



**UNIVERSITAT  
JAUME·I**

**Programa de Doctorat en Ciències**

**Escola de Doctorat de la Universitat Jaume I**

**SÍNTESIS Y DEPOSICIÓN DE  
SEMICONDUCTORES BASADOS EN  
 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  SOBRE LAMINADOS  
CERÁMICOS PARA APLICACIONES  
FOTOVOLTAICAS**

**Memòria presentada per Ivan Calvet Roures per optar al grau de  
doctor per la Universitat Jaume I.**

**Doctorand:**

Ivan Calvet Roures

**Directors:**

Juan Bautista Carda Castelló

Ester Barrachina Albert

**Castelló de la Plana, gener 2018**



Esta Tesis Doctoral ha sido realizada gracias a la financiación de los siguientes proyectos:

- Convocatoria de ayuda a proyectos de I+D+i “Innpacto” del Ministerio de Ciencia e Innovación. Ref. IPT-2011-0913-920000.
- Convocatoria de ayudas a proyectos de I+D+i “Retos Colaboración” del Ministerio de economía y competitividad. Ref. RTC-2014-2294-3.
- Convocatoria StartUJI de valorización de resultados de investigación, financiado por la Universitat Jaume I de Castelló Ref. VAL-2013-07.

Y en especial a:

- Ayuda pre-doctoral concedida por el Ministerio de Economía y Competitividad (Ref. BES-2014-067869), en el marco de la convocatoria de ayudas a proyectos de I+D+i “Retos Investigación” (Ref. ENE2013-49136-C4).
- Ayuda a la movilidad para realizar estancias breves (Ref. EEBB-I-16-10899), concedida por el Ministerio de Economía y Competitividad en el marco de la ayuda pre-doctoral (Ref. BES-2014-067869).



“En algún lugar, algo increíble está esperando a ser descubierto.”

Carl Sagan



## **Agradecimientos**

En este apartado, me gustaría resaltar lo que ha significado este trabajo para mí, han sido años de crecimiento personal en todas las áreas de mi vida. Las experiencias acontecidas durante esta etapa, han dejado una huella imborrable que perdurará a lo largo del camino que aún me queda por recorrer. He tenido el placer de entablar amistad con personas excepcionales y espero que esas relaciones perduren a lo largo del tiempo.

En primer lugar, agradecer a mi director Juan Carda por darme la oportunidad de poder acceder al mundo de la investigación, la pasión por su trabajo es una fuente de inspiración constante. A mi directora Ester Barrachina, por su ayuda inestimable y por la alegría que me transmite todos los días. También agradecer al departamento de Química Inorgánica y Orgánica, a los profesores Eloísa Cordoncillo y Héctor Beltrán y en general al grupo de Química del Estado Sólido por la ayuda prestada durante la ejecución de la tesis.

Agradecer a todo el personal de Servicios Centrales de Instrumentación Científica de la Universitat Jaume I, especialmente a Javi, Maru, José Miguel y Lourdes por su tiempo y dedicación.

También me gustaría agradecer la ayuda prestada por los compañeros Jordi, Mado e Isaac, pertenecientes a la Escuela Superior de Cerámica de l'Alcora.

Agradecer a todos los colaboradores en los proyectos de investigación que se han llevado a cabo durante estos años, haciendo posible la realización de este trabajo. Entre ellos agradecer a Pepe Ribera (Invest Plasma S.L), a Oscar Ruiz (Grupo Torrecid), Fernando Gómez (Camacho Recycling S.L.) y en especial a Alejandro Pérez y a sus colaboradores del IREC (Edgardo, Diouldé, Yudenia, Nacho, Marcel, Florian, Simón, Víctor, Moisés, Alex y Sergio), por su ayuda para la realización de esta tesis.

Expresar mi más sincera gratitud a Daniel Lincot por darme la posibilidad de realizar una estancia en el IRDEP, así como a sus colaboradores Elisabeth, Aurélien, Julien, Kim, Samuel y Nicolas.

Y como no, agradecer a todos mis compañeros del grupo de Química del Estado Sólido. A Diego, por su amistad y por ser un referente como persona y como compañero. A Rafa, por su ayuda y apoyo moral en mis inicios como investigador. A Aitor, por su ayuda y por su constante buen humor. A Teodora, por su apoyo en la realización de este trabajo. A Anna, por la gran ayuda prestada en la última etapa y en especial por su amistad. También agradecer a Toni, Noelia, Fernando, Diana, Eugenia, Marc, María, Pablo, Olga, Michelle, Livio y Miriam por tantos buenos ratos vividos.

Agradecer a Bernardo Perís por ser uno de los impulsores de mi carrera como investigador y por todos esos momentos compartidos.

Finalmente, dar las gracias a mi familia y amigos por el apoyo incondicional recibido estos años, sin el cual no sería quien soy.

Me gustaría dedicar esta tesis a mi abuelo Pepe, estés donde estés, muchas gracias por haber creído siempre en mí.

¡Muchas gracias a todos!

## Listado de abreviaturas

**COVs:** Compuestos Orgánicos Volátiles

**GEI:** Gases de Efecto Invernadero

**REN21:** Renewable Energy Policy Network for the 21st Century

**Red21:** Red Eléctrica de España, integración de renovables

**Cecre:** Desarrollo y adaptación del Centro de Control de Renovables

**NREL:** National Renewable Energy Laboratory

**$\alpha$ -Si:** Silicio amorfo

**CIS:**  $\text{CuInSe}_2$

**CIGS:**  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$

**$\alpha$ -Si: H:**  $\alpha$ -Si pasivado con hidrógeno

**OSC:** *Organic Solar Cells*

**CZTSe:**  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

**CZTSSe:**  $\text{Cu}_2\text{ZnSn(Se,S)}_4$

**CZTS:**  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

**PVSEC:** International Photovoltaic Science and Engineering Conference

**GB:** Grain Boundary

**ICDD:** International Council of Diffraction Data

**DRX:** Difracción de Rayos X

**SKPM:** Scanning Kelvin-Probe Microscopy

**CBD:** Chemical Bath Deposition

**SILAR:** Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction

**ITO:** 90%  $\text{In}_2\text{O}_3$  y 10%

**ZCE:** Zona de Carga de Espacio

**Voc:** Voltaje en circuito abierto

**Jsc:** Corriente de cortocircuito

**$\eta$ :** Eficiencia fotovoltaica

**Pm:** Maximum power point

**FF:** Factor de llenado

**SQ:** Límite Shockley–Queisser

**DMSO:** Dimetilsulfóxido

**HDA:** Hexadecilamina

**BIPV:** Building Integrate Photovoltaics

**BAPV:** Building-applied photovoltaics

**IREC:** Institut d'Energies Renovables de Catalunya

**MEB:** Microscopía electrónica de barrido

**MET:** Microscopía electrónica de transmisión

**MFA:** Microscopia de fuerza atómica

**ATD/TG:** Análisis térmico diferencial y termogravimétrico

**PPC:** Pérdida por calcinación

**DEA:** Dietanolamina

**EDX:** Energy-dispersive X ray

**SAED:** Selected area electron diffraction

## **Resumen**

La presente tesis doctoral ha sido realizada en el grupo de investigación de Química del Estado Sólido, ubicado en el departamento de Química Inorgánica y Orgánica de la Universitat Jaume I. En esta tesis se estudia la obtención de laminados cerámicos fotovoltaicos basados en la tecnología de capa fina. Se ha sintetizado el material inorgánico kesterita ( $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ ) como agente absorbedor del dispositivo fotovoltaico por diferentes rutas químicas de bajo coste.

La presente memoria de la tesis se encuentra estructurada en 5 capítulos. En el capítulo 1, se realiza una exhaustiva discusión del estado de conocimiento sobre la materia a investigar, empezando por la problemática medioambiental que nos encontramos en las sociedades más avanzadas, el futuro energético y la necesidad de obtener energías más limpias y abundantes, como son las energías renovables, y en particular, la energía solar fotovoltaica. Se exponen las diferentes generaciones de fotovoltaicos, entrando más en detalle en los dispositivos de kesterita y su relación con la industria cerámica 4.0.

A continuación, en el capítulo 2, se especifican los objetivos de la tesis doctoral. En el capítulo 3, se expone el procedimiento experimental llevado a cabo para la obtención de los laminados fotovoltaicos. La discusión de los resultados, obtenidos para las diferentes rutas sintéticas, se expone en el capítulo 4. Finalmente, en el capítulo 5 se presentan las conclusiones generales del trabajo realizado.

Como soporte de los dispositivos fotovoltaicos se han empleado laminados cerámicos de gres porcelánico, que han sido proporcionados por el grupo Torrecid S.A., los cuales han sido caracterizados previamente a su utilización. Sobre la superficie de estos esmaltes se ha depositado molibdeno como contacto inferior del dispositivo.

Para la síntesis de la kesterita se han estudiado 3 rutas de bajo coste y fácil procesado. La ruta 1 está basada en la deposición directa de sales metálicas. Para ello, se disuelven las diferentes sales metálicas en un disolvente orgánico. Para la obtención de las tintas, se han empleado dos disolventes diferentes, etanol y dimetilsulfóxido. Una vez formuladas las

tintas, estas son depositadas por diferentes técnicas sobre el laminado cerámico.

La ruta 2 está basada en la preparación previa de nanopartículas cristalinas del material CZTS. Éstas han sido sintetizadas mediante síntesis solvotermal, empleando etanol como disolvente, tiourea como fuente de azufre y hexadecilamina como formador de nanopartículas. Las nanopartículas obtenidas han sido re-dispersadas en 1-hexantiol y depositadas sobre los laminados cerámicos.

Finalmente, la ruta 3, al igual que la anterior ruta, se prepara un polvo precursor previo a su deposición. Para ello, se ha empleado la síntesis por coprecipitación de selenitos de los diferentes metales formadores de la estructura cristalina de kesterita. En este caso, el polvo precursor obtenido, ha presentado naturaleza amorfa y tras su re-dispersión en etanol, ha sido depositado sobre los laminados cerámicos.

Tras la deposición de las capas precursoras, mediante las diferentes rutas propuestas, las muestras preparadas se han sometido a un tratamiento térmico en horno tubular para la cristalización de la estructura kesterita. En las 3 rutas de síntesis se ha podido obtener el material absorbedor de forma satisfactoria.

Sobre esta capa, se ha depositada la capa buffer de CdS y la capa ventana de i-ZnO/ITO con el fin de finalizar los dispositivos fotovoltaicos.

Tras la caracterización de los dispositivos fotovoltaicos, se ha concluido que la ruta 3 de síntesis del material absorbedor, ha sido la más adecuada para fines fotovoltaicos, obteniéndose un valor máximo de 2,4% de eficiencia fotovoltaica para el compuesto mixto CZTSSe y de 1,2% para el compuesto de selenio puro CZTSe.

Se ha podido comprobar, en todos los casos, el buen funcionamiento del sustrato cerámico como soporte para el crecimiento del material absorbedor. A demás, la utilización de laminados cerámicos fotovoltaicos, representa un alto valor añadido de cara a su aplicación en la edificación.

## **Abstract (en inglés)**

The doctoral thesis has been carried out in the Solid State Chemistry Group in the Department of Inorganic and Organic Chemistry of the Universitat Jaume I in Castellón de la Plana (Spain). In this work, the obtaining of photovoltaic ceramic laminates based on thin-film technology has been studied. The inorganic material kesterite ( $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ ) has been synthesized as absorbent agent of the photovoltaic device by different low cost chemical routes.

This doctoral thesis is structured in five chapters. In chapter 1, an exhaustive discussion of the state of knowledge on the subject to be investigated is presented, starting with the environmental problems existing in the most advanced societies, the energy future and the need to obtain cleaner and more abundant energies, such as renewable energies, and, in particular, photovoltaic solar energy. The different generations of photovoltaic solar cells are exposed, going into more detail in the kesterite devices and their relationship with the concept of industry 4.0 in the ceramic sector. Then, in chapter 2, the objectives of the doctoral thesis are detailed, from general to specific ones. The experimental procedure carried out to obtain the photovoltaic laminates is explained in chapter 3. The discussion of the results, obtained from the different chemical routes studied, is covered in chapter 4. Finally, chapter 5 is focused on the general conclusions of the work.

Porcelain stoneware laminate has been used as substrate for the photovoltaic devices, which have been provided by Torrecid S.A. Group. Molybdenum has been deposited onto the substrate as the back contact of the photovoltaic device.

For the synthesis of kesterite, 3 low cost and easy processing routes have been studied. Route 1 is based on the direct deposition of metal salts onto the substrate, previously solved in an organic compound (ethanol and dimethylsulfoxide), in order to form inks. The inks have been deposited by doctor blade and spin coating onto the ceramic laminates.

Route 2 has been focused on the synthesis of CZTS nanoparticles, prepared by solvothermal synthesis, using ethanol as a solvent, thiourea

as a source of sulfur and hexadecylamine (HDA) as a capping agent. The obtained nanoparticles have been dispersed in 1-hexan-1-thiol and deposited onto ceramic substrates.

Finally, route 3, has been based on the synthesis of metallic selenites by coprecipitation method. In this case, the obtained precursor powder has presented amorphous nature and after its dispersion in ethanol, in order to obtain a suitable ink, it has been deposited onto the ceramic substrate.

After deposition of the precursor layers, by means of the different proposed routes, the prepared samples have been annealed in a tubular furnace for the crystallization of the thin film precursor. In the 3 synthetic routes, it has been possible to obtain a thin film of the absorber material with a suitable thickness, homogeneous and well crystallized.

CdS buffer layer and i-ZnO / ITO window layer have been deposited onto the kesterite absorber surface for the photovoltaic device assembly.

After characterization of the photovoltaic devices, it has been concluded that the route 3 of synthesis of the absorber material, has been the most suitable for photovoltaic purposes, obtaining a maximum value of 2.4% of photovoltaic efficiency for the mixed compound (CZTSSe) and 1.2% for selenium pure compound (CZTSe).

It has been possible to verify, in all cases, the proper functioning of the ceramic laminates as substrates for the growth of the absorber material. In addition, the use of photovoltaic ceramic laminates represents a high added value for its integration in buildings, in order to generate clean energy.

## ÍNDICE

<b>1 INTRODUCCIÓN</b> .....	3
<b>1.1 ENERGÍA Y MEDIO AMBIENTE</b> .....	3
<b>1.2 ENERGÍAS RENOVABLES</b> .....	6
<b>1.3 ENERGÍA SOLAR FOTOVOLTAICA</b> .....	9
1.3.1 Definición .....	9
1.3.2 Tipos de celdas solares fotovoltaicas.....	10
1.3.2.1 Primera generación .....	10
1.3.2.2 Segunda generación .....	11
1.3.2.3 Tercera generación.....	13
1.3.2.4 Cuarta generación .....	14
<b>1.4 DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS BASADOS EN KESTERITA</b> .....	16
1.4.1 Aspectos generales.....	16
1.4.2 Características del absorbedor CZTS(Se).....	17
1.4.2.1 Estructura cristalina .....	17
1.4.2.2 Defectos intrínsecos y fases secundarias .....	19
1.4.2.3 <i>Bandgap</i> .....	23
1.4.2.4 Fronteras de grano e introducción de elementos dopantes ..	25
1.4.3 Síntesis de CZTS(Se).....	28
1.4.3.1 Métodos físicos .....	29
1.4.3.2 Métodos químicos.....	31
1.4.4 Arquitectura y funcionamiento del dispositivo.....	35
1.4.4.1 Arquitectura y componentes .....	35
1.4.4.2 Funcionamiento del dispositivo fotovoltaico.....	38
1.4.5 Caracterización del dispositivo fotovoltaico .....	40
1.4.6 Limitaciones de los dispositivos de kesterita.....	42
<b>1.5 MÉTODOS QUÍMICOS PROPUESTOS</b> .....	44
1.5.1 Ruta 1: Deposición directa de sales metálicas .....	44
1.5.2 Ruta 2: Solvotermal .....	45
1.5.3 Ruta 3: Coprecipitación .....	47
<b>1.6 LAMINADOS CERÁMICOS FOTOVOLTAICOS</b> .....	47
1.6.1 Motivación .....	47
1.6.2 Aplicaciones .....	52
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	55

<b>2.1 OBJETIVO GENERAL</b> .....	55
<b>2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b> .....	55
2.2.1 Objetivos Ruta 1: Deposición directa de sales metálicas.....	55
2.2.1.1 Objetivos Ruta 1: Tinta etanol.....	56
2.2.1.2 Objetivos Ruta 1: Tinta DMSO.....	56
2.2.2 Objetivos Ruta 2: Solvotermal.....	56
2.2.3 Objetivos Ruta 3: Coprecipitación.....	57
<b>3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b> .....	61
<b>3.1 SUSTRATOS UTILIZADOS</b> .....	61
<b>3.2 DEPOSICIÓN DEL CONTACTO INFERIOR DE MOLIBDENO</b> .....	61
<b>3.3 SÍNTESIS DEL ABSORBEDOR CZTS(Se) MEDIANTE RUTAS QUÍMICAS</b> .....	63
3.3.1 Preparación de las tintas.....	66
3.3.1.1 Ruta 1: Deposición directa de sales metálicas.....	66
3.3.1.2 Ruta 2: Solvotermal.....	66
3.3.1.3 Ruta 3: Coprecipitación.....	68
3.3.2 Técnicas de deposición.....	69
3.3.2.1 Doctor blade.....	70
3.3.2.2 Spin coating.....	70
3.3.3 Tratamiento térmico de sulfurización y selenización.....	71
3.3.4 Muestras estudiadas.....	72
<b>3.4 DEPOSICIÓN DE LA CAPA BUFFER</b> .....	74
<b>3.5 DEPOSICIÓN DE LA CAPA VENTANA</b> .....	75
<b>3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN</b> .....	76
3.6.1 Difracción de rayos X.....	76
3.6.2 Microscopía electrónica de barrido.....	77
3.6.3 Microscopía electrónica de transmisión.....	78
3.6.4 Espectroscopía Raman.....	79
3.6.5 Análisis térmico ATD/TG.....	79
3.6.6 Espectrofotometría (UV/VIS/NIR).....	80
3.6.7 Microscopía de fuerza atómica (MFA).....	81
3.6.8 Medidas de dispersión de luz.....	82
3.6.9 Caracterización de los parámetros eléctricos.....	82
<b>4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	87
<b>4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS SUSTRATOS CERÁMICOS</b> .....	87

<b>4.2 PREPARACIÓN DE LOS DISPOSITIVOS</b>	
<b>FOTOVOLTAICOS</b>	91
<b>4.2.1 Preparación del material CZTS(Se) a través de la ruta 1:</b>	
<b>Deposición directa de sales metálicas</b>	91
4.2.1.1 Tinta basada en etanol	91
4.2.1.1.1 Caracterización de la tinta precursora	91
4.2.1.1.2 Caracterización de las capas precursoras	93
4.2.1.1.3 Caracterización de las capas tratadas térmicamente en	
horno tubular	97
4.2.1.1.3.1 Optimización del tratamiento térmico de selenización	
4.2.1.1.3.2 Estudio de introducción de sodio en la tinta precursora	97
4.2.1.1.4 Caracterización de los dispositivos fotovoltaicos	104
4.2.1.2 Tinta basada en DMSO	106
4.2.1.2.1 Caracterización de la tinta precursora	106
4.2.1.2.2 Capas precursoras de DMSO	108
4.2.1.2.3 Caracterización de las capas tratadas térmicamente en	
horno tubular	112
4.2.1.2.3.1 Optimización del tratamiento térmico	112
4.2.1.2.3.2 Estudio sobre diferentes sustratos	119
4.2.1.2.4 Caracterización de los dispositivos fotovoltaicos	121
<b>4.2.2 Preparación del material CZTS(Se) a través de la ruta 2:</b>	
<b>Solvotermal</b>	123
4.2.2.1 Caracterización del polvo precursor	123
4.2.2.2 Caracterización de la capa pre-tratada	130
4.2.2.3 Caracterización de la capa tratada térmicamente	131
4.2.2.3.1 Tratamiento de sulfurización	132
4.2.2.3.2 Tratamiento de selenización	136
4.2.2.4 Caracterización de los dispositivos fotovoltaicos	140
<b>4.2.3 Preparación del material CZTS(Se) a través de la ruta 3:</b>	
<b>Coprecipitación</b>	144
4.2.3.1 Caracterización del polvo precursor	144
4.2.3.2 Caracterización de la capa precursora	146
4.2.3.3 Caracterización de las capas tratadas térmicamente	149
4.2.3.3.1 Selenización de la capa precursora de kesterita	149
4.2.3.3.2 Sulfurización de la capa precursora de kesterita	155

4.2.3.3.3 Caracterización de los dispositivos fotovoltaicos .....	161
4.2.3.3.4 Optimización del tratamiento térmico de sulfurización	165
4.2.4 Comparación de los resultados obtenidos por las diferentes rutas de síntesis .....	172
<b>5 CONCLUSIONES</b> .....	<b>177</b>
<b>Trabajo futuro</b> .....	<b>183</b>
<b>Divulgación de este trabajo</b> .....	<b>187</b>
Artículos publicados .....	187
Participación en congresos internacionales .....	189
Participación en congresos nacionales.....	196
Estancias de investigación .....	202
Participación en ferias de transferencia de conocimiento científico y tecnológico.....	203
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>205</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1. 1</b> Consumo energético global de los diferentes recursos energéticos en cuatrillones de Btu. ....	3
<b>Figura 1. 2</b> Emisiones de CO <sub>2</sub> de diferentes recursos fósiles en millones de toneladas métricas. ....	5
<b>Figura 1. 3</b> a) Esquema de una celda solar basada en la multi-unión p-n, b) absorción del espectro solar por parte de cada unión p-n. ....	13
<b>Figura 1. 4</b> Mejores eficiencias fotovoltaicas registradas de los distintos tipos de celdas fotovoltaicas hasta el año 2017. ....	15
<b>Figura 1. 5</b> Estructuras de la kesterita (izquierda) y estannita (derecha). Las esferas amarillas más grandes representan S y Se, las más pequeñas Zn, las rojas Sn y las azules Cu. ....	18
<b>Figura 1. 6</b> Eficiencias de conversión fotovoltaica obtenidas para los compuestos CZTS, CZTSe y CZTSSe al variar el ratio atómico Cu/ (Zn + Sn) y Zn/Sn. ....	20
<b>Figura 1. 7</b> Diagrama de fases ternario para el compuesto CZTSe (a Fases en superficie y b fases en volumen). ....	21
<b>Figura 1. 8</b> Comparación del dominio de estabilidad de las fases cuaternarias CZTS y CZTSe (Q=(S,Se)). ....	22
<b>Figura 1. 9</b> Mapas bidimensionales de topografía espacial (C-MFA) a) CZTS, c) CZTSSe, mapas bidimensionales de energía potencial en superficie (SKFM) b) CZTS y d) CZTSSe. ....	26
<b>Figura 1. 10</b> Deposición mediante sputtering de capas metálicas de Zn, Sn y Cu sobre sustrato recubierto de Mo. ....	30
<b>Figura 1. 11.</b> Técnicas de deposición de tintas. ....	33
<b>Figura 1. 12</b> Esquema transversal de un dispositivo fotovoltaico basado en kesterita. ....	35
<b>Figura 1. 13</b> Representación de la zona de carga de espacio (ZCE). ....	39
<b>Figura 1. 14</b> Espectro solar estandarizado AM1.5G. ....	40
<b>Figura 1. 15</b> Características J-V bajo iluminación de un dispositivo fotovoltaico. ....	41
<b>Figura 1. 16</b> Mapa geográfico de Castellón de la Plana y alrededores. En rosa, clúster geográfico. ....	49
<b>Figura 1. 17</b> Esquema de la celda fotovoltaica de cerámica. ....	51

<b>Figura 3. 1</b>	DC magnetron sputtering Ac450 Alliance Concepts[194].	62
<b>Figura 3. 2</b>	Esquema del molibdeno trilayer sobre sustrato cerámico.	62
<b>Figura 3. 3</b>	Diagrama de flujo para la obtención del material CZTS(Se) mediante la deposición de tintas.	64
<b>Figura 3. 4</b>	Diagrama de flujo para la ruta 2.	67
<b>Figura 3. 5</b>	a) Reactor solvotermal b) estufa.	68
<b>Figura 3. 6</b>	Diagrama de flujo para la ruta 3.	69
<b>Figura 3. 7</b>	Técnica doctor blade de forma manual.	70
<b>Figura 3. 8</b>	spin coater KW-4A chemat technology.	71
<b>Figura 3. 9</b>	Horno tubular equipado para trabajar en vacío.	71
<b>Figura 3. 10</b>	Caja de grafito usada en el trabajo.	72
<b>Figura 3. 11</b>	Esquema representación baño químico de CdS.	745
<b>Figura 3. 12</b>	equipo de marcado mecánico de mini celdas y b) superficie de un dispositivo tras el marcado.	76
<b>Figura 3. 13</b>	Equipo de difracción D4 Endeavor, Bruker-AXS.	77
<b>Figura 3. 14</b>	Equipo de microscopía electrónica de barrido utilizado.	78
<b>Figura 3. 15</b>	Microscopio electrónico de transmisión JEOL 2100.	78
<b>Figura 3. 16</b>	Espectrómetro Raman dispersivo Jasco NRS-3100.	79
<b>Figura 3. 17</b>	Equipo simultáneo TGA/SDTA Mettler Toledo modelo TGA/SDTA851e/LF/1600.	80
<b>Figura 3. 18</b>	Espectrofotómetro Cary 500 UV-VIS-NIR.	80
<b>Figura 3. 19</b>	Microscopio de fuerza atómica (MFA) JEOL JSPM.	81
<b>Figura 3. 20</b>	Equipo de Zetasizer nanoserries de Malvern.	82
<b>Figura 3. 21</b>	Simulador solar Sun 3000 class AAA, Abet Technology.	83
<b>Figura 4. 1</b>	Micrografía superficial de los sustratos esmaltados a) C1, b) C2 y c) C3.	88
<b>Figura 4. 2</b>	Imágenes de MFA de la superficie de los sustratos esmaltados a) C1, b) C2 y c) C3.	89
<b>Figura 4. 3</b>	Fotografías de las muestras a) C1, b) C2 y c) C3 tras la deposición del Mo.	89
<b>Figura 4. 4</b>	Micrografía transversal del sustrato cerámico C1.	90
<b>Figura 4. 5</b>	Diagrama de gresificación del laminado cerámico.	91
<b>Figura 4. 6</b>	Fotografía de la tinta basada en etanol.	92

<b>Figura 4. 7</b> Análisis térmico TG/ATD de la tinta precursora basada en etanol. ....	93
<b>Figura 4. 8</b> Fotografía tras la deposición de la tinta basada en etanol sobre el sustrato cerámico C1 y su posterior secado en placa calefactora. ....	94
<b>Figura 4. 9</b> Micrografía superficial mediante MEB (electrones secundarios) de la capa precursora. ....	94
<b>Figura 4. 10</b> Micrografía de la Sección transversal mediante MEB (electrones secundarios) de la capa precursora. ....	96
<b>Figura 4. 11</b> Difractograma de la capa precursora basada en etanol. ...	96
<b>Figura 4. 12</b> Difractogramas de las muestras E1 (400°C), E2 (450°C), E3 (500°C), E4 (550°C) y E5 (600°C). ....	98
<b>Figura 4. 13</b> Espectros Raman de las muestras E1 (400°C), E2 (450°C), E3 (500°C), E4 (550°C) y E5 (600°C) (Láser 633nm). ....	99
<b>Figura 4. 14</b> Micrografías superficiales mediante MEB (electrones secundarios) de las muestras E1 (400°C), E2 (450°C), E3 (500°C), E4 (550°C) y E5 (600°C). ....	100
<b>Figura 4. 15</b> Micrografía mediante MEB (electrones retrodispersados) de la muestra E4. ....	101
<b>Figura 4. 16</b> Cálculo del bandgap mediante medidas espectrofotométricas y la relación de Tauc para la muestra E4. ....	102
<b>Figura 4. 17</b> Micrografías mediante MEB (electrones secundarios) de las muestras E4, sin NaI, E6, concentración óptima de NaI, (10mmol) y E7, exceso de NaI (12mmol). ....	103
<b>Figura 4. 18</b> Difractogramas de las muestras E4 (0mmol NaI), E6 (10mmol NaI) y E7 (12mmol NaI). ....	104
<b>Figura 4. 19</b> Micrografías mediante MEB de las secciones transversales de la muestra E6 a) observación mediante electrones secundarios y b) observación mediante electrones retrodispersados. ....	105
<b>Figura 4. 20</b> Parámetros eléctricos del dispositivo fotovoltaico E6 bajo iluminación AM1.5. ....	106
<b>Figura 4. 21</b> Imagen digital de la tinta basada en DMSO. ....	107
<b>Figura 4. 22</b> Análisis térmico ATD/TG de la tinta basada en DMSO. ....	108

<b>Figura 4. 23</b> Imagen digital de la superficie de una capa depositada mediante spin coating y secada en placa sobre los sustratos a) C3 y b) C1.....	109
<b>Figura 4. 24</b> Micrografía superficial de la tinta depositada sobre sustrato cerámico C3 y secada en placa a) a 300°C y b) a 350°C. ....	109
<b>Figura 4. 25</b> Micrografía mediante MEB (electrones secundarios) de la sección transversal de un sustrato C3 recubierto con Mo y tinta precursora de DMSO. ....	110
<b>Figura 4. 26</b> Difractograma de la capa precursora de DMSO. ....	111
<b>Figura 4. 27</b> Difractogramas de las muestras selenizadas P1 (400°C), P2 (450°C), P3 (500°C), P4 (550°C) y P5 (600°C). ....	113
<b>Figura 4. 28</b> Espectro Raman de las muestras P1 (400°C), P2 (450°C), P3 (500°C), 550°C y 600°C (excitación a 633nm).....	114
<b>Figura 4. 29</b> Micrografías s mediante MEB de las superficies de las muestras P1 (400°C), P2 (450°C), P3 (500°C), P4 (550°C) y P5 (600°C). ....	115
<b>Figura 4. 30</b> Cálculo del bandgap, mediante medidas espectrofotométricas y la relación de Tauc, de la muestra P5. ....	117
<b>Figura 4. 31</b> Difractogramas de las muestras P6 (20mg Se), P7 (15mg) y P8 (10mg). ....	118
<b>Figura 4. 32</b> Micrografías mediante MEB (electrones retrodispersados) de la muestra P8 (10mg Se) a diferentes aumentos a) x150 y b) x5000. ....	119
<b>Figura 4. 33</b> Micrografías mediante MEB (electrones secundarios) de las muestras a) P5 (sustrato C3), b) P9 (sustrato C1) y c) P10 (sustrato C2). ....	120
<b>Figura 4. 34</b> Fotografías de las muestras a) P5 (sustrato C3), b) P9 (sustrato C1) y c) P10 (sustrato C2). ....	121
<b>Figura 4. 35</b> Sección transversal mediante MEB (electrones retrodispersados) de la muestra P10. ....	122
<b>Figura 4. 36</b> Representación de la curva corriente-voltaje bajo iluminación AM1.5 de la muestra P5. ....	123
<b>Figura 4. 37</b> Fotografías de a) disolución de reacción y b) polvo precursor tras la síntesis solvotermal. ....	124
<b>Figura 4. 38</b> Micrografía mediante MEB (electrones secundarios) del polvo precursor. ....	124

<b>Figura 4. 39</b> Micrografías, mediante MET, del polvo precursor de a) nanopartículas dispersas, b) partícula a mayores aumentos y c) SAED (selected área electron diffraction). .....	126
<b>Figura 4. 40</b> Análisis del tamaño de partícula medio mediante medidas de dispersión laser del polvo precursor en 1-hexanotiol.....	127
<b>Figura 4. 41</b> Difractograma de rayos X del polvo precursor. ....	128
<b>Figura 4. 42</b> Espectro Raman del polvo precursor (Láser 785nm).....	129
<b>Figura 4. 43</b> Cálculo del bandgap del polvo precursor. ....	130
<b>Figura 4. 44</b> Imagen fotográfica de la capa precursora de nanopartículas. ....	131
<b>Figura 4. 45</b> Micrografía mediante MEB de la capa precursora a) superficie (electrones secundarios) y b) sección transversal (electrones retrodispersados).....	131
<b>Figura 4. 46</b> Superficie de la muestra CNS tratada en atmósfera de S a) imagen fotográfica y b) micrografía mediante MEB (electrones secundarios). ....	132
<b>Figura 4. 47</b> Difractograma de rayos X de la muestra CNS. ....	134
<b>Figura 4. 48</b> Espectro Raman de la muestra CNS (láser 633nm). ....	135
<b>Figura 4. 49</b> Calculo del bandgap de la muestra CNS.....	136
<b>Figura 4. 50</b> Observación de la superficie de la muestra CNSe, tratada en atmósfera de Se a) imagen fotográfica y b) micrografía mediante MEB (electrones secundarios). ....	137
<b>Figura 4. 51</b> Difractograma de la muestra CNSe.....	138
<b>Figura 4. 52</b> Espectro Raman de la muestra CNSe (láser 633nm). ....	139
<b>Figura 4. 53</b> Cálculo del bandgap de la muestra CNSe. ....	140
<b>Figura 4. 54</b> Dispositivo CNS a) Fotografía de la superficie, b) micrografía de la sección transversal mediante MEB (electrones secundarios) y c) micrografía de la sección transversal mediante MEB (electrones retrodispersados). ....	141
<b>Figura 4. 55</b> Dispositivo CNSe a) imagen digital de la superficie, b) micrografía de la sección transversal mediante MEB (electrones secundarios) y c) micrografía de la sección transversal mediante MEB (electrones retrodispersados). ....	142
<b>Figura 4. 56</b> Curva J-V de los dispositivos CNS y CNSe bajo iluminación AM1.5.....	143

<b>Figura 4. 57</b>	Fotografías de a) disolución precursora a pH 6 y b) polvo precursor tras la coprecipitación. ....	144
<b>Figura 4. 58</b>	Micrografía mediante MEB del polvo precursor obtenido tras la coprecipitación de los selenitos metálicos. ....	145
<b>Figura 4. 59</b>	Difractograma del polvo precursor. ....	146
<b>Figura 4. 60</b>	Tinta de selenitos, etanol y DEA.....	146
<b>Figura 4. 61</b>	Fotografía de la capa precursora tras la deposición y secado en placa sobre el sustrato C1 recubierto con Mo. ....	147
<b>Figura 4. 62</b>	Micrografías mediante MEB (electrones secundarios) de la a) superficie y b) sección transversal de la capa precursora sobre el sustrato C1 recubierto con Mo.....	148
<b>Figura 4. 63</b>	Difractograma de rayos X de la capa precursora sobre sustrato C1 recubierto con Mo.....	148
<b>Figura 4. 64</b>	Micrografías superficiales mediante MEB (electrones secundarios) de la muestra CSSe a diferentes aumentos a) x1500, b) x5000 y c) x10000. ....	150
<b>Figura 4. 65</b>	Micrografías mediante MEB de la sección transversal de la muestra selenizada CSSe mediante el detector de a) electrones secundarios y b) electrones retrodispersados.....	152
<b>Figura 4. 66</b>	Difractograma de la muestra CSSe. ....	153
<b>Figura 4. 67</b>	Espectro Raman de la muestra CSSe (laser 633nm). ....	154
<b>Figura 4.68</b>	Cálculo del bandgap de la muestra CSSe.....	155
<b>Figura 4. 69</b>	Micrografías mediante MEB (electrones secundarios) de la muestra CSS a diferentes aumentos a) x1500, b) x5000 y c) x10000. ....	156
<b>Figura 4. 70</b>	a) Micrografía de la sección transversal de la muestra CSS mediante MEB (electrones secundarios) y b) análisis EDX lineal de la misma sección, entre los puntos 0 y 3 $\mu$ m. ....	158
<b>Figura 4. 71</b>	Difractograma de rayos X de la muestra CSS.....	159
<b>Figura 4. 72</b>	Espectro Raman de la muestra CSS (laser 633nm).....	160
<b>Figura 4. 73</b>	Cálculo del bandgap de la muestra CSS. ....	161
<b>Figura 4. 74</b>	Micrografías mediante MEB (electrones retrodispersados) de las secciones transversales de las muestras a) CSSe y b) CSS. ....	162
<b>Figura 4. 75</b>	Representación de la curva corriente-voltaje bajo iluminación AM1.5 de la muestra CSSe.....	163
<b>Figura 4. 76</b>	Representación de la curva corriente-voltaje bajo iluminación AM1.5 de la muestra CSS. ....	164

<b>Figura 4. 77</b> Micrografías mediante MEB (electrones secundarios) de las muestras CSS (550°C) y SS1 (600°C) (X6500). .....	166
<b>Figura 4. 78</b> a) Micrografía mediante MEB (electrones secundarios) de la sección transversal de la muestra SS1 y b) análisis EDX de la misma sección, entre los puntos 0 y 2,4µm señalados. ....	167
<b>Figura 4. 79</b> Difractogramas de las muestras CSS (550°C) y SS1 (600°C).....	168
<b>Figura 4. 80</b> Espectros Raman a 325, 442, 532 y 785nm de la muestra SS1.....	169
<b>Figura 4. 81</b> Micrografía mediante MEB (electrones retrodispersados) de la sección transversal del dispositivo SS1. ....	170
<b>Figura 4. 82</b> Curva corriente-voltaje bajo iluminación AM1.5 de la muestra SS1. ....	171
<b>Figura 4. 83</b> Fotografía del dispositivo fotovoltaico SS1. ....	171

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1. 1</b> Energías de bandgap ( $E_g$ ) de kesterita, indicadas en la bibliografía.....	24
<b>Tabla 1. 2</b> Comparación de valores de $V_{oc}$ , $J_{sc}$ , FF y $\eta$ teóricos y experimentales para un dispositivo de CZTSSe. ....	43
<b>Tabla 3. 1</b> Condiciones de trabajo para la deposición de Mo trilayer...63	
<b>Tabla 3. 2</b> Reactivos utilizados para la síntesis de CZTS(Se). ....	65
<b>Tabla 3. 3</b> Variables estudiadas para la ruta 1: Tinta etanol. ....	73
<b>Tabla 3. 4</b> Variables estudiadas para la ruta 1: Tinta DMSO. ....	73
<b>Tabla 3. 5</b> Variables estudiadas para la ruta 2: Solvotermal.....	73
<b>Tabla 3. 6</b> Variables estudiadas para la ruta 3: Coprecipitación.....	74
<b>Tabla 4. 1</b> Composición química de los soportes arcillosos C1, C2, y C3 (% en peso) (datos proporcionados por el grupo Torrecid) .....	87
<b>Tabla 4. 2</b> % en Na presente en los esmaltes estudiados) (datos proporcionados por el grupo Torrecid*) .....	87
<b>Tabla 4. 3</b> Análisis elemental mediante EDX, acoplado al MEB, de las zonas seleccionadas en la Figura 4.9. ....	95
<b>Tabla 4. 4</b> Análisis composicional de la muestra E4. ....	101
<b>Tabla 4. 5</b> Parámetros eléctricos del dispositivo E6 .....	105
<b>Tabla 4. 6</b> Análisis mediante EDX, acoplado al MEB, de la capa precursora de DMSO. ....	111
<b>Tabla 4. 7</b> Análisis mediante EDX de las zonas mostradas en las micrografías de la Figura 4.29. ....	116
<b>Tabla 4. 8</b> Análisis composicional mediante EDX acoplado al MEB de las zonas marcadas en la Figura 4.32.....	119
<b>Tabla 4. 9</b> Medidas eléctricas de la muestra P5.....	122
<b>Tabla 4. 10</b> Análisis EDX del polvo precursor obtenido por la ruta solvotermal. ....	125
<b>Tabla 4. 11</b> Análisis EDX, acoplado al MEB, de la muestra CNS. ....	133
<b>Tabla 4. 12</b> Resultados EDX, acoplado al MEB, de la capa CNSe. ...	137
<b>Tabla 4. 13</b> Parámetros eléctricos de los dispositivos estudiados.....	143

<b>Tabla 4. 14</b> Análisis mediante EDX acoplado al MEB del polvo precursor. ....	145
<b>Tabla 4. 15</b> Análisis mediante EDX acoplado al MEB de la superficie de la muestra CSSe. ....	150
<b>Tabla 4. 16</b> Análisis por EDX acoplado al MEB de la muestra CSS. ....	156
<b>Tabla 4. 17</b> Parámetros eléctricos de los dispositivos fotovoltaicos... ..	164
<b>Tabla 4. 18</b> Parámetros eléctricos de los dispositivos fotovoltaicos seleccionados. ....	165
<b>Tabla 4. 19</b> Eficiencias fotovoltaicas obtenidas mediante las diferentes rutas. ....	172



# **Capítulo 1**

## Introducción



# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 ENERGÍA Y MEDIO AMBIENTE

El creciente aumento de la población mundial junto con una sociedad cada vez más consumista, está poniendo en riesgo la viabilidad de nuestro modelo de desarrollo energético basado principalmente en el empleo de combustibles fósiles. Como se puede apreciar en la Figura 1.1, la previsión hasta el año 2040, indica un crecimiento en la demanda energética, la cual será suplida mayoritariamente por el consumo de recursos fósiles.

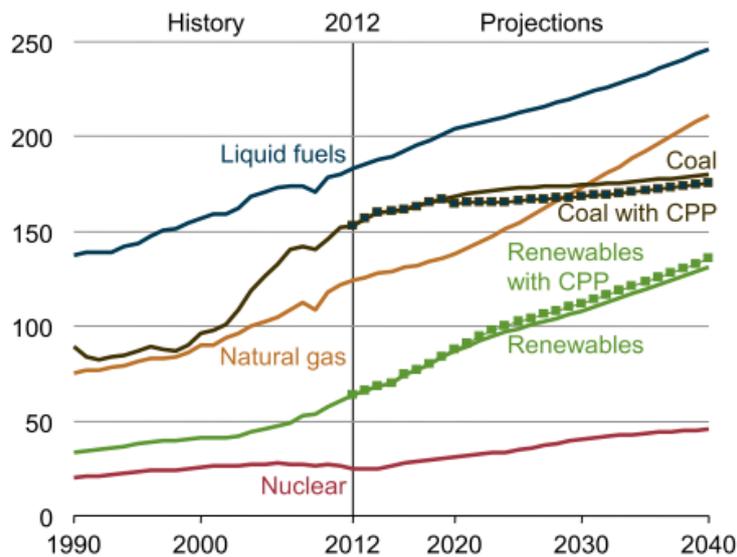


Figura 1. 1 Consumo energético global de los diferentes recursos energéticos en cuatrillones de Btu [1].

El aumento del consumo energético está dando lugar a un índice de contaminación realmente alarmante debido principalmente a las emisiones producidas por la quema de combustibles fósiles. Esto resulta muy evidente de apreciar en las grandes ciudades, donde se puede

## *1.1 Energía y medio ambiente*

---

observar el denominado “smog” fotoquímico, fenómeno que se puede definir como la contaminación del aire en áreas urbanas que se produce por ozono, originado por reacciones fotoquímicas, y otros compuestos. Como resultado se observa una atmósfera de un color plomo o negro. Este tipo de “smog” se describió por primera vez en Los Ángeles en los años 40, y se suele dar en ciudades con bastante tráfico, cálidas y soleadas, y con poco movimiento de masas de aire, produciendo por tanto la acumulación de monóxido de nitrógeno, NO, y compuestos orgánicos volátiles (COVs) [2].

El problema que más preocupa a nuestra sociedad, con respecto a esta contaminación atmosférica, es el de un posible cambio climático producido por el aumento de gases de efecto invernadero [3], fenómeno responsable de mantener una temperatura adecuada para la proliferación de la vida. El problema radica en que se está produciendo un incremento muy elevado de gases con distinta naturaleza ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_3$  y CFC) en la atmósfera, a causa de la quema de combustibles fósiles, como el carbón, la gasolina, el metano, la explotación de ganado y de la destrucción de los bosques tropicales, junto con otros gases de efecto invernadero.

En la Figura 1.2 se puede observar la previsión de emisiones de  $\text{CO}_2$  a la atmósfera producida por el consumo de recursos fósiles en sus distintas formas.

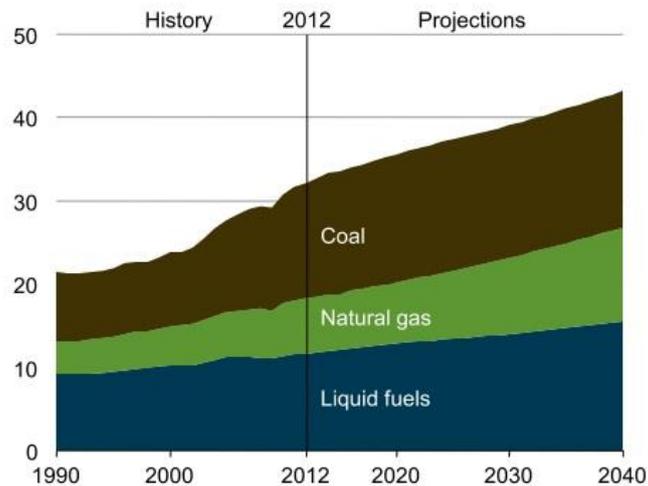


Figura 1. 2 Emisiones de CO<sub>2</sub> de diferentes recursos fósiles en millones de toneladas métricas [1].

La consecuencia previsible del aumento descontrolado de emisiones de CO<sub>2</sub>, junto con los demás gases de efecto invernadero, es el incremento de la temperatura media de la superficie de la Tierra.

Actualmente, la temperatura media mundial es 0,85°C superior a la de finales del siglo XIX. Cada una de las tres décadas anteriores ha sido más cálida que cualquiera de las precedentes desde que empezaron a registrarse datos en 1850. Los expertos del clima a nivel mundial consideran que la actividad humana es muy probablemente la causa principal del aumento de la temperatura registrada desde mediados del siglo XX. Los científicos consideran que un aumento de 2°C, con respecto a la temperatura de la era preindustrial, es el límite más allá del cual, hay un riesgo mucho mayor de que se produzcan cambios peligrosos para el medio ambiente global [4]. Las previsiones más catastrofistas aseguran que incluso se producirá una fusión parcial del hielo que cubre permanentemente los Polos, con lo que muchas zonas costeras podrían quedar sumergidas bajo las aguas. Sin embargo, el efecto invernadero es un fenómeno muy complejo, en el que intervienen un gran número de factores, y resulta difícil evaluar el efecto del aumento de la temperatura

## *1.1 Energía y medio ambiente*

---

sobre el clima, pudiendo llegarse a producir una glaciación al desestabilizarse todo el sistema de corrientes marinas.

Por todo ello, se hace necesario llegar a acuerdos entre los distintos países con el objetivo de reducir las emisiones de gases nocivos a la atmósfera. Uno de los más importantes es el acuerdo de París [5], dentro del marco de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, que establece medidas para la reducción de las emisiones de Gases de Efecto Invernadero (GEI) a través de la mitigación, adaptación y resiliencia de los ecosistemas a efectos del Calentamiento Global, su aplicabilidad sería para el año 2020, justo al finalizar el protocolo de Kioto. En este acuerdo, los gobiernos acordaron:

- El objetivo a largo plazo de mantener el aumento de la temperatura media mundial muy por debajo de 2 °C sobre los niveles preindustriales.
- Limitar el aumento a 1,5 °C, lo que reducirá considerablemente los riesgos y el impacto del cambio climático.
- Que las emisiones globales alcancen su nivel máximo cuanto antes, si bien reconocen que en los países en desarrollo el proceso será más largo.
- Aplicar después, rápidas reducciones basadas en los mejores criterios científicos disponibles.

Por otra parte, el uso de combustibles fósiles presenta un problema añadido al tratarse de recursos limitados, ya que, aunque, hoy por hoy, son capaces de satisfacer las necesidades energéticas de la sociedad, no suponen un seguro energético a largo plazo. Por esto y junto con los motivos medioambientales previamente comentados, surge la necesidad de un mayor desarrollo de energías renovables, es decir, de energía limpia e ilimitada para sustituir las fuentes de energía tradicionales.

## **1.2 ENERGÍAS RENOVABLES**

Las energías renovables se definen como aquellas que se producen de forma continua y son inagotables a escala humana. Se renuevan continuamente, a diferencia de los combustibles fósiles, de los que

existen unas determinadas cantidades o reservas finitas, agotables en un plazo más o menos determinado.

Las principales formas de energías renovables que existen son: la biomasa, la hidráulica, la eólica, la solar, la geotérmica y las energías marinas. Éstas provienen, de forma directa o indirecta, de la energía del sol y constituyen una excepción la energía geotérmica y la de las mareas [6].

Estudios recientes sobre la situación mundial de la energía están destacando el crecimiento de las renovables. Según el informe publicado por REN21 (Renewable Energy Policy Network for the 21st Century) con el título “*RENEWABLES 2017 GLOBAL STATUS REPORT*” [7], la nueva capacidad instalada de energía renovable marcó un nuevo record en 2016, con 161GW instalados, significando un aumento de la capacidad total mundial de casi un 9% con respecto al año 2015, hasta alcanzar casi 2017GW. La energía solar fotovoltaica representa casi el 47% de la capacidad añadida, seguida por la energía eólica con un 34% y de la energía hidráulica con un 15,5%.

Contratos recientes en Dinamarca, Egipto, India, México, Perú y los Emiratos Árabes Unidos, fijaron el precio de electricidad renovable en 0.05 dólares por kilovatio/hora o menos. Este precio se encuentra muy por debajo de los costes equivalentes de combustibles fósiles y de la generación nuclear en cada uno de estos países. Por otro lado, recientemente, los ganadores de dos subastas para energía eólica marítima en Alemania, hicieron lo mismo al confiar sólo en el precio de venta al por mayor de la electricidad, sin pedir apoyo gubernamental y demostrando así que las renovables pueden ser la opción más económica.

A pesar del gran aumento en la generación de energía a partir de fuentes renovables y la bajada de los precios, la integración segura de éstas es uno de los grandes desafíos para la operación del sistema eléctrico. Las energías renovables presentan ciertas características singulares motivadas, principalmente, por la dispersión de esta generación, por la variabilidad de su producción determinada por las cambiantes condiciones ambientales, por la incertidumbre en su predicción y por la tecnología utilizada en muchos de los generadores.

## 1.2 Energías renovables

---

En el caso concreto de España, esta integración supone grandes retos y una elevada complejidad en nuestro sistema, debido entre otras particularidades, a la limitada capacidad de interconexión con el resto de Europa continental y a la morfología de la curva de demanda peninsular. A continuación, se especifican los distintos retos que supone la integración de energías renovables en la red eléctrica nacional y las soluciones que plantea Red21 (Red Eléctrica de España, integración de renovables) [8] :

### Retos

- Mejora de la capacidad eléctrica de interconexión con Europa.
- Alcance de la cobertura de la demanda.
- Control y supervisión de la generación distribuida.
- Variabilidad de la producción renovable e incertidumbre en la predicción.
- Comportamiento ante perturbaciones.
- Contribución de la generación renovable a los servicios auxiliares del sistema.
- Situaciones de excedentes de generación no integrables en el sistema.

### Soluciones

- Desarrollo y refuerzo de las interconexiones internacionales.
- Incremento de la generación flexible y desarrollo de herramientas de gestión de la demanda (almacenamiento y vehículo eléctrico).
- Desarrollo y adaptación del Centro de Control de Renovables (Cece).
- Desarrollo y mejora de las herramientas de predicción.
- Adaptación tecnológica de los generadores.
- Desarrollo normativo y tecnológico para la provisión de servicios de ajuste.

Los retos señalados para la integración de las energías renovables están enfocados para resolver el problema a gran escala, sin embargo, hay un

tipo de energía renovable que puede usarse tanto para el aporte de energía a la red como para el autoconsumo, este es el caso de la energía solar fotovoltaica, siendo ésta una muy buena opción de futuro.

## **1.3 ENERGÍA SOLAR FOTOVOLTAICA**

### **1.3.1 Definición**

La energía solar fotovoltaica, se define como la energía eléctrica producida, a través de la conversión directa de luz solar a partir del uso de materiales semiconductores que, formando celdas, son capaces de producir el efecto fotovoltaico. Este efecto fue descubierto en 1838 por el francés Alexandre-Edmond Becquerel que, mientras experimentaba con una pila electrolítica con electrodos de platino, observó que se generaba corriente eléctrica cuando las láminas de platino eran expuestas a la luz del sol.

El aprovechamiento de la energía solar a través del uso de paneles fotovoltaicos es una opción muy versátil, siendo idóneo su uso en zonas remotas donde no llega el tendido eléctrico (zonas rurales, montañosas, islas) o bien aprovechando espacios desocupados como tejados y edificios. Un panel fotovoltaico, también denominado módulo fotovoltaico, está constituido por varias células fotovoltaicas conectadas entre sí y alojadas en un mismo marco. Las celdas fotovoltaicas están constituidas por la unión de varios materiales capaces de absorber y extraer los electrones a través del dispositivo. En el caso de las celdas más tradicionales, como las de silicio, están formadas por la unión de un semiconductor de tipo p y un semiconductor de tipo n, en ambos casos silicio dopado. Esta unión genera una diferencia de potencial a través del dispositivo que permite extraer los electrones en una sola dirección. Las células fotovoltaicas se conectan en serie, en paralelo o en serie-paralelo, en función de los valores de tensión e intensidad deseados, formando los módulos fotovoltaicos.

Un panel fotovoltaico produce electricidad en corriente continua y sus parámetros característicos (intensidad y tensión) varían con la radiación solar que incide sobre las células y con la temperatura ambiente. La electricidad generada con energía solar fotovoltaica se puede transformar

### *1.3 Energía solar fotovoltaica*

---

en corriente alterna, con las mismas características que la electricidad de la red eléctrica, utilizando inversores [6].

#### **1.3.2 Tipos de celdas solares fotovoltaicas**

Para que un módulo fotovoltaico sea de interés para el mercado energético ha de poseer una serie de requisitos, algunos de los cuales son indispensables. Los requisitos necesarios son los siguientes:

- Posibilidad de obtener grandes áreas a bajo coste.
- Alta eficiencia de conversión fotovoltaica, superior a 15% [9]. (parámetro explicado en el punto 1.4.5 Caracterización del dispositivo fotovoltaico).
- Estabilidad durante su explotación en condiciones atmosféricas (por los menos 10-20 años).
- Suministro suficiente de materias primas (evitar el uso de elementos escasos).
- Bajo consumo de energía para la fabricación (rápida recuperación de la energía invertida).
- Uso de materiales que no sean tóxicos o contaminantes.

Debido a la búsqueda de estos requisitos para ser cada vez más competitivos frente a otras tecnologías, han ido surgiendo diferentes generaciones de dispositivos fotovoltaicos. Concretamente, hay cuatro generaciones hasta la fecha. Clasificar un dispositivo en una u otra generación depende tanto de los materiales utilizados como su construcción y/o arquitectura. En la literatura, se pueden encontrar diferencias en cuanto a la clasificación, por lo que se ha decidido seguir la clasificación dada por el *National Renewable Energy Laboratory* (NREL) [10].

##### **1.3.2.1 Primera generación**

La primera generación está basada en el silicio cristalino. El 90% del mercado fotovoltaico está dominado por esta generación [11], debido principalmente a que posee una industria arraigada y madura, obteniéndose dispositivos de alta eficiencia y estabilidad. En esta generación, se pueden distinguir dos tipos de celdas de silicio

dependiendo de su cristalinidad y su método de fabricación [12]. Estas son: Celdas de silicio policristalino [13] y monocristalino [14], con eficiencias máximas de 21,3 y 25 % y totalmente disponibles en el mercado. Este tipo de celdas presentan la peculiaridad de tener que construirse en forma de obleas de un grosor de en torno a los 200 $\mu$ m para conseguir una óptima absorción y conversión fotovoltaica. La razón por la que es necesario tanto espesor es debido a que el silicio es un semiconductor de *bandgap* indirecto [15] y posee un bajo coeficiente de absorción. En consecuencia, cuando se ilumina una unión p-n de una celda fotovoltaica de silicio, para que un electrón pase de la banda de valencia a la de conducción, necesita al menos absorber una energía de 1,1 eV más energía adicional aportado por un fonón, que es un cuanto vibracional del retículo cristalino. Es decir, la excitación implica el encuentro simultáneo de tres partículas, que es un proceso que se produce con baja probabilidad. Para que no haya fotones que atraviesen el material sin haber reaccionado se necesita un grosor relativamente grande de material, en comparación con las celdas fotovoltaicas basadas en capas finas. Por otra parte, durante el corte del silicio para formar dichas obleas, se produce una pérdida importante de material, pudiéndose alcanzar el 50% de pérdidas y que ha de ser fundido para poder ser aprovechado de nuevo. A pesar de que el proceso de obtención de estas celdas sigue siendo caro, cada vez es más competitivo frente a las tecnologías basadas en recursos fósiles.

Con el objetivo de reducir la cantidad de material utilizado, surgieron las celdas de silicio policristalino en forma de capa fina. Estas celdas están basadas en el crecimiento epitaxial de silicio policristalino y transferido a posteriori sobre vidrio, alcanzándose una eficiencia record de 21,2% con un espesor de silicio de unos 43  $\mu$ m [16]. Este tipo de celdas aún se encuentran en investigación, por lo que no están en venta

### 1.3.2.2 Segunda generación

La segunda generación de dispositivos fotovoltaicos o también conocida por celdas de capa delgada (en inglés, *thin films*) está basada en la unión de capas finas de materiales semiconductores y conductores de diferente naturaleza química [11]. Esta tecnología es muy versátil, permitiendo un ahorro importante tanto en material utilizado como en energía durante su proceso de fabricación. A diferencia del caso del silicio mono y

### 1.3 Energía solar fotovoltaica

---

policristalino basado en obleas, los materiales usados en esta generación presentan un *bandgap* directo y altos coeficiente de absorción en torno a  $10^4$ - $10^5$   $\text{cm}^{-1}$ , por lo que se necesita muy poco grosor de la capa absorbedora, en torno al micrómetro.

Las celdas fotovoltaicas de esta generación son nombradas dependiendo del material absorbedor usado en el dispositivo. Esta tecnología utiliza materiales como silicio amorfo ( $\alpha$ -Si) [17], CdTe [18,19], CuIn(S,Se)<sub>2</sub> (CIS) [20] y más generalmente en base a Cu(In,Ga)(Se)<sub>2</sub> (CIGS) [21,22] los cuales actúan como absorbedores de fotones. En este tipo de tecnología no es necesaria la obtención de monocristales para obtener una elevada eficiencia, ya que las fronteras de grano son menos activas en lo que se refiere a la recombinación electrón-hueco e incluso pudiendo actuar como zonas fotoabsorbedoras y transportadoras de carga [23].

Las celdas de  $\alpha$ -Si, tras su pasivación con hidrógeno ( $\alpha$ -Si: H), presentan una eficiencia máxima de 13,6% [16]. Debido a su baja eficiencia de conversión fotovoltaica y su bajo coste y versatilidad, están siendo utilizadas en múltiples dispositivos electrónicos como calculadoras, relojes, etc, los cuales no requieren de una elevada demanda de electricidad para su funcionamiento. Las celdas solares del tipo, CdTe y CIGS, permiten obtener unas eficiencias superiores al 20% [16] (22,1% CdTe y 22,6% para CIGS). En cuanto a la producción de esta tecnología es importante destacar el hecho de que se consiguió por primera vez la producción de 1GW/año y también la primera en conseguir un rendimiento económico por vatio inferior a 1\$/W (0,76 \$/W en agosto de 2010). A pesar de estas elevadas eficiencias, tanto las celdas basadas en CIGS como en CdTe, son especialmente vulnerables a la escasez de los elementos indio, galio y telurio [24,25] que presentan en su composición. Por otra parte, también presentan el problema de tener elementos tóxicos como el cadmio. Por todo ello, ya se está poniendo en marcha un programa de reciclado con el fin de evitar daños medioambientales y evitar una posible escasez de materias primas en el futuro [26,27].

### 1.3.2.3 Tercera generación

Las células fotovoltaicas de tercera generación también se basan en la tecnología de capa fina. Sin embargo, a diferencia de las de segunda generación, están constituidas por un sistema multi-unión, es decir, presentan múltiples uniones p-n de diferentes elementos semiconductores de los grupos III y V de la tabla periódica [28]. Cada unión p-n produce corriente eléctrica en respuesta a un rango de longitudes de onda de la luz solar, pudiendo de esta forma absorber gran parte del espectro electromagnético procedente del sol. Las celdas de esta generación se pueden clasificar en celdas de dos, tres y cuatro uniones p-n y en celdas mono unión de GaAs [10]. La estructura de este tipo de celdas permite obtener valores de eficiencia superiores al 40%, llegando a una eficiencia record de 46% [16] y teniendo como límite teórico 86,8% de eficiencia en condiciones de concentración solar y usando un número infinito de uniones p-n [29,30]. En la siguiente figura se puede apreciar de forma más clara la arquitectura de un dispositivo multi-unión y cómo cada una de las uniones p-n se encargan de absorber una parte del espectro solar.

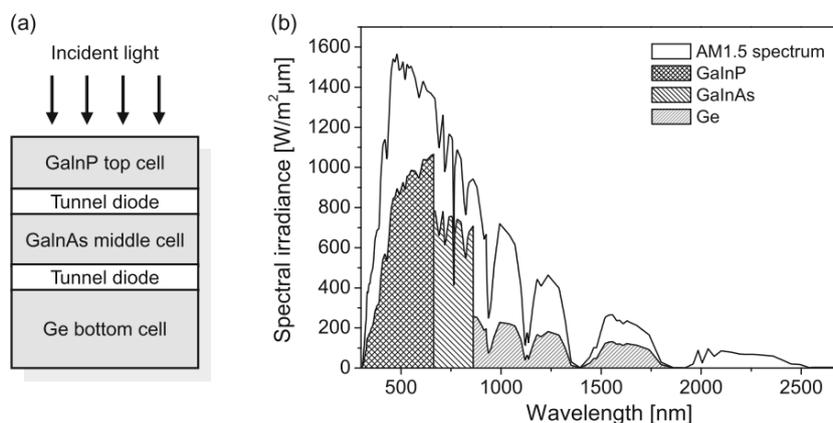


Figura 1. 3 a) Esquema de una celda solar basada en la multi-unión p-n, b) absorción del espectro solar por parte de cada unión p-n [28].

Estas celdas multi-unión presentan el inconveniente de necesitar paneles de concentración solar con el fin de alcanzar altas eficiencias para su uso terrestre. La necesidad de concentradores encarece el precio de los módulos, así como el uso de elementos escasos como germanio, oro indio

### 1.3 Energía solar fotovoltaica

---

y galio, limitando por este motivo su uso para aplicaciones especiales. Actualmente, este tipo de celdas están siendo utilizadas principalmente para aplicaciones aeroespaciales.

#### 1.3.2.4 Cuarta generación

La cuarta generación de dispositivos fotovoltaicos también es conocida como tecnología fotovoltaica emergente (en inglés *emerging PV*). En esta generación, destacan principalmente los dispositivos que combinan materiales orgánicos con inorgánicos obteniéndose un dispositivo híbrido. Este es el caso de los dispositivos de tinta sensibilizada por colorante, también conocidas como celda Grätzel, con eficiencias alrededor del 12% [31,32], celdas basadas en puntos cuánticos, con eficiencias en torno al 14% [33,34] y celdas basadas en perovskitas. Estas últimas han surgido muy recientemente y han alcanzado eficiencias superiores al 20% en tan solo unos años [35,36]. Se destaca su facilidad de procesamiento y su alto potencial de cara al futuro. No obstante, en general este tipo de dispositivos presenta una rápida degradación de sus componentes, debido tanto a factores intrínsecos del material como a factores extrínsecos causados por las condiciones ambientales [37]. Esta degradación está siendo un factor limitante para su desarrollo comercial, por lo que es de vital importancia entender los motivos de su degradación y como solucionarlo de cara a producir dispositivos con una garantía de vida media similar a las celdas de silicio, las cuales están en torno a 20-25 años.

En este grupo también se puede incluir las celdas basadas en compuestos orgánicos, también conocidas como OSC (en inglés *Organic Solar Cells*) con una eficiencia máxima de 11,5% [16]. Este tipo de dispositivos presentan problemas asociados a su escalabilidad y a su rápida degradación en condiciones medioambientales por lo que su comercialización no es favorable todavía [38].

Finalmente, dentro de esta generación se podría incluir los dispositivos basados en kesterita, los cuales han sido objeto de estudio de la presente tesis doctoral. Este tipo de dispositivos, de carácter puramente inorgánico, se podrían incluir también en materiales de segunda generación debido a su similitud con el compuesto absorbedor CIGS,

tanto en estructura cristalina y composición, como en la arquitectura del dispositivo. Sin embargo, no presentan un nivel de desarrollo suficiente para su comercialización.

En la Figura 1.4 se muestra la evolución histórica de las eficiencias fotovoltaicas registradas desde 1975 hasta el 2017 según las distintas tecnologías empleadas. En este gráfico se observa claramente como la tecnología basada en los dispositivos multi-uniión, es la que presenta mayores valores de eficiencia fotovoltaica. En la gráfica también se puede destacar la ausencia de mejoras a nivel de eficiencia de los dispositivos de silicio en los últimos 10 años y el rápido crecimiento de las tecnologías emergentes.

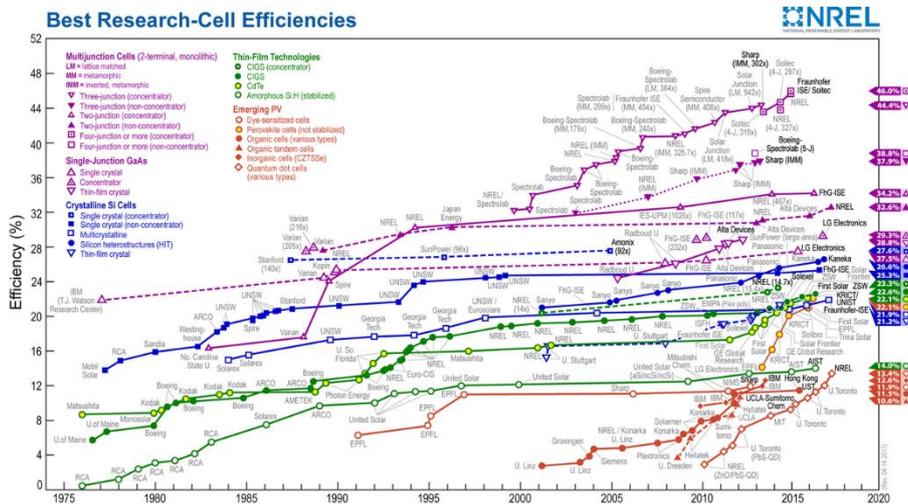


Figura 1. 4 Mejores eficiencias fotovoltaicas registradas de los distintos tipos de celdas fotovoltaicas hasta el año 2017 [10].

## **1.4 DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS BASADOS EN KESTERITA**

### **1.4.1 Aspectos generales**

Como ya se ha comentado en el anterior apartado, la mayoría de las celdas fotovoltaicas que se están desarrollando presentan limitaciones para su comercialización, muchas de ellas basadas en el uso de elementos escasos en la corteza terrestre. Las celdas basadas en semiconductores del grupo de los calcogenuros CIGS, de la segunda generación, son especialmente vulnerables por la escasez de los elementos indio y galio. Por este motivo, surge la necesidad de desarrollar una nueva tecnología basada en elementos abundantes y no tóxicos. Recientemente, la comunidad científica CIGS empezó a trabajar en compuestos alternativos de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ , conocidos como kesterita, de forma más general, o CZTS para el compuesto de azufre, CZTSe para el compuesto de selenio y CZTSSe para la fase mixta S y Se [39]. A partir de este momento se utilizará en toda la tesis CZTS(Se) o kesterita para referirse al compuesto de forma genérica.

Rápidamente con este tipo de material se pasó de un 6,7% en 2009 [40] a un 10,1% en 2011 [41] y llegando a establecerse en un record de 12,6% en 2014 [42]. Este record permaneció imbatido durante casi tres años, por lo que la comunidad científica tuvo dudas acerca de este material y su posible comercialización. Sin embargo, un nuevo record de eficiencia en torno al 14 % fue anunciado en la 26<sup>a</sup> *International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-26)* en Singapur en octubre de 2016.

El material CZTS(Se) presenta numerosas ventajas frente a otras tecnologías basadas en láminas delgadas, principalmente en cuanto a su producción a gran escala debido al uso de elementos abundantes y menos tóxicos. Este material presenta las siguientes características que lo hacen adecuado para su uso como fotovoltaico:

- Es un compuesto cuyos defectos intrínsecos lo convierten en un semiconductor de tipo p [39,43] (explicación más detallada en el apartado 1.4.2.2).
- Presenta un Band-gap directo y modulable, y un coeficiente de absorción superior a  $10^4\text{cm}^{-1}$  [44], el cual es adecuado para la aplicación fotovoltaica como lámina delgada (explicación más detallada en el apartado 1.4.2.3).
- Este compuesto contiene elementos abundantes como Zn y Sn, los cuales se producen en una cantidad de 20000 y 500 veces respectivamente más que el In [39].
- El conocimiento adquirido por los científicos de la comunidad CIGS sobre el contacto inferior, la capa buffer y la capa ventana en un dispositivo fotovoltaico multicapa basado en la capa absorbidora CIGS ha sido aprovechado para desarrollar módulos de CZTS(Se), sustituyendo simplemente el material absorbedor [45] y obteniéndose así eficiencias superiores al 10%.
- Las fronteras de grano (GB, en inglés *grain boundary*) muestran el mismo beneficio para CZTS(Se) que para las celdas de segunda generación, disminuyendo la pérdida de carga al ayudar a la recolección de portadores de carga minoritarios, en este caso electrones [46] (explicación más detallada en el apartado 1.4.2.4).

## 1.4.2 Características del absorbedor CZTS(Se)

### 1.4.2.1 Estructura cristalina

Los compuestos basados en calcogenuros con estequiometría  $\text{Cu}_2(\text{M}_{\text{II}})(\text{M}_{\text{IV}})(\text{S},\text{Se})_4$  ( $\text{M}_{\text{II}}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Hg}$ ;  $\text{M}_{\text{IV}}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) han sido objeto de estudio por sus propiedades adecuadas, tanto para su uso como fotovoltaicos como para dispositivos ópticos. En la literatura, los compuestos  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  y  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  son descritos mediante dos estructuras tetragonales basadas en minerales encontrados en la naturaleza: kesterita (grupo espacial I-4) y estannita (grupo espacial I-42m) [47]. Estas estructuras cristalinas son muy similares (Figura 1.5), ya que en ambas los cationes están localizados en posiciones tetraédricas, aunque la distribución de los planos perpendiculares al eje c no son

#### 1.4 Dispositivos fotovoltaicos basados en kesterita

iguales. Estos difieren principalmente en la ordenación del Cu y el Zn. Además, la posición de los átomos calcogenuros difiere ligeramente en estas estructuras [39].

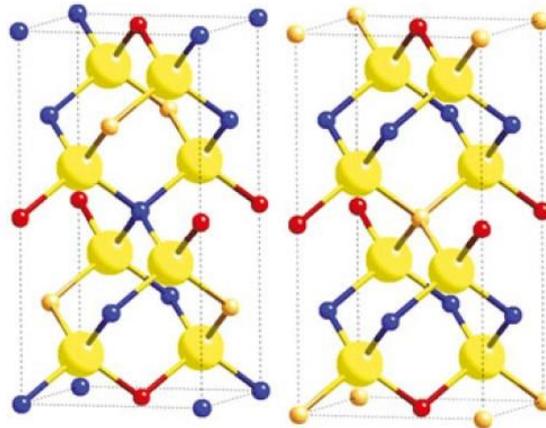


Figura 1. 5 Estructuras de la kesterita (izquierda) y estannita (derecha). Las esferas amarillas más grandes representan S y Se, las más pequeñas Zn, las rojas Sn y las azules Cu [9,48].

Comparando los patrones de difracción facilitados por el Consejo Internacional de Datos de Difracción (en inglés ICDD, *International Council of Diffraction Data*) de los compuestos  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  y  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ , se observa que el compuesto de azufre tiende a cristalizar en kesterita mientras que el compuesto de selenio en estannita. A pesar de estos datos, mediante difracción de rayos X convencional no se puede distinguir entre kesterita y estannita. Esto es debido a que en la estructura cristalina los cationes  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Zn}^{2+}$  son isoelectrónicos. Un estudio realizado para diferentes compuestos de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  mediante difracción de neutrones mostró que, tanto  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  como  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  tienden a cristalizar en la forma kesterita aunque presentando cierto desorden de los cationes  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en las posiciones Wyckoff 2c y 2d. A esta estructura también se la conoce como kesterita desordenada [48,49]. Esta técnica se basa en la difracción de neutrones que se produce al colisionar éstos con los núcleos de los átomos que forman la estructura cristalina, por lo que es posible distinguir entre los cationes de  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Zn}^{2+}$ .

La energía de los enlaces, tanto de la forma kesterita como estannita, ha sido calculada por diversos grupos de investigación utilizando la teoría del funcional de la densidad (en inglés, *Density functional theory*). Todos los cálculos predicen que la forma kesterita presenta menor energía y, por lo tanto, es la más estable, tanto para la fase de S como para la de Se. La diferencia de energía entre la estannita y kesterita para el compuesto de selenio es inferior que para el compuesto de azufre, lo que explicaría el mayor grado de desorden observado experimentalmente entre los cationes de  $Zn^{2+}$  y  $Cu^+$  y, por lo tanto, esto podría indicar que ambas formas podrían estar coexistiendo. En cuanto a la diferencia estructural entre la kesterita de azufre y la de selenio, ésta última presenta mayores parámetros de red debido al mayor tamaño del anión  $Se^{2-}$  y también presenta mejor conductividad eléctrica.

#### 1.4.2.2 Defectos intrínsecos y fases secundarias

Los primeros estudios de los materiales  $Cu_2ZnSnS_4$  y  $Cu_2ZnSnSe_4$  datan del año 1950 cuando Godman y Pamplin diseñaron los semiconductores  $I_2-II-IV-VI_4$  a través de la sustitución del In y el Ga por Zn y Sn en la estructura calcopirita  $I-III-VI_2$ . Desde ese año hasta 1990 la eficiencia de las celdas basadas en kesterita no había superado el 3% [50]. El largo tiempo transcurrido desde que se empezó a estudiar su aplicación como material fotovoltaico, está íntimamente relacionado, con la complejidad que resulta estudiar las propiedades de compuestos cuaternarios en comparación con sulfuros binarios o ternario. La presencia de defectos en un material semiconductor juega un papel muy importante tanto en sus propiedades ópticas como electrónicas y estas son cruciales para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos tanto para la generación, separación y recombinación de pares electrón-hueco.

La estructura cristalina de la kesterita se caracteriza por presentar una cierta flexibilidad en cuanto a su estequiometría para obtener la fase pura [51]. Esto permite obtener compuestos no estequiométricos y puede ser debido a dos factores, a saber, la formación de fases secundarias y la alta concentración de defectos intrínsecos.

Los compuestos no estequiométricos destacan por su gran interés para su uso en dispositivos fotovoltaicos. Se ha demostrado de forma empírica

#### 1.4 Dispositivos fotovoltaicos basados en kesterita

como los compuestos basados en  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  presentan mejores propiedades fotovoltaicas cuando su estequiometria presenta defecto de cobre y exceso de cinc. Los compuestos estequiométricos presentan la siguiente relación atómica entre el Cu, Zn, Sn y S (o Se) 2:1:1:4;  $\text{Cu}/(\text{Zn}/\text{Sn})=1$ ,  $\text{Zn}/\text{Sn}=1$ . Sin embargo, las celdas que presentan eficiencias superiores al 8% presentan una relación estequiométrica cercana a  $\text{Cu}/(\text{Zn}/\text{Sn})= 0,8$  y  $\text{Zn}/\text{Sn}=1,2$  [42,52–56]. En la Figura 1.6 se puede ver una gráfica que recopila resultados de eficiencia en función de la estequiometria.

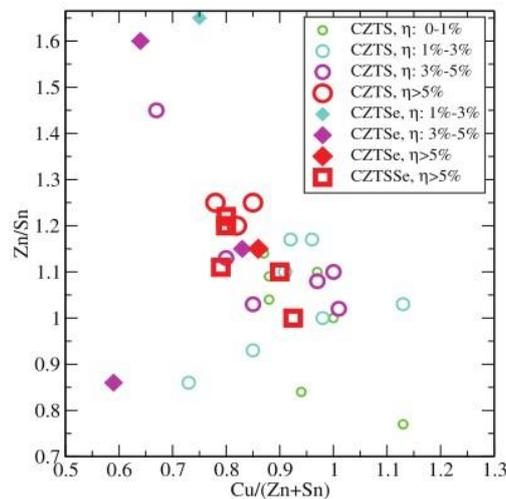


Figura 1. 6 Eficiencias de conversión fotovoltaica obtenidas para los compuestos CZTS, CZTSe y CZTSSe al variar el ratio atómico  $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn})$  y  $\text{Zn}/\text{Sn}$  [50].

La obtención de una fase pura de estos compuestos, tanto estequiométricos como no estequiométricos, no resulta una tarea sencilla. Esto es así debido a que presentan un número extenso de competidores binarios y ternarios que se podrían formar durante el proceso de síntesis. En estas fases secundaria se incluyen algunas como  $\text{CuS}(\text{Se})$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se})$ ,  $\text{ZnS}(\text{Se})$ ,  $\text{SnS}(\text{Se})$ ,  $\text{SnS}_2(\text{Se})$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3(\text{Se})$ , etc [51,57–60]. Algunos de estos compuestos binarios y ternarios pueden ser usados como precursores para la obtención de la fase cuaternaria ( $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se})+\text{ZnS}(\text{Se})+\text{SnS}_2(\text{Se})$ ,  $2\text{CuS}(\text{Se})+\text{ZnS}(\text{Se})+\text{SnS}(\text{Se})$ , o

$\text{Cu}_2\text{SnS}_3(\text{Se})+\text{ZnS}(\text{Se})$ ), por lo que puede resultar evidente que aparezcan como fases secundarias coexistiendo con la fase cuaternaria principal [50]. El siguiente diagrama de fases pseudoternario para el compuesto CZTSe (Figura 1.7), ha sido realizado por M. Dimitrievska et. Al., a través del análisis de 200 dispositivos fotovoltaicos. En este diagrama se puede ver cómo solo en una pequeña franja de composición, se puede obtener la fase cuaternaria libre de fases secundaria (“None” en la Figura 1.7) [61].

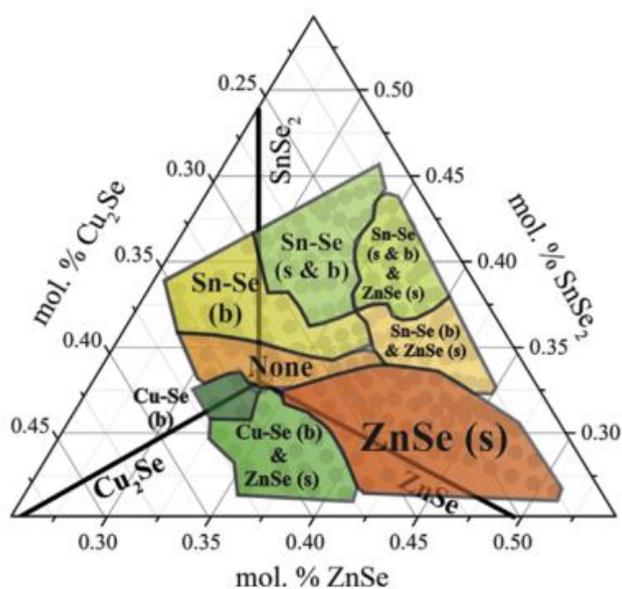


Figura 1. 7 Diagrama de fases ternario para el compuesto CZTSe (a Fases en superficie y b fases en volumen) [61].

Comparando el diagrama de fases de CZTSe con CZTS se puede ver como el rango de composiciones de CZTS para obtener un compuesto puro es aún menor que para CZTSe (Figura 1.8).

#### 1.4 Dispositivos fotovoltaicos basados en kesterita

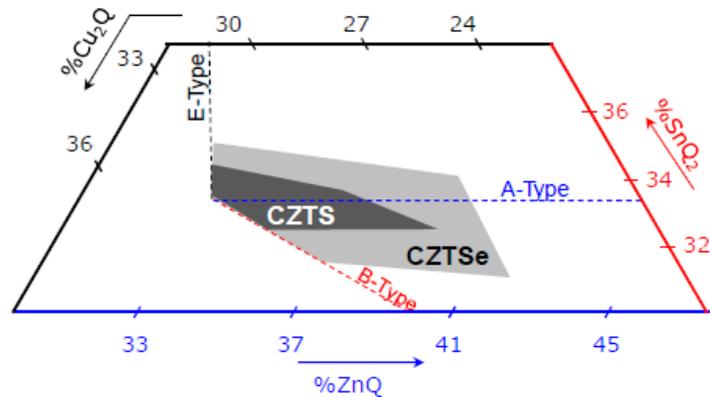


Figura 1. 8 Comparación del dominio de estabilidad de las fases cuaternarias CZTS y CZTSe ( $Q=(S,Se)$ ) [62].

Del diagrama de la Figura 1.8 se deduce que los compuestos de selenio presentan mayor flexibilidad estructural para presentar estequiometrias más pobres en cobre y ricas en cinc que su análogo de azufre. En estos compuestos, se ha observado experimentalmente que las condiciones de déficit de Cu y exceso de Zn favorecen la aparición de fases secundarias de Zn-(S,Se) y permiten suprimir la formación Cu-(S,Se), Cu-Sn-(S,Se) [63].

La comunidad científica ha dado mucha importancia a la detección de estas fases secundarias debido a su interferencia en las propiedades de la capa absorbedora final. Algunos compuestos como CuS, Cu<sub>2</sub>S, SnS, y SnS<sub>2</sub> presentan una estructura cristalina diferente a CZTS y son fácilmente detectables mediante difracción de rayos X (DRX) convencional. Sin embargo, fases secundarias como ZnS y Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> son más difíciles de distinguir utilizando DRX convencional, por lo tanto, otras técnicas son necesarias para confirmar o descartar la existencia de estas fases secundarias. Espectroscopía Raman es la técnica más usada para detectar este tipo de fases [64–70]. También se ha observado experimentalmente la formación de Zn(S,Se) cerca de la interfase CZT(S,Se)-contacto inferior de molibdeno (Explicación en el punto 1.4.4), incluso en el caso de los compuestos estequiométricos.

Los defectos intrínsecos también son un factor importante a tener en cuenta al estudiar las propiedades optoelectrónicas del compuesto

CZTS(Se). Entre los posibles defectos más probables se encuentran: vacantes de Cu, Zn, Sn o S(Se) ( $V_{Cu}$ ,  $V_{Zn}$ ,  $V_{Sn}$  y  $V_{S(Se)}$ ), defectos intersticiales ( $Cu_i$ ,  $Zn_i$ ,  $Sn_i$ ,  $S(Se)_i$ ) y de orden-desorden  $A_B$ , donde átomos de una subred ocupan posiciones correspondientes a la otra y viceversa, ( $Cu_{Zn}$ ,  $Zn_{Cu}$ ,  $Zn_{Sn}$ ,  $Sn_{Zn}$ , etc). Los defectos  $Cu_{Zn}$  y  $Zn_{Cu}$  (defecto aceptor y dador respectivamente) son los que presentan menor energía de formación. A demás de esto, los defectos aceptores y dadores podrían atraerse y compensarse formando defectos complejos o clusters, estos son los más probables a nivel energético tanto teórica como experimentalmente  $V_{Cu} + Zn_{Cu}$ ,  $2Cu_{Zn} + Sn_{Zn}$ ,  $Zn_{Sn} + 2Zn_{Cu}$  [50,61,62,71,72].

Dependiendo de la composición, se obtendrán unos defectos que dominen sobre otros. En el caso del compuesto CZTS y CZTSe estequiométricos, los defectos aceptores de orden-desorden  $Cu_{Zn}$  dominan frente a los demás siendo responsables de la conductividad de tipo p en el material. En cambio, para los compuestos pobres en Cu y ricos en Zn las vacantes en Cu ( $V_{Cu}$ ) son las que dominan, contribuyendo a la conductividad tipo p junto con los defectos  $Cu_{Zn}$  [50]. Por otra parte, no ha sido observada conductividad de tipo n en compuestos CZTS(Se).

El impacto, tanto de las fases secundarias como de los defectos en CZTS(Se) sobre los parámetros eléctricos del dispositivo fotovoltaico está ampliamente indicado. Esto se encuentra más detallado en el punto 1.4.6.

### 1.4.2.3 *Bandgap*

El *bandgap* (en español, banda prohibida), es la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción. En los materiales semiconductores, esta energía presenta un valor relativamente bajo, por lo que se puede promover el movimiento de electrones incluso a temperatura ambiente.

En las celdas solares, se buscan semiconductores que absorban energía con unas longitudes de onda similares al espectro solar. La absorción de radiación electromagnética, proveniente del sol, provoca el salto de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Su estudio

#### 1.4 Dispositivos fotovoltaicos basados en kesterita

---

resulta de vital importancia en este campo, ya que el *bandgap* determinará la máxima eficiencia teórica de conversión fotovoltaica que se puede alcanzar en un dispositivo de una única unión p-n.

Los compuestos  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  presentan un *bandgap* directo y modulable con la composición, comprendiendo valores de 1 eV para la fase CZTSe y 1,5 eV para CZTS. En la Tabla 1.1 se muestran diferentes energías de *bandgap* al variar la composición.

Tabla 1. 1 Energías de *bandgap* ( $E_g$ ) de kesterita, indicadas en la bibliografía [44].

Compuesto	$E_g$ (eV)
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	1.45; 1.51
$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}_{2.4}\text{S}_{1.6})$	1.21
$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}_{3.9}\text{S}_{0.1})$	1.03
$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	0.94; 1.017
$\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$	1.63; 1.52
$\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$	1.06; 1.16
$\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$	0.96; 0.89
$\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$	1.29

Se ha observado en numerosas publicaciones diferencias en los valores de *bandgap* incluso para una misma composición. Estas variaciones de 100-200meV han sido asociadas a la presencia de inclusiones de estannita o a una alta concentración de defecto de orden-desorden Cu-Zn, dando lugar a la kesterita parcial o totalmente desordenada [49,73–75].

Una forma sencilla de determinar experimentalmente el *bandgap* consiste en la espectroscopía óptica de transmisión, utilizando la relación de Tauc [76]. Sin embargo, esta técnica puede inducir a resultados erróneos si las muestras CZTSe presentan fases secundarias como ZnSe, la cual provoca un aumento de la energía del *bandgap* al igual que ocurre con una elevada presencia de defectos intrínsecos en la red cristalina ( $V_{\text{Cu}}$ ,  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  y  $\text{Zn}_{\text{Cu}}$ ) [77]. Otras técnicas utilizadas son foto o electroreflectancia, fotoluminiscencia o elipsometría [9,78].

Estos materiales, aparte de poseer un bandgap directo y modulable, también presentan un coeficiente de absorción elevado. Esto permite diseñar dispositivos fotovoltaicos con un espesor incluso por debajo del micrómetro, siendo esto un ahorro de materias primas importante [39].

#### 1.4.2.4 Fronteras de grano e introducción de elementos dopantes

Como ya se ha comentado previamente, las fronteras de grano en los materiales policristalinos de kesterita presentan efectos beneficiosos para la celda, en especial, para los compuestos que presentaron una composición pobre en cobre y rica en cinc [46]. J.B. Li et Al., a partir de un estudio con microscopía de fuerza atómica conductora (en inglés *conductive atomic force microscopy (C-AFM)*) observaron que las fronteras de grano actuaban como canales para el flujo de electrones y no tanto como centros de recombinación[46]. Por otra parte, mediante microscopía de sonda Kelvin (en inglés *scanning Kelvin-probe microscopy (SKPM)*), observaron también que las fronteras de grano presentaban mayores potenciales positivos en la superficie que en los propios cristales y por lo tanto, concluyeron que actúan formando una barrera de potencial electrostática que incrementa la separación de cargas. De este modo, se mejora la recolección de electrones al evitar la recombinación electrón-hueco [46,60]. En la Figura 1.9 se puede ver esta diferencia de energía entre la frontera de grano y el propio cristal, tanto para CZTS como para CZTSSe. El origen de la barrera de potencial en las fronteras de grano todavía se está debatiendo, aunque la mayoría de autores coinciden que es debido a los posibles defectos intrínsecos que se forman cuando se tiene una composición pobre en Cu y rica en Zn [79,80].

#### 1.4 Dispositivos fotovoltaicos basados en kesterita

---

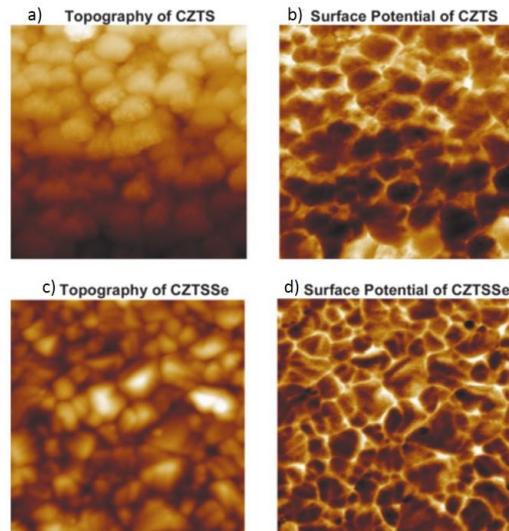


Figura 1. 9 Mapas bidimensionales de topografía espacial (C-MFA) a) CZTS, c) CZTSSe, mapas bidimensionales de energía potencial en superficie (SKFM) b) CZTS y d) CZTSSe [46].

El efecto del sodio en las fronteras de grano también ha sido ampliamente investigado [21,40,57,81–87]. Al igual que ocurre con el material absorbedor CIGS, el Na mejora las propiedades fotovoltaicas del dispositivo permitiendo obtener mejores eficiencias de conversión. La adición de Na al absorbedor presenta una concentración crítica, que al superarla, sus efectos dejan de ser beneficiosos [88,89]. Por debajo de esta concentración crítica, el Na ayuda al crecimiento de los cristales. Sin embargo, al sobrepasar esa concentración se reduce el tamaño de cristal. En los compuestos donde se parte de cloruros metálicos se asocia esta disminución del tamaño de grano con la formación de NaCl [88]. Se ha propuesto, en varias publicaciones, que la formación de compuestos de Na (Na-S(Se), Zn-Na-S(Se)), de bajo punto de fusión, promueve el crecimiento cristalino de la kesterita al eliminar las fases de ZnS(Se) superficiales y redistribuir el Zn en compuestos cuya composición es pobre en Cu y rica en Zn. En compuestos sin Na añadido, el Zn(S,Se) puede formarse en las fronteras de grano y limitar así su crecimiento [60,89]. También ha sido señalado que el efecto del Na puede variar

dependiendo del método de síntesis de la kesterita y de la forma en que se adiciona el mismo [60].

La obtención de kesterita con cristales de mayor tamaño no es un factor indispensable en la obtención de altas eficiencias, por lo que la presencia de Na puede tener un papel incluso más importante en la mejora de las propiedades optoelectrónicas de este material [60]. Se ha observado experimentalmente, como la acumulación de este elemento en las fronteras de grano de compuestos CZTSSe, mejora el transporte de carga[88]. También se ha constatado que el Na pasiva la superficie de las fronteras de grano, reduciendo así las recombinaciones electrón-hueco no radiativas [89] y aumenta la concentración de huecos en materiales mono y policristalinos [85,86,90]. El efecto del Na en CZTS(Se) y en CIGS es muy similar, según trabajos anteriores sobre compuesto, pues cuatro posibles modelos se pueden formular para explicar la mejora de las propiedades eléctricas en kesterita al aumentar la concentración de carga [60,91]:

- i. El defecto  $\text{Na}_{\text{Cu}}$  inhibe la formación de  $\text{Zn}_{\text{Cu}}$  (defecto dador), reduciendo así la compensación de cargas.
- ii. El Na atrae O y éste puede provocar el defecto  $\text{O}_{\text{s}}$  reduciendo así la formación de vacantes de S(Se) ( $\text{V}_{\text{s,se}}$ ), siendo estas defectos dadores.
- iii. El Na es capaz de formar el defecto aceptor  $\text{Na}_{\text{Zn}}$ .
- iv. El Na aumenta la concentración de cargas sin introducir defectos aceptores ni compensar defectos dadores.

En consecuencia, se requiere seguir investigando para esclarecer cuál es el mecanismo que permite este incremento en la concentración de cargas.

La adición de potasio a la kesterita, durante su formación, también ha sido observado como beneficioso para los dispositivos solares de CZTS [92]. En este caso, se ha observado como el K provoca un aumento en la cristalinidad, la orientación (112) de la kesterita y reduce la formación de ZnS al disminuir las pérdidas de Sn por volatilización durante el tratamiento térmico. La mayor calidad del material CZTS provoca una mejora significativa en las propiedades del dispositivo fotovoltaico.

### *1.4 Dispositivos fotovoltaicos basados en kesterita*

---

Li, Sb, Ge, Cd y Ag son otros elementos que también han sido usados como dopantes en el proceso de formación de la kesterita [74]. Los elementos Cd y Ag [93,94] forman una aleación con el compuesto CZTS(Se) ( $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{0,6},\text{Cd}_{0,4})\text{SnS}_4$  y  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{ZnSnSe}_4$ ). Estas aleaciones provocan un aumento sustancial del tamaño de los cristales, así como la eliminación de fases secundarias. Por otra parte, los elementos Li y Sb [95,96] actúan de igual modo que el Na y K, mejorando las propiedades eléctricas de los dispositivos. El Ge puede actuar formando aleaciones  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-y}\text{Ge}_y)(\text{S},\text{Se})_4$  con el objetivo de modular el *bandgap*, o bien introducirse con muy poca cantidad (10nm de capa en la superficie de CZTSe) mejorando así las propiedades eléctricas del dispositivo [97,98].

#### **1.4.3 Síntesis de CZTS(Se)**

La síntesis de CZTS(Se) ha sido realizada mediante muchos y muy diversos métodos. Este apartado está centrado en la síntesis de capas finas de kesterita para su uso en celdas solares, por lo que su síntesis comprende dos etapas principales: deposición sobre sustrato y tratamiento térmico. El sustrato utilizado suele ser vidrio sódico-cálcico recubierto con molibdeno (explicación más detallada en el punto 1.4.4 Arquitectura y funcionamiento del dispositivo). En la primera etapa se depositan los elementos precursores en forma de capa fina y posteriormente se trata térmicamente con el fin de obtener la estructura cristalina. El tratamiento térmico es similar en todos los casos. Consiste en el calentamiento a temperaturas comprendidas entre 400 y 600°C en atmósfera reductora y/o inerte y con la presencia de elementos calcogenuros (S y/o Se) que se evaporan y entran en la capa a tratar.

A grandes rasgos, los métodos de síntesis de este material se dividen en dos, métodos físicos (o de alto vacío) y métodos químicos (o no de vacío). En ambos casos, su principal diferencia radica en la etapa de deposición de los elementos precursores, ya sea en forma de capas metálicas, nanopartículas, compuestos amorfos, etc.

A continuación, se explican los diferentes métodos estudiados para la obtención del material CZTS(Se).

### 1.4.3.1 Métodos físicos

Los métodos físicos presentan varias características interesantes de cara a la fabricación de dispositivos altamente eficientes. Mediante ellos se consigue una uniformidad óptima de la capa y buena precisión en la deposición de los elementos de interés. Sin embargo, la deposición de CZTS, presenta grandes retos debidos a la volatilidad de sus componentes. Por ejemplo, el Sn se puede re-evaporar causando la pérdida de la estequiometría final [44]. Los métodos físicos se pueden dividir en: pulverización catódica por magnetrón (en inglés *sputtering*, término que será usado a partir de aquí), evaporación y deposición por láser pulsado.

- **Sputtering:** Este método consiste en la deposición de láminas delgadas de los precursores en una cámara de alto vacío. Estos normalmente se encuentran en su forma metálica [99], pero también se suelen depositar sulfuros de los distintos metales [100]. Para lograr el recubrimiento del sustrato, se genera un plasma de argón (o de otro gas inerte) mediante una fuerte descarga eléctrica. De esta manera, el plasma es capaz de arrancar átomos del material en estado sólido, normalmente en forma de barra, y finalmente mediante una diferencia de potencial aplicada entre el sustrato y el material a depositar, es posible canalizar el vapor de metal generado hacia el sustrato. Durante la deposición se deben controlar varios factores (la presión de la cámara, el tiempo, la temperatura, etc.) para llegar a obtener tanto el grosor como la cristalinidad deseados. En el caso concreto de la síntesis de CZTS(Se), la deposición se suele hacer por etapas en un mismo proceso, depositando los diferentes metales, uno sobre otro, sobre el sustrato (Figura 1.10).

#### 1.4 Dispositivos fotovoltaicos basados en kesterita

---

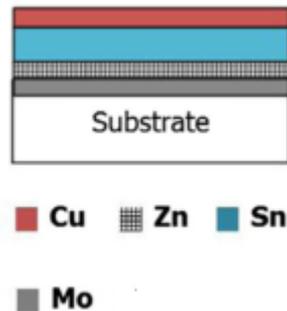


Figura 1. 10 Deposición mediante sputtering de capas metálicas de Zn, Sn y Cu sobre sustrato recubierto de Mo [101].

Es necesario el control preciso del espesor de capa de cada metal, para obtener la estequiometría deseada en el compuesto final tras el tratamiento térmico. El orden de deposición de los metales también es muy importante tenerlo en cuenta con el objetivo de evitar posibles fases secundarias o pérdidas por evaporación. Un ejemplo de este orden podría ser el indicado en la referencia [101]: sustrato / Mo / Zn / Sn / Cu. Se han obtenido eficiencias por encima del 10% en dispositivos fotovoltaicos, mostrando así su competitividad frente a otros métodos [99,102–104].

- **Evaporación:** Este método es de los más utilizados y es muy similar al *sputtering*, ya que consiste en generar un vapor de los compuestos o elementos a depositar. La diferencia radica en cómo se genera este vapor. En este caso, la evaporación se genera mediante un tratamiento térmico en vacío. Uno de los tratamientos más comunes de calentamiento consiste en el paso de corriente eléctrica, bien a través del material o a través de un soporte adecuado. Con este método se ha llegado a alcanzar eficiencias por encima del 11% [52,59,105].
- **Deposición por láser pulsado:** Este método, al igual que los anteriores, se lleva a cabo en una cámara de vacío, en la que se hace incidir un láser de alta potencia sobre la superficie del elemento o compuesto a depositar. Generalmente consiste en una muestra de CZTS previamente sintetizada en volumen a partir de  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{ZnS}$  y  $\text{SnS}_2$ . La alta energía del láser provoca el desprendimiento de capas o “plumas” compuestas por átomos,

iones, electrones, radicales o clústeres. Estas capas viajan a gran velocidad por la cámara de vacío hasta impactar con el sustrato, generándose así capas finas. Con este método, bastante menos estudiado que los dos anteriores, se han obtenido eficiencias alrededor de 5% [106–108].

Los métodos físicos han demostrado la obtención de dispositivos de gran calidad, sin embargo, cuando se requiere producción a gran escala, estas tecnologías presentan un alto coste inicial. Por otra parte, el uso de estos métodos requiere altos tiempos de procesamiento (entre 10 minutos y una hora para cada capa), además de poder realizar pocas muestras por depósito, lo cual se traduce en una baja productividad. El bajo control de la estequiometría en áreas grandes también es un factor a tener en cuenta a la hora de realizar el escalado. Cuando se evaporan varios elementos, pequeñas variaciones en la uniformidad de la deposición pueden provocar modificaciones en las relaciones elementales lo cual puede ser dañino para la función del dispositivo.

#### 1.4.3.2 Métodos químicos

Los métodos químicos consisten en el empleo de rutas de bajo coste y fácil procesado. Generalmente se usan disoluciones o dispersiones de los compuestos precursores para generar capas finas sin la necesidad de grandes equipamientos. Los precursores utilizados son muy diversos, desde sales de los metales ( $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$ , etc), compuestos calcogenuros ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{SnS}(\text{Se})$ , compuestos ternarios, etc) hasta los elementos en estado metálico (Cu, Zn, Sn). La elección de los precursores estará fuertