XVD que previamente se ha calibrado con medidas de ICP-OES (ICP-espectroscopia de emisión óptica, Perkin Elmer Optima 3200 RL). Para el estudio de la variación del tiempo y la temperatura de recocido, el espesor total del precursor se ha fijado en 861 nm, con relaciones de composición de  $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 0.74$  y  $\text{Zn}/\text{Sn} = 1.38$  (ligeramente diferentes de las proporciones reportadas como óptimas). Se ha elegido un valor alto de la relación Zn/Sn para garantizar la formación de la fase secundaria de ZnS y poder determinar su distribución en la capa de forma más precisa.

Para formar las películas de CZTS se ha procedido al recocido e las muestras precursoras de  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ . Para ello, se utiliza una caja de grafito con un volumen interior de  $23.5 \text{ cm}^3$ , que incluye dos crisoles situados en una zona próxima a la muestra, y en los cuales se ha colocado 50 mg de S en polvo (Alfa Aesar 99.995%) y 5 mg de Sn en polvo (Alfa Aesar 99.999%). El proceso de recocido se lleva a cabo en un horno tubular de tres zonas con capacidad para trabajar en vacío ( $10^{-4}$  mbar) y en una atmósfera de gas inerte (Ar). Para el estudio de la formación de fases secundarias con la temperatura de recocido, las muestras han sido calentadas hasta una cierta temperatura (200-550 °C) para posteriormente abrir el horno provocando un rápido enfriamiento a temperatura ambiente (i.e., tiempo nominal de recocido de 0 min). Además, para el estudio del efecto del tiempo de recocido a 550 °C sobre la formación de fases secundarias y la calidad cristalina, las muestras se han recocido desde 0 a 300 min antes de dejarlas enfriar de forma natural. En la figura 5.1 se muestra una representación esquemática de los procesos estudiados. Todos los procesos se han llevado a cabo con una rampa de calentamiento de  $20 \text{ °C/min}$  y a una presión de Ar de 1 bar.



**Fig 5.1:** Representación esquemática de los tratamientos térmicos estudiados. Las líneas de puntos se han usado para indicar que se produce un enfriamiento que no representa el perfil de enfriamiento real

### 5.2.1 Metodologías para la caracterización de las capas absorbedoras y los dispositivos

Las técnicas de caracterización de las capas empleadas en este estudio han sido el XRD, espectroscopia Raman, Espectroscopia de electrones Auger, y microscopía electrónica de barrido (SEM). Las medidas de XRD se han hecho en configuración  $\theta$ - $2\theta$  con un difractor Siemens D500. Las imágenes de SEM se han obtenido utilizando un voltaje de 5 kV con un microscopio ZEISS Series Auriga. Para las medidas de dispersión Raman se ha utilizado el espectrómetro T64000 Horiba Jobin-Yvon en configuración macro ( $\lambda = 514.5$  nm, diámetro de spot  $\sim 100 \mu\text{m}$ ), y el espectrómetro LabRAM HR800-UV Horiba Jobin-Yvon acoplado al microscopio metalográfico Olympus, con un objetivo de x50 aumentos ( $\text{NA} =$

0.75) para la excitación en  $\lambda = 532$  nm y uno de x40 aumentos ( $NA = 0.50$ ) para  $\lambda = 325$  nm. Tal como se indica en la Tabla 2.1 del capítulo 2, con ambos objetivos se trabaja con un spot de 1  $\mu\text{m}$  de diámetro, que juntamente con el accesorio de DuoScan<sup>TM</sup> permite realizar medidas sobre un área de  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ . La profundidad de penetración para ambas longitudes de onda es de unos 100 nm, por lo que las medidas realizadas son superficiales. La caracterización del volumen se lleva a cabo con la realización de medidas Raman/AES de acuerdo con la metodología descrita en los Capítulos 2 y 4, utilizando el haz de iones de  $\text{Ar}^+$  de la nanosonda AES Phi 670 para atacar las muestras a diferentes profundidades. Tal y como se ha descrito en la sección 4.3 del Capítulo 4, se han hecho medidas Raman con longitudes de onda de excitación 325 nm y 532 nm, con el objetivo de poder determinar la posible presencia de la fase ZnS.

Por último, se han fabricado celdas solares a partir de una deposición de 60 nm de CdS por depósito de baño químico (CBD) inmediatamente después de un ataque en HCl para eliminar posibles fases secundarias de ZnS en la superficie<sup>[20]</sup>, seguido del depósito por pulverización catódica de una capa de 50 nm de ZnO intrínseco y una capa de 250 nm de  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (ITO) (CT100 Sputtering System, Alliance Concepts). Posteriormente, se han grabado celdas de  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  de área y se han caracterizado mediante un Simulador Solar AAA Abet 3000, previamente calibrado con una celda de Si de referencia. La respuesta espectral y la eficiencia cuántica externa se han obtenido con un sistema de caracterización fotovoltaica PV300 (Bentham Instruments).

## 5.3 Resultados y discusión

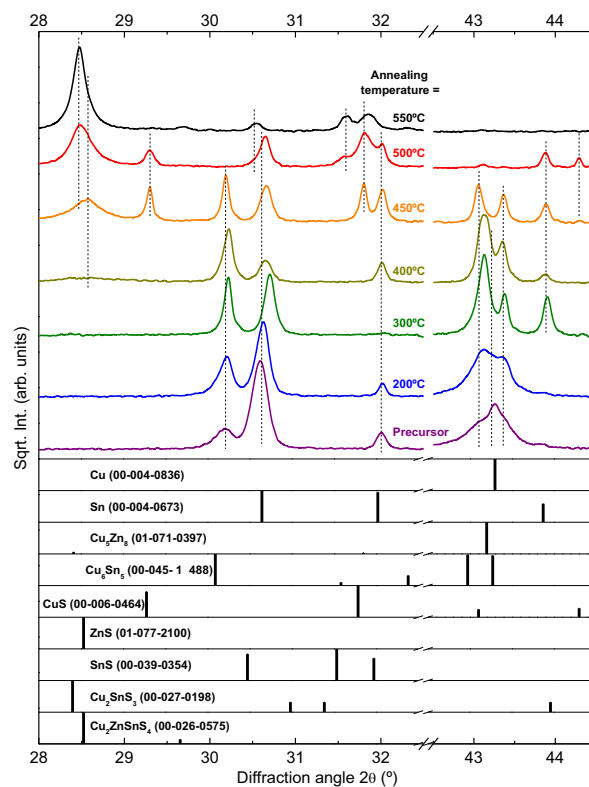
### 5.3.1 Caracterización por espectroscopia Raman y XRD

#### 5.3.1.1 Variaciones en la temperatura de recocido

Para poder comprender las diversas reacciones que tienen lugar en este sistema, es importante saber qué aleaciones están presentes a diferentes temperaturas. Dada la importancia que estas aleaciones tienen en el mundo de la industria, hay disponible cierta información sobre las vías de formación de los compuestos intermetálicos<sup>[107,108]</sup>. Schurr et al.<sup>[107]</sup> reportan la formación de los precursores metálicos  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  y  $\text{CuZn}$  en las muestras pobres en Cu, y  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  y Sn en las muestras ricas en Cu. Mediante análisis por XRD, los autores proponen un mecanismo que implica al ternario  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  como fase intermedia, con una temperatura de formación en torno a los 537 °C y 547 °C (dependiendo de la concentración de Cu). Chalapathy et al.<sup>[108]</sup> también reportan unas fases metálicas e intermetálicas similares en sus procesos de sulfurización para las muestras pobres en Cu ( $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0.9$ ), con la formación de  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{SnS}_2$  para temperaturas por debajo de los 270 °C y ZnS para temperaturas inferiores a 370 °C, obteniendo de este modo las primeras evidencias de CZTS a 470 °C. Sin embargo, para las condiciones ricas en Zn sigue existiendo una incertidumbre

acerca del papel que juegan las fases ternarias en este mecanismo de formación, sobre la presencia y la formación de distintas fases secundarias binarias o ternarias, y sobre los precursores metálicos para la formación de CZTS.

Dado el particular orden que se ha establecido en el depósito de los metales (Sn/Cu/Zn, Sn en la parte posterior) y las condiciones de composición (pobre en Cu y rico en Zn), es de esperar que se formen aleaciones de bronce (Cu-Sn) y latón (Cu-Zn), además de las fases elementales. En la figura 5.2 se muestran los difractogramas de XRD medidos en los precursores y las capas recocidas en función de la temperatura para las muestras con tiempo de recocido nominal de 0 min. En el precursor depositado sin recocer se ha detectado la presencia de Cu y Sn elementales,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  y  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ , y el Mo del sustrato, lo que a excepción del Cu elemental y el  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ , coincide con lo visto en la literatura <sup>[107,108]</sup>. En dichos artículos se propone la formación de una aleación de CuZn intermetálica en lugar de la fase  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  rica en Zn detectada por XRD, lo que puede ser debido al exceso de Zn con las que se trabaja en este estudio. Además, no se observa ninguna evidencia de la presencia de Zn cristalino elemental en ninguna de las muestras, aunque sí hay una serie de picos en torno a  $43^\circ$ - $44^\circ$  que se solapan con los de otras fases como el latón, el bronce o el Cu elemental. Sin embargo, se ha detectado la presencia de Zn en forma de óxido (a partir de medidas Raman UV), lo que no parece que afecte de forma significativa para la interpretación de los resultados que se presentan aquí, ya que las fases que contienen Zn metálico reaccionan muy pronto para formar ZnS.



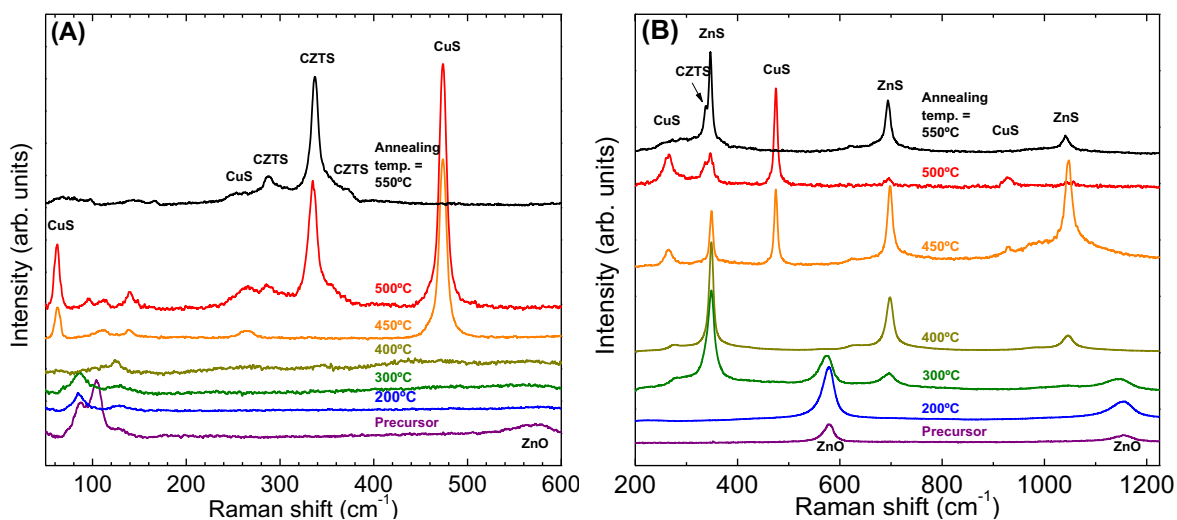
**Fig. 5.2:** Difractogramas de XRD de los precursores metálicos y las capas sulfurizadas entre  $200^\circ\text{C}$  y  $550^\circ\text{C}$ , y varios espectros de referencia de las fases detectadas

Se observan ligeros cambios en el difractograma de XRD para la muestra a 200 °C, con leves modificaciones en los picos de difracción respecto a la muestra sin recocer. La serie de picos a 43-44° cambia ligeramente, lo que sugiere una disminución de la concentración del Cu elemental y un incremento de la del latón. A 300 °C, y coincidiendo con la temperatura de fusión del Sn elemental, aparecen nuevos picos identificados con el Sn elemental, y aumenta la intensidad de los picos de las fases de Cu-Sn y Cu-Zn. Al mismo tiempo, los picos de difracción del Cu empiezan a disminuir, hasta llegar a desaparecer a 450 °C, lo que sugiere la reacción completa de este elemento con el Sn o el S del ambiente. A 400 °C el latón empieza a reaccionar con el S, mientras que los picos del bronce permanecen inalterados. A estas temperaturas ya se detectan pequeñas cantidades de ZnS, sin aparecer aun ninguna otra fase con S, lo que contrasta con la supuesta formación de fases binarias de Cu-S y Sn-S reportadas por la literatura a temperaturas más bajas (desde 177 °C a 387 °C dependiendo de la concentración de Cu para el SnS<sub>2</sub>; y desde los 270 °C a 347 °C para el Cu<sub>2</sub>S) [107]. Este hecho se puede atribuir al particular orden de los metales que se ha utilizado en este estudio, ya que el Sn y el Cu están protegidos del ambiente de S por la capa de Zn, lo que previene la formación de compuestos de Sn-S volátiles [17], ayudando a evitar la pérdida de Sn en etapas iniciales del recocido. Las otras fases binarias de S aparecen a 450 °C y 500 °C para el CuS y el SnS, respectivamente, y el pico principal del CZTS aparece también a 500 °C. La fase de SnS aun persiste a 550 °C.

En resumen, el Cu, Sn, Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> y Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> son las principales fases metálicas presentes en el precursor a temperatura ambiente. El Cu y Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> se observan claramente hasta los 400 °C, mientras el Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> permanece hasta los 450 °C y el Sn hasta 500 °C. A 550 °C ya no hay evidencia de fases metálicas, por lo que se ha completado la reacción del precursor con el S. Los binarios de S empiezan a formarse a partir de 400 °C para el ZnS, 450 °C para el CuS, y 500 °C para el SnS. A 500 °C el pico de CZTS crece en intensidad, acompañado por una disminución de la fase de CuS. A 550 °C, las únicas fases detectadas son el CZTS y el SnS. Es importante destacar que, para XRD, los principales picos de difracción del CZTS, Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> y ZnS están muy cerca unos de otros, llegando a superponerse, por lo que se necesita de otras técnicas de caracterización para poder identificar qué fases están presentes.

En la figura 5.3 están representados los espectros de dispersión Raman medidos en la superficie de estas capas (~100 nm de penetración para el CZTS) con longitud de onda de excitación de 514.5 nm (A) y 325 nm (B). Si se observa la figura 5.3(A), se aprecia que no existen fases de compuestos con S para temperaturas inferiores a 450 °C. Sin embargo, en los espectros de la fig. 5.3(B) la situación es totalmente distinta. En el precursor sin recocido y en las muestras recocidas hasta 300 °C, se puede detectar la presencia de los picos característicos del ZnO [109], lo que sugiere la oxidación de la capa de Zn previamente al recocido. Además, las medidas en excitación UV dan evidencia de la formación de ZnS a partir de 300 °C, aun cuando esta fase no fue detectada por XRD hasta los 400 °C [12,16]. El incremento de la intensidad de los picos de ZnS va acompañado de la disminución de los correspondientes al ZnO, que desaparecen a partir de 400 °C, lo que sugiere que el S ha

reemplazado completamente al O en la superficie. La formación de ZnS a temperaturas más bajas que las de los binarios Cu-S o Sn-S, indica que la difusión del S está totalmente controlada por la capa superior de Zn, y también que el ZnO, latón, y potencialmente del Zn amorfo reaccionan en primer lugar para formar ZnS y Cu metálico. Este valor tan bajo de temperatura para la formación del ZnS en comparación con los valores de la literatura <sup>[107,108]</sup> se atribuye a la posición del Zn en la parte superior de la capa precursora. Sin embargo, la presencia de ZnS en trabajos anteriores ha sido generalmente deducida a partir de medidas de XRD, que no es especialmente sensible a la detección de pequeñas cantidades de esta fase si se compara con los resultados obtenidos en condiciones de pre-resonancia cuando se utiliza la espectroscopia Raman UV.

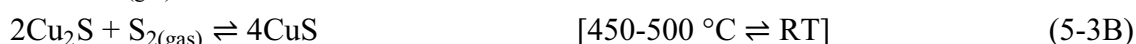
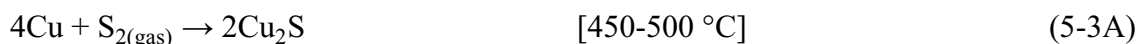


**Fig. 5.3:** Espectros Raman de los precursores y las capas recocidas a diferentes temperaturas. Las longitudes de onda de excitación son 514 nm (A) y 325 nm (B)

A 450 °C, y en concordancia con las medidas de XRD, se detecta el CuS a partir de los picos principales a 476 cm<sup>-1</sup> y 64 cm<sup>-1</sup> <sup>[70,88,16]</sup>, confirmando la formación tardía de esta fase. No obstante, la fase binaria más probable de Cu-S a alta temperatura es la digenita Cu<sub>2</sub>S <sup>[23,107,110]</sup>, que se transforma en CuS durante el proceso de enfriado. El punto eutéctico de mezclas sólidas de Cu<sub>2</sub>S+SnS (~68-32 at%) se alcanza a 480 °C <sup>[111]</sup>, lo que coincide con el rango de temperatura para el cual se evidencia la formación del CZTS (500 °C) <sup>[12,16]</sup>. Este valor de la temperatura es ligeramente superior <sup>[108]</sup> e inferior <sup>[107]</sup> a los valores reportados en la literatura, por lo que se confirma que las vías de formación del CZTS dependen fuertemente de la naturaleza y composición del precursor y las condiciones atmosféricas.

A partir de los análisis combinados de XRD y espectroscopia Raman en la superficie, se proponen las siguientes reacciones para la descomposición del bronce y el latón y la formación de los correspondientes compuestos binarios en los rangos de temperatura dados (a menos que se indique, los reactivos y los productos están en fase sólida):

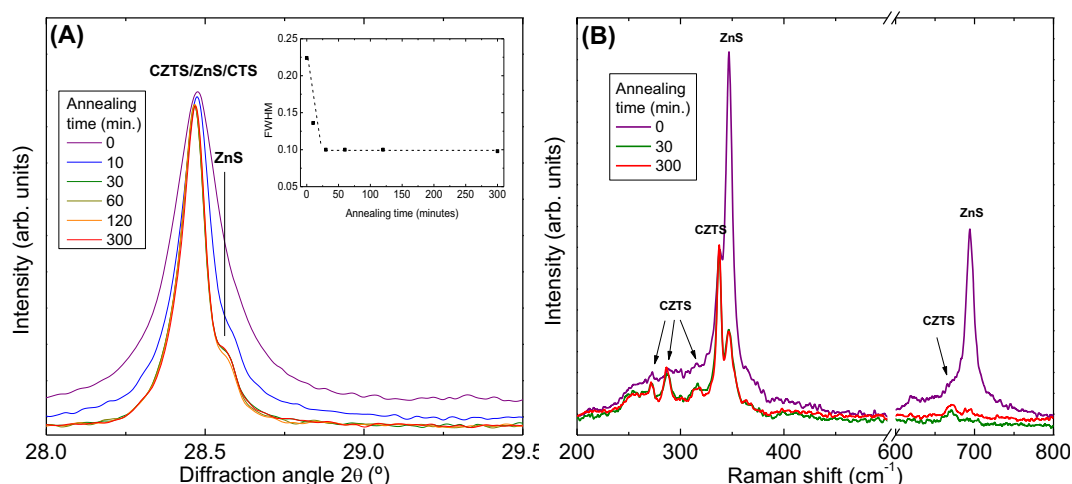




La reacción (5-2) representa la descomposición del latón y la formación del Cu elemental y el ZnS hasta los 400 °C. Las reacciones (5-3A) y (5-3B) muestran la formación de los compuestos binarios de Cu-S, y la reacción (5-4) la descomposición del bronce, donde se propone el SnS como fase preferencial del sistema Sn-S a partir de los resultados de XRD.

### 5.3.1.2 Variaciones en el tiempo de recocido

Cuando se mantiene fija la temperatura de recocido en 550 °C y se incrementa el tiempo del proceso, no se observa la formación de nuevas fases secundarias ni por XRD ni por espectroscopia Raman. Para tiempo nominal de recocido de 0 min se detecta por XRD la fase SnS, que desaparece para tiempos más largos. La figura 5.4(A) muestra el pico principal de XRD del CZTS, y en la gráfica insertada en la parte superior se representa la evolución del fwhm con el tiempo de recocido, que disminuye sustancialmente hasta los 30 min, mientras que permanece inalterado para tiempos superiores. Este comportamiento es el mismo que se observa en los principales picos Raman del CZTS, e indican un incremento de la calidad cristalina de esta la fase. Los espectros Raman en UV (fig. 5.4(B)) también muestran la presencia de ZnS superficial, principalmente en las capas con menor tiempo de recocido. Al aumentar la duración del proceso se provoca una disminución de la intensidad de los modos del ZnS, lo que se explicaría a partir de la difusión de esta fase hacia la región del contacto posterior tal y como se revela en el análisis en profundidad por Raman-AES. Por encima de los 30 min de recocido no se producen cambios significativos en los picos de CZTS, por lo que se han seleccionado estas condiciones para la fabricación de las células solares.



**Fig. 5.4:** (A) Pico principal de XRD del CZTS - potencialmente también pueden ser CTS o ZnS - y evolución del fwhm con el tiempo de recocido (inset). (B) Espectros Raman UV de diferentes tiempos para el recocido de 550 °C

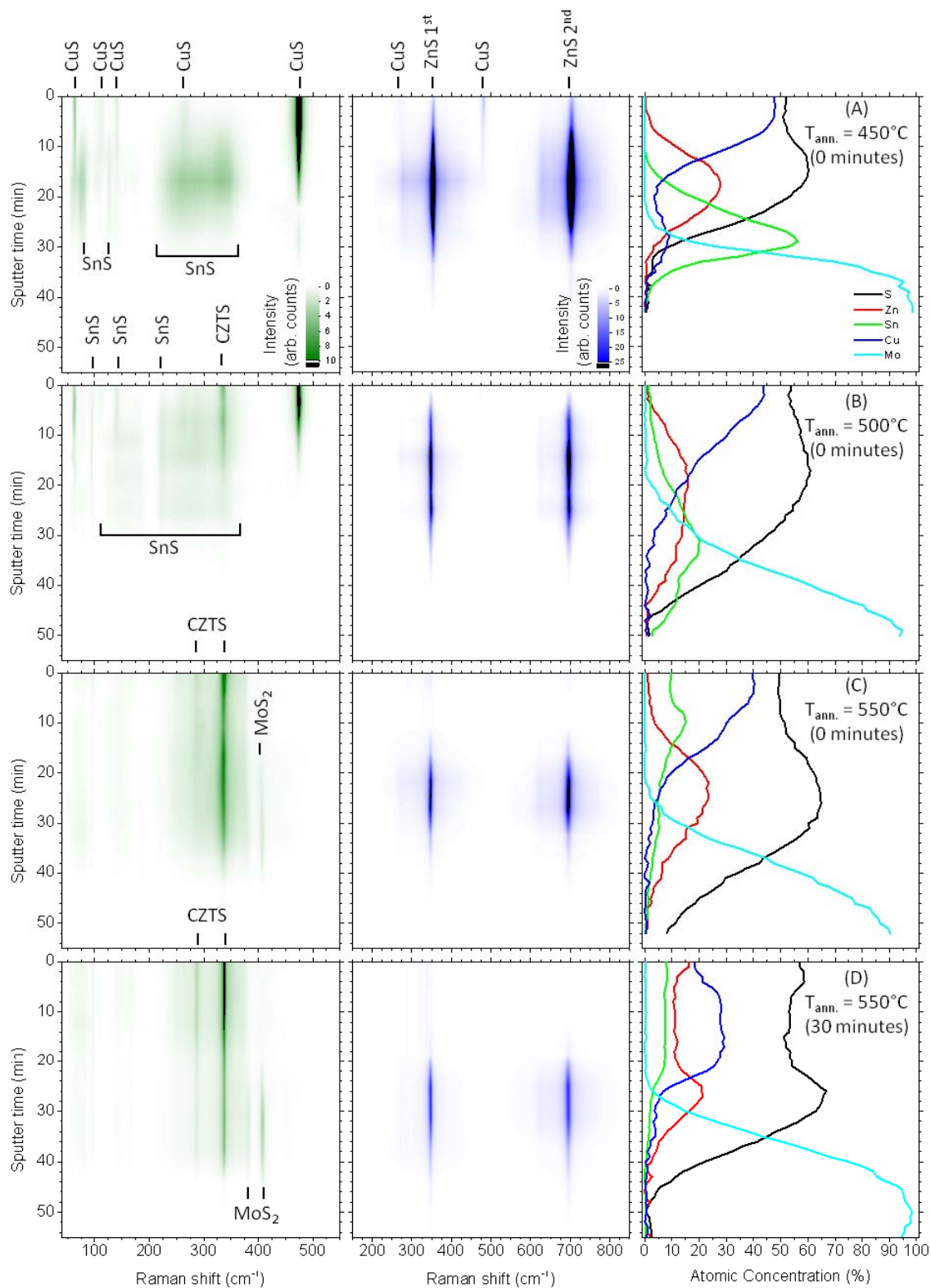
### 5.3.2 Caracterización por Raman-Auger en profundidad

Para estudiar con mayor detalle cómo participan estos precursores sulfurizados en las vías de formación del CZTS, se han realizado unas medidas de espectroscopia Raman combinadas con espectroscopia Auger en algunas muestras seleccionadas, recocidas a 450 °C, 500 °C, 550 °C (todas ellas con tiempo de recocido nominal de 0 min) y 550 °C durante 30 min. La figura 5.5 muestra los perfiles de composición por Auger (derecha), junto con las gráficas de la intensidad (código de colores) en diferentes regiones de los espectros Raman medidos a distintas profundidades para excitación de 514.5 nm (izquierda) y 325 nm (medio).

En la muestra recocida a 450 °C (fig. 5.5A) se ve claramente como el Cu ha difundido hacia la superficie, mientras por XRD se observa que hay una mezcla de Cu, Zn y Sn, con Sn elemental segregado en la parte posterior. En el perfil de S se evidencian dos máximos locales que coinciden con los máximos de Cu y Zn. Esto concuerda con la presencia de CuS en la superficie observado por Raman en excitación de 514.5 nm (fig. 5.5A izquierda) y con la presencia de los picos dominantes de ZnS de los espectros Raman en UV medidos en la parte central de la muestra (fig. 5.5A medio).

En los espectros Raman medidos en esta muestra para excitación en el verde y con tiempo de decapado entre 5 min y 25 min se ve una contribución ancha en la región espectral entre 200  $\text{cm}^{-1}$  y 350  $\text{cm}^{-1}$  cuyo origen no está del todo claro. Hay una pequeña cantidad de Sn en esta zona (fig. 5.5A derecha), y estos picos podrían estar relacionados con una fase de SnS muy desordenada, de tamaño de grano pequeño y baja calidad cristalina <sup>[112]</sup>. Alternativamente, también podría estar relacionado con la presencia de picos de la fase  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  o CZTS muy desordenadas (similar a las bandas observadas por Scragg et al. <sup>[113]</sup>), ya que esta región corresponde a concentraciones de Cu muy bajas, haciendo improbable la formación de cualquier fase que contenga este elemento.

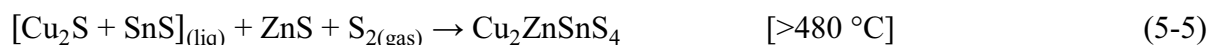




**Fig 5.5:** Análisis Raman-Auger en profundidad realizado con excitación de 532 nm (izquierda) y 325 nm (centro), con los principales picos de cada fase identificados; y espectros de Auger mostrando la evolución química (derecha) para muestras recocidas a 450 °C (A), 500 °C (B), 550 °C (C), y recocida a 550 °C durante 30 minutos (D)

Los espectros Raman y AES cambian de manera significativa para la muestra a 500 °C, confirmando que este es un valor de la temperatura clave para la formación del CZTS. Tal y como se observa en la figura 5.5B (derecha), el Cu empieza a difundir hacia la parte posterior, mientras que el perfil de Zn se extiende a lo largo de toda la capa, y el Sn empieza a difundir hacia la superficie. El perfil de S se mantiene más plano, sugiriendo que para esta temperatura la mayoría de las fases metálicas han reaccionado con el S del ambiente, quedando algo de Sn elemental tal como se vio por XRD (fig. 5.2). Una vez más, el CuS se detecta claramente en la superficie y se empieza a ver evidencias de la formación del CZTS (fig.5.5B izquierda), con la presencia de los picos Raman dominantes de esta fase en 337 cm<sup>-1</sup> y 287 cm<sup>-1</sup> [12,62]. La intensidad de ambas fases disminuye al llegar a la mitad de la capa, lo que sugiere la importancia de la presencia de fases binarias de Cu-S en la formación de la kesterita [107,108]. Además, se observa un pico a 95 cm<sup>-1</sup> justo debajo de la superficie, atribuido a la presencia de SnS [81,110,114,115], lo cual sugiere, de acuerdo con el XRD, que esta es la fase intermedia de Sn más presente durante la reacción. Esto contrasta con los datos previamente reportados, donde la fase propuesta es la de SnS<sub>2</sub> en lugar del SnS [107,108]. Sin embargo, la presencia de esta fase o la de Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> está descartada por la ausencia del pico Raman principal en la región de 305-312 cm<sup>-1</sup> [110,115]. Además, tal y como se describió en el Capítulo 4, dada la gran eficiencia Raman para la fase SnS<sub>2</sub> para la excitación en el verde [83], las medidas Raman deberían ser en principio especialmente sensibles a la presencia de esta fase, por lo que junto con los datos de XRD, llevan a omitir su presencia en esta muestra.

De acuerdo a estas medidas, la formación de CZTS no solo empieza a profundidades donde hay evidencias de la presencia de binarios de Cu-S y SnS, pero siempre por encima de una temperatura crítica. Esto ha sido interpretado como debido a la formación de una mezcla sólida de Cu<sub>2</sub>S y SnS (composición eutéctica 68-32 at%) con un punto eutéctico a 480 °C [111]. Bajo condiciones de exceso de S, la reacción (5-3A) conlleva la formación de Cu<sub>2</sub>S, tal y como está reportado [23,110], incluso aunque este compuesto no se haya observado en medidas a temperatura ambiente debido a la descomposición de esta fase en CuS durante el proceso de enfriado (reacción (5-3B)). La formación de una fase líquida de Cu<sub>2</sub>S + SnS facilitaría la reacción entre el S gaseoso y el ZnS de acuerdo a la siguiente reacción (5-5):

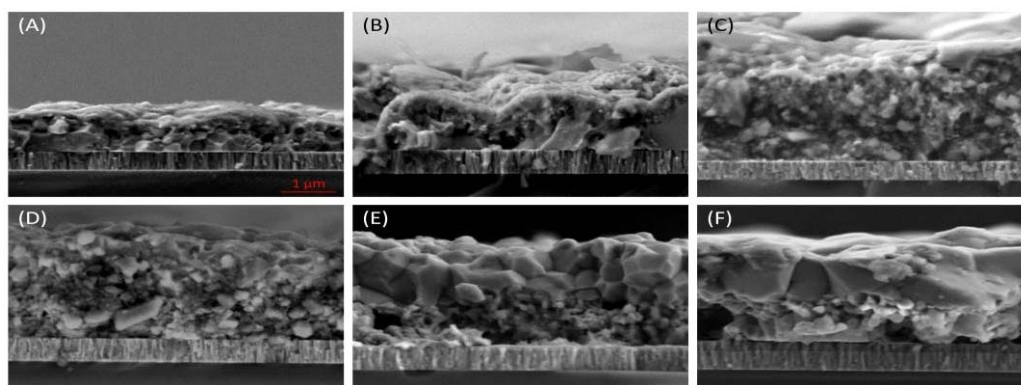


Esto coincide con la ausencia de una evidencia directa de la formación de la fase ternaria de Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>, lo que sugiere la efectividad de las condiciones composicionales impuestas para evitar su formación. Las medidas hechas por Raman UV muestran de nuevo la presencia de ZnS con un máximo de intensidad que se corresponde con el máximo del contenido de Zn en el perfil AES. A 550 °C, el perfil AES observado en la fig. 5.5C (derecha) muestra una distribución uniforme del Sn a lo largo de la capa, coincidiendo con la desaparición del Sn elemental visto por XRD (fig. 5.2), y se detecta el ZnS como principal fase secundaria (fig. 5.5C medio). A esta temperatura se maximiza la formación de CZTS, tal y como se observa en los espectros Raman medidos en el verde (fig. 5.5C izquierda). En estos espectros también

puede apreciarse por primera vez la aparición en la parte posterior de la capa de los picos característicos del  $\text{MoS}_2$ , localizados en  $408 \text{ cm}^{-1}$  [116], lo que indica una completa sulfurización de la muestra. Después de mantener el recocido durante 30 min a  $550 \text{ °C}$  (fig. 5.5D) ya no se detectan las fases de  $\text{CuS}$  ni  $\text{SnS}$ , confirmando que la reacción (5-5) se ha completado. Los perfiles de composición de AES muestran una distribución más uniforme de los elementos, a excepción del Zn que se acumula cerca del contacto posterior. Medidas de Raman UV (fig. 5.5D medio) confirman la acumulación de este exceso de Zn como  $\text{ZnS}$ , evidenciando el inconveniente principal de este tipo de tecnologías cuando se imponen condiciones de composición rica en Zn.

### 5.3.3 Caracterización por SEM en sección transversal

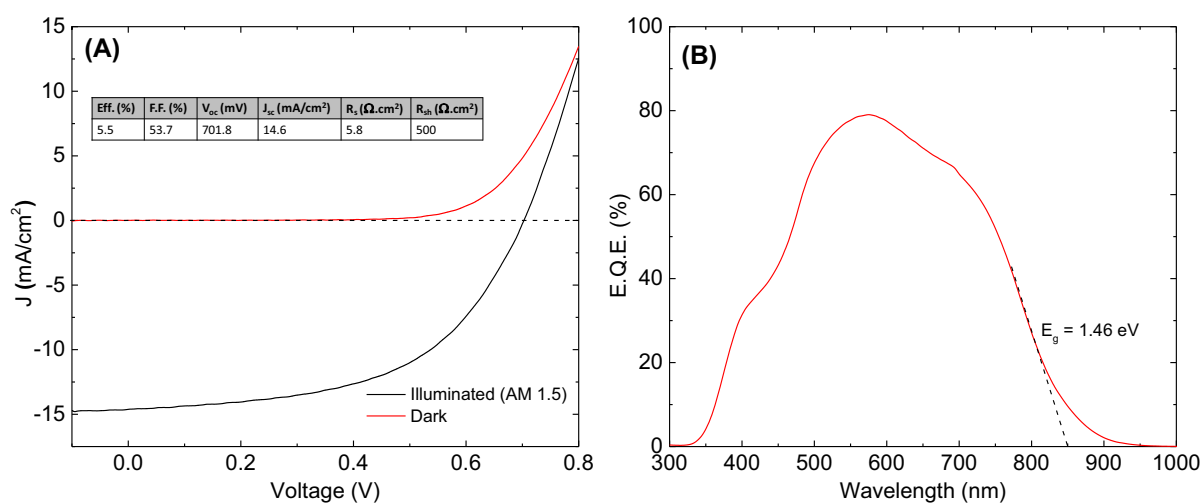
En la figura 5.6 están representadas las imágenes de SEM en sección transversal de algunas de las muestras recocidas. A  $400 \text{ °C}$  y 0 min de tiempo nominal de recocido (fig. 5.6A) la película está compuesta casi en su totalidad por fases metálicas y  $\text{ZnS}$ , con un espesor de  $1.08 \text{ }\mu\text{m}$  (mayor que el precursor con  $0.86 \text{ }\mu\text{m}$ ). A medida que se incrementa la temperatura y siempre para tiempos de recocido de 0 min (fig. 5.6B-D), las muestras van aumentando su espesor hasta llegar a las  $2.5 \text{ }\mu\text{m}$  cuando los binarios de S y el CZTS empieza a formarse. Para  $500 \text{ °C}$  y  $550 \text{ °C}$  (fig. 5.6C y D) el tamaño de grano crece pasando de tener decenas de nm a un centenar de nm. Incrementar el tiempo de recocido durante 30 min a  $550 \text{ °C}$  permite aumentar el tamaño de grano a  $1 \text{ }\mu\text{m}$ , y hasta  $2 \text{ }\mu\text{m}$  para tiempos de recocido de 300 min (fig. 5.6E y F), generándose una estructura bicapa con estos granos grandes en la parte superior y granos nanométricos en la región cercana al contacto posterior, lo que se correlaciona con la segregación del  $\text{ZnS}$  observada en esta zona. Es importante destacar que, incluso aunque el tamaño de grano aumenta con tiempos de recocido superiores a 30 min, tanto las medidas Raman como de XRD no indican una mejora en la calidad cristalina de las capas, debido a la limitada sensibilidad de estas técnicas para tamaños de grano superiores al centenar de nanómetros. Aumentar el tiempo de recocido provoca también el aumento del espesor de la capa de  $\text{MoS}_2$  formada en la interfase CZTS/Mo, desde los  $50 \text{ nm}$  a los  $200 \text{ nm}$ .



**Fig. 5.6:** Imágenes SEM en sección transversal de las capas recocidas a  $400 \text{ °C}$  (A),  $450 \text{ °C}$  (B),  $500 \text{ °C}$  (C),  $550 \text{ °C}$  (D) y  $550 \text{ °C}$  durante 30 min (E) y 300 min (F)

### 5.3.4 Caracterización del dispositivo

Con tal de demostrar la viabilidad de esta metodología de deposición, se han fabricado celdas solares (CZTS/CdS/ZnO/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn) tal y como se ha descrito en el apartado 5.2. La figura 5.7A muestra las curvas J-V (bajo iluminación y en oscuridad) características de esta muestra, con una eficiencia de conversión de 5.5%. En la figura 5.7B está representada la curva de eficiencia cuántica externa (EQE) de esta misma celda, con un máximo de 79% para  $\lambda = 570$  nm, a partir de la cual se puede estimar un valor de bandgap de 1.46 eV, bastante aproximado al de la literatura<sup>[5,117]</sup>. Comparando estos resultados con los equivalentes para el mejor dispositivo de la literatura para el compuesto de S puro (Ef. = 8.4%, V<sub>OC</sub> = 661 mV, J<sub>SC</sub> = 19.5 mA/cm<sup>2</sup>, FF = 65.8%, R<sub>S</sub> = 4.5  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )<sup>[5]</sup>, vemos que se han obtenido unos valores similares o incluso superiores como en el caso del V<sub>OC</sub> (701.8 mV) y la R<sub>S</sub> (5.8  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ), o inferiores J<sub>SC</sub> (14.6 mA/cm<sup>2</sup>) y el FF (53.9%). La acumulación del ZnS y el menor tamaño del grano en la región posterior de la capa absorbidora pueden ser los causantes principales de esta pérdida de J<sub>SC</sub> y FF debido a la disminución de la longitud de difusión de los portadores. En cualquier caso, los resultados obtenidos con esta tecnología son prometedores, y podrían mejorarse evitando la difusión del exceso de Zn hacia el contacto posterior de la celda.



**Fig 5.7:** Curvas J-V de la celda con una eficiencia de conversión 5.5% (A), y eficiencia cuántica externa de la misma celda (B)

## 5.4 Conclusiones

Se ha preparado un juego de capas de CZTS en condiciones de composición ricas en Zn y pobres en Cu, a partir de un proceso de recocido en ambiente de S de un precursor metálico de Sn/Cu/Zn. Se ha estudiado la formación de fases secundarias por XRD y espectroscopia Raman en función de la temperatura y el tiempo de recocido. Se ha detectado Cu y Sn elementales en las capas metálicas precursoras, así como también bronce (Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>) y latón

( $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ ). A  $300\text{ }^\circ\text{C}$  empieza a formarse la fase secundaria de  $\text{ZnS}$ , seguida por la formación de binarios de  $\text{Cu-S}$  a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , y del  $\text{SnS}$  y el CZTS a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Se propone un mecanismo de formación del CZTS a partir de fases binarias de S como precursores intermedios. El análisis detallado de los resultados experimentales sugiere la existencia de una reacción sólido-líquido-gas en la que interviene una mezcla eutéctica de  $\text{Cu}_2\text{S-SnS}$  y se evita la formación de fases ternarias de  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  o similares. Finalmente, y a pesar de que se deposita en la superficie, el exceso de Zn difunde hacia la zona del contacto posterior durante los recocidos a más altas temperaturas, acumulándose en forma de  $\text{ZnS}$ . Las condiciones óptimas estudiadas son  $550\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 min: para tiempos y temperaturas menores se favorece la formación de fases no deseadas y la cristalización del CZTS es insuficiente. Con esta técnica, se ha alcanzado un prometedor valor de eficiencia del dispositivo del 5.5%, el cual puede además verse mejorado evitando la difusión del exceso de Zn hacia el contacto posterior.

## Conclusiones

El trabajo desarrollado en esta tesis doctoral se ha centrado en el análisis del compuesto  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) mediante espectroscopia Raman y su aplicación para el estudio de los procesos de síntesis de capas finas de CZTS de grado fotovoltaico. Esto ha implicado un detallado estudio de las propiedades vibracionales del material, así como el desarrollo de metodologías adecuadas para la determinación de la presencia de fases secundarias y el estudio de su distribución en diferentes regiones en el interior de las capas. Los problemas asociados a la detección mediante técnicas clásicas como XRD de las principales fases secundarias en este material - que presentan picos de difracción característicos prácticamente indistinguibles de los del CZTS - dan una especial relevancia a la utilización de estas metodologías para la optimización de los procesos, contribuyendo al desarrollo de una tecnología competitiva de celdas solares de alta eficiencia y basadas en la utilización de materiales abundantes en la corteza terrestre y de baja toxicidad.

Para ello, se ha recopilado la información disponible en las referencias bibliográficas actuales sobre la estructura cristalina del material y se ha realizado un análisis sistemático de sus propiedades vibracionales utilizando diferentes tipos de muestras de referencia (incluyendo muestras policristalinas sintetizadas en polvo y capas finas de grado fotovoltaico), y trabajando en diferentes configuraciones experimentales de excitación y polarización:

- Se ha realizado un análisis sistemático por espectroscopia Raman de la transición de la estructura estanita a la estructura kesterita, utilizando para ello un conjunto de muestras policristalinas en polvo de  $\text{Cu}_2(\text{Fe}_y\text{Zn}_{1-y})\text{SnS}_4$  con diferentes composiciones (desde la estanita  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  a la kesterita  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ), lo que ha permitido determinar los principales modos de vibración activos por Raman y su simetría para estos compuestos.
- Los resultados experimentales sugieren una fuerte similitud entre ambas estructuras cristalinas, siendo los espectros Raman dominados en ambos casos por dos picos de vibración  $A_1$  (estanita) o  $A$  (kesterita), que aparecen en la región entre  $280$  y  $340\text{ cm}^{-1}$  e involucran las vibraciones con los átomos de S.

- La correlación de los espectros medidos en las muestras de kesterita (CZTS) con la caracterización previa de las muestras realizada en la Freie Universität Berlin por difracción de neutrones ha permitido identificar un pico adicional, situado a  $331\text{ cm}^{-1}$  (próximo al pico A dominante a  $337.5\text{ cm}^{-1}$  de la kesterita) con el modo principal de vibración de simetría  $A_1$  de la estructura kesterita desordenada. Esta estructura, que se caracteriza por presentar el mismo grupo de simetría que la estanita, aparece como consecuencia de una distribución aleatoria de los cationes en los planos (Cu + Zn) del cristal.
- El estudio detallado utilizando un amplio conjunto de longitudes de onda de excitación - desde el IR hasta el UV - sobre capas delgadas policristalinas de grado fotovoltaico ha permitido completar la identificación de los picos Raman activos del CZTS. Esto ha sido posible por la existencia de efectos de resonancia para longitudes de onda próximas a las energías de los puntos  $\Gamma_1$  y  $\Gamma_2$  de la kesterita que determinan un aumento significativo de la intensidad relativa de modos de simetría E y B que en condiciones nominales de excitación aparecen con muy poca intensidad.
- Así, el análisis de los espectros experimentales ha permitido identificar 18 picos Raman que han sido asociados a los 27 modos ópticos de centro de zona predichos teóricamente para este compuesto. Esto ha incluido la resolución por primera vez en los espectros del pico a  $302\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al tercer modo de simetría A de la kesterita, así como la observación por primera vez de 5 picos previstos en los cálculos teóricos reportados en la literatura pero que hasta este momento no habían sido observados experimentalmente.

Una vez determinadas las propiedades vibracionales del compuesto, se ha abordado el estudio de metodologías adecuadas para la detección de fases secundarias en las capas de CZTS. Para ello se ha realizado una caracterización detallada por espectroscopia Raman de un conjunto muy amplio de muestras correspondientes a los diferentes compuestos que son susceptibles de aparecer como fases secundarias de acuerdo con el diagrama de fases del sistema Cu-Zn-Sn-S. Estas muestras se han sintetizado en el mismo rango de temperaturas que las de los procesos utilizados para la fabricación de las capas absorbedoras de los dispositivos fotovoltaicos, y se ha estudiado la dependencia de los espectros respecto de las condiciones de excitación, determinando en cada caso las condiciones más óptimas para la detección de la fase.

El estudio de los espectros experimentales ha permitido identificar los picos Raman característicos del compuesto, y en algunos casos la existencia de efectos de pre-resonancia que dan lugar a un aumento muy significativo de la intensidad del pico Raman principal (en este caso se indica la longitud de onda para la que se tiene la excitación en pre-resonancia). En negrilla se indican los picos principales en los espectros:

## Binarios

- ZnS (325 nm) → 348, 697 (2º orden), 1045  $\text{cm}^{-1}$  (3º orden)
- Cu-S → 65, 475  $\text{cm}^{-1}$
- SnS (830 nm) → 39, 95, 162, 192, 218  $\text{cm}^{-1}$
- Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (1064 nm) → 54, 62, 310  $\text{cm}^{-1}$
- SnS<sub>2</sub> (514.5 nm) → 314  $\text{cm}^{-1}$

Ternaria Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>

- Estructura monoclinica → 72, 291, 353  $\text{cm}^{-1}$
- Estructura tetragonal → 84, 301, 335  $\text{cm}^{-1}$

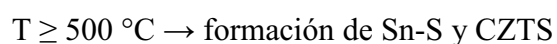
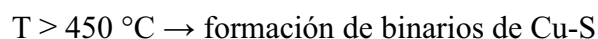
- De acuerdo con estos resultados, la detección de las fases ZnS y Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> se ve favorecida por la existencia de efectos de pre-resonancia que determinan un aumento muy significativo de la intensidad de los picos, lo que hace que estas medidas sean muy sensibles a la presencia en las muestras de estos compuestos. En el caso del ZnS, se observa también la aparición de picos adicionales correspondientes a los picos de 2º y 3º orden. Por otra parte, la detección de los compuestos binarios Cu-S (a excepción del Cu<sub>2</sub>S, que tiene una eficiencia Raman extremadamente pobre), SnS y Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> se ve favorecida por la existencia de picos Raman intensos en regiones espectrales en que el CZTS no tiene modos de vibración (región de bajas frecuencias (< 65  $\text{cm}^{-1}$ ) para los compuestos Sn-S, región de 475  $\text{cm}^{-1}$  para los compuestos Cu-S). En el caso de los compuestos ternarios, la detección de estas fases secundarias por espectroscopia Raman es más problemática, debido a que los picos principales de vibración tanto de la fase monoclinica como tetragonal del Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> (las dos fases estables en el rango de las temperaturas de proceso) aparecen en la misma región espectral que los modos del CZTS.
- Se ha extendido la metodología de análisis Raman/AES resuelto en profundidad previamente desarrollada para el estudio de capas Cu(In.Ga)Se<sub>2</sub> de composición gradual para el análisis de la distribución en profundidad de las fases secundarias. Las primeras medidas realizadas en capas de composición próxima a la estequiométrica han permitido obtener las primeras evidencias experimentales reportadas en la literatura sobre la presencia de la fase secundaria ZnS en la región posterior de las capas absorbedoras de CZTS, cerca de la interficie con el contacto posterior de Mo.

Finalmente, las metodologías desarrolladas para el análisis por espectroscopia Raman de las capas de CZTS se han aplicado al estudio de los procesos de fabricación de capas absorbedoras para dispositivos fotovoltaicos, con el fin de identificar los mecanismos involucrados en la síntesis de las capas. Se ha trabajado con capas sintetizadas a partir de precursores metálicos depositados por “sputtering” sobre sustratos Mo/SLG, y se ha estudiado el proceso de sulfurización de las capas en función de la temperatura de recocido (entre 200 °C y 550 °C, tiempo nominal 0 min) y el tiempo de recocido a 550 °C (entre 0 min

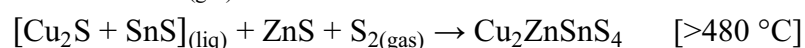
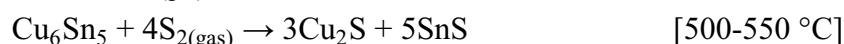


nominal y 300 min). Se ha trabajado en capas con composición global rica en Zn y pobre en Cu, para minimizar la posible formación de fases ternarias que son especialmente dañinas para los dispositivos:

- En estas condiciones de trabajo, se ha observado la síntesis de las siguientes fases en función de la temperatura del proceso:



- El análisis detallado de los resultados experimentales sugiere la existencia de una reacción sólido-líquido-gas en la que interviene una mezcla eutéctica de Cu<sub>2</sub>S-SnS, evitando la formación de fases ternarias Cu-Sn-S. En las condiciones de trabajo (correspondientes a capas ricas en Zn y pobres en Cu), se ha propuesto el siguiente conjunto de reacciones para la síntesis de la kesterita:



- Un aspecto especialmente interesante de estas reacciones es que únicamente interviene en fases binarias como fases elementales en el proceso, lo que minimiza el riesgo de formación de las fases ternarias. Por otra parte, se ha observado que el exceso de Zn tiende a difundir hacia la región posterior de la capa, acumulándose en forma de ZnS.
- Las condiciones óptimas estudiadas son 550 °C durante 30 min, para las que se han obtenido celdas solares con las siguientes características:  $V_{OC} = 701.8 \text{ mV}$ ,  $J_{SC} = 14.6 \text{ mA/cm}^2$ ,  $R_S = 5.8 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,  $R_{SH} = 500 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,  $FF = 53.9\%$ , lo que determina una eficiencia de conversión fotovoltaica del 5.5 %. Es interesante destacar que estos datos no están muy alejados de los del mejor dispositivo reportado en la literatura para este compuesto (Ef. = 8.4%,  $V_{OC} = 661 \text{ mV}$ ,  $J_{SC} = 19.5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $FF = 65.8 \%$ ,  $R_S = 4.5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) [5]. Así, en algunos casos (como el de la  $V_{OC}$  y la  $R_S$ ) se han obtenido valores similares o incluso superiores. Los menores valores de  $J_{SC}$ , y  $FF$ , que determinan el menor valor de eficiencia, han sido asociados al menor tamaño de grano y la acumulación del exceso de Zn como ZnS en la región posterior de las capas absorbedoras.

- El valor de máxima eficiencia logrado en los dispositivos fabricados a partir de estas capas de CZTS es de 5.5%



## Bibliografía

- [1] J. J. Scragg et al., “A 3.2% efficient Kesterite device from electrodeposited stacked elemental layers”, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 646, 52 (2010)
- [2] T. K. Todorov et al., “Photovoltaic devices: high-efficiency solar cell with earth-abundant liquid-processed absorber”, *Advanced Materials* 22, E156 (2010)
- [3] Q. Guo et al., “Fabrication of 7.2% efficient CZTSSe solar cells using CZTS Nanocrystals”, *Journal of the American Chemical Society* 132, 17384 (2010)
- [4] H. Katagiri et al., “Enhanced conversion efficiencies of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based thin film solar cells by using preferential etching technique”, *Applied Physics Express* 1, 041201 (2008)
- [5] B. Shin et al., “Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  absorber”, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 21, 72 (2011)
- [6] E. Mellikov et al., “Monograin materials for solar cells”, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93, 65 (2009)
- [7] I. Repins et al., “Co-evaporated  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  films and devices”, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 101, 154 (2012)
- [8] S. Schorr et al., “The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and X-ray diffraction study”, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95, 1482 (2011)
- [9] S. Chen et al., “Defect physics of the kesterite thin-film solar cell absorber  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ”, *Applied Physics Letters* 96, 021902 (2010)
- [10] D. B. Mitzi et al., “The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell”, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95, 1421 (2011)
- [11] T. K. Todorov et al., “Beyond 11% efficiency: characteristics of state-of-the-art  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  solar cells”, *Advanced Energy Materials* 3, 34 (2013)

- [12] X. Fontané et al., “*In-depth resolved Raman scattering analysis for the identification of secondary phases: Characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  layers for solar cell applications*”, Applied Physics Letters 98, 181905 (2011)
- [13] P. A. Fernandes et al., “*Growth and Raman scattering characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films*”, Thin Solid Films 517, 2519 (2009)
- [14] A. Weber et al., “*On the Sn loss from thin films of the material system Cu–Zn–Sn–S in high vacuum*”, Journal of Applied Physics 107, 013516 (2010)
- [15] A. Redinger et al., “*Route toward high-efficiency single-phase  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  thin-film solar cells: model experiments and literature review*”, Journal of Photovoltaics 1, 200 (2011)
- [16] A. J. Cheng et al., “*Imaging and phase identification of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films using confocal Raman spectroscopy*”, Journal of Vacuum Science and Technology A29, 051203 (2011)
- [17] A. Redinger et al., “*The consequences of kesterite equilibria for efficient solar cells*”, Journal of the American Chemical Society 133, 3320 (2011)
- [18] J. J. Scragg, et al., “*Chemical insights into the instability of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  films during annealing*”, Chemistry of Materials 23, 4625 (2011)
- [19] H. Araki et al., “*Preparation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by sulfurization of co-electroplated Cu–Zn–Sn precursors*”, Physica Status Solidi C 6, 1266 (2009)
- [20] A. Fairbrother et al., “*Development of a selective chemical etch to improve the conversion efficiency of Zn-Rich  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cells*”, Journal of the American Chemical Society 134, 8018 (2012)
- [21] A. Nagoya et al., “*First-principles study of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and the related band offsets for photovoltaic applications*”, Journal of Physics: Condensed Matter 23, 404203 (2011)
- [22] I. D. Olekseyuk et al., “*Phase equilibria in the  $\text{Cu}_2\text{S}$ – $\text{ZnS}$ – $\text{SnS}_2$  system*”, Journal of Alloys and Compounds 368, 135 (2004)
- [23] A. Weber et al., “*In-situ XRD on formation reactions of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films*”, Physica Status Solidi C 6, 1245 (2009)
- [24] S. Schorr et al., “*In-situ investigation of the kesterite formation from binary and ternary sulphides*”, Thin Solid Films 517, 2461 (2009)
- [25] V. Izquierdo Roca et al., “*Process monitoring of chalcopyrite photovoltaic technologies by Raman spectroscopy: an application to low cost electrodeposition based processes*”, New Journal of Chemistry 35, 453 (2011)

- [26] S. Bhagavantam, T. Venkataraidu, *“Theory of groups and its application to physical problems”*, Academic Press (New York, 1969)
- [27] R. Loudon, *“The Quantum Theory of Light”*, Clarendon Press (Oxford, 1973)
- [28] T. C. Damen et al., *“Raman Effect in Zinc Oxide”*, Physical Review 142, 570 (1966)
- [29] V. Izquierdo et al., *“Raman microprobe characterization of electrodeposited S-rich  $CuIn(S,Se)_2$  for photovoltaic applications: Microstructural analysis”*, Journal of Applied Physics 101, 103517 (2007)
- [30] EMPA Press Release (2013): [www.empa.ch/plugin/template/empa/\\*/79143](http://www.empa.ch/plugin/template/empa/*/79143)
- [31] A. Dhingra et al., *“Computer simulation and modeling of graded bandgap  $CuInSe_2/CdS$  based solar cells”*, IEEE Trans. Electron Devices 43, 613 (1996)
- [32] J. Song et al., *“Device modeling and simulation of the performance of  $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$  solar cells”*, Solid State Electron. 48, 73 (2004)
- [33] D. Papadimitriou et al., *“Structural properties of chalcopyrite thin films studied by Raman spectroscopy”*, Physica Status Solidi B 242, 2633 (2005)
- [34] H. Tanino et al., *“Raman Spectra of  $CuGa_xIn_{1-x}Se_2$ ”*, Japanese Journal of Applied Physics 32, 436 (1993)
- [35] J. Álvarez-García et al., *“Vibrational and crystalline properties of polymorphic  $CuInC_2$  (C=Se,S) chalcogenides”*, Physical Review B 71, 054303 (2005)
- [36] C. Rincón et al., *“Lattice vibrations of  $CuInSe_2$  and  $CuGaSe_2$  by Raman microspectrometry”*, Journal of Applied Physics 72, 4321 (1992)
- [37] M. Gabor et al., *“High-efficiency  $Cu(In_xGa_{1-x})Se_2$  solar cells made from  $(In_xGa_{1-x})_2Se_3$  precursor films”*, Applied Physics Letters 65, 198 (1994)
- [38] A. Romeo et al., *“Development of thin-film  $Cu(In,Ga)Se_2$  and  $CdTe$  solar cells”*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications 12, 93 (2004)
- [39] J. Hedström et al., 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, New York, 364 (1993)
- [40] D. Rudmann et al., *“Efficiency enhancement of  $Cu(In,Ga)Se_2$  solar cells due to post-deposition Na incorporation”*, Applied Physics Letters 84, 1129 (2004)
- [41] Ch. M. Xu et al., *“Composition dependence of the Raman  $A_1$  mode and additional mode in tetragonal  $Cu-In-Se$  thin films”*, Semiconductor Science and Technology 19, 1201 (2004)
- [42] W. Witte et al., *“Raman investigations of  $Cu(In,Ga)Se_2$  thin films with various copper contents”*, Thin Solid Films 517, 867 (2008)

- [43] M. Himmrich et al., “*Far infrared studies on stannite and wurtzstannite type compounds*”, Spectrochimica Acta 47A, 933 (1991)
- [44] S. Chen et al., “*Electronic structure and stability of quaternary chalcogenide semiconductors derived from cation cross-substitution of II-VI and I-III-VI<sub>2</sub> compounds*”, Physical Review B 79, 165211 (2009)
- [45] D. S. Suet et al., “*CuAu-type ordering in epitaxial CuInS<sub>2</sub> films*”, Applied Physics Letters 73, 785 (1998)
- [46] S. R. Hall, “*Kesterite, Cu<sub>2</sub>(Zn,Fe)SnS<sub>4</sub>, and stannite, Cu<sub>2</sub>(Fe,Zn)SnS<sub>4</sub>, structurally similar but distinct mineral*”, Canadian Mineralogist 16, 131 (1978)
- [47] J. Ma et al., “*First-principles prediction of a new class of photovoltaic materials: I-III-IV<sub>2</sub>-V<sub>4</sub> phosphides*”, Journal of Applied Physics 112, 053102 (2012)
- [48] D. Dumcenco et al., “*The vibrational properties study of kesterite Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> single crystals by using polarization dependent Raman spectroscopy*”, Optical Materials 35, 419 (2013)
- [49] T. Gürel et al., “*Characterization of vibrational and mechanical properties of quaternary compounds Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> in kesterite and stannite structures*”, Physical Review B 84, 205201 (2011)
- [50] G. Turrel et al., “*Analysis of polarization measurements in Raman microspectroscopy*”, Journal of Raman Spectroscopy 15, 2, 105 (1984)
- [51] S. Schorr et al., “*A neutron diffraction study of the stannite-kesterite solid solution series*”, European Journal of Mineralogy 19, 65 (2007)
- [52] M. Altosaar et al., “*Cu<sub>2</sub>Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Sn(Se<sub>1-y</sub>S<sub>y</sub>)<sub>4</sub> solid solutions as absorber materials for solar cells*”, Physica Status Solidi (a) 205, 167 (2008)
- [53] H. Yoo et al., “*Growth of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films using sulfurization of stacked metallic films*”, Thin Solid Films 518, 6567 (2010)
- [54] J. Schneider et al., “*Raman Scattering from ZnS polytypes*”, Physical Review B 6, 1290 (1972)
- [55] A. Lafond et al., “*Crystal structures of photovoltaic chalcogenides, an intricate puzzle to solve: the cases of CIGSe and CZTS materials*”, Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie. 638 (15), 2571 (2012)
- [56] M. Ya. Valakh et al., “*Raman scattering and disorder effect in Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>*”, Physica Status Solidi RRL 7, 4, 258 (2013)
- [57] M. Ya. Valakh et al., “*Optically induced structural transformation in disordered kesterite Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>*”, Pis'ma v ZhETF 98, 292 (2013)

- [58] S. Schorr, “*Structural aspects of adamantine like multinary chalcogenides*”, Thin Solid Films, 515, 5985 (2007)
- [59] M. Kumar et al., “*Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> as potential earth-abundant thin-film absorber materials: a density functional theory study*”, International Journal of Theoretical and Applied Sciences, 5(1): 1-8 (2013)
- [60] S. Botti, “*Band structures of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> from many-body methods*”, Applied Physics Letters 98, 241915 (2011)
- [61] A. Khare, et al., “*First principles calculation of the electronic properties and lattice dynamics of Cu<sub>2</sub>ZnSn(S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>4</sub>*”, Journal of Applied Physics 111, 123704 (2012)
- [62] X. Fontané et al., “*Vibrational properties of stannite and kesterite type compounds: Raman scattering analysis of Cu<sub>2</sub>(Fe,Zn)SnS<sub>4</sub>*”, Journal of Alloys and Compounds 539, 190 (2012)
- [63] C. Platzer-Björkman et al., “*Influence of precursor sulfur content on film formation and compositional changes in Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> films and solar cells*”, Solar Energy Materials & Solar Cells, 98, 110 (2012)
- [64] A. Redinger et al., “*Coevaporation of Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> thin films*”, Applied Physics Letters 97, 092111 (2010)
- [65] A. Fairbrother et al., “*On the formation mechanisms of Zn-rich Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> films prepared by sulfurization of metallic stacks*”, Solar Energy Materials and Solar Cells 112, 97 (2013)
- [66] K. Wang et al., “*Structural and elemental characterization of high efficiency Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cells*”, Applied Physics Letters 98, 051912 (2011)
- [67] S. Siebentritt and S. Schorr, “*Kesterites - a challenging material for solar cells*”, Progress in Photovoltaics: Research and Applications 20, 512 (2012)
- [68] T. Kato et al., “*Characterization of front and back interfaces on Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin film solar cells*”, 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (2012)
- [69] R. C. Sharma et al., “*The S-Zn (Sulfur-Zinc) system*”, Journal of Phase Equilibria 17, 261 (1996)
- [70] O. Brafman et al., “*Raman effect in wurtzite- and zinc-blende-type ZnS single crystals*”, Physical Review 171, 931 (1968)
- [71] W. G. Nilsen, “*Raman spectrum of cubic ZnS*”, Physical Review 182, 838 (1969)
- [72] T. Yamamoto et al., “*Control of valence states for ZnO and ZnS with a wide-band gap by a codoping method*”, Physica B 308, 916 (2001)



- [73] Y. C. Cheng et al., “*Raman scattering study of zinc blende and wurtzite ZnS*”, Journal of Applied Physics 106, 123505 (2009)
- [74] A. Fairbrother et al., “*Quantification of ZnS grain size with pre-resonant Raman scattering*”, en preparación (2013)
- [75] L. Calvo-Barrio et al., “*Combined in-depth scanning Auger microscopy and Raman scattering characterisation of CuInS<sub>2</sub> polycrystalline films*”, Vacuum 63, 315 (2001)
- [76] T. J. Wieting et al., “*Infrared and Raman studies of long-wavelength optical phonons in hexagonal MoS<sub>2</sub>*”, Physical Review B 2, 4286 (1971)
- [77] R. C. Sharma et al., “*The S-Sn (Sulfur-Tin) system*”, Bulletin of Alloy Phase Diagrams 7, 269 (1986)
- [78] L. A. Burton, “*Phase Stability of the Earth-Abundant Tin Sulfides SnS, SnS<sub>2</sub>, and Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>*”, Journal of Physical Chemistry C, 116, 24262 (2012)
- [79] P. M. Nikolic et al., “*Splitting and coupling of lattice modes in the layer compound SnS*”, Journal of Physical Chemistry C 10 L289 (1977)
- [80] A. J. Smith et al., “*Raman scattering studies of SnS<sub>2</sub> and SnSe<sub>2</sub>*”, Journal of Physical Chemistry C 10 1321 (1977)
- [81] H. R. Chandrasekhar et al., “*Infrared and Raman spectra of the IV-VI compounds SnS and SnSe*”, Physical Review B, 15, 2177 (1977)
- [82] H. R. Chandrasekhar et al., “*Long-wavelength phonons in mixed-valence semiconductor Sn<sup>II</sup>Sn<sup>IV</sup>S<sub>3</sub>*”, Physical Review B, 19, 932 (1979)
- [83] C. Julien et al., “*Resonant raman scattering studies of SnS<sub>2</sub> crystals*”, Materials Science & Engineering B, 23, 98 (1994)
- [84] S. López et al., “*Spray pyrolysis deposition of Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films*”, Semiconductor Science and Technology 11, 433 (1996)
- [85] Z. Xu et al., “*Fabrication of SnS thin films by a novel multilayer-based solid-state reaction method*”, Semiconductor Science and Technology 27, 035007 (2012)
- [86] M. J. Powell et al., “*The effect of polytypism on the band structure of SnS<sub>2</sub>*”, Journal of Physical Chemistry C 11, 895 (1978)
- [87] D. J. Chakrabarti et al., “*The Cu-S (Copper-Sulfur) system*”, Bulletin of Alloy Phase Diagrams 4, 254 (1983)
- [88] M. Ishii et al., “*Anion distributions and phase transitions in CuS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> (x = 0-1) studied by Raman Spectroscopy*”, Journal of Solid State Chemistry 105, 504 (1993)

- [89] M. Iype et al., “*Determination of the energy band gap and absorption coefficient of thin films of chemically deposited lead sulphide, copper sulphide and multilayer lead sulphide-copper sulphide thin films*”, Asian Journal of Chemistry, 14, 927 (2002)
- [90] K. Koto and N. Morimoto, “*The crystal structure of anilite*”, Acta Crystallographica B26, 915 (1970)
- [91] Q. Xu et al., “*Crystal and electronic structures of  $Cu_xS$  solar cell absorbers*”, Applied Physics Letters 100, 061906 (2012)
- [92] G. Will et al., “*Crystal structure analysis and refinement of digenite,  $Cu_{1.8}S$ , in the temperature range 20 to 500 °C under controlled sulfur partial pressure*”, European Journal of Mineralogy 14, 591 (2002)
- [93] H. T. Evans, “*The crystal structures of low chalcocite and djurleite*”, Zeitschrift für Kristallographie 150, 299 (1979)
- [94] B. J. Wuensch and M. J. Buerger, “*The crystal structure of chalcocite  $Cu_2S$* ”, Mineralogical Society of America Special Paper 1, 164 (1963)
- [95] C. G. Munce et al., “*Raman spectroelectrochemical investigation of chemical bath deposited  $Cu_xS$  thin films and their modification*”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 295, 152 (2007)
- [96] S. Fiechter et al., “*Phase relations and optical properties of semiconducting ternary sulfides in the system  $Cu-Sn-S$* ”, Journal of Physics and Chemistry of Solids 64, 1859 (2003)
- [97] P. A. Fernandes et al., “*A study of ternary  $Cu_2SnS_3$  and  $Cu_3SnS_4$  thin films prepared by sulfurizing stacked metal precursors*”, Journal of Physics D: Applied Physics 43, 215403 (2010)
- [98] D. Avellaneda et al., “ *$Cu_2SnS_3$  and  $Cu_4SnS_4$  thin films via chemical deposition for photovoltaic application*”, Journal of the Electrochemical Society 157, D346 (2010)
- [99] G. Marcano et al., “*Raman spectrum of monoclinic semiconductor  $Cu_2SnSe_3$* ”, Solid State Communications 151, 84 (2011)
- [100] H. Guan et al., “*Structural and optical properties of  $Cu_2SnS_3$  and  $Cu_3SnS_4$  thin films by successive ionic layer adsorption and reaction*”, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 24, 1490 (2013)
- [101] M. Bouaziz et al., “*Preparation and characterization of  $Cu_2SnS_3$  ternary semiconductor nanostructures via the spray pyrolysis technique for photovoltaic applications*”, Thin Solid Films 517, 2527 (2009)

- [102] S. Jaulmes et al., “*Cuivre-étain-soufre  $Cu_4SnS_4$* ”, Acta Crystallographica B33, 540 (1977)
- [103] Crystallographic database, PDF-No. 00-039-0970
- [104] D. Berg et al., “*Raman analysis of monoclinic  $Cu_2ZnSnS_3$  thin films*”, Applied Physics Letters 100, 192103 (2012)
- [105] C. J. Hibberd et al., “*Non-vacuum methods for formation of  $Cu(In,Ga)(Se,S)_2$  thin film photovoltaic absorbers*”, Progress in Photovoltaics: Research and Applications 18, 434 (2010)
- [106] C. Fella et al., “*Technological status of  $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$  thin films solar cells*”, Solar Energy Materials & Solar Cells 119, 276 (2013)
- [107] R. Schurr et al., “*The crystallisation of  $Cu_2ZnSnS_4$  thin film solar cell absorbers from co-electroplated Cu–Zn–Sn precursors*”, Thin Solid Films 517, 2465 (2009)
- [108] R. B. V. Chalapathy et al., “*Fabrication of  $Cu_2ZnSnS_4$  films by sulfurization of Cu/ZnSn/Cu precursor layers in sulfur atmosphere for solar cells*”, Solar Energy Materials and Solar Cells 95, 3216 (2011)
- [109] J. M. Calleja et al., “*Resonant Raman scattering in ZnO*”, Physical Review B: Condensed Matter 16, 3753 (1977)
- [110] L. Price et al., “*Atmospheric pressure chemical vapor deposition of tin sulfides ( $SnS$ ,  $Sn_2S_3$ , and  $SnS_2$ ) on glass*”, Chemistry of Materials 11, 1792 (1999)
- [111] M. Khanafer et al., Bulletin de la Société Chimique de France 12, 2670 (1974)
- [112] P. Jain et al., arXiv e-prints (2012), arXiv.1207.2830v1[cond-mat.matrl-sci]
- [113] J. J. Scragg et al., “*Rapid annealing of reactively sputtered precursors for  $Cu_2ZnSnS_4$  solar cells*”, Progress in Photovoltaics: Research and Applications (2012) <http://dx.doi.org/10.1002/pip.2265>
- [114] D. Mead et al., “*Raman spectra of  $SnS_2$  and  $SnSe_2$* ”, Solid State Communications 20, 885 (1976)
- [115] G. Barone et al., “*Deposition of tin sulfide thin films from tin(IV) thiolate precursors*”, Journal of Materials Chemistry 11, 464 (2001)
- [116] J. Álvarez-García et al., “*Microstructure and secondary phases in coevaporated  $CuInS_2$  films: dependence on growth temperature and chemical composition*”, Journal of Vacuum Science and Technology A19, 232 (2001)
- [117] C. Persson, “*Electronic and optical properties of  $Cu_2ZnSnS_4$  and  $Cu_2ZnSnSe_4$* ”, Journal of Applied Physics 107, 053710 (2010)

## Lista de artículos publicados

La realización de esta tesis ha dado lugar a la publicación de los siguientes artículos en revistas internacionales

- V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, J. Álvarez-García, L. Calvo-Barrio, A. Pérez-Rodríguez, J. R. Morante, J. S. Jaime-Ferrer, E. Saucedo, P. P. Grand, V. Bermúdez, “*Electrodeposition based synthesis of S-rich CuIn(S,Se)<sub>2</sub> layers for photovoltaic applications: Raman scattering analysis of electrodeposited CuInSe<sub>2</sub> precursors*”, Thin Solid Films 517, 2163 (2009)
- V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, L. Calvo-Barrio, A. Pérez-Rodríguez, J. R. Morante, J. Álvarez-García, V. Bermúdez, F. Duault, L. Parissi, O. Kerrec, “*Analysis of sulphurisation processes of electrodeposited S-rich CuIn(S,Se)<sub>2</sub> layers for photovoltaic applications*”, Thin Solid Films 517, 2264 (2009)
- V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, C. M. Ruiz, X. Fontané, J. Álvarez-García, L. Calvo-Barrio, A. Pérez-Rodríguez, J. R. Morante, J. S. Jaime-Ferrer, P. P. Grand, V. Bermúdez, “*Raman scattering and structural analysis of electrodeposited CuInSe<sub>2</sub> and S-rich quaternary CuIn(S,Se)<sub>2</sub> semiconductors for solar cells*”, Physica Status Solidi (a) 206, 1001 (2009)
- V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, J. Álvarez-García, L. Calvo-Barrio, A. Pérez-Rodríguez, J.R. Morante, V. Bermúdez, “*Electrochemical Synthesis of CuIn(S,Se)<sub>2</sub> alloys with graded composition for high efficiency solar cells*”, Applied Physics 94, 061915 (2009)
- X. Fontané, V. Izquierdo-Roca, L. Calvo-Barrio, J. Álvarez-García, A. Pérez-Rodríguez, J. R. Morante, W. Witte, “*In-depth resolved Raman scattering analysis of secondary phases in Cu-poor CuInSe<sub>2</sub> based thin films*”, Applied Physics Letters 95, 121907 (2009)

- J. Álvarez-García, X. Fontané, V. Izquierdo-Roca, A. Pérez-Rodríguez, J. R. Morante, E. Saucedo, J. Jaime-Ferrer, V. Bermúdez, “*Raman scattering based strategies for quality control and process monitoring in electrodeposited CuIn(S,Se)<sub>2</sub> solar cell technologies*”, Materials Research Society Spring Meeting Symp. M Proceedings (2009)
- V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, L. Calvo-Barrio, J. Álvarez-García, A. Pérez-Rodríguez, J. R. Morante, W. Witte, R. Klenk, “*Characterisation of secondary phases in Cu poor CuInSe<sub>2</sub>: Surface and in-depth resolved Raman scattering analysis of polycrystalline layers*”, Materials Research Society Spring Meeting Symp. M Proceedings (2009)
- X. Fontané, V. Izquierdo-Roca, L. Calvo-Barrio, A. Pérez-Rodríguez, J. R. Morante, D. Guettler, A. Eicke, A. N. Tiwari, “*Investigation of compositional inhomogeneities in complex polycrystalline Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> layers for solar cells*”, Applied Physics Letters 95, 261912 (2009)
- R. Caballero, V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, C.A. Kaufmann, J. Álvarez-García, A. Eicke, L. Calvo-Barrio, A. Pérez-Rodríguez, H.W. Schock, J.R. Morante, “*Cu deficiency in multi-stage co-evaporated Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> for solar cells applications: Microstructure and Ga in-depth alloying*”, Acta Materialia 58, 3468 (2010)
- V. Izquierdo-Roca, R. Caballero, X. Fontané, C. A. Kaufmann, J. Álvarez-García, L. Calvo-Barrio, E. Saucedo, A. Pérez-Rodríguez, J. R. Morante, H. W. Schock, “*Raman scattering analysis of Cu-poor Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> cells fabricated on polyimide substrates: Effect of Na content on microstructure and phase structure*”, Thin Solid Films 519, 7300 (2011)
- V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, E. Saucedo, J. S. Jaime-Ferrer, J. Álvarez-García, A. Pérez-Rodríguez, V. Bermúdez, J. R. Morante, “*Process monitoring of chalcopyrite photovoltaic technologies by Raman spectroscopy: an application to low cost electrodeposition based processes*”, New Journal of Chemistry 35, 453 (2011)
- A. Redinger, K. Hönes, X. Fontané, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, N. Valle, A. Pérez-Rodríguez, S. Siebentritt, “*Detection of a ZnSe secondary phase in coevaporated Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> thin films*”, Applied Physics Letters 98, 101907 (2011)
- X. Fontané, L. Calvo-Barrio, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, A. Pérez-Rodríguez, J. R. Morante, D. M. Berg, P. J. Dale, S. Siebentritt, “*In-depth resolved Raman scattering analysis for the identification of secondary phases: Characterization of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> layers for solar cell applications*”, Applied Physics Letters 98, 181905 (2011)

- A. Fairbrother, E. García-Hemme, V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, F. A. Pulgarín-Agudelo, O. Vigil-Galán, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo, “*Development of a Selective Chemical Etch To Improve the Conversion Efficiency of Zn-Rich  $Cu_2ZnSnS_4$  Solar Cells*”, *Journal of the American Chemical Society* 134, 8018 (2012)
- D. M. Berg, R. Djemour, L. Gutay, S. Siebentritt, P. J. Dale, X. Fontané, V. Izquierdo-Roca, A. Pérez-Rodríguez, “*Raman analysis of monoclinic  $Cu_2SnS_3$  thin films*”, *Applied Physics Letters* 100, 192103 (2012)
- X. Fontané, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, S. Schorr, V. O. Yukhymchuk, M. Ya. Valakh, A. Pérez-Rodríguez, J. R. Morante, “*Vibrational properties of stannite and kesterite type compounds: Raman scattering analysis of  $Cu_2(Fe,Zn)SnS_4$* ”, *Journal of Alloys and Compounds* 539, 190 (2012)
- J. J. Scragg, T. Ericson, X. Fontané, V. Izquierdo-Roca, A. Pérez-Rodríguez, T. Kubart, M. Edoff, C. Platzer-Björkman, “*Rapid annealing of reactively sputtered precursors for  $Cu_2ZnSnS_4$  solar cells*”, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* (2012) DOI: 10.1002/pip.2265
- M. Espíndola-Rodríguez, M. Placidi, O. Vigil-Galán, V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, A. Fairbrother, D. Sylla, E. Saucedo, A. Pérez-Rodríguez, “*Compositional optimization of photovoltaic grade  $Cu_2ZnSnS_4$  films grown by pneumatic spray pyrolysis*”, *Thin Solid Films* 636, 67 (2013)
- M. Ruiz, X. Fontané, A. Fairbrother, V. Izquierdo-Roca, C. Broussillou, S. Bodnar, A. Pérez-Rodríguez, V. Bermúdez, “*Impact of electronic defects on the Raman spectra from electrodeposited  $Cu(In,Ga)Se_2$  solar cells: Application for non-destructive defect assessment*”, *Applied Physics Letters* 102, 091106 (2013)
- A. Fairbrother, X. Fontané, V. Izquierdo-Roca, M. Espíndola-Rodríguez, S. López, M. Placidi, L. Calvo-Barrio, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo, “*On the formation mechanisms of Zn-rich  $Cu_2ZnSnS_4$  films prepared by sulfurization of metallic stacks*”, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 112, 97 (2013)
- S. López-Marino, M. Placidi, A. Pérez-Tomás, J. Llobet, V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, A. Fairbrother, M. Espíndola-Rodríguez, D. Sylla, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo, “*A process for the efficient control of the absorber/back contact interface in  $Cu_2ZnSnSe_4$  solar cells*”, *Journal of Materials Chemistry A* 1, 8338 (2013)

- A. Fairbrother, X. Fontané, V. Izquierdo-Roca, M. Espíndola-Rodríguez, S. López-Marino, M. Placidi, J. López-García, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo, “*Single-step sulfo-selenization method to synthesize  $Cu_2ZnSn(S_ySe_{1-y})_4$  absorbers from metallic stack precursors*”, ChemPhysChem 14, 1836 (2013)
- X. Fontané, V. Izquierdo-Roca, A. Fairbrother, M. Espíndola-Rodríguez, S. López-Marino, M. Placidi, T. Jawhari, E. Saucedo, A. Pérez-Rodríguez, “*Selective detection of secondary phases in  $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$  based absorbers by pre-resonant Raman spectroscopy*”, IEEE Proceedings 2013
- C. Insignares-Cuello, V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, Y. Sánchez, J. López-García, C. Broussillou, E. Saucedo, V. Bermúdez, A. Pérez-Rodríguez, “*UV-Raman scattering assessment of ZnO:Al layers from Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> based solar cells: Application for fast on-line process monitoring*”, IEEE Proceedings 2013
- R. Djemour, A. Redinger, M. Mousel, L. Gütay, X. Fontané, V. Izquierdo, A. Pérez-Rodríguez, S. Siebentritt, “*The three A symmetry Raman modes of kesterite in  $Cu_2ZnSnSe_4$* ”, Optics Express 21, A695 (2013)
- M. Ya. Valakh, V. M. Dzhagan, I. S. Babichuk, X. Fontané, A. Pérez-Rodríguez, S. Schorr, “*Optically induced structural transformation in disordered kesterite  $Cu_2ZnSnS_4$* ”, Pis'ma v ZhETF 98, 292 (2013)
- O. Vigil-Galán, M. Espíndola-Rodríguez, M. Courel, X. Fontané, D. Sylla, V. Izquierdo-Roca, A. Fairbrother, E. Saucedo, A. Pérez-Rodríguez, “*Secondary phases dependence on composition ratio in sprayed  $Cu_2ZnSnS_4$  thin films and its impact on the high power conversion efficiency*”, Solar Energy Materials & Solar Cells 117, 246 (2013)
- A. Fairbrother, X. Fontané, V. Izquierdo-Roca, M. Placidi, D. Sylla, M. Espíndola-Rodríguez, S. López-Mariño, F. A. Pulgarín, O. Vigil-Galán, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo, “*Secondary phase formation in Zn-rich  $Cu_2ZnSnSe_4$  based solar cells annealed in low pressure and temperature conditions*”, Progress in Photovoltaics: Research and Applications - Accepted
- C. Insignares-Cuello, V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, Y. Sánchez-González, J. López-García, M. Placidi, C. Broussillou, E. Saucedo, V. Bermúdez, A. Pérez-Rodríguez, “*Resonant Raman scattering analysis of Al doped ZnO: Non destructive electrical assessment of window layers in advanced photovoltaic technologies*”, Applied Physics Letters - Submitted

- S. López-Marino, Y. Sánchez, M. Placidi, A. Fairbrother, M. Espindola-Rodríguez, X. Fontané, V. Izquierdo-Roca, J. López-García, L. Calvo-Barrio, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo, “*ZnSe etching in Zn-rich  $Cu_2ZnSnSe_4$ : an oxidizing route for improvement of solar cell efficiency*”, *Chemistry - A European Journal* 19, 14814 (2013)
- A. Carreté, A. Shavel, X. Fontané, J. Montserrat, J. Fan, M. Ibáñez, E. Saucedo, A. Pérez-Rodríguez, A. Cabot, “*Antimony-Based Ligand Exchange to Promote Crystallization in Spray-Deposited  $Cu_2ZnSnSe_4$  solar cells*”, *Journal of the American Chemical Society* - Accepted
- F.A. Pulgarin-Agudelo, M. Placidi, A. Fairbrother, X. Fontané, V. Izquierdo-Roca, P.J. Sebastian, F. Ramos, B. Pina, A. Pérez-Rodríguez and E. Saucedo, “*Synthesis of  $CuInSe_2$  nanopowders by microwave assisted solvothermal method*”, *International Journal of Nanotechnology* - Accepted
- M. Placidi, V. Izquierdo-Roca, A. Pérez-Tomás, X. Fontané, M. Espíndola-Rodríguez, A. Fairbrother, S. López-Marino, M. Zabala, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo, “*Synthesis of large area  $MoS_2$  monolayers by exfoliation of sulfurized Mo films grown on glass*”, *Advanced Functional Materials* - Submitted
- M. Espíndola-Rodríguez, D. Sylla, X. Fontané, M. Placidi, A. Fairbrother, V. Izquierdo-Roca, S. López-Marino, A. Pérez-Rodríguez, O. Vigil-Galán, E. Saucedo, “*Preparation of  $Cu_2ZnSnS_4$  films by spray pyrolysis technique under inert atmosphere*”, *Solar Energy Materials & Solar Cells* - Submitted





## **Anexo**

# Investigation of compositional inhomogeneities in complex polycrystalline Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> layers for solar cells

X. Fontané,<sup>1</sup> V. Izquierdo-Roca,<sup>1</sup> L. Calvo-Barrio,<sup>1,2</sup> A. Pérez-Rodríguez,<sup>1,3,a)</sup>

J. R. Morante,<sup>1,3</sup> Dominik Guettler,<sup>4</sup> A. Eicke,<sup>5</sup> and A. N. Tiwari<sup>4</sup>

<sup>1</sup>M-2E/XaRMAE/IN<sup>2</sup>UB, Departament d'Electrònica, Universitat de Barcelona, C. Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Spain

<sup>2</sup>Lab. Anàlisis de Superfícies, SCT, Univ. Barcelona, C. Lluís Solé i Sabarís 1-3, 08028 Barcelona, Spain

<sup>3</sup>IREC, Catalonia Institute for Energy Research, C. Josep Pla 2 B2, 08019 Barcelona, Spain

<sup>4</sup>Laboratory for Thin Films and Photovoltaics, EMPA (Swiss Federal Laboratories for Material Testing and Research), Überlandstrasse 129, CH-8600 Dübendorf, Switzerland

<sup>5</sup>Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW), Industriestraße 6, 70565 Stuttgart, Germany

(Received 15 October 2009; accepted 8 December 2009; published online 31 December 2009)

In-depth resolved composition inhomogeneities of polycrystalline Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) complex layers for high efficiency solar cells were investigated with Raman scattering measurements. In-depth resolved analysis of the frequency of the main CIGS Raman mode in the spectra measured after sputtering of the layers at different depths lead to identification of different compositions across the layer thickness. These data are in good agreement at both qualitative and quantitative levels with the in-depth resolved composition analysis of the samples by sputtered neutral mass spectroscopy. In addition, Raman measurements also allow detection of additional phases as ordered vacancy compounds. © 2009 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3280049]

Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) based alloys have shown promising potential for the development of high efficiency thin film solar cells as a record efficiency of 19.9% has been reported at laboratory scale.<sup>1</sup> It is well known that chemical composition, especially the Ga/(Ga+In), Cu/(In+Ga) ratios in CIGS play a critical role in achieving high photovoltaic conversion efficiency since they influence the microstructure, optical and electronic properties of the quaternary semiconductor compound. Incorporation of Ga in the CuInSe<sub>2</sub> chalcopyrite lattice allows to change the direct band gap in the semiconductor between the values corresponding to the parent compounds (CuInSe<sub>2</sub>:1.04 eV, CuGaSe<sub>2</sub>:1.68 eV) while ordered vacancy compound (OVC) group-III rich phases, e.g., Cu(In,Ga)<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> yield to quite different optical and electrical properties but still relevant for solar cells. Depth profile composition measurements—performed with sputtered neutral mass spectroscopy (SNMS)—of the high efficiency solar cells have revealed that CIGS absorber layers have a complex graded composition across the layer thickness. Control of the in-depth distribution of Ga is a key feature in order to achieve layers with double graded band-gap profiles for the development of higher efficiency devices.<sup>2,3</sup> Development of such a complex layer with inhomogeneous composition profiles implies also the need for characterization techniques able to give relevant information related to the Ga incorporation at different regions in the layers using simple experimental procedures. Here we report that in-depth resolved Raman scattering measurements of the vibration modes of the layer lead to identification of different compositions and phases across the layer thickness. These data agree with the in-depth resolved compositional analysis of the samples by SNMS.

Raman scattering is an optical non destructive technique specially suited for the characterization of complex semiconductors and alloys. The use of Micro-Raman measurements has been recently reported for the investigation, at qualitative level, of composition inhomogeneities in CuIn(S,Se)<sub>2</sub> layers.<sup>4</sup> In the case of CIGS alloys, the frequency of the main A<sub>1</sub> Raman mode increases linearly with the Ga content<sup>5,6</sup> from the position corresponding to stoichiometric CuInSe<sub>2</sub> (reported at 173 cm<sup>-1</sup> at 300 K)<sup>7</sup> to that of stoichiometric CuGaSe<sub>2</sub> (reported at 184 cm<sup>-1</sup> at 300 K).<sup>8</sup> This linear dependence has been employed to make a quantitative estimation of the Ga/(Ga+In) content ratio at different regions of the layer.

Investigations were performed on evaporated CIGS layers grown on Mo coated soda-lime glass substrates that contain Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as intermediate diffusion barrier layer. CIGS layers of about 2 μm thickness were grown with a three stage co-evaporation process,<sup>9-11</sup> substrate temperature during deposition was kept below 450 °C and a controlled amount of Na was added in CIGS with a postdeposition treatment method.<sup>12</sup> Such a low temperature growth process—relevant for flexible solar cell development on polymer film—yields high photovoltaic conversion efficiencies in the range of 14% to 14.5%, while deposition at higher temperature (above 550 °C) yields >18% efficiency cells on glass substrates.

Figure 1 shows a typical cross-section image of a solar cell developed with a low temperature grown CIGS layer with inhomogeneous grain size distribution across the layer thickness. This image was obtained using a Zeiss LEO 1530 scanning electron microscope (SEM). A comprehensive characterization was performed with in-depth resolved Raman spectroscopy and SNMS. Raman scattering measurements were performed in backscattering configuration by focusing the 514.5 nm line of an Ar<sup>+</sup> laser on the samples. In-depth resolved measurements were made by acquiring sequentially

<sup>a)</sup>Electronic mail: aperezr@irec.cat.

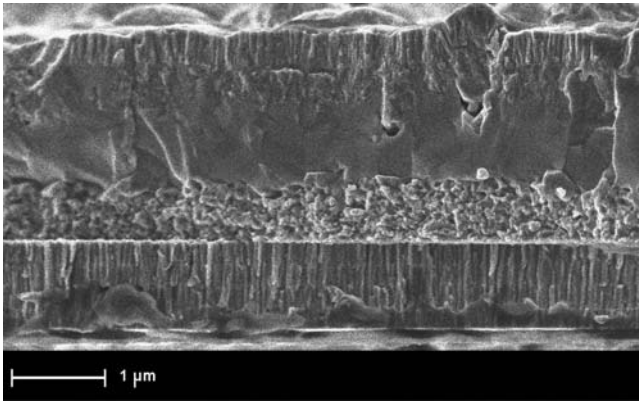


FIG. 1. SEM image of the cross-section of a solar cell developed with the low temperature grown CIGS layer.

a series of Raman spectra after sputtering the sample with the  $\text{Ar}^+$  beam from a Phi 670 scanning Auger nanoprobe.<sup>13</sup> Estimated penetration depth of scattered light is about 100 nm. To minimize damage in the sputtered region, the energy of the  $\text{Ar}^+$  beam during ion sputtering was kept below 5 keV. The estimated sputter rate is about 47 nm/min. To avoid effects related to lateral inhomogeneities as well as potential heating effects that might appear when using a microscopic objective, measurements were performed with a macroscopic excitation spot (about 100  $\mu\text{m}$ ), with an excitation power of 20 mW. In-depth chemical composition profiles in the layer were investigated by means of SNMS using a LHS10 system with SSM 200 (electron-beam SNMS). For sputter erosion the samples were etched by a focused 5 keV  $\text{Ar}^+$  ion beam incident at  $60^\circ$  to the surface normal, scanned over an area of  $3 \times 2 \text{ mm}^2$ . The elemental concentrations were obtained by normalizing the spectra to the overall layer concentration as measured by x-ray fluorescence.

Figure 2 shows the sequence of Raman spectra measured after sputtering the layer at different depths. The spectrum from the surface of the layer (curve a) is characterized by the presence of a broad contribution at the  $155 \text{ cm}^{-1}$  spectral region, in addition to the main  $A_1$  peak from the CIGS phase

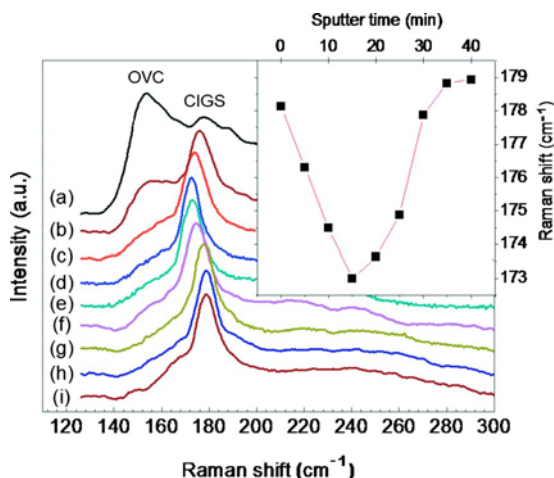


FIG. 2. (Color online) Raman spectra measured after sputtering the CIGS layer with different times: (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 15 min, (e) 20 min, (f) 25 min, (g) 30 min, (h) 35 min, and (i) 40 min. The spectra are normalized to the intensity of the main  $A_1$  CIGS mode, and spectra obtained after different sputter times are vertically shifted. Inset in the figure shows the plot of the frequency of the  $A_1$  CIGS mode vs sputter time.

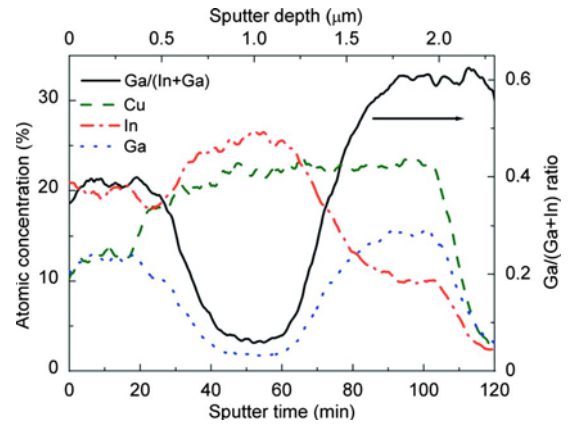


FIG. 3. (Color online) Elemental in-depth distribution and relative  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  concentration as obtained by SNMS measurements.

at about  $178 \text{ cm}^{-1}$ . The contribution at the  $155 \text{ cm}^{-1}$  spectral region has been identified as the main vibrational mode characteristic for a Cu-poor OVC phase.<sup>14</sup> The presence of this mode in the spectrum suggests a Cu-poor surface composition in the CIGS layer. On the other hand, the  $A_1$  CIGS mode is shifted toward higher frequencies in relation to that from  $\text{CuInSe}_2$  ( $173 \text{ cm}^{-1}$ ). This indicates the presence of a significant Ga content at the surface region. Quantification of the exact Ga content in this case is compromised by the possible existence of an additional contribution to the shift of the  $A_1$  mode toward higher frequencies that would be related to the lack of Cu in this region, as reported in Ref. 15.

The spectrum recorded with a sputter time of 5 min shows a similar contribution at the  $155 \text{ cm}^{-1}$  spectral region, although with a lower relative intensity in relation to that of the main  $A_1$  CIGS mode. For sputter times  $\geq 10$  min (corresponding to depths larger than about 470 nm), no evidence is obtained on the presence of an OVC phase. The contribution that appears in this spectral region is related to damage induced during the sputter process. Complementary micro-Raman measurements performed with the laser spot directly focused on the sample cross section (not shown) confirm the absence of the OVC contribution inside the layer. On the other hand, the main  $A_1$  CIGS mode in the spectra is not affected by these effects. The inset in Fig. 2 shows the dependence of the frequency of the  $A_1$  mode on the sputter time. These measurements show the existence of an inhomogeneous composition grading: a minimum frequency value of about  $173 \text{ cm}^{-1}$ —corresponding to a region with very low Ga content—is observed at the intermediate region of the layer. At higher depths, the frequency of the mode increases, and a maximum frequency of about  $178.9 \text{ cm}^{-1}$ —corresponding to a region with an estimated relative  $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$  content of the order of 54%—is observed at the region close to the back interface with the Mo coated substrate.

The observations of double grading, i.e., high Ga content at front surface and back interface with intermediate region of low content are in agreement with the SNMS measurements of elemental depth profile across layer thickness (Fig. 3). SNMS measurements corroborate the existence of a Cu-poor surface region, an intermediate Ga poor region and a Ga rich back region. The relative  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$  content of about

60% at the back region is in good agreement with the value of about 54%, determined by Raman scattering. Differences in these values could be related to additional effects affecting the frequency of the Raman lines, as the presence of stress. In any case, it is interesting to remark the similarity between the quantitative values estimated from both techniques, being their relative difference of the order of 10%.

The present work demonstrates the ability of in-depth resolved Raman scattering measurements for investigation of structural and compositional inhomogeneities in CIGS quaternary layers with complex grading profiles elements and chemical phases. In comparison with other in-depth resolved techniques, such as SNMS, Raman scattering allows also detection of additional phases as those related to OVC compounds. A simpler experimental procedure for detection of in-depth compositional inhomogeneities could be achieved by the use of a Raman microprobe system. In this case, measurements performed with the laser spot directly focused at different positions from the cross-section of the layers could allow detection of regions with different chemical composition without the need for sputtering of the layer surface to different depths.<sup>4,16</sup> However, these measurements might be conditioned by the relatively high size of the laser spot of the order of 0.7–1  $\mu\text{m}$ , depending on the excitation wavelength. For a compositionally inhomogeneous layer this implies that adjacent regions of different composition in the layer might contribute to the spectrum measured with the laser spot at a given position. In this sense, further advances with higher spatial resolution, e.g., confocal or nano-Raman tools can provide better quantified composition with higher lateral resolution in future.

This work was funded by the LARCIS project (Grant No. SES6-CT-2005-019757) of the sixth FM Programme of the European Commission.

- <sup>1</sup>I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To, and R. Noufi, *Prog. Photovoltaics* **16**, 235 (2008).
- <sup>2</sup>A. Dhingra and A. Rothwarf, *IEEE Trans. Electron Devices* **43**, 613 (1996).
- <sup>3</sup>J. Song, S. S. Li, C. H. Huang, O. D. Crisalle, and T. J. Anderson, *Solid-State Electron.* **48**, 73 (2004).
- <sup>4</sup>V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, J. Álvarez-García, L. Calvo-Barrio, A. Pérez-Rodríguez, J. R. Morante, C. M. Ruiz, E. Saucedo, and V. Bermúdez, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 061915 (2009).
- <sup>5</sup>D. Papadimitriou, N. Esser, and C. Xue, *Phys. Status Solidi B* **242**, 2633 (2005).
- <sup>6</sup>H. Tanino, H. Deai, and H. Nakanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 436 (1993).
- <sup>7</sup>J. Álvarez-García, B. Barcones, A. Pérez-Rodríguez, A. Romano-Rodríguez, J. R. Morante, A. Janotti, S.-H. Wei, and R. Scheer, *Phys. Rev. B* **71**, 054303 (2005).
- <sup>8</sup>C. Rincón and F. J. Ramírez, *J. Appl. Phys.* **72**, 4321 (1992).
- <sup>9</sup>A. M. Gabor, J. R. Tuttle, D. S. Albin, M. A. Contreras, R. Noufi, and A. M. Hermann, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 198 (1994).
- <sup>10</sup>A. Romeo, M. Terheggen, D. Abou-Ras, D. L. Bätzner, F.-J. Haig, M. Kälin, D. Rudmann, and A. N. Tiwari, *Prog. Photovoltaics* **12**, 93 (2004).
- <sup>11</sup>J. Hedström, H. J. Olsen, M. Bodegard, A. Kylner, L. Stolt, D. Hariskos, M. Ruckh, and H. W. Schock, *23rd IEEE Photovoltaics Specialists Conference* (IEEE, New York, 1993), pp. 364–367.
- <sup>12</sup>D. Rudmann, A. F. da Cunha, M. Kaelin, F. Kurdesau, H. Zogg, A. N. Tiwari, and G. Bilger, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1129 (2004).
- <sup>13</sup>L. Calvo-Barrio, A. Pérez-Rodríguez, J. Álvarez-García, A. Romano-Rodríguez, B. Barcones, J. R. Morante, K. Siemer, I. Luck, R. Klenk, and R. Scheer, *Vacuum* **63**, 315 (2001).
- <sup>14</sup>Ch.-M. Xu, X.-L. Xu, J. Xu, X.-J. Yang, J. Zuo, N. Kong, W.-H. Huang, and H.-T. Liu, *Semicond. Sci. Technol.* **19**, 1201 (2004).
- <sup>15</sup>W. Witte, R. Kniese, and M. Powalla, *Thin Solid Films* **517**, 867 (2008).
- <sup>16</sup>W. Witte, R. Kniese, A. Eicke, and M. Powalla, *Proceedings of the Fourth IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, (IEEE, Piscataway, NJ, 2006), p. 553–556.



## Vibrational properties of stannite and kesterite type compounds: Raman scattering analysis of $\text{Cu}_2(\text{Fe,Zn})\text{SnS}_4$

X. Fontané<sup>a</sup>, V. Izquierdo-Roca<sup>a</sup>, E. Saucedo<sup>a</sup>, S. Schorr<sup>b</sup>, V.O. Yukhymchuk<sup>c</sup>, M.Ya. Valakh<sup>c</sup>, A. Pérez-Rodríguez<sup>a,d,\*</sup>, J.R. Morante<sup>a,d</sup>

<sup>a</sup>IREC: Catalonia Institute for Energy Research, C. Jardins de les Dones de Negre 1, Sant Adrià del Besòs, Barcelona 08930, Spain

<sup>b</sup>Free University Berlin, Institute of Geological Sciences, Malteserstr. 74–100, Berlin, Germany

<sup>c</sup>V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences, Prospekt Nauki 41, Kiev 03028, Ukraine

<sup>d</sup>IN<sup>2</sup>UB, Departament d'Electrònica, Universitat de Barcelona, C. Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 7 May 2012

Received in revised form 6 June 2012

Accepted 7 June 2012

Available online 20 June 2012

#### Keywords:

Raman scattering

Stannite

Kesterite

$\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Solar cell

### ABSTRACT

This work reports the analysis of the vibrational properties of stannite–kesterite  $\text{Cu}_2(\text{Fe,Zn})\text{SnS}_4$  compounds that has been performed by Raman scattering measurements. The detailed analysis of the experimental spectra has allowed determining the frequency and symmetry assignment of the main and weaker peaks from both stannite  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  (CFTS) and kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) phases. The measurements performed in the kesterite CZTS samples have also revealed the presence of local inhomogeneities that are characterised by an additional peak in the spectra at about  $331\text{ cm}^{-1}$ . This peak has been related to the presence in these local regions of a high degree of disorder in the cation sublattice, in agreement with previous neutron diffraction analysis in similar samples. Finally, the spectra from the solid solution alloys show a one-mode behaviour of the main A/A<sub>1</sub> peak with the chemical composition.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Quaternary chalcogenides as  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  (CFTS),  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) and related compounds are receiving in the last years a strong interest for the replacement of  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  (CIGS) based absorbers in CIGS thin film photovoltaic technologies. In contrast with CIGS, these compounds are only formed by earth abundant or low cost elements, which is important to ensure the development of a photovoltaic sustainable technology compatible with their future massive deployment. Recently, a record 10.1% efficient solar cell has been reported [1]. This result confirms the suitability of these compounds for cost-efficient photovoltaic devices, and is stimulating further research efforts towards the development of these technologies.

C(F,Z)TS compounds are described according to the structural models of two natural minerals, the stannite (space group  $I\bar{4}2m$ ) and the kesterite (space group  $I\bar{4}$ ). These two crystallographic forms are very close with the only difference in the distribution of the cations in the tetrahedral sites [2]. This makes very difficult

to differentiate experimentally between these two structures. Similar to the chalcopyrite CIGS, the kesterite type and stannite type structures are derived from the sphalerite type structure (cubic) where, from 4 formula units ( $\text{Zn}_4\text{S}_4$ ), 3 divalent atoms are substituted to 2 monovalents (Cu) and 1 trivalent (Sn).

Neutron diffraction experiments with subsequent Rietveld analysis on powder synthetic samples have revealed that CFTS crystallises in the stannite type structure, while CZTS crystallises in the kesterite type structure [3,4]. However, the existence of structural or phase inhomogeneities in the absorbers still needs to be clarified, particularly since their presence can have a direct impact on the characteristics of the solar cells. Distinction between the different structural phases expected in these systems by X-ray diffraction techniques is strongly compromised by the strong similarity in the position of the main diffraction peaks from the different phases.

In this framework, this work reports a systematic analysis of the vibrational properties of stannite–kesterite  $\text{Cu}_2(\text{Fe,Zn})\text{SnS}_4$  compounds that has been performed by Raman scattering measurements. In contrast with XRD based techniques, Raman scattering can provide with more reliable information about the crystalline structure of the samples and the potential presence of structural and chemical inhomogeneities as secondary phases or polytypes. In this sense, very promising results have recently been reported

\* Corresponding author at: IREC: Catalonia Institute for Energy Research, C. Jardins de les Dones de Negre 1, Sant Adrià del Besòs, Barcelona 08930, Spain. Tel.: +34 933 563 615; fax: +34 933 563 802

E-mail address: [aperez@irec.cat](mailto:aperez@irec.cat) (A. Pérez-Rodríguez).



on the detection by Raman scattering of secondary phases in CZTS device grade absorbers as ZnS [5,6]. However, exploitation of the potential of these techniques for the crystalline assessment of advanced chalcogenide compounds requires for a deeper knowledge of the vibrational properties of these materials, and their dependence on the chemical composition and crystalline structure. With this goal, this work reports the detailed Raman scattering analysis of samples grown with different compositions and crystalline structures, ranging from stoichiometric stannite  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  to stoichiometric kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .

## 2. Experimental

$\text{Cu}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{SnS}_4$  powder samples with  $0 \leq x \leq 1$  were prepared from pure elements following the standard technique based in the solid state reaction of the pure elements in sealed evacuated silica tubes, following the method described in [3]. Initially the ampoules were heated to 250, 450 °C and finally to 750 °C, the temperature steps should boost the reaction of sulphur with the metals to avoid an explosion of the ampoules at higher temperatures due to the high sulfur vapour pressure. Afterwards the samples were homogenised by grinding in an agate mortar and pressed to pellets which were again annealed at 750 °C in sealed evacuated silica tubes. A further homogenisation and annealing at 750 °C followed. Samples were finally quenched in ice water.

The chemical composition of the samples was determined by electron microprobe analysis (CAMECA SX100, 20 kV/20 nA, standards:  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{SnO}_2$ ) with an accuracy of  $\pm 1$  at.%. The detailed crystalline analysis of similar samples has been reported in [3,4] by the combination of neutron and X-ray powder diffraction. For  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  the stannite type cation ordering was observed, whereas a disordered kesterite structure was obtained for  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . In this structure, Cu occupies the 2a site, Zn and the remaining Cu are disordered on 2c ( $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$ ) and 2d ( $0, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$ ) sites. The cross-over from stannite to kesterite in the  $\text{Cu}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{SnS}_4$  solid solution was interpreted assuming a 3-stage process of cation exchange among the positions at  $(0, 0, 0)$ ,  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$  and  $(0, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ , including  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  while  $\text{Sn}^{4+}$  cations do not take part in this process and remain on the 2b site. Moreover the crossover was also visible in the ratio of the lattice parameter  $c/(2a)$ , showing a characteristic dependence on chemical composition, with a transition towards the kesterite structure for values of  $x \geq 0.7$  ( $c/2a > 1$ ).

Raman scattering measurements were performed in back scattering configuration with a T64000 Horiba Jobin-Yvon spectrometer. Polarisation measurements were done under different parallel ( $\langle z|x|x|z \rangle$ ) and perpendicular ( $\langle z|xy|z \rangle$ ) polarisation configurations with an excitation wavelength of 514 nm and a spot size diameter of 100  $\mu\text{m}$ . This ensured excitation of a high number of randomly orientated microcrystalline grains in the powder samples. In order to minimise the presence of thermal effects in the spectra, excitation power on the sample surface was kept below 10 mW. Complementary Raman microprobe measurements (laser spot of about 1.25  $\mu\text{m}$  on the sample) were performed in selected regions of the samples.

**Table 1**

Frequency and proposed mode assignment of Raman peaks from  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ , compared with experimental data reported in Ref. [7]

This work ( $\text{cm}^{-1}$ )	Sym.	Ref. [7] ( $\text{cm}^{-1}$ )
64	E	
73	E	75 (IR)
91	E	96 (IR)
142	E	144 (IR)
253	$B_2$	252 (IR)
285	$A_1$	286
300	$B_2$	302 (IR)
318	$A_1$	318
340	E	344 (IR)
352	$B_2$	350

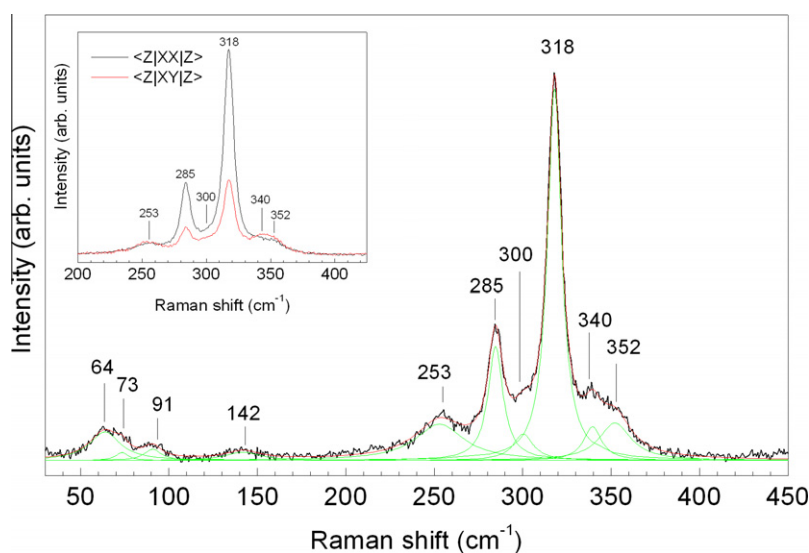
## 3. Results and discussion

### 3.1. Raman scattering analysis of $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ stannite

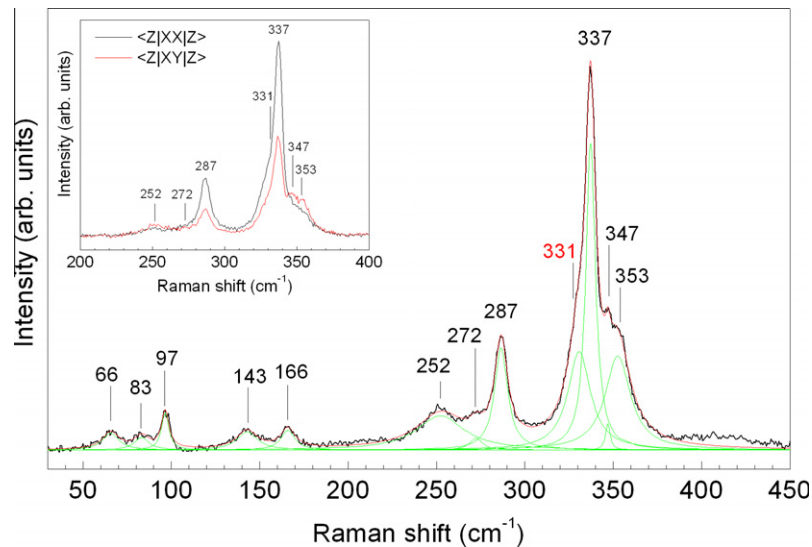
From the vibrational point of view, the zone centre phonon representation of the optical modes of the stannite structure (space group  $I\bar{4}2m$ ) can be written as:  $\Gamma = 2 A_1 \oplus A_2 \oplus 2 B_1 \oplus 4 B_2 \oplus 6 E$  [7,8]. From these modes, only the  $A_2$  one is not Raman active. The  $B_2$  and E modes are also IR active, and they present LO-TO splitting due to their polar character. From all these modes the  $A_1$  symmetry ones are expected to be the strongest lines in the Raman spectra, in agreement with the behaviour observed for the closely related chalcopyrite crystals [9].

This agrees with the spectrum measured in the CFTS sample, as shown in Fig. 1. This spectrum is characterised by the presence of two dominant peaks at 318 and 285  $\text{cm}^{-1}$  that have been identified with the main  $A_1$  modes from the stannite structure. This assignment is consistent with the behaviour of the spectra measured under different polarisation configurations (inset in Fig. 1), which show a significant decrease in the intensity of the peaks in the spectrum measured in perpendicular configuration in relation to that measured with parallel configuration. The frequency of these peaks also agrees with the main CFTS Raman bands reported in [7].

Fitting of the spectra with the Lorentzian curves shown in Fig. 1 has allowed identifying additional weaker contributions at 64, 73, 91, 142, 253, 300, 340 and 352  $\text{cm}^{-1}$ . The peaks at 73, 91, 142, 253,



**Fig. 1.** Raman spectrum from  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  sample, with the different contributions as deduced from the fitting of the different peaks with Lorentzian curves (green lines). Inset in the Fig. shows the Raman spectra under parallel (black) and perpendicular (red) polarisation configurations in the 200–400  $\text{cm}^{-1}$  spectral region (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article).



**Fig. 2.** Raman spectrum from  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  sample, with the different contributions as deduced from the fitting of the different peaks with lorentzian curves (green lines). Inset in the Fig. shows the Raman spectra under parallel (black) and perpendicular (red) polarisation configurations in the 200–400  $\text{cm}^{-1}$  spectral region (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article).

300 and 340  $\text{cm}^{-1}$  are in good agreement with the frequencies of the IR peaks reported for this compound at 75, 96, 144, 252, 302 and 344  $\text{cm}^{-1}$  [7]. Moreover, the peak at 352  $\text{cm}^{-1}$  agrees with a weak Raman peak reported at 350  $\text{cm}^{-1}$  in [7]. The analysis of the spectra measured under different polarisation configurations shows that the peaks located at 64, 73, 91, 142 and 340  $\text{cm}^{-1}$  have an increase in their intensity when measured under parallel configuration, while peaks located at 253, 300 and 352  $\text{cm}^{-1}$  tend to have a similar intensity in both parallel and perpendicular configurations. This suggests a tentative identification of the peaks located at 64, 73, 91, 142 and 340  $\text{cm}^{-1}$  with E symmetry modes, while peaks at 253, 300 and 352  $\text{cm}^{-1}$  are tentatively attributed to  $B_2$  symmetry modes. Table 1. summarises the frequency and proposed mode assignment of the peaks observed in the CZTS sample, together with the data reported in the literature.

### 3.2. Raman scattering analysis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ kesterite

The zone centre phonon representation of the optical modes of the kesterite structure (space group  $I\bar{4}$ ) can be written as:  $\Gamma = 3 A \oplus 6 B \oplus 6 E$  [7,8]. In this case, all the modes are Raman active. Besides, B and E modes are also IR active and present LO-TO splitting.

**Table 2**

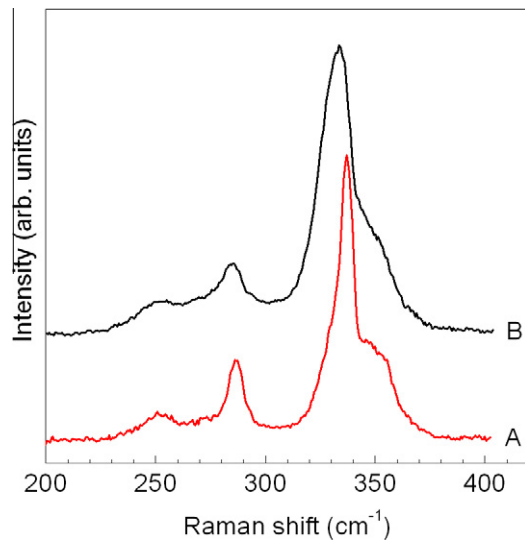
Frequency and proposed mode assignment of Raman peaks from  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , compared with experimental data reported in Refs. [5,7,10–12] and with the frequencies calculated for kesterite CZTS in Ref. [8].

This Work ( $\text{cm}^{-1}$ )	Sym.	Ref. [8] (Calc.) ( $\text{cm}^{-1}$ )	Sym	Ref. [5] ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ref. [10] ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ref. [11] ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ref. [12] ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ref. [7] ( $\text{cm}^{-1}$ )
66	E/B	79.2 79.2	E(TO/LO)					68 (IR)
83	E/B	92.3 93.1	B(TO/LO)					86 (IR)
97	E/B	101.4 101.4/ 104.2 104.3	E(TO/LO) B(TO/LO)	96				
143	E/B							143 (IR)
166	E/B	166.1 166.2/ 179.6 179.9	E(TO/LO)/ B(TO/LO)	166				168 (IR)
252	E/B	269.1 285.1	B(TO/LO)			256–257	251–252	255 (IR)
272	E/B	278.2 289.8	E(TO/LO)					
287	A	302.1	A	286	287	288	288–289	285
		309	A					
		309.7 314.1	E(TO/LO)					
337	A	335.2	A	337	338	338–339	337–338	336
		332.7 336.1	B(TO/LO)					
347	E/B	341.4	E(TO)					
353	E/B	353.2/354.8	E(LO)/B(TO)	352			352–354	351 (IR)
		366.4	B(LO)	370	368		372–374	

Fig. 2 shows the Raman spectrum measured from the CZTS sample, together with the fitting of the peaks with lorentzian curves. The spectrum shows two dominant peaks at 287  $\text{cm}^{-1}$  and 337  $\text{cm}^{-1}$ , that are identified with A symmetry modes. The spectra measured under different polarisation configurations (inset in Fig. 2) show a significant decrease of the intensity of these peaks in the spectrum measured under perpendicular configuration, in relation to that measured under parallel configuration. This is consistent with the identification of these peaks with A symmetry modes. The frequencies of these modes are in good agreement with those previously reported in the literature for the dominant peaks in the Raman spectra characteristic of CZTS [5,7,8,10–12], even if in some cases (as in Ref. [7]) CZTS is assumed to have a stannite crystalline structure. The frequency of the main peak is also close to that theoretically calculated for both the kesterite (A mode at 335  $\text{cm}^{-1}$ ) and stannite ( $A_1$  mode at 332.7  $\text{cm}^{-1}$ ) phases of CZTS by Gürel et al. [8].

The spectra from Fig. 2 also show weaker contributions at 66, 83, 97, 143, 166, 252, 272, 347 and 353  $\text{cm}^{-1}$ , that are attributed to E and B symmetry modes. The peaks at 66, 83, 143, 166, 252 and 353  $\text{cm}^{-1}$  are in good agreement with the position of the IR peaks reported at 68, 86, 143, 168, 255 and 351  $\text{cm}^{-1}$  by Himrich et al. [7], that assume CZTS to crystallise in the stannite structure. This suggests the existence of a strong similarity between the





**Fig. 3.** Raman spectra measured from different regions of the  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  sample, showing the main contributions in the 200–400  $\text{cm}^{-1}$  spectral region. Spectrum from region B is characterised by dominance of the additional peak at about 331  $\text{cm}^{-1}$ .

Raman spectra from both crystalline structures. Peaks at about 96  $\text{cm}^{-1}$  (close to the peak at 97  $\text{cm}^{-1}$ ) and 352  $\text{cm}^{-1}$  (close to the peak at 353  $\text{cm}^{-1}$ ) have also been experimentally observed in the Raman spectra from CZTS samples [5,12]. The peak at 353  $\text{cm}^{-1}$  also appears close to the dominant one characteristic of ZnS [13]. However, Raman scattering measurements performed with UV excitation conditions (325 nm excitation wavelength) allow to exclude the presence of this secondary phase in this sample: At these excitation conditions a significant increase in the relative intensity of the main ZnS mode is to be expected due to the existence of a pre-resonant excitation of the peak [5,6]. Finally, the position of all these peaks is relatively close to the frequency of the modes theoretically calculated in [8] for a CZTS kesterite structure,

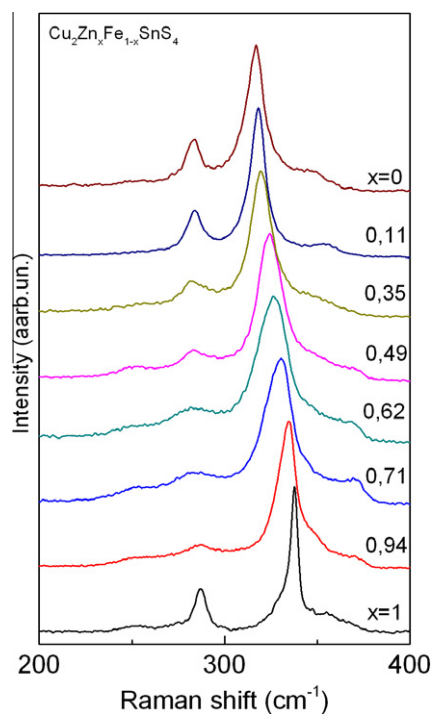
being in most of the cases the calculated frequencies between 2% and 16% higher than the experimental ones. Taking into account the accuracy of the calculation method, this is a reasonable agreement.

The identification of these weaker peaks with E and B symmetry modes agrees with the polarisation measurements performed in this sample: In this case peaks measured in perpendicular configuration tend to have a very similar or higher intensity than those from the spectrum measured in parallel configuration, as shown in the inset in Fig. 2. Distinction between the peaks that increase the intensity and those where the intensity is constant is more complex in this case because of the higher level of noise, specially at the low frequency region of the spectra. Table 2. summarises the frequency and proposed mode assignment of the peaks observed in the CZTS sample, together with the data reported in the literature.

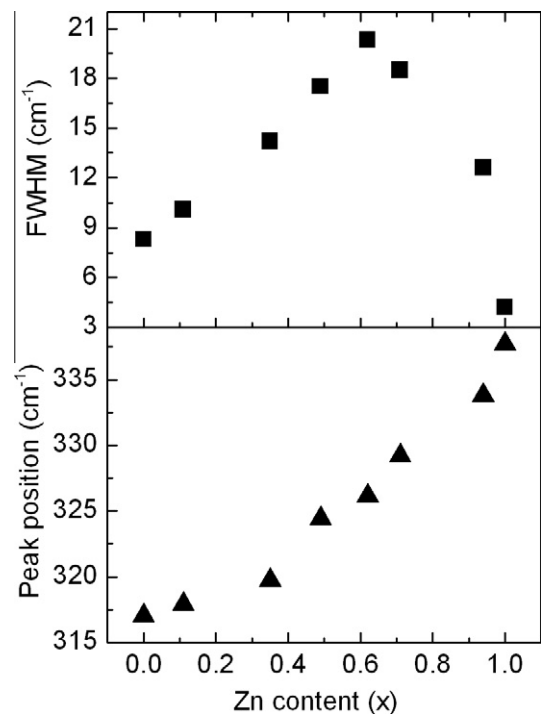
On the other hand, the experimental spectrum in Fig. 2 also shows an additional contribution that appears at about 331  $\text{cm}^{-1}$  (labelled in red). Changing the location of the measuring spot leads to the observation of regions in the sample where this additional peak becomes the dominant one, as shown in Fig. 3. This indicates that this peak is not specific of the kesterite structure, but is related to the existence of local structural inhomogeneities.

Position of this peak does not agree with those reported for the main ternary or binary secondary phases expected in CZTS: Main peaks from the expected ternary phases are reported at 290  $\text{cm}^{-1}$  (monoclinic  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ), 303  $\text{cm}^{-1}$  (cubic  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ) and 318  $\text{cm}^{-1}$  (orthorhombic  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$ ) [14,15]. Binary phases as SnS or  $\text{SnS}_2$  have main Raman peaks at 190 and 314  $\text{cm}^{-1}$ , respectively, while Cu–S phases are characterised by a main peak in the 475  $\text{cm}^{-1}$  spectral region, and ZnS has a dominant peak in the 350  $\text{cm}^{-1}$  spectral region [5,6,13–15].

According to this, the additional contribution at the 331  $\text{cm}^{-1}$  spectral region has been attributed to the presence of regions in the sample with a highly disordered distribution of Cu and Zn atoms, in agreement with the neutron diffraction data reported in similar samples in [3]. In this previous study, no evidence was found on the presence of secondary phases in the CZTS samples.



**Fig. 4.** Raman spectra measured from the  $\text{Cu}_2(\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x})\text{SnS}_4$  alloys, showing the main contributions in the 200–400  $\text{cm}^{-1}$  spectral region.



**Fig. 5.** FWHM and frequency of the main Raman peak in the spectra from Fig. 4 versus relative Fe/(Fe + Zn) content ( $x$ ). The error in  $x$  is lower to 1%

Disordered distribution of Cu and Zn atoms likely leads to the presence of a high content of  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  and  $\text{Zn}_{\text{Cu}}$  antisite defects that would degrade the crystalline quality of these regions. The co-existence in the spectra of this peak with the main A kesterite mode at  $337\text{ cm}^{-1}$  indicates that these regions co-exist with kesterite regions with higher structural and crystalline quality. The existence of a highly disordered distribution of cations in these domains would lead to a relaxation of the q-conservation rule, with a shift of the Raman peak towards lower frequencies [16].

This agrees with the higher width at half maximum of the main Raman peak in these regions, as shown in Fig. 3. In addition, the presence of a stress component in these domains contributing also to this red shift of the mode cannot be excluded.

### 3.3. Vibrational characterisation of $\text{Cu}_2(\text{Fe,Zn})\text{SnS}_4$ alloys

Fig. 4 shows the Raman spectra measured in the  $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{SnS}_4$  alloys, in the spectral region between 200 and  $400\text{ cm}^{-1}$ . This is the region where main changes in the spectra take place. These measurements were made with the Raman microprobe system in selected regions of the samples with higher crystalline quality, as reflected in the FWHM and intensity of the main Raman lines. As shown in the Figure, all the spectra are characterised by two main  $A_1$  modes from the CFTS stannite structure at 285 and  $318\text{ cm}^{-1}$  that convert into the two main A modes from the CZTS kesterite structure at similar frequencies of about 287 and  $337\text{ cm}^{-1}$ . These similar values are due to the fact that all these modes involve only vibrations of the S atoms. Consequently they are independent from mass effects and only the dominant peak at higher frequencies shows a certain dependence on the Fe–S / Zn–S force constants.

The frequency and Full Width at Half Maximum (FWHM) of the main  $A/A_1$  peak are plotted in Fig. 5 versus the chemical composition of the alloy. As shown in the Figure, the peaks measured on the pentenary alloys are also characterised by a significant broadening of the mode, that is maximum for values of composition  $x \sim 0.6$ . This is also accompanied by a significant decrease in the intensity of the  $A/A_1$  peak at  $285\text{--}287\text{ cm}^{-1}$ . These features are attributed to the existence of disorder effects in the mixed crystals, related to the structural transition from the stannite to the kesterite crystalline structures.

The decrease of the FWHM for values of  $x > 0.6$  correlates with the previous observation of a crossover in the ratio of the lattice parameter  $c/(2a)$ , with a transition towards the kesterite structure for values of  $x \geq 0.7$  ( $c/2a > 1$ ) as reported by Shorr et al. from the neutron diffraction analysis of similar samples [3].

## 4. Conclusions

The systematic analysis by Raman scattering of the vibrational properties of stannite and kesterite type  $\text{Cu}_2(\text{Fe,Zn})\text{SnS}_4$  has allowed the identification and symmetry assignment of the main Raman active vibrational modes of these compounds. The experimental results suggest the existence of strong similarities in the Raman spectra from both stannite and kesterite crystalline structures: in both cases the spectra are dominated by two peaks corresponding to vibrational modes with  $A_1$  (stannite) or A (kesterite) symmetry. These modes appear in the  $280\text{--}340\text{ cm}^{-1}$  spectral region, and involve vibrations only of the S atoms. On the other hand, in the experimental conditions used in this work, we have not been able to observe the third A symmetry mode predicted from group theory analysis for the kesterite crystalline structure. Theoretical calculations performed in [8] for CZTS in both stannite and kesterite structures predict this mode to be also located in the same frequency region about  $300\text{ cm}^{-1}$ . This suggests a much low-

er Raman efficiency of this mode in relation to the dominating ones.

Characterisation of the kesterite CZTS samples has also revealed the presence of local inhomogeneities that are characterised by an additional peak in the spectra at about  $331\text{ cm}^{-1}$ . This peak has been related to the presence in these local regions of a high degree of disorder in the cation sublattice, in agreement with the neutron diffraction data reported in similar samples in [3].

On the other hand, the careful fitting of the spectra with lorentzian curves and the analysis of the spectra measured under different polarisation conditions has allowed identifying five peaks that have been attributed to E symmetry modes and three peaks that have been attributed to  $B_2$  symmetry modes characteristic from the stannite CFTS structure. In the case of CZTS, the frequency of nine peaks is reported that are identified with E or B symmetry modes characteristic of the CZTS kesterite phase.

Finally, the analysis of  $\text{Cu}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{SnS}_4$  alloys with different composition has allowed determining the dependence of the main vibrational modes on the composition of the alloy. The experimental spectra show the existence of a one-mode behaviour of the main  $A/A_1$  peak with the chemical composition. Broadening of this peak has been attributed to disorder effects related to the structural transition from the stannite to the kesterite crystalline structures. These data corroborate the potential of Raman scattering measurements for the structural analysis of these systems, providing information directly related to their chemical composition and structural homogeneity.

## Acknowledgements

The research leading to these results has received funding from the People Programme (Marie Curie Actions) of the European Union's Seventh Framework Programme FP7/2007–2013/ under REA grant agreement no 269167 (PVICOKEST). The research was also partially supported by MINECO, Project KEST-PV (Ref. ENE2010-121541-C03-01/02) and by European Regional Development Funds (ERDF, FEDER Programa Competitivitat de Catalunya 2007–2013). Authors from IREC and the University of Barcelona belong to the M-2E (Electronic Materials for Energy) Consolidated Research Group and the XARMAE Network of Excellence on Materials for Energy of the "Generalitat de Catalunya". E.S. thanks the MINECO, Subprogram Ramón y Cajal (Ref. RYC 2011-09212) and V.I Subprogram Juan de la Cierva (Ref. JCI-2011-10782).

## References

- [1] D. Aaron, R. Barkhouse, et al., Prog. Photovolt. Res. Appl. (2011), <http://dx.doi.org/10.1002/pip.1160>.
- [2] S. Chen et al., Phys. Rev. B 79 (2009) 165211.
- [3] S. Schorr, H.-J. Höbner, M. Tovar, Euro. J. Mineral. 19 (2007) 65.
- [4] S. Schorr, Solar Energy Mater. Solar Cells 95 (2011) 1482.
- [5] X. Fontané, L. Calvo-Barrio, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, A. Pérez-Rodríguez, J.R. Morante, D.M. Berg, P.J. Dale, S. Siebentritt, Appl. Phys. Lett. 98 (2011) 181905.
- [6] A. Fairbrother, E. García-Hemmer, V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, F.A. Pulgarín-Agudelo, O. Vigil-Galán, A. Pérez-Rodríguez, Edgardo Saucedo, J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 8018.
- [7] M. Himmrich, H. Haueseler, Spectro. Chimica Acta 47A (1991) 933.
- [8] T. Gürel, C. Sevik, T. Cagin, Physic. Review B 84 (2011) 205201.
- [9] W.H. Koschel, F. Sorger, J. Baars, J. Physique 36 (1975) C3–177.
- [10] M. Altosaar, J. Raudoja, K. Timmo, M. Danilson, M. Grossberg, J. Krustok, E. Mellikov, Phys. Stat. Sol. (a) 205 (2008) 167.
- [11] P.A. Fernandes, P.M.P. Salomé, A.F. da Cunha, Thin Solid Films 517 (2009) 2519.
- [12] Hyesun Yoo, JunHo Kim, Thin Solid Films 518 (2010) 6567.
- [13] J. Schneider, R.D. Kirby, Physic. Review B 6 (1972) 1290.
- [14] D.M. Berg, R. Djemour, L. Gütay, S. Siebentritt, P.J. Dale, X. Fontane, V. Izquierdo-Roca, A. Pérez-Rodríguez, Appl. Phys. Lett. 100 (2012) 192103.
- [15] P.A. Fernandes, P.M.P. Salome, A.F. Da Cunha, J. Alloys Comps. 509 (2011) 7600.
- [16] J. Álvarez-García, V. Izquierdo-Roca, A. Pérez-Rodríguez, in: "Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells" Eds. U. Rau, D. Abou-Ras, T. Kirchatz, Wiley-Vch, Verlag (2011).

# Selective detection of secondary phases in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ based absorbers by pre-resonant Raman spectroscopy

Xavier Fontané<sup>1</sup>, Victor Izquierdo-Roca<sup>1</sup>, Andrew Fairbrother<sup>1</sup>, Moisés Espíndola-Rodríguez<sup>1</sup>, Simón López-Marino<sup>1</sup>, Marcel Placidi<sup>1</sup>, Tariq Jawhari<sup>2</sup>, Edgardo Saucedo<sup>1</sup> and Alejandro Pérez-Rodríguez<sup>1,3</sup>

1. Catalonia Institute for Energy Research (IREC), C. Jardins de les Dones de Negre 1 2pl., 08930 Sant Adrià del Besòs-Barcelona, Spain.
2. Centres Científics i Tecnològics (CCiTUB), Universitat de Barcelona, C. Lluís Solé i Sabarís 1, 08028 Barcelona, Spain.
3. IN2UB, Departament d'Electrònica, Universitat de Barcelona, C. Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Spain

**Abstract** — As the interest in  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  (CZTSSe) kesterite based solar cells increases, the development of new processes and characterization methodologies are required to satisfy the peculiarities of these emerging and complex materials. In this case, the formation of secondary phases is largely expected affecting the properties of the devices. In this report, we present a highly selective methodology to detect the most probable secondary phases in the CZTSSe system, based in the application of pre-resonant Raman concepts, by choosing the excitation wavelength best suited for each particular case.

**Index Terms** — Raman scattering, Thin films, Photovoltaic cells, Copper compounds, Zinc compounds, Tin compounds.

## I. INTRODUCTION

The mass deployment of thin films photovoltaic technologies requires for the development of cost effective processes and earth abundant materials. Among the compounds with high interest from the technologic point of view, recently kesterite based compounds like the quaternaries  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe); and quinary  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  (CZTSSe) have demonstrated a high potential to fulfill these requirements [1-4].

Due to the complexity and narrow composition existence region of these compounds, phase control during the preparation of the absorber is one of the main challenges for the further development of kesterite based photovoltaic technologies [5]. To achieve a deeper understanding on the formation and control of secondary phases, the development and implementation of reliable techniques for the selective and accurate detection of each individual secondary phase is mandatory. Observing the system, and depending on the composition, binary and ternary secondary phases that can appear include:  $\text{Cu}_x\text{S}(\text{Se})$ ,  $\text{ZnS}(\text{Se})$ ,  $\text{Sn-S}(\text{Se})$  and  $\text{Cu-Sn-S}(\text{Se})$ , most of them with potential detrimental effects on the characteristics of the devices.

We present here the application of Raman scattering measurements for the selective detection of secondary phases

in the CZTSSe system. We show that by selecting the appropriate excitation wavelength we can have a preferential detection of the most important secondary phases, because of achievement of pre-resonant excitation conditions. Preliminary data obtained on reference ZnS samples with very low thicknesses corroborate the ability of these measurements for the detection of very small amounts of this phase. In addition, the dependence of the relative intensity of the different ZnS Raman peaks on the thickness of the reference layers opens interesting perspectives for secondary phase quantification. All these data corroborate the potential of Raman scattering based methodologies for the selective detection and control of secondary phases in these emerging photovoltaic technologies.

## II. EXPERIMENTAL

All the layers of the different compounds were prepared by a two step process based in the deposition of metallic stacks by DC-magnetron sputtering, followed by a reactive annealing under S(Se) atmosphere according to the method that has been reported elsewhere [3-4], onto Glass/Mo substrates. This corresponds to typical process conditions used for the synthesis of device grade kesterite layers. The structure of the phases (when possible) was confirmed by X-ray diffraction.

Raman scattering measurements were made in backscattering configurations using two different spectrometers: T64000 and Labram HR800-UV from Horiba - Jobin Yvon. The selected excitation wavelengths were: 785, 830, 532, 514, 457.9 and 325 nm. The power was kept below 0.4 mW on the sample surface for all used wavelengths, in order to avoid the potential presence of thermal effects in the Raman spectra. To ensure the analysis of a representative area of each sample, measurements performed with the T64000 spectrometer were made in macro configuration (light spot size on the sample of the order of  $\geq 100 \mu\text{m}$ ), while measurements performed with the Labram setup were made

scanning the Raman microprobe (spot size of 1-2  $\mu\text{m}$ ) on a  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$  area (dual scan operation mode).

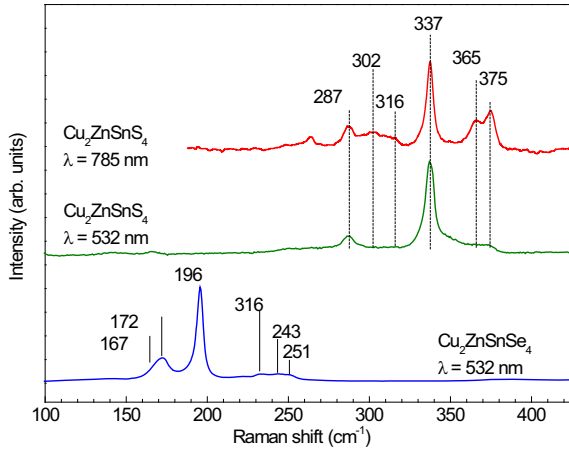


Fig. 1. Raman spectra of CZTS (785 nm and 532 nm excitation wavelength) and CZTSe (532 nm excitation wavelength).

### III. RESULTS

#### Raman spectra of CZTS and CZTSe

The irreducible representation of the kesterite structure leads to the theoretical prediction of 27 active Raman modes ( $\Gamma_{\text{Raman}} = 3A \otimes 6B(\text{LO/TO}) \otimes 6E(\text{LO/TO})$ ). Usually, two dominant Raman peaks has been observed in this system, assigned to A symmetry modes [6,7]. Fig. 1 shows the Raman spectra corresponding to the S and Se quaternary compounds. For CZTS the comparison between two excitation wavelengths are presented. Spectra measured using classical green excitation light (532 nm) show the main A symmetry CZTS peaks at 287 and 337  $\text{cm}^{-1}$ , that are widely use in the literature as characteristic fingerprints of this phase. In addition, there are some weaker contributions that have been assigned to different E/B symmetry peaks. Switching the excitation wavelength to 785 nm allows achieving a significant increase in the intensity of some of these weaker peaks, as those located at 365 and 375  $\text{cm}^{-1}$ . This could be related to the existence of a pre-resonant excitation mechanism for these vibrational modes, being this excitation wavelength close to the bandgap of the material (1.5 eV). Comparison of the spectra obtained with visible and UV excitation wavelengths has also allowed determining the presence of an additional contribution at 302  $\text{cm}^{-1}$  that, according to the theoretical calculations reported in [8] has been assigned to the third A symmetry peak characteristic of the kesterite structure.

CZTSe behaves in a similar way: In this case the most intense peak in the spectrum corresponds to the main A symmetry peak at 196  $\text{cm}^{-1}$ , and the detailed fitting of the second most intense peak at about 170  $\text{cm}^{-1}$  has allowed to observe two contributions at 167 and 172  $\text{cm}^{-1}$  that have being identified

with the second and third A symmetry modes characteristic of the kesterite structure [9] (it is important to remark that the absorbers used for this study are photovoltaic grade, with efficiencies in the range 5-6%).

#### Raman spectra of ternary $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ and $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$

The study of ternary compounds is very important, because in case of occurrence of this phase, it is well known that has a detrimental impact on the Voc of the cells [5]. The Raman spectra of ternary triclinic  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  (CTS) and monoclinic  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  (CTSe) compounds are shown in Fig. 2. These are the ternary phases that are formed when processing the layers in conditions similar to those used for the synthesis of the kesterite absorbers. The CTS spectrum is characterized by two main peaks at 290  $\text{cm}^{-1}$  and 352  $\text{cm}^{-1}$ , complicating its identification because their relatively close coincidence with the main peaks of the CZTS quaternary (see Fig. 1 for comparison). As usual, a similar behavior is observed when comparing the Se ternary and quaternary compounds. Nevertheless, in this case the comparison of the spectra obtained with the T64000 spectrometer allows observing the presence of several peaks at the low spectral frequency region (30-80  $\text{cm}^{-1}$ ) in the ternary CTSe compound. At this region, the spectrum of CZTSe is remarkably different, opening the possibility to use low frequency peaks for the selective identification of the CTSe ternary compound. Works are under progress to study if these differences in the low spectral frequency region can be used for the selective detection of CTS phases in the presence of a main kesterite phase.

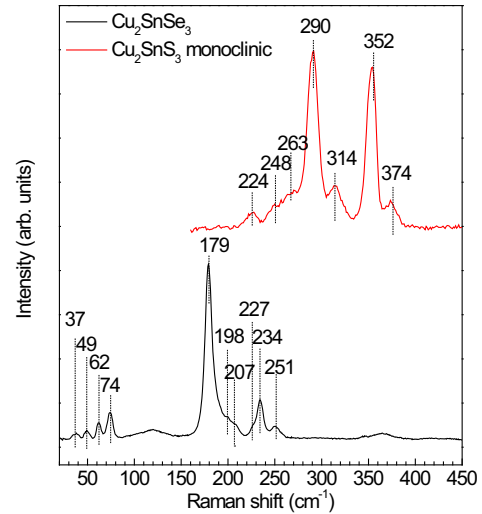


Fig. 2. Raman spectra of CZTS (785 nm and 532 nm excitation wavelength), CZTSe and CZTSSe (532 nm excitation wavelength).

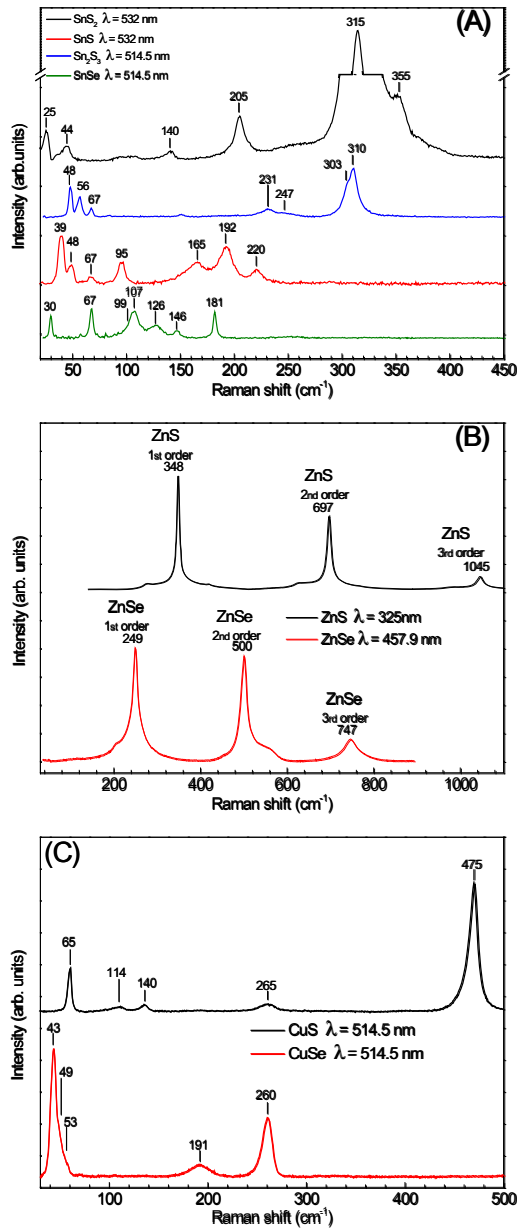


Fig. 3. Raman spectra of: A. SnS (532 nm), Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (514 nm), SnS<sub>2</sub> (532 nm) and SnSe (532 nm); B. Cu<sub>x</sub>S (514 nm), Cu<sub>x</sub>Se (514 nm); and C. ZnS (325 nm) and ZnSe (457.9 nm). The excitation wavelength is presented in the parenthesis.

#### Raman spectra of binary Sn-S(Se), Cu-S(Se) and Zn-S(Se)

The occurrence of binary compounds is largely expected in these systems, due to decomposition and/or compositional issues [3,4,10]. Fig. 3A shows the Raman spectra of three Sn-S structural polytypes (SnS, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and SnS<sub>2</sub>) and SnSe for comparison. The identification of SnS(Se) is relatively easy because both phases present a good sensitivity for Raman spectroscopy, with peaks in the region of 100-220 cm<sup>-1</sup> which

generally do not overlap with the other phases. The identification of Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and SnS<sub>2</sub> is more difficult because main peaks at 309-315 cm<sup>-1</sup> are in between the main A peaks of CZTS. Nevertheless, in the case of SnS<sub>2</sub>, there is pre-resonance with 532 nm, being this wavelength very sensitive to detect even few quantities of this phase. This leads to a characteristic and strong increase in the relative intensity of the 315 cm<sup>-1</sup> SnS<sub>2</sub> peak in relation to the other ones when using this excitation wavelength.

Identification of Cu<sub>x</sub>Se and Cu<sub>x</sub>S is not a problem in these systems as is observed in Fig. 3C, because the presence of intense peaks related to these phases at low frequencies, and also because the main peaks at higher frequencies do not overlap with other peaks from neither kesterite nor other secondary phases [11,12]. More complicated is the situation for ZnS(Se), where main Raman peaks (at 249 and 348 cm<sup>-1</sup> for Se and S respectively), have very low intensity when using green excitation wavelength, and partially overlap with CZTS(Se) modes. To solve this problem, we have developed a method based on the use of pre-resonant conditions in both cases, using UV excitation for ZnS (325 nm) and blue excitation for ZnSe (457.9 nm), Fig. 3B. Both wavelengths very closely fit with the band-gap of these materials, opening an interesting way for their selective detection. The achievement of pre-resonant excitation conditions for these compounds when using these excitation wavelengths allow us to detect very small quantities of these secondary phases in presence of CZTS(Se). This is very important because kesterites are usually prepared under Zn-rich and Cu-poor conditions, and thus ZnS(Se) are two of the most expected secondary phases.

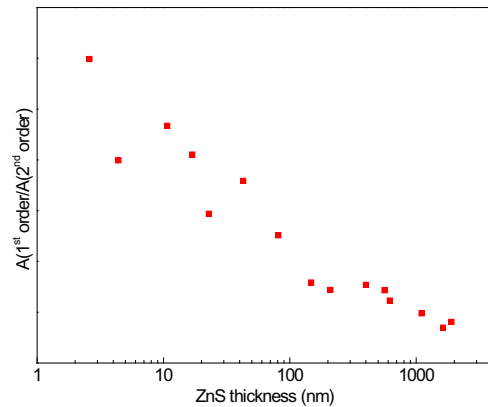


Fig. 4. Evolution of ratio of the first and second order Raman mode of ZnS as a function of the layer thicknesses.

Fig. 4 shows the evolution of the intensity of the ratio between the first and second order modes of ZnS Raman spectra from ZnS reference layers that have been grown with different thicknesses. The thickness of the layers has been obtained by XRF and is plotted in the x-axis. As is clear from



this Fig., this intensity ratio shows a clear correlation with the thickness of the ZnS layer. These preliminary data open interesting perspectives for the quantification of the amount of the detected ZnS phase in the CZTS layers using non-destructive optical measurements.

#### IV. CONCLUSIONS

We present a complete analysis of CZTS and CZTSe based systems by Raman spectroscopy measurements performed with a wide range of excitation wavelengths, trying to evaluate the possible application of pre-resonant Raman conditions for detection of secondary phases detection in CZTS and CZTSe based absorbers. Suitable excitation conditions involving selective pre-resonant excitation of vibrational modes characteristic of some of the phases and analysis of the low frequency spectral region allows for the high sensitivity detection of many secondary phases potentially present in device grade layers, including Zn-based and Cu-based binary phases. Selective detection of Sn-based binary compounds has a good perspective combining high and low frequency modes analysis. Conversely, the identification of ternary Cu-Sn based ternary compounds seems to be the main challenge for the identification of secondary phases in kesterites technology. Nevertheless, the analysis of low frequency modes at least in the Se case can open an interesting perspective for the detection of this phase.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

This research was partially supported by Ministerio de Economía y Competitividad, project KEST-PV (ref. ENE2010-121541-C03-1) and the Framework 7 program under the projects PVICEKEST (PIRSES-GA-2009-269167) and KESTCELLS (FP7-PEOPLE-2012-ITN-316488), and by European Regional Development Funds (ERDF, FEDER Programa Competitivitat de Catalunya 2007–2013). Authors from IREC and the University of Barcelona belong to the M-2E (Electronic Materials for Energy) Consolidated Research Group and the XARMAE Network of Excellence on Materials for Energy of the “Generalitat de Catalunya”. E.S. thanks the Government of Spain for the “Ramon y Cajal” fellowship (RYC-2011-09212), V.I. for the “Juan de la Cierva” fellowship (JCI-2011-10782), and D.S. for the PTA fellowship (PTA2011-5985-I).

#### REFERENCES

[1] T. K. Todorov et al., “Beyond 11% efficiency: characteristics of state-of-the-art  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ ”, *Adv. Energy Mater.*, vol. 3, pp. 34-38, 2013.  
 [2] I. Repins et al., “Co-evaporated  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  films and devices”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 101, pp. 154-159, 2012.

[3] A. Fairbrother et al., “Development of a selective chemical etch to improve the conversion efficiency of Zn-rich  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cells”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, pp. 8018-8021, 2012.  
 [4] S. Lopez-Marino et al., “Inhibiting the absorber/Mo-back contact decomposition reaction in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  solar cells: the role of a ZnO intermediate nanolayer”, *J. Mat. Chem. A* DOI: 10.1039/C3TA11419H.  
 [5] S. Siebentritt, and S. Schorr, “Kesterites—a challenging material for solar cells”, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, vol. 20, pp. 512-519, 2012.  
 [6] X. Fontané et al., “In-depth resolved Raman scattering analysis for the identification of secondary phases: characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  layers for solar cell applications”, *Appl. Phys. Lett.* vol. 98, pp. 181905, 2011.  
 [7] A. Redinger et al., “Detection of a ZnSe secondary phase in coevaporated  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin films”, *Appl. Phys. Lett.* vol. 98, pp. 101907, 2011.  
 [8] J. Scragg et al., “A detrimental reaction at the molybdenum back contact in  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  thin-film solar cells”, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134 (47), pp 19330–19333  
 [9] Tanju Gürel, Cem Sevik, Tahir Cagin, “Characterization of vibrational and mechanical properties of quaternary compounds  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  in kesterite and stannite structures”, *Physical Review B* 84, 205201 (2011)  
 [10] R. Djemour, A. Redinger, M. Mousel, L. Gütay, X. Fontané, V. Izquierdo-Roca, A. Pérez-Rodríguez, S. Siebentritt, “The three A symmetry Raman modes of kesterite in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ”, *Optics Express* (in press) (2013)  
 [11] M. Ishii, K. Shibata, and H. Nozaki, “Anion distributions and phase transitions in  $\text{CuS}_{1-x}\text{Se}_x$  ( $x = 0-1$ ) studied by Raman Spectroscopy”, *J. Solid State Chem.*, 1993, 105, 504-511.  
 [12] V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, J. S. Jaime-Ferrer, X. Fontané, A. Pérez-Rodríguez, V. Bermúdez, and J. R. Morante, “Real-time Raman scattering analysis of the electrochemical growth of  $\text{CuInSe}_2$  precursors for  $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$  solar cells”, *J. Electrochem. Soc.*, 2011, 158, H521-H524.

# In-depth resolved Raman scattering analysis for the identification of secondary phases: Characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ layers for solar cell applications

X. Fontané,<sup>1</sup> L. Calvo-Barrio,<sup>2,3</sup> V. Izquierdo-Roca,<sup>2</sup> E. Saucedo,<sup>1</sup> A. Pérez-Rodríguez,<sup>1,2,a)</sup> J. R. Morante,<sup>1,2</sup> D. M. Berg,<sup>4</sup> P. J. Dale,<sup>4</sup> and S. Siebentritt<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Catalonia Institute for Energy Research (IREC), C. Jardins de les Dones de Negre 1, 08930 Sant Adrià del Besòs, Barcelona, Spain

<sup>2</sup>Departament d'Electrònica, IN<sup>2</sup>UB, Universitat de Barcelona, C. Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Spain

<sup>3</sup>Surface Analysis Laboratory, CCiTUB, Universitat de Barcelona, C. Lluís Solé i Sabarís 1, 08028 Barcelona, Spain

<sup>4</sup>Laboratory for Photovoltaics, University of Luxembourg, 41 Rue du Brill, L-4422 Belvaux, Luxembourg

(Received 14 March 2011; accepted 13 April 2011; published online 5 May 2011)

This work reports the in-depth resolved Raman scattering analysis with different excitation wavelengths of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  layers. Secondary phases constitute a central problem in this material, particularly since they cannot be distinguished by x-ray diffraction. Raman spectra measured with 325 nm excitation light after sputtering the layers to different depths show peaks that are not detectable by excitation in the visible. These are identified with  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  modes at the surface region while spectra measured close to the back region show peaks from ZnS and  $\text{MoS}_2$ . Observation of ZnS is enhanced by resonant excitation conditions achieved when working with UV excitation.

© 2011 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3587614]

Secondary phases constitute a serious problem for numerous advanced compound semiconductors.<sup>1–8</sup> Among them are kesterite semiconductors  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS(e)}_4$  [CZTS(e)], which are of interest as absorbers in thin film solar cells.<sup>9–12</sup> For these semiconductors secondary phases are a particularly serious problem because they are likely to occur since the existence region of single phase kesterite was shown experimentally and theoretically to be rather small.<sup>13,14</sup> Furthermore, some of the major secondary phases, like ZnS(e) and ternary Cu–Sn–S(e) phases cannot be distinguished by x-ray diffraction (XRD).<sup>15</sup> Here we demonstrate that Raman scattering spectroscopy can distinguish these secondary phases, if using excitation conditions that allow the existence of resonant excitation of the corresponding vibrational modes.

In this work, 1.5  $\mu\text{m}$  thick CZTS layers were grown on Mo coated glass substrates by electrodeposition of metal precursors followed by a sulphurization step in a tube furnace at 550 °C during 2 h. Details on the preparation of the layers are given in Ref. 16. After sulphurization, Cu binary secondary phases formed at the surface of the layers were chemically etched in a KCN aqueous solution during 20 s. Electron probe microscopy measurements performed in these layers give an overall Cu/(Zn+Sn) content ratio about 0.97, and an overall Zn/Sn content ratio about 0.95. Preliminary characterization of the layers by grazing incidence XRD measurements show different peaks that have been assigned to the kesterite structure of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  using ICSD card 01-075-4122.

To clarify the presence of secondary phases in these layers, Raman microprobe measurements were performed with a LabRam HR800-UV Horiba-Jobin Yvon spectrometer coupled with an Olympus metallographic microscope. Back-scattering measurements were made with two different exci-

tation wavelengths (532.5 and 325 nm) by focusing the laser spot onto the surface of the layers. In both cases, excitation power was kept below 40  $\mu\text{W}$  in order to avoid presence of thermal effects in the spectra. Measurements with the 532.5 nm excitation line were made because of the optimal Raman scattering efficiency of kesterite compounds at these excitation conditions. In addition, in order to enhance detection sensibility to the potential presence of ZnS phases, Raman scattering measurements were also done with an excitation wavelength relatively close to the band gap of this compound [3.84 eV (Ref. 17)], aiming at resonant excitation conditions.<sup>18</sup>

In-depth chemical composition profiles were obtained by means of Auger electron spectroscopy (AES) using a Phi 670 scanning Auger nanoprobe. Combined in-depth resolved Raman/AES measurements were made by acquiring sequentially a series of Raman spectra after sputtering the sample with the  $\text{Ar}^+$  beam from the AES system. To minimize damage in the sputtered region the energy of the  $\text{Ar}^+$  beam during ion sputtering was kept below 5 keV.<sup>19</sup> The estimated sputter rate is about 50 nm/min.

Figure 1 shows the series of Raman spectra measured at different depths from the CZTS layer using 532.5 nm illumination. As shown, the spectra are characterized by the presence of two main peaks at about 286 and 337  $\text{cm}^{-1}$ , that are identified with the main vibrational  $A_1$  symmetry modes from CZTS.<sup>20–22</sup> The spectra also show weaker peaks at about 96 and 166  $\text{cm}^{-1}$  (not shown in the figure) that are identified with E and/or B symmetry CZTS modes.<sup>21</sup> In addition, fitting of the spectra with Lorentzian curves shows two additional contributions at higher frequencies centered at about 352 and 370  $\text{cm}^{-1}$ . Assignment of the contribution at about 352  $\text{cm}^{-1}$  is not clear; some authors have reported a CZTS vibrational mode at this frequency.<sup>23</sup> On the other hand, this also coincides with the frequency of vibrational

<sup>a)</sup>Electronic mail: aperezr@irec.cat.

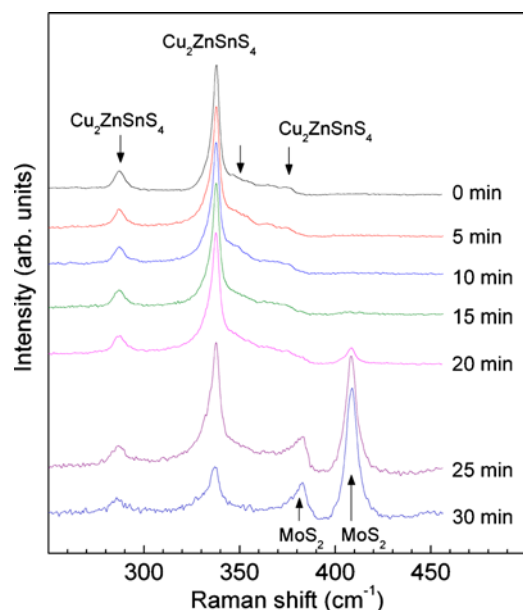


FIG. 1. (Color online) Raman spectra measured at different depths from the CZTS layer using a 532.5 nm excitation wavelength: surface (0 min sputter time), 250 nm (5 min sputter time), 500 nm (10 min sputter time), 750 nm (15 min sputter time), 1000 nm (20 min sputter time), 1250 nm (25 min sputter time), and 1500 nm (30 min sputter time). In this and the following figure the spectra measured at different depths are vertically shifted, and the intensity of the spectra is normalized to that of the peak at about 337  $\text{cm}^{-1}$ .

modes reported for  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$ , and ZnS compounds.<sup>24,25</sup> Identification of this mode with the  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  phase is however doubtful because of the lack of an additional peak at about 290  $\text{cm}^{-1}$  characteristic of this compound, as was shown by Raman measurement of reference  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  samples grown by the same method. Identification of the mode with the  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  phase is also doubtful because of the absence in the experimental spectra of a peak at about 317  $\text{cm}^{-1}$  that has been reported as the main vibrational mode from this compound.<sup>24</sup> Finally, the peak at about 370  $\text{cm}^{-1}$  agrees with a CZTS characteristic mode reported in Refs. 21 and 23.

These measurements demonstrate the presence of a dominant CZTS phase through the whole thickness of the layers. Spectra measured at higher depths (corresponding to sputter times  $\geq 25$  min) show additional dominant peaks at about 380 and 408  $\text{cm}^{-1}$  that are due to the formation of an interfacial  $\text{MoS}_2$  phase at the interface region with the Mo coated substrate.<sup>26</sup> Fitting of the main CZTS modes with Lorentzian curves has allowed us to observe the existence of a small redshift (on the order of 0.1  $\text{cm}^{-1}$ ) of the peaks toward lower frequencies that increases with the sputter time. This could be related to the existence of a slight gradient in strain or crystal quality in the layers. Nevertheless, the small amount of this shift points out a relatively high in-depth homogeneity of the CZTS phase through the whole thickness of the investigated layers.

Figure 2 shows the corresponding spectra measured in the same sample with UV excitation conditions. In this case, the spectra measured at the surface region of the sample (sputter time  $\leq 10$  min) are characterized by the main CZTS modes at 286 and 337  $\text{cm}^{-1}$ , and we observe an additional peak at about 315  $\text{cm}^{-1}$ . The frequency of this peak is close to the main vibrational mode from the orthorhombic  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  phase reported at about 318  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>24</sup> This phase has

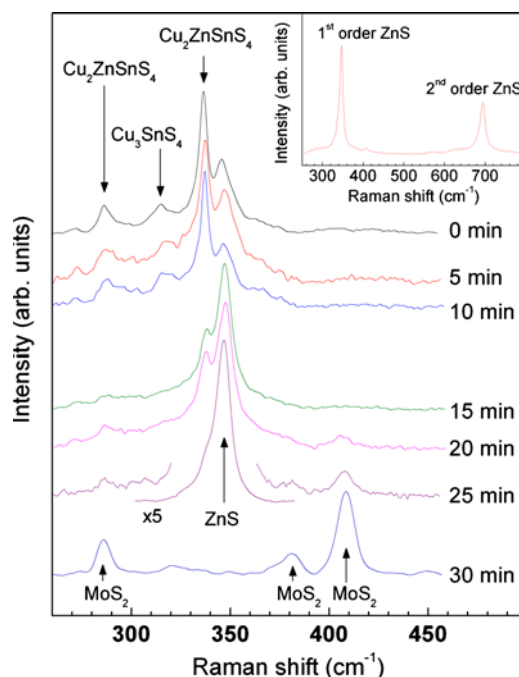


FIG. 2. (Color online) Raman spectra measured at different depths from the CZTS layer using a 325 nm excitation wavelength: surface (0 min sputter time), 250 nm (5 min sputter time), 500 nm (10 min sputter time), 750 nm (15 min sputter time), 1000 nm (20 min sputter time), 1250 nm (25 min sputter time), and 1500 nm (30 min sputter time). Inset in the figure shows the spectrum measured in the 300–750  $\text{cm}^{-1}$  spectral region after 25 min sputtering. This spectrum is characterized by the presence of a peak at about 700  $\text{cm}^{-1}$ , corresponding to the second order band of ZnS, in addition to the main first order ZnS mode at 350  $\text{cm}^{-1}$ .

also a characteristic peak at about 348  $\text{cm}^{-1}$ , which could explain the increase in the intensity of the contribution at the 350  $\text{cm}^{-1}$  region in these spectra in relation to those measured at 532.5 nm excitation conditions. These measurements suggest the existence of a higher Raman efficiency of this ternary secondary phase when exciting within the UV spectral range.

In addition, at higher depths (sputter time between 15 and 25 min) we observe a strong increase in the intensity of the mode at about 350  $\text{cm}^{-1}$  that becomes the dominant peak in the spectra. This is also accompanied by the appearance of a band at about 700  $\text{cm}^{-1}$ . This behavior is interpreted as due to the existence of resonant excitation conditions that lead to a sharp increase in the efficiency of the main vibrational mode from ZnS at this frequency.<sup>18</sup> This increase explains also the appearance of the peak at about 700  $\text{cm}^{-1}$ , as shown in the inset of the figure, that has been identified with a second order band from ZnS. These measurements provide a direct experimental evidence on the formation of a ZnS secondary phase.

As for the 532.5 nm excited spectra, the UV excited spectra measured at higher depths (sputter time about 30 min) show again vibrational modes at about 380 and 408  $\text{cm}^{-1}$  characteristic of the  $\text{MoS}_2$  interfacial phase. Working with UV excitation conditions leads also to the observation of an additional peak at about 286  $\text{cm}^{-1}$  that is close to the frequency of an E symmetry mode characteristic of  $\text{MoS}_2$  reported at about 287  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>27</sup>

Finally, in Fig. 3 are plotted the AES elemental profiles measured in these layers. These measurements suggest the existence of similar Zn and Sn profiles, taking into account



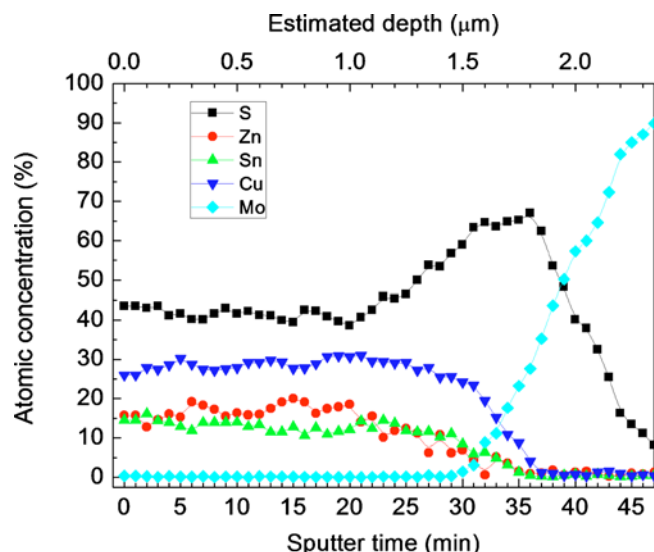


FIG. 3. (Color online) In-depth elemental AES composition profiles from the CZTS layer.

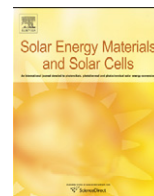
their experimental uncertainty. In addition, the samples are characterized by the existence of a S rich region close to the back interface with the Mo coated substrate, and above the MoS<sub>2</sub> interface region. This correlates with the region where ZnS resonant peaks have the highest intensity in the Raman spectra measured under UV excitation conditions. This suggests that the formation of the ZnS secondary phase is favored at S excess conditions, being in this region the S content higher than that corresponding to the stoichiometric composition of the main CZTS phase. These data point out the need for an optimization of the sulphurizing step in order to ensure a more homogeneous distribution of S in the layers. This gives interest to the further analysis of the processes involved in the annealing of the layers, as well as of their dependence on the structure of the as-deposited precursors (stacked elemental layers or coelectrodeposited metallic alloy).

In summary, these experimental measurements corroborate the strong potential of Raman scattering based techniques for successful detection and in-depth resolved analysis of secondary phases. In particular, we demonstrate that we can detect secondary phases which cannot be distinguished by XRD based techniques. The use of resonant conditions for the Raman spectroscopy is essential for the reliable detection of these secondary phases, whereas Raman spectroscopy under nonresonant excitation conditions at the visible spectral range do not allow identifying their presence because of the very low Raman efficiency characteristic of the corresponding modes at this excitation spectral range.

Authors from IREC and University of Barcelona belong to the M-2E (Electronic Materials for Energy) Consolidated

Research Group and the XaRMAE Network of Excellence on Materials for Energy of the “Generalitat de Catalunya.” This work has been partially funded by KEST-PV (Ref. No. ENE2010-21541-C01-01) project from the Spanish Ministry of Science and Innovation. E.S. thanks the Spanish Ministry of Science and Innovation for his Juan de la Cierva fellowship. P.D. and D.B. also thank FNR for an ATTRACT Fellowship Grant (Grant No. 07/06).

- <sup>1</sup>A. Redinger, K. Hönes, X. Fontané, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, N. Valle, A. Pérez-Rodríguez, and S. Siebentritt, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 101907 (2011).
- <sup>2</sup>S. B. Anooz, J. Schwarzkopf, R. Dirsyte, G. Wagner, and R. Fornari, *Phys. Status Solidi A* **207**, 2492 (2010).
- <sup>3</sup>W. S. Yan, Z. H. Sun, Q. H. Liu, T. Yao, Q. H. Jiang, F. C. Hu, Y. Y. Li, J. F. He, Y. H. Peng, and S. Q. Wei, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 042504 (2010).
- <sup>4</sup>Y. Takagiwa, Y. Matsubayashi, A. Suzumura, J. T. Okada, and K. Kimura, *Mater. Trans.* **51**, 988 (2010).
- <sup>5</sup>M. Subramanian, F. Y. Ran, M. Tanemura, T. Hihara, T. Soga, and T. Jimbo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 06GJ02 (2010).
- <sup>6</sup>R. P. Davies, B. P. Gila, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, and C. J. Stanton, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 212502 (2010).
- <sup>7</sup>C. B. Jing, Y. J. Jiang, W. Bai, J. H. Chu, and A. Y. Liu, *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 2395 (2010).
- <sup>8</sup>S. P. Raja and C. Venkateswaran, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 145001 (2009).
- <sup>9</sup>T. Todorov, K. B. Reuter, and D. B. Mitzi, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **22**, E156 (2010).
- <sup>10</sup>K. Wang, O. Gunawan, T. Todorov, B. Shin, S. J. Chey, N. A. Bojarczuk, D. Mitzi, and S. Guha, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 143508 (2010).
- <sup>11</sup>H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W. Shwe Maw, T. Fukano, T. Ito, and T. Motohiro, *Appl. Phys. Express* **1**, 041201 (2008).
- <sup>12</sup>Q. Guo, G. M. Ford, W.-C. Yang, B. C. Walker, E. A. Stach, H. W. Hillhouse, and R. Agrawal, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 17384 (2010).
- <sup>13</sup>S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, and S.-H. Wei, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 041903 (2009).
- <sup>14</sup>I. D. Olekseyuk, I. V. Dudchak, and L. V. Piskach, *J. Alloys Compd.* **368**, 135 (2004).
- <sup>15</sup>P. J. Dale, K. Hoenes, J. J. Scragg, and S. Siebentritt, 34th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, Philadelphia, 2009.
- <sup>16</sup>J. J. Scragg, D. M. Berg, and P. J. Dale, *J. Electroanal. Chem.* **646**, 52 (2010).
- <sup>17</sup>J. F. Scott, T. C. Damen, W. T. Silfvast, R. C. C. Leite, and L. E. Cheesman, *Opt. Commun.* **1**, 397 (1970).
- <sup>18</sup>Y.-M. Yu, S. Nam, B. O. K.-S. Lee, Y. D. Choi, M.-Y. Yoon, and P. Y. Yu, *Mater. Chem. Phys.* **78**, 149 (2003).
- <sup>19</sup>L. Calvo-Barrio, A. Pérez-Rodríguez, J. Álvarez-García, A. Romano-Rodríguez, B. Barcones, J. R. Morante, K. Siemer, I. Luck, R. Klenk, and R. Scheer, *Vacuum* **63**, 315 (2001).
- <sup>20</sup>M. Himmrich and H. Haeuseler, *Spectrochim. Acta, Part A* **43A**, 933 (1991).
- <sup>21</sup>M. Altosaar, J. Raudoja, K. Timmo, M. Danilson, M. Grossberg, J. Krustok, and E. Mellikov, *Phys. Status Solidi A* **205**, 167 (2008).
- <sup>22</sup>P. A. Fernandes, P. M. P. Salomé, and A. F. da Cunha, *Thin Solid Films* **517**, 2519 (2009).
- <sup>23</sup>H. Yoo and J. H. Kim, *Thin Solid Films* **518**, 6567 (2010).
- <sup>24</sup>P. A. Fernandes, P. M. P. Salomé, and A. F. da Cunha, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 215403 (2010).
- <sup>25</sup>J. Serrano, A. Cantarero, M. Cardona, N. Garro, R. Lauck, R. E. Tallman, T. M. Ritter, and B. A. Weinstein, *Phys. Rev. B* **69**, 014301 (2004).
- <sup>26</sup>G. L. Frey, R. Tenne, M. Matthews, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **60**, 2883 (1999).
- <sup>27</sup>T. J. Wieting and J. L. Verble, *Phys. Rev. B* **3**, 4286 (1971).



## On the formation mechanisms of Zn-rich $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films prepared by sulfurization of metallic stacks

Andrew Fairbrother<sup>a,\*</sup>, Xavier Fontané<sup>a</sup>, Victor Izquierdo-Roca<sup>a</sup>, Moises Espíndola-Rodríguez<sup>a</sup>, Simon López-Marino<sup>a</sup>, Marcel Placidi<sup>a</sup>, Lorenzo Calvo-Barrio<sup>b</sup>, Alejandro Pérez-Rodríguez<sup>a,c</sup>, Edgardo Saucedo<sup>a</sup>

<sup>a</sup>IREC, Catalonia Institute for Energy Research, Jardins de les Dones de Negre 1, Sant Adrià de Besòs, 08930 Barcelona, Spain

<sup>b</sup>Centres Científics i Tecnologies CCiTUB, Universitat de Barcelona, Lluís Sole i Sabarís 1, 08028 Barcelona, Spain

<sup>c</sup>IN<sup>2</sup>UB, Departament d'Electrònica, Universitat de Barcelona, C. Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 18 October 2012

Received in revised form

17 December 2012

Accepted 11 January 2013

#### Keywords:

CZTS

Kesterite

Formation mechanism

Phase formation

Raman spectroscopy

Auger spectroscopy

### ABSTRACT

The future development of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) as an alternative absorber for low cost and high efficiency thin film photovoltaic modules depends strongly on the understanding and control of the formation of secondary phases in this system. With this aim, a detailed chemical-physical characterization of Zn-rich CZTS films prepared by sulfurization of metallic stacks is presented, combining x-ray diffraction, Raman, and Auger spectroscopy. Under such conditions a reaction pathway for the formation of CZTS by a solid–liquid–gas reaction with binary compounds as intermediates is proposed. This is supported by the detailed depth-resolved analysis of the films annealed at different temperatures and times. The experimental data support a formation mechanism of CZTS that proceeds rapidly when a eutectic  $\text{Cu}_2\text{S}+\text{SnS}$  mixture melts above 480 °C, acting as a flux to react the remaining solid binary phases and sulfur gas present in the annealing atmosphere. During reaction Cu and Sn are completely consumed, while excess Zn segregates towards the back contact regions as shown by a combined Raman–Auger depth-resolved analysis. Using the presented thermal treatment process a device with 5.5% efficiency and a maximum external quantum efficiency of 79% is obtained.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Of the thin film photovoltaic (PV) absorber materials,  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  (CIGS) holds the highest record efficiencies (20.3%) [1], and is seen as a promising material with many companies industrializing the technology [2]. However, CIGS contains the relatively scarce elements indium and gallium, as well as toxic selenium, which limit its viability for mass production in the mid- to long-term [2]. Indium in particular is at high-risk for material feedstock shortages, and is widely used in other microelectronic applications. This has led to the investigation of materials with similar structural and electronic properties that do not contain these elements. With this effort  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  (CZTSSe) has arisen as the most promising candidate, being composed of the more earth abundant elements zinc and tin, and in the case of the pure sulfide compound, less toxic sulfur [3–9].

CZTSSe can be grown as a p-type semiconductor, and crystallizes in the kesterite structure, similar to the chalcopyrite structure of CIGS [10,11]. It has a bandgap between 1.0 eV (pure

selenide compound) to 1.5 eV (pure sulfide), in a range ideal for terrestrial solar radiation, and an absorption coefficient of approximately  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  in the visible range, making it a promising absorber material for thin film PV technologies [12]. Record device efficiencies are currently much lower (11.1%) [13] in comparison to CIGS (20.3%), which is due in part to a more limited understanding of this material system. To date some of the most critical problems include decomposition during annealing, control of secondary phase formation, and film/device characterization [14–20].

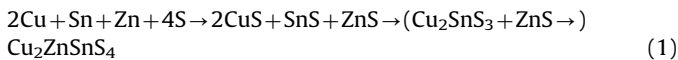
Deposition of CZTSSe films of PV grade has been done by a number of methods, including thermal evaporation and sputtering [5,6,9], spin coating [3,13], nanoparticle and monograin printing [4,8], and electrodeposition [7,21]. Interestingly, the highest efficiency devices are processed by liquid-based methods involving thermal treatments at atmospheric pressure, rather than with sole vacuum-based methods which have been used for the highest efficiency CIGS devices. This is due in part to a difficulty peculiar to this system, namely Sn-loss from the decomposition of CZTSSe at high temperatures [16–18]. This has led to developments in which Sn is incorporated into the annealing atmosphere to compensate this loss and suppress the

\* Corresponding author: Tel.: +34 933 562 615; fax: +34 933 563 802.

E-mail address: [afairbrother@irec.cat](mailto:afairbrother@irec.cat) (A. Fairbrother).

decomposition reaction. The optimum deposition method is still being investigated, and will inevitably have a great effect on the annealing conditions required.

Secondary phase formation is also problematic with CZTSSe because the highest efficiency devices have all been obtained for materials with Zn-rich and Cu-poor compositions [12]. The typical composition ranges for higher performing devices are Cu/(Zn+Sn) between 0.80 and 0.95, and Zn/Sn between 1.10 and 1.25. Zn-excess has been found to suppress the formation of low bandgap Cu–Sn–S(e) phases, but inevitably leads to the formation of the resistive n-type ZnS(e) phase which is thought to limit device performance [20,22,23]. Depending on the composition, the secondary phases may include the binary sulfide or selenide phases (Cu–S(e), Zn–S(e), Sn–S(e)), as well as ternary Cu–Sn–S(e) phases [18,24–26]. In fact, the hypothesized reaction pathway for CZTSSe proceeds from these binary and possibly ternary phases, as shown for the pure sulfur compound in the following equation [25,26] (it is important to note that the influence of low temperature intermetallic phases has not been widely investigated for the proposed reaction pathways):



Characterization of CZTSSe has proved to be a difficulty as well because of the limited ability of traditional methods such as x-ray diffraction (XRD) to distinguish the main secondary phases of the system [15,19,25,26]. Three of the main phases in the Cu–Zn–Sn–S(e) material system – CZTS(e),  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  (CTS(e)) and ZnS(e) – have very similar diffraction patterns. This has led to a significant interest in Raman scattering spectroscopy as a complementary tool in this technology [15,19,20,22]. With Raman scattering spectroscopy there is still overlap in some cases, but pre-resonant Raman scattering greatly aids in secondary phase detection. Pre-resonant scattering may occur when the excitation wavelength is closely matched to a fundamental energy transition of a certain phase, such as the bandgap, and in this case very small amounts of this phase can then be detected. For CZTS a particularly useful excitation wavelength is 325 nm (UV), because ZnS is in pre-resonant conditions [20,22,27], and even a few nanometers of ZnS on the surface of a sample produces a very strong Raman signal.

Understanding of secondary phase formation and their potential removal is fundamental to improve CZTSSe based technologies. Additionally, pure sulfide absorbers (CZTS) are of interest because they do not use toxic selenium. Reactive annealing of metallic precursors is a highly attractive methodology due to its simplicity and possible application at an industrial level. This methodology is largely employed in CIGS technology, by using metallic precursors from sputtering deposition, electroplating, or nanoparticle printing (see for example the review of Hibberd et al. [28]). Though less well studied for CZTS, use of metallic precursors has also demonstrated a high potential. Further development of the capabilities of this methodology strongly requires a deeper understanding of the basic formation mechanisms of CZTS. With this goal in mind, Zn-rich CZTS films have been prepared by DC-magnetron sputtering deposition of metallic precursor stacks and subsequent annealing under a sulfur and tin containing atmosphere. In this work, a time and temperature dependent analysis of the reactive annealing process is presented, with the aim to elucidate the formation pathways involved in the sulfurization of metallic stacks. This includes the formation of intermetallic alloys, their subsequent decomposition and synthesis of sulfide precursors, and finally their reaction to form CZTS. The films were characterized by a combination of XRD and Raman scattering spectroscopy. For some samples depth-resolved Raman

spectroscopy measurements were combined with Auger spectroscopy with the aim of obtaining structural and compositional depth-resolved information at the same time.

A formation mechanism involving only binary phases is proposed for Zn-rich CZTS. This is supported by the structural characterization, which gives evidence of the importance of the formation of a liquid ( $\text{Cu}_2\text{S} + \text{SnS}$ ) phase as an intermediate for the synthesis of CZTS. Direct evidence of the segregation of Zn-excess as ZnS towards the back contact is also shown. Using this methodology, a 5.5% conversion efficiency device has been fabricated, with 79% maximum external quantum efficiency.

## 2. Experimental

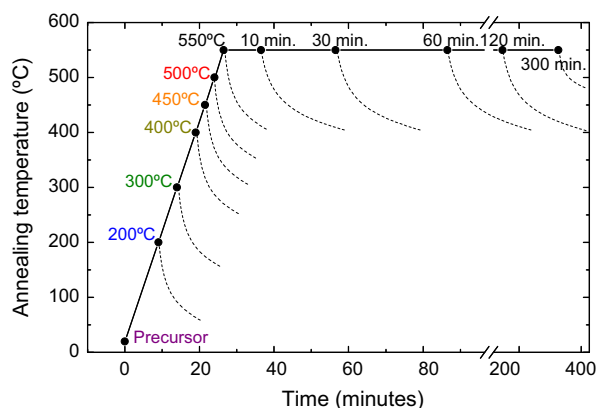
### 2.1. Precursor film deposition and thermal treatment

Sn/Cu/Zn metallic precursor stacks were deposited by DC-magnetron sputtering deposition (Alliance Ac450) onto  $10 \times 10 \text{ cm}^2$  Mo-coated soda-lime glass (500 nm thickness,  $0.25 \Omega/\square$  sheet resistance). Metal targets of 99.99% purity were used, and a deposition Ar gas flow and pressure of 30 sccm and  $1 \times 10^{-3}$  mbar, respectively, were used for all depositions. Sn was deposited using a power density of  $0.64 \text{ W/cm}^2$ , while Cu and Zn were deposited at  $1.27 \text{ W/cm}^2$ . The substrate was unheated and rotated at 10 RPM during deposition. The layer ordering was selected because of the volatility of Sn and Sn–S phases during annealing, and also to promote – if possible – the segregation of Zn-rich phases to the top of the absorber layer. Cu was deposited in the middle of the stack because it easily mixes and alloys with Sn and Zn, whereas Sn and Zn do not readily alloy, nor do they deposit uniformly over one another. Layer thickness was measured using x-ray fluorescence spectroscopy (XRF, Fisherscope XVD) which had been previously calibrated with measurements by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES, Perkin Elmer Optima 3200 RL). For the study of annealing temperature and time the total precursor thickness was 861 nm, with composition ratios of the precursor stack were determined to be  $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn}) = 0.74$  and  $\text{Zn}/\text{Sn} = 1.38$ , slightly below and above, respectively, the optimum ratios reported in most works on the best performing CZTS-based devices. This level of Zn-excess was selected to ensure the formation of the ZnS secondary phase and more accurately determine its distribution in the final films.

$2 \times 2 \text{ cm}^2$  samples of the precursor were reactively annealed to form CZTS films. For this step, a graphite box with an interior volume of  $23.5 \text{ cm}^3$  was used. Placed alongside the sample were crucibles containing 50 mg of S powder (Alfa Aesar, 99.995%) and 5 mg of Sn powder (Alfa Aesar, 99.999%). The annealing step was performed in a three zones tubular furnace capable of working in vacuum ( $10^{-4}$  mbar) and inert gas atmosphere (Ar). For a study of phase formation with annealing temperature, samples were heated up to a certain temperature (200–550 °C), and then the furnace was immediately opened to rapidly cool the samples to room temperature (i.e., nominal annealing time of 0 min). Additionally, to study the effect of annealing time on phase formation and crystalline quality at 550 °C the samples were annealed for 0–300 min before being left to naturally cool. A schematic showing the annealing temperatures and times studied is shown in Fig. 1. All annealing processes were carried out with a heating ramp rate of  $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  and at a pressure of 1 bar Ar.

### 2.2. Film and device characterization

Films were characterized by means of XRD, Raman spectroscopy, Auger electron spectroscopy (AES), and scanning electron



**Fig. 1.** Schematic of thermal treatments studied. Dotted lines are used to indicate cooling, but do not represent the actual cooling profiles.

microscopy (SEM). XRD measurements were performed using a Siemens D500 diffractometer in  $\theta$ - $2\theta$  configuration. The SEM images were obtained with a ZEISS Series Auriga microscope using 5 kV accelerating voltage. Raman scattering measurements were performed using three different excitation wavelengths: 514 nm (green) with a T64000 Horiba–Jobin Yvon spectrometer in a macro-configuration (spot size  $\sim 100 \mu\text{m}$ ), and 532 nm (green) and 325 nm (ultraviolet) with a LabRam HR800-UV Horiba–Jobin Yvon spectrometer coupled to an Olympus metallographic microscope in a backscattering configuration. A  $50\times$  (numerical aperture of 0.75) microscope objective was used for the 532 nm laser and  $40\times$  for the 325 nm excitation (numerical aperture of 0.50), which yields a focused spot diameter of about  $1 \mu\text{m}$  in both cases, and used in conjunction with the DuoScan<sup>TM</sup> accessory allowing measurements to be taken over an area of approximately  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ . The penetration depth of these wavelengths is approximately 100 nm in CZTS, making the measurements superficial in nature. Depth-resolved characterization was investigated by means of AES using a Phi 670 scanning Auger nanoprobe, and combined with Raman scattering using 532 nm and 325 nm excitation wavelengths in order to obtain structural and compositional information throughout the thickness of the films [29]. The measurement area of the Raman scattering and AES were approximately equal for this study. Table 1 shows the main Raman peaks from the different phases potentially present in the Cu–Zn–Sn–S system: CuS, SnS, SnS<sub>2</sub>, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, ZnS, Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>.

Finally, solar cells were fabricated by depositing 60 nm of CdS by chemical bath deposition (CBD) immediately after etching in hot HCl [22], followed by the pulsed DC-magnetron sputtering deposition of 50 nm of intrinsic ZnO and 250 nm of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn (CT100 Sputtering System, Alliance Concepts). Then cells  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  in area were scribed and characterized using a AAA Abet 3000 Solar Simulator previously calibrated with a Si reference cell, and the spectral response and external quantum efficiency were obtained using a PV300 Photovoltaic characterization system (Bentham Instruments).

### 3. Results and discussion

#### 3.1. X-ray diffraction and Raman scattering spectroscopy characterization

##### 3.1.1. Annealing temperature variation

To understand the reaction paths of this particular system, it is important to know the intermetallic alloys present at different temperatures. Little information is available concerning the

formation paths of this type of system even considering its high potential for industrialization [35,36]. Schurr et al. [35] report the formation of Cu<sub>3</sub>Sn and CuZn as intermetallic precursors in Cu-poor metallic precursor samples, and additional Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> and Sn in Cu-rich samples. By using angle-dispersive time-resolved XRD the authors propose a mechanism involving ternary Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> as an intermediate phase, with a formation temperature between 537 °C and 547 °C depending on the Cu concentration. Chalapathy et al. [36] also report on the sulfuration mechanisms of metallic stacks in Cu-poor conditions ( $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0.9$ ), observing similar metallic and intermetallic phases as Schurr et al. [35]. They report the formation of Cu<sub>2</sub>S and SnS<sub>2</sub> at temperatures below 270 °C and ZnS at temperatures below 370 °C, obtaining the first evidences of CZTS formation at 470 °C. However, and in spite of these efforts, there is uncertainty about the role of ternary CTS in the formation mechanism in the Zn-rich case, the presence and formation of the different binary/ternary compounds from the metallic layers, and the actual precursors for the formation of CZTS.

Considering the particular order stack used in this work (Sn/Cu/Zn, Sn on the bottom), and the imposed composition (Cu-poor and Zn-rich), the formation of bronzes (Cu–Sn alloys), and brasses (Cu–Zn alloys) is highly expected, together with the presence of elemental phases in the beginning of the reaction. XRD patterns of precursor and annealed films as a function of temperature are shown in Fig. 2 for the samples with 0 min nominal annealing time. In the as-deposited precursor the main phases detected by XRD are elemental Cu and Sn, Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>, and Mo from the substrate, in some agreement with the literature [35,36], except for elemental Cu and Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> that are not reported in these articles. In the cited works CuZn is proposed as the intermetallic Cu–Zn alloy, instead of the Zn-richer Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> phase detected in our measurements. The presence of a Zn-richer brass Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> phase could be an indicator of the higher Zn-excess used in our work. Additionally, we do not observe clear evidences on the presence of crystalline elemental Zn in any of the samples, even though this element was deposited in excess, because of the absence of the main XRD peaks characteristic of this phase. Even though a set of peaks is observed near 43–44°, this overlaps with peaks characteristic of other observed phases such as the brass, bronze and elemental Cu. While crystalline Zn is not detected, it is present as an oxide (shown later by UV Raman measurements) and also potentially in amorphous form. However, this is not expected to significantly affect the interpretation of the results presented here, as the metallic Zn containing phases react relatively early to form ZnS.

At 200 °C minor changes are observed in the XRD pattern, with slight modification of the diffraction peaks of the as-grown sample. The set of peaks at 43–44° slightly change, suggesting a diminution of the elemental Cu concentration and an increase of the brass one. At 300 °C, and coinciding with the melting of elemental Sn, new diffraction peaks appear related to elemental

**Table 1**

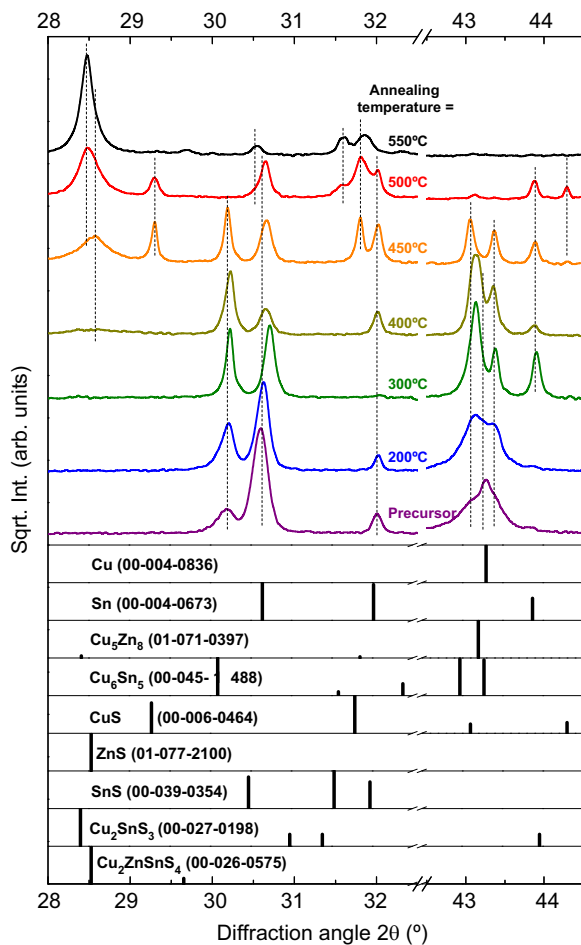
Frequency of the main Raman peaks from the most relevant multinary compounds in the Cu–Zn–Sn–S system.

Compound	Raman shift (cm <sup>-1</sup> )/(mode symmetry*)				
CuS [30]	19	65	142	267	475/(A)
SnS [31]	96	163	189	220	
SnS <sub>2</sub> [32]				202/(E <sub>g</sub> )	317/(A <sub>1g</sub> )
Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub> [31]	52	60	183	234	307
ZnS [33]				219	273/(A <sub>1</sub> )
Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> [34]					290/(A')
Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub>			287/(A)	337/(A)	352/(A')

\* The symmetry of the mode is indicated when reported.



Sn, and the intensity of the peaks related to Cu–Sn and Cu–Zn phases increase. At the same time, the intensity of Cu diffraction peaks decrease until their disappearance at 450 °C. This suggests the complete reaction of this element with the elemental tin or sulfur ambient. At 400 °C brass seems to slightly react with sulfur, but peaks related to bronzes are almost unaffected. At this temperature a small quantity of ZnS is detected (only noticeable as a bump in the scale of Fig. 2), and there is no evidence on the presence of other sulfides phases. This contrasts with the formation of Cu–S and Sn–S binary phases that has been reported at significantly lower temperatures (from 177 °C to 387 °C

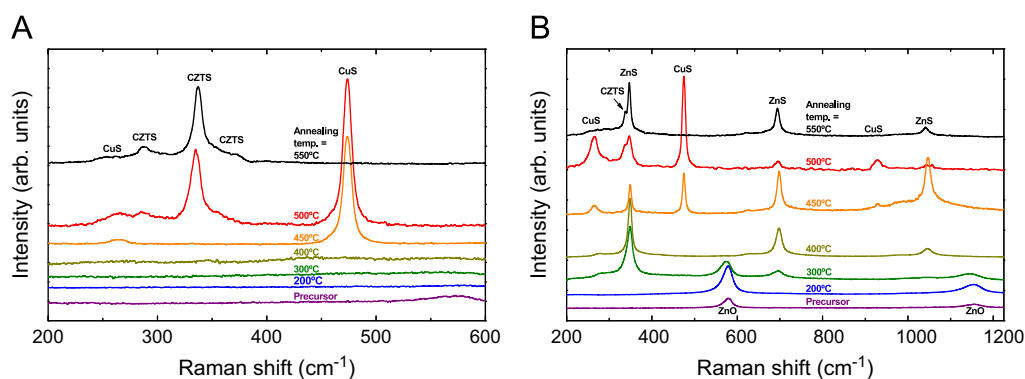


**Fig. 2.** XRD patterns of precursor metallic stack and films annealed from 200 °C up to 550 °C, and various reference spectra (from detected phases) with ICDD PDF numbers indicated.

depending on the Cu concentration for SnS<sub>2</sub>; and from 270 °C to 347 °C for Cu<sub>2</sub>S) [35]. This has been attributed to the particular stack order used in this work, where Sn and Cu are likely protected from the reactive sulfur atmosphere by the uppermost Zn layer. This prevents the early formation of volatile Sn–S compounds [16], helping to avoid Sn loss at early stages of annealing. The other binary sulfide phases appear at 450 °C and 500 °C for CuS and SnS, respectively, and the main CZTS peaks appear at 500 °C. At 550 °C the SnS phase persists, and CuS peaks no longer appear, except for one planar orientation (1 0 3), indicating its reaction to form CZTS.

In summary, Cu, Sn, Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, and Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> are the main metallic phases present in the precursor and all of them are present at room temperature. Cu and Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> are clearly observed until 400 °C, whereas Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> remains until 450 °C and Sn until 500 °C. At 550 °C there is no evidence of metallic phases, indicating a complete reaction of the precursor with S. Binary sulfides apparently begin to form at 400 °C for ZnS, 450 °C for CuS, and 500 °C for SnS. At 500 °C the main CZTS peak increases in intensity, accompanied by a diminution of those of the CuS phase. At 550 °C the main phases detected are CZTS and SnS. It is important to note that with XRD the main diffraction peaks of CZTS, CTS and ZnS are very close and may overlap, which necessitates the use of other characterization methods to more accurately identify which phases are present.

Fig. 3 shows the Raman spectra measured on the surface (~100 nm penetration in CZTS) of these films with 514 nm (A) and 325 nm (B) excitation wavelengths. Observing the spectra presented in Fig. 3A, no sulfide compounds are detected at annealing temperatures lower than 450 °C. Nonetheless, the situation is remarkably different when UV excitation is used (Fig. 3B). In the as-deposited precursor and in the samples annealed up to 300 °C, the presence of peaks characteristic of ZnO are detected on the surface [37], suggesting the oxidation of the as-grown Zn-layer, which is expected because of its exposure to the atmosphere. Additionally, the UV excitation measurements give evidence on the formation of ZnS already at 300 °C, even if this phase was undetectable by XRD until 400 °C [15,20]. Increase in intensity of ZnS Raman peaks is accompanied by a reduction of those from ZnO peaks, and at 400 °C ZnO Raman peaks are not detected, suggesting that S has completely replaced O in the surface layer. The formation at lower temperatures of ZnS with respect to Cu–S and Sn–S binaries, already shown by XRD measurements, strongly suggests that the S diffusion is controlled by the upper Zn layer in this system, and that ZnO, brass, and potentially amorphous Zn react first to form ZnS and metallic Cu. This lower temperature formation of ZnS when compared to other reports [35,36] has been attributed to the deposition of Zn as the uppermost precursor layer. However, presence of ZnS in previous

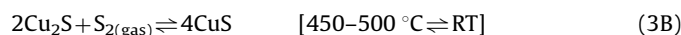
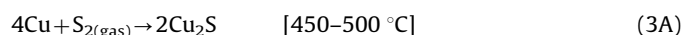


**Fig. 3.** Raman scattering spectra of precursor and films annealed at different temperatures. Raman excitation wavelengths are 514 nm (A) and 325 nm (B). In (A) the spectra of 500 °C and 550 °C are normalized to the main CZTS peak.

works has usually been deduced by XRD measurements, which are not very sensitive to the detection of small amounts of this phase when compared with the pre-resonant excitation conditions achieved when using UV-Raman spectroscopy.

At 450 °C, and in agreement with XRD measurements, CuS is detected by Raman scattering with dominant peaks at 476 cm<sup>-1</sup> and 64 cm<sup>-1</sup> (not shown in the figure) [15,30,33], confirming the later formation of this phase. Nevertheless, the most probable Cu–S binary phase at higher temperatures is digenite Cu<sub>2</sub>S [25,31,35], which would transform into CuS during cooling. The eutectic point of solid mixtures of Cu<sub>2</sub>S+SnS (~68–32 at%) occurs at 480 °C [38], which agrees with the temperature range (500 °C) where formation of CZTS begins to be clearly detected [15,20]. This temperature is slightly higher [36] and lower [35] than other formation temperatures reported in literature by using metallic stacks precursors, confirming that the formation paths of CZTS strongly depends on the precursor nature, composition, and atmospheric conditions.

With the previous combined analysis of XRD and surface Raman scattering measurements the following reactions are proposed for the decomposition of bronzes and brassy to form the corresponding binary compounds in the given temperature ranges (unless otherwise indicated, the reactants and products are in solid phase):



Reaction (2) represents the decomposition of brass to form elemental Cu and ZnS up to 400 °C. Reactions (3A) and (3B) show the formation of Cu–S binary compounds, and Reaction (4) shows the decomposition of bronze, where SnS is proposed as the binary Sn–S phase as suggested from XRD measurements. No direct evidence on the formation of ternary Cu–Sn–S phases is observed in these measurements.

### 3.1.2. Annealing time variation

When the annealing temperature is fixed to 550 °C and the annealing time is increased, there are no new phases detected by XRD or Raman spectroscopy. At 0 min of nominal annealing time SnS is detected by XRD, but this phase disappears at longer annealing times. Fig. 4A shows the main CZTS XRD peak. The inset in the figure shows the full width at half maximum (FWHM) of the peak versus the annealing time. As shown, there is a significant decrease of the FWHM of the peak when annealing time increases up to 30 min, and longer annealing times do not

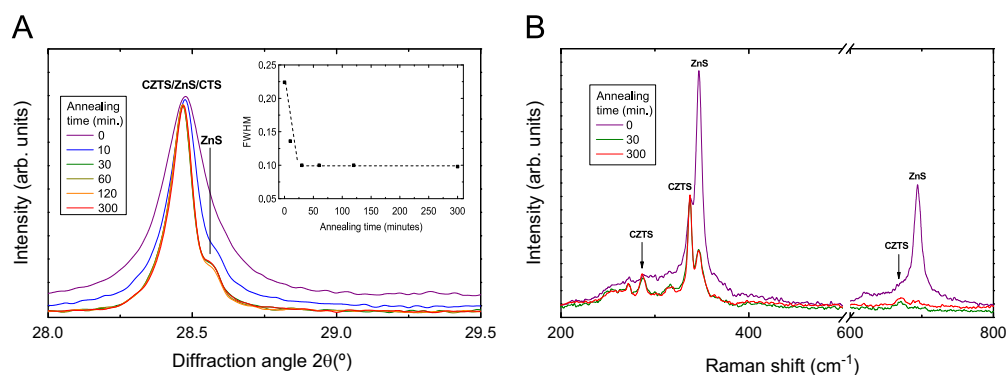
lead to changes in the shape of the peak. This behavior agrees with that of the main CZTS Raman peaks, and indicates an improvement of the crystalline quality of the CZTS phase, insofar as it is detectable by these methods. UV Raman scattering spectra (Fig. 4B) also shows the presence of ZnS at the surface region mainly in the films annealed with the shortest time. Increasing the duration of annealing leads to a significant decrease in the relative intensity of the ZnS modes in the spectra. This agrees with the observed diffusion of ZnS towards the back contact region with longer annealing time, as revealed by the following depth-resolved analysis. Above 30 min there is no significant change in spectral quality of the CZTS peaks, and according to this, these annealing conditions were selected for subsequent solar cell fabrication.

### 3.2. Depth-resolved Raman–Auger spectroscopy characterization

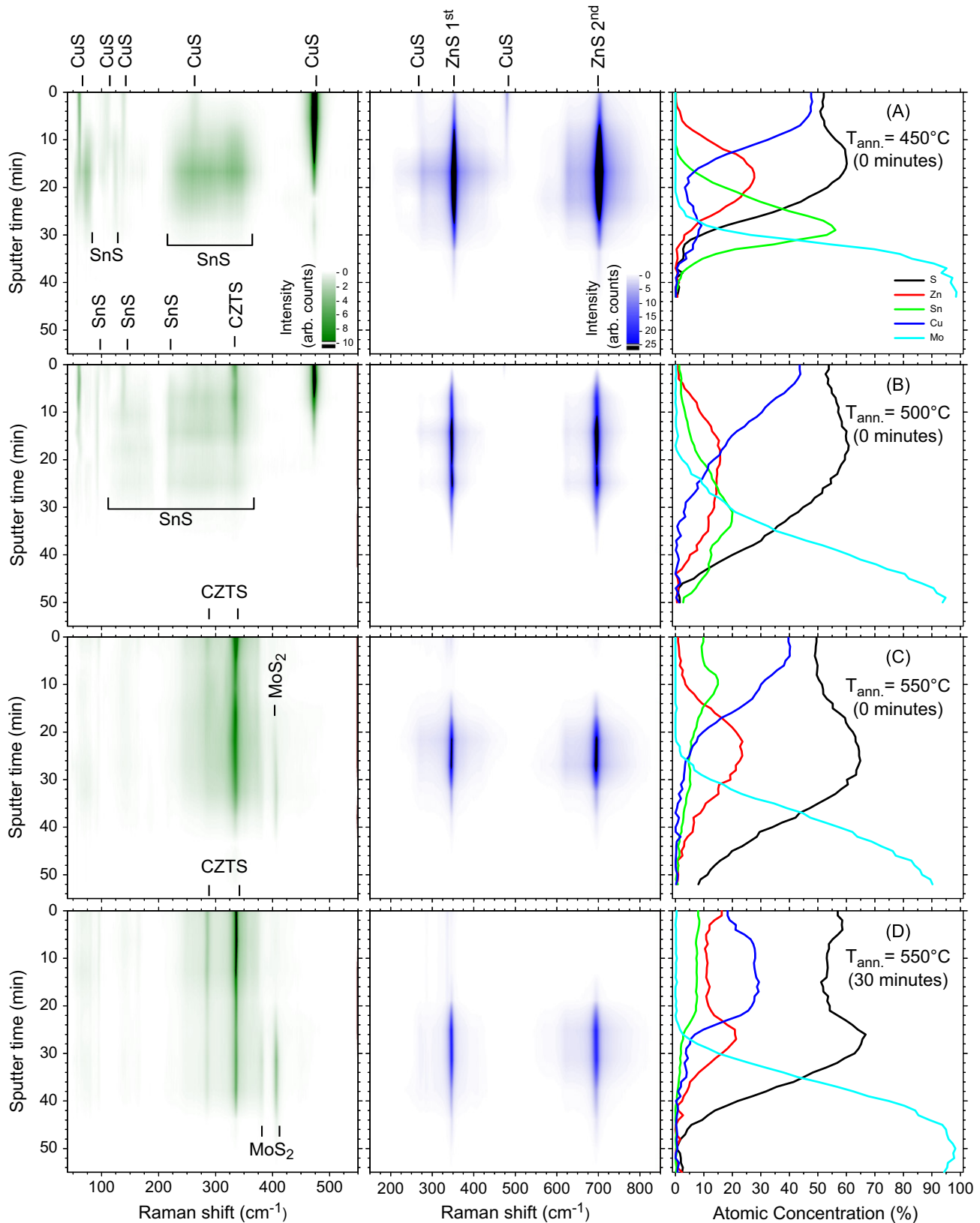
To study in more detail the sulfur containing precursors participating in the formation pathway of CZTS, combined depth-resolved Raman–Auger spectroscopy measurements have been performed on some samples. Four key samples were selected for this analysis: annealed at 450 °C, 500 °C, 550 °C (all of them with nominal 0 min annealing time), and annealed at 550 °C during 30 min. Fig. 5 shows the Auger composition profiles (right), together with the plots of the intensity (color coded) at the different spectral regions from the Raman spectra measured at different depths with 514 nm (left) and 325 nm (middle) excitation wavelengths.

The sample annealed at 450 °C (Fig. 5A) clearly shows that Cu has diffused towards the surface. While there is some mixing between Cu, Zn and Sn as evidenced by XRD, there is segregation of elemental Sn in the back. The sulfur profile shows two local maxima coinciding with maxima in the Cu and Zn profiles. This agrees with the presence of a CuS dominant peak from the Raman spectra measured with the green excitation light at the surface region of the layers (as shown in Fig. 5A left) and with the presence of ZnS dominant peaks from the UV Raman spectra measured in the middle of the film (as shown in Fig. 5A middle).

The Raman spectra measured in this film with green excitation conditions and with sputter time between 5 min and 25 min show a broad contribution in the spectral region between 200 cm<sup>-1</sup> and 350 cm<sup>-1</sup> whose origin is still unclear. There is a small amount of Sn in this region (Fig. 5A right), and these peaks may correspond to a highly disordered SnS phase, with small grain size and poor crystalline quality [39]. Alternatively this may be related to presence of peaks from CTS or a highly disordered CZTS phase (similar to a broad band observed by Scragg et al. [40]), however this region corresponds to very low concentrations of Cu, making the formation of either of these Cu containing phases unlikely.



**Fig. 4.** Main XRD peak of CZTS – also potentially ZnS and CTS – and the evolution of FWHM with annealing time (inset) (A), and UV Raman spectra of different annealing times at 550 °C (B). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)



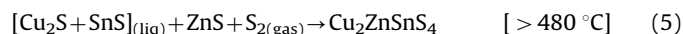
**Fig. 5.** Depth-resolved Raman analysis of with 532 nm (left) and 325 nm excitation (middle) with main phase peaks identified, and Auger electron spectra showing the evolution of Cu, Zn, Sn, S and Mo (right) for samples annealed at 450 °C (A), 500 °C (B), 550 °C (C) (annealed nominally for 0 min), and annealed at 550 °C during 30 min (D). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

The AES and Raman spectra change significantly at 500 °C, confirming that this is a key temperature range for the formation of CZTS. As is observed in Fig. 5B right Cu begins to diffuse

towards the back, while the Zn profile extends along the whole film thickness, and Sn starts to diffuse towards the surface. The S profile is more flat, suggesting that at this temperature most of

the metallic phases have reacted with the sulfur ambient, although some elemental Sn remains as seen by XRD (Fig. 2). Once again, CuS is clearly detected on the surface and first clear evidences of the formation of CZTS are obtained (as shown in Fig. 5B left), with the presence of the dominant CZTS peaks at  $337\text{ cm}^{-1}$  and  $287\text{ cm}^{-1}$  [20,41]. The CZTS and CuS Raman signals decrease towards the middle of the film, suggesting the importance of the presence of Cu–S binary phases for the formation of kesterite [35,36]. Furthermore, two peaks are also observed just beneath the surface region at  $95\text{ cm}^{-1}$  and  $220\text{ cm}^{-1}$ , and attributed to the presence of SnS [31,32,42,43], suggesting, and in agreement with XRD, that this is the main Sn containing intermediate phase in the reaction path. This contrasts with previously reported data, where SnS<sub>2</sub> is proposed as the intermediate phase, instead of SnS [35,36]. Presence of SnS<sub>2</sub> and/or Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> phases are discarded because the absence of the characteristic Raman peaks at  $305\text{--}312\text{ cm}^{-1}$  spectral region [31,43]. In principle Raman measurements with green laser excitation are expected to be very sensitive to the presence of SnS<sub>2</sub>, because of the high Raman efficiency of the main mode for this phase [44]. This, together with the XRD data, supports omitting the presence of this phase in the measured samples.

According to these measurements, formation of CZTS begins not only at depth regions where evidences on the presence of Cu–S and SnS binaries coinciding are found, but above a certain critical temperature. This is attributed to the formation of a solid mixture of Cu<sub>2</sub>S and SnS (eutectic composition 68–32 at%) which exhibits an eutectic point at  $480\text{ }^{\circ}\text{C}$  [38]. Under S excess conditions Reaction (3A) would lead to formation of Cu<sub>2</sub>S, as previously reported [25,31], even if this compound is not observed at room temperature measurements because of its decomposition into CuS during cooling down of the samples according to Reaction (3B). Formation of a liquid Cu<sub>2</sub>S+SnS phase would facilitate the reaction between gaseous sulfur and solid ZnS according to the proposed Reaction (5):



This agrees with the absence of direct evidence in the experimental data on the formation of CTS ternary phases, which suggests the effectiveness of the imposed compositional conditions to avoid the formation of these phases. UV-Raman

measurements show again the presence of ZnS with a maximum intensity in the depth region corresponding to the maximum Zn content in the AES composition profiles.

At  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  the AES profiles observed in Fig. 5C right shown a more uniform Sn distribution through the thickness of the film, coinciding with the disappearance of the elemental Sn phase as seen by XRD (see Fig. 2), and ZnS is detected as the main secondary phase (Fig. 5C middle). At this temperature formation of CZTS is maximized, as observed in the Raman spectra measured with green excitation light (Fig. 5C left). These spectra also show the presence for the first time of a peak at  $408\text{ cm}^{-1}$  characteristic of MoS<sub>2</sub> at the back contact region [45], in agreement with the complete sulfurization of the films. After annealing for 30 min at  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Fig. 5D) CuS and SnS are no longer detected, confirming that the Reaction (5) has been completed. AES profiles show a more uniform distribution of the different elements, except for Zn, which shows a clear accumulation towards the back region. UV-Raman measurements (Fig. 5D middle) confirm this accumulation of the Zn excess as ZnS, evidencing a drawback of this kind of technology when Zn-rich conditions are imposed.

### 3.3. Cross-sectional SEM characterization

Cross-sectional SEM micrographs of some of the annealed films are shown in Fig. 6. At  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  and 0 min nominal annealing time (Fig. 6A) the film is composed almost entirely of metallic phases in addition to ZnS, and the film is slightly thicker than the precursor,  $1.08\text{ }\mu\text{m}$  compared to  $0.86\text{ }\mu\text{m}$ . With increasing temperature and 0 min annealing time (Fig. 6B–D) the thickness increases up to  $2.50\text{ }\mu\text{m}$  as binary sulfides and CZTS begin to form. At annealing temperatures  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  and  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Fig. 6C and D) the grain size ranges from tens of nm up to a few hundred nm. Increasing the annealing time at  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  leads to an increase of the grain size up to  $1\text{ }\mu\text{m}$  and  $2\text{ }\mu\text{m}$  for samples annealed during 30 min and 300 min, respectively (Fig. 6E and F). For these longer annealing times a bilayer grain structure forms with large grains on top, and smaller, nanometric grains at the bottom near the back contact. This correlates with the segregation observed at the back region of excess Zn as ZnS. It is important to remark that even though grain size increases with annealing times longer than 30 min, XRD and Raman scattering measurements (Fig. 4) do not

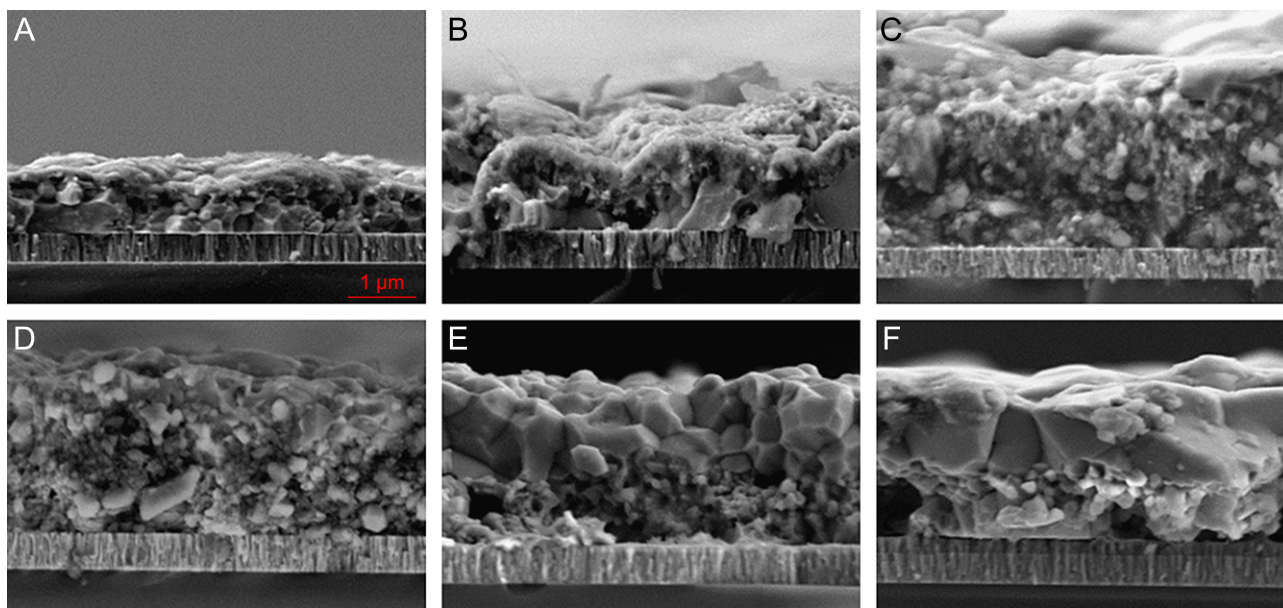
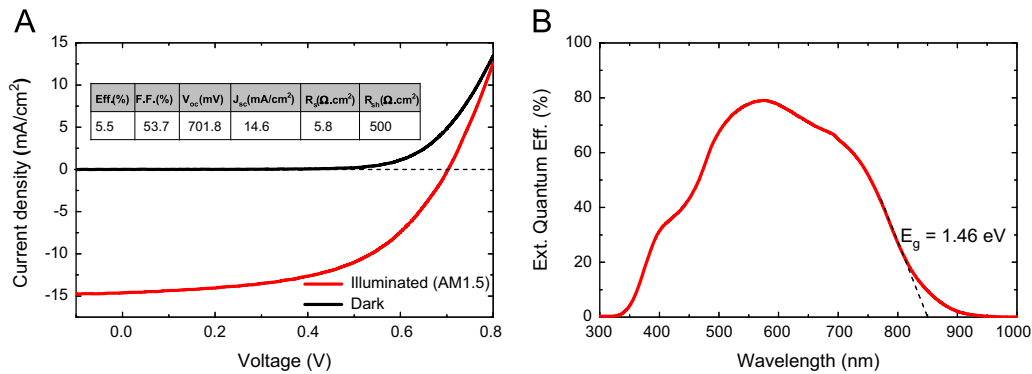


Fig. 6. Cross-sectional SEM images of films annealed nominally for 0 min at  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  (A),  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  (B),  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  (C),  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  (D), and at  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 30 min (E) and 300 min (F).





**Fig. 7.** Illuminated and dark  $J$ - $V$  curves of highest efficiency cell, with 5.5% conversion efficiency (A), and external quantum efficiency of the same cell (B). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

indicate an improvement in the crystalline quality of the films due to the limited sensibility of these techniques to grain sizes larger than hundreds of nanometers. Increasing the annealing time also leads to an increase of the thickness of the MoS<sub>2</sub> layer that forms at the CZTS/Mo interface, from less than 50 nm up to 200 nm.

#### 3.4. Device characterization

To demonstrate the viability of this deposition methodology, solar cells (CZTS/CdS/ZnO/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn) were fabricated from films prepared in the manner described in the Experimental Section, and optimizing the process (i.e., composition, thermal treatment, film thickness). Fig. 7A shows the illuminated and dark  $J$ - $V$  characteristics of this sample, with a conversion efficiency of 5.5%. In Fig. 7B the external quantum efficiency (EQE) curve of the same cell is shown, where a maximum EQE of 79% at 570 nm is obtained. From Fig. 7B a bandgap of 1.46 eV is estimated in close agreement with the accepted value for this material (see for example Shin et al. [6] and Persson [46]). Analyzing these results in comparison with the best pure sulfide CZTS devices presented in the literature ( $Eff=8.4\%$ ,  $V_{oc}=661$  mV,  $J_{sc}=19.5$  mA/cm<sup>2</sup>,  $FF=65.8\%$ ,  $R_s=4.5$  Ω cm<sup>2</sup>) [6], we obtain quite similar or even better values of  $V_{oc}$  (701.8 mV) and  $R_s$  (5.8 Ω cm<sup>2</sup>), but lower  $J_{sc}$  (14.6 mA/cm<sup>2</sup>) and  $FF$  (53.9%). The smaller grain size and accumulation of ZnS in the back absorber region may account for the loss of  $J_{sc}$  and  $FF$  because the deterioration of the transport charge properties (in particular the carrier diffusion length), although the actual origin is under investigation. In any case, the promising results obtained with this technology could potentially be enhanced by preventing the Zn-excess diffusion towards the back contact of the cells.

#### 4. Conclusions

Zn-rich Cu-poor CZTS films were prepared by the annealing of precursor Sn/Cu/Zn metallic stacks in a sulfur and tin ambient, and secondary phase formation was studied by XRD and Raman scattering spectroscopy as a function of annealing temperature and time. In the precursor film elemental Cu and Sn as well as bronze (Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>) and brass (Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>) are detected. At 300 °C the early formation of ZnS is detected. This is followed by the formation of Cu-S binaries at 450 °C, and of SnS and CZTS at 500 °C. A formation mechanism of CZTS with binary sulfur phases as intermediate precursors is proposed. The detailed analysis of the experimental data suggests the existence of a solid-liquid-gas reaction involving a eutectic Cu<sub>2</sub>S-SnS mixture, avoiding the formation of unwanted Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> and related phases. Finally,

although deposited on the surface, excess Zn diffuses towards the back region during annealing at the higher temperatures, accumulating as ZnS. The optimum annealing conditions studied were at 550 °C for 30 min: lower temperature and time lead to insufficient crystallization or undesirable phase formation. With this technology we obtain a promising 5.5% efficiency device, which could potentially be improved by preventing the Zn-excess diffusion towards the back contact.

#### Acknowledgements

The research leading to these results has received funding from the People Programme (Marie Curie Actions) of the European Union's Seventh Framework Programme FP7/2007–2013/ under REA grant agreement no. 269167 (PVICOKEST). The research was also partially supported by MINECO, project KEST-PV (Ref. ENE2010-121541-C03-01/02) and by European Regional Development Funds (ERDF, FEDER Programa Competitivitat de Catalunya 2007–2013). Authors from IREC and the University of Barcelona belong to the M-2E (Electronic Materials for Energy) Consolidated Research Group and the XaRMAE Network of Excellence on Materials for Energy of the "Generalitat de Catalunya". E.S. thanks the MINECO, Subprogram Ramón y Cajal (Ref. RYC 2011-09212) and V.I Subprogram Juan de la Cierva (Ref. JCI-2011-10782).

#### References

- [1] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, M. Powalla, New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, Progress in Photovoltaics: Research and Applications 19 (2011) 894–897.
- [2] A. Zuser, H. Rechberger, Considerations of resource availability in technology development strategies: the case study of photovoltaics, Resources, Conservation and Recycling 56 (2011) 56–65.
- [3] T.K. Todorov, K.B. Reuter, D.B. Mitzi, High-efficiency solar cell with earth-abundant liquid-processed absorber, Advanced Materials 22 (2010) E156–E159.
- [4] Q. Guo, G.M. Ford, W.-C. Yang, B.C. Walker, E.A. Stach, H.W. Hillhouse, R. Agrawal, Fabrication of 7.2% efficient CZTSSe solar cells using CZTS nanocrystals, Journal of the American Chemical Society 132 (2010) 17384–17386.
- [5] H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W.S. Maw, T. Fukano, T. Ito, T. Motohiro, Enhanced conversion efficiencies of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>-based thin film solar cells by using preferential etching technique, Applied Physics Express 1 (2008) 041201.
- [6] 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 Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> absorber, Progress in Photovoltaics: Research and Applications (2011), <http://dx.doi.org/10.1002/ppp.1174>.
- [7] J.J. Scragg, D.M. Berg, P.J. Dale, A 3.2% efficient kesterite device from electrodeposited stacked elemental layers, Journal of Electroanalytical Chemistry 646 (2010) 52–59.

- [8] E. Mellikov, D. Meissner, T. Varema, M. Altaosaar, M. Kauk, O. Volobujeva, J. Raudoja, K. Timmo, M. Danilson, Monograin materials for solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93 (2009) 65–68.
- [9] I. Repins, C. Beall, N. Vora, C. DeHart, D. Kuciauskas, P. Dippo, B. To, J. Mann, W.C. Hsu, A. Goodrich, R. Noufi, Co-evaporated  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  films and devices, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 101 (2012) 154–159.
- [10] S. Schorr, The crystal structure of kesterite type compounds: a neutron and x-ray diffraction study, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95 (2011) 1482–1488.
- [11] S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh, S.-H. Wei, Defect physics of the kesterite thin-film solar cell absorber  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , *Applied Physics Letters* 96 (2010) 021902.
- [12] D.B. Mitzi, O. Gunawan, T.K. Todorov, K. Wang, S. Guha, The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95 (2011) 1421–1436.
- [13] T.K. Todorov, J. Tang, S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu, D.B. Mitzi, Beyond 11% efficiency: characteristics of state-of-the-art  $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$  solar cells, *Advanced Energy Materials* 2012, 10.1002/aenm.201200348.
- [14] A. Redinger, D.M. Berg, P.J. Dale, N. Valle, S. Siebentritt, Route towards high efficiency single phase  $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$  thin film solar cells: model experiments and literature review, *Journal of Photovoltaics* 1 (2011) 200–202.
- [15] A.-J. Cheng, M. Manno, A. Khare, C. Leighton, S.A. Campbell, E.S. Aydil, Imaging and phase identification of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films using confocal Raman spectroscopy, *Journal of Vacuum Science and Technology A* 29 (2011) 051203.
- [16] A. Redinger, D.M. Berg, P.J. Dale, S. Siebentritt, The consequences of kesterite equilibria for efficient solar cells, *Journal of the American Chemical Society* 133 (2011) 3320–3323.
- [17] A. Weber, R. Mainz, H.W. Schock, On the Sn loss from thin films of the material systems  $\text{Cu-Zn-Sn-S}$  in high vacuum, *Journal of Applied Physics* 107 (2010) 013516.
- [18] J.J. Scragg, T. Ericson, T. Kubart, M. Edoff, C. Platzer-Björkman, Chemical insights into the instability of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  films during annealing, *Chemistry of Materials* 23 (2011) 4625–4633.
- [19] 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.
- [20] X. Fontané, L. Calvo-Barrio, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, A. Pérez-Rodríguez, J.R. Morante, D.M. Berg, P.J. Dale, S. Siebentritt, In-depth resolved Raman scattering analysis for the identification of secondary phases: characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  layers for solar cell application, *Applied Physics Letters* 98 (2011) 181905.
- [21] H. Araki, Y. Kubo, K. Jimbo, W.S. Maw, H. Katagiri, M. Yamazaki, K. Oishi, A. Takeuchi, Preparation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by sulfurization of co-electroplated  $\text{Cu-Zn-Sn}$  precursors, *Physica Status Solidi C* Current Topics in Solid State Physics 6 (2009) 1266–1268.
- [22] A. Fairbrother, E. García-Hemme, V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, F.A. Pulgarín-Agudelo, O. Vigil-Gala'n, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo, Development of a selective chemical etch to improve the conversion efficiency of Zn-rich  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cells, *Journal of the American Chemical Society* 134 (2012) 8018–8021.
- [23] A. Nagoya, R. Asahi, G. Kreese, First-principles study of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and the related band offsets for photovoltaic applications, *Journal of Physics: Condensed Matter* 23 (2011) 404203.
- [24] I.D. Olekseyuk, E.V. Dudchak, L.V. Piskach, Phase equilibria in the  $\text{Cu}_2\text{S-ZnS-SnS}_2$  system, *Journal of Alloys and Compounds* 368 (2004) 135–143.
- [25] A. Weber, R. Mainz, T. Unold, S. Schorr, H.-W. Schock, XRD on formation reactions of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films, *Physica Status Solidi C - Current Topics in Solid State Physics* 6 (2009) 1245–1248.
- [26] S. Schorr, A. Weber, V. Honkimäki, H.-W. Schock, In-situ investigation of the kesterite formation from binary and ternary sulphides, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2461–2464.
- [27] Y.-M. Yu, S. Nama, B. Oa, K.-S. Lee, Y.D. Choi, M.-Y. Yoon, P.Y. Yu, Resonant Raman scattering in ZnS epilayers, *Materials Chemistry and Physics* 78 (2002) 149–153.
- [28] C.J. Hibberd, E. Chassaing, W. Liu, D.B. Mitzi, D. Lincot, A.N. Tiwari, Non-vacuum methods for formation of  $\text{Cu(In,Ga)(Se,S)}_2$  thin film photovoltaic absorbers, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 18 (2010) 434–452.
- [29] L. Calvo-Barrio, A. Pérez-Rodríguez, J. Álvarez-García, A. Romano-Rodríguez, B. Barcones, J.R. Morante, K. Siemer, I. Luck, R. Klenk, R. Scheer, Combined in-depth scanning Auger microscopy and Raman scattering characterisation of  $\text{CuInS}_2$  polycrystalline films, *Vacuum* 63 (2001) 315–321.
- [30] M. Ishii, K. Shibata, H.J. Nozaki, Anion distribution and phase transitions in  $\text{CuS}_{1-x}\text{Se}_x$  ( $x=0-1$ ) studied by Raman spectroscopy, *Journal of Solid State Chemistry* 105 (1993) 504–511.
- [31] L. Price, I. Parkin, A. Hardy, R. Clark, Atmospheric pressure chemical vapor deposition of tin sulfides ( $\text{SnS}$ ,  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ , and  $\text{SnS}_2$ ) on glass, *Chemistry of Materials* 11 (1999) 1792–1799.
- [32] D. Mead, J.C. Irwin, Raman spectra of  $\text{SnS}_2$  and  $\text{SnSe}_2$ , *Solid State Communications* 20 (1976) 885–887.
- [33] O. Brafman, S. Mitra, Raman effect in wurtzite- and zinc-blende-type ZnS single crystals, *Physical Review* 171 (1968) 931–934.
- [34] D. Berg, R. Djemour, L. Gütay, S. Siebentritt, P.J. Dale, X. Fontané, V. Izquierdo-Roca, A. Pérez-Rodríguez, Raman analysis of monoclinic  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  thin films, *Applied Physics Letters* 100 (2012) 192103.
- [35] R. Schurr, A. Hölzing, S. Jost, R. Hock, R. Vob, J. Schulze, A. Kirbs, A. Ennaoui, M. Lux-Steiner, A. Weber, I. Kötschau, H.-W. Schock, The crystallisation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cell absorbers from co-electroplated  $\text{Cu-Zn-Sn}$  precursors, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2465–2468.
- [36] R.B.V. Chalapathy, G.S. Jung, B.T. Ahn, Fabrication of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  films by sulfurization of  $\text{Cu/ZnSn/Cu}$  precursor layers in sulfur atmosphere for solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95 (2011) 3216–3221.
- [37] J.M. Calleja, M. Cardona, Resonant Raman scattering in ZnO, *Physical Review B: Condensed Matter* 16 (1977) 3753–3761.
- [38] M. Khanafer, J. Rivet, J. Flahaut, Etude du ternaire  $\text{Cu-Sn-S}$ . Diagrammes d'équilibre des systèmes:  $\text{Cu}_2\text{S-SnS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S-Sn}_2\text{S}_3$ , et  $\text{Cu}_2\text{S-SnS}_2$ . Etude cristallographique des composés  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ , et  $\text{Cu}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ , *Bulletin de la Société Chimique de France* 12 (1974) 2670–2676.
- [39] P. Jain, P. Arun, Influence of Grain Size on the Band-gap of Annealed SnS Thin Films, arXiv e-prints (2012), arXiv:1207.2830v1 [cond-mat.matrsci].
- [40] J.J. Scragg, T. Ericson, X. Fontané, V. Izquierdo-Roca, A. Pérez-Rodríguez, T. Kubart, M. Edoff, C. Platzer-Björkman, Rapid annealing of reactively sputtered precursors for  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cells, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* (2012), <http://dx.doi.org/10.1002/pip.2265>.
- [41] X. Fontané, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, S. Schorr, V.O. Yuhymchuk, M.Ya. Valakh, A. Pérez-Rodríguez, J.R. Morante, Vibrational properties of stannite and kesterite type compounds: Raman scattering analysis of  $\text{Cu}_2(\text{Fe,Zn})\text{SnS}_4$ , *Journal of Alloys and Compounds* 539 (2012) 190–194.
- [42] H.R. Chandrasekhar, R.G. Humphreys, W. Zwick, M. Cardona, Infrared and Raman spectra of the IV–VI compounds  $\text{SnS}$  and  $\text{SnSe}$ , *Physical Review B: Condensed Matter* 15 (1977) 2177–2183.
- [43] G. Barone, T.G. Hibbert, M.F. Mahon, K.C. Molloy, L.S. Price, I.P. Parkin, A.M.E. Hardy, M.N.J. Field, Deposition of tin sulfide thin films from tin(IV) thiolate precursors, *Journal of Materials Chemistry* 11 (2001) 464–468.
- [44] C. Julien, H.S. Mavi, K.P. Jain, M. Balkanski, C. Perez-Vincente, J. Morales, Resonant Raman scattering studies of  $\text{SnS}_2$  crystals, *Materials Science and Engineering B* 23 (1994) 98–104.
- [45] J. Álvarez-García, A. Pérez-Rodríguez, A. Romano-Rodríguez, J.R. Morante, L. Calvo-Barrio, R. Scheer, R. Klenk, Microstructure and secondary phases in coevaporated  $\text{CuInS}_2$  films: dependence on growth temperature and chemical composition, *Journal of Vacuum Science and Technology A* 19 (2001) 232–239.
- [46] C. Persson, Electronic and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ , *Journal of Applied Physics* 107 (2010) 053710.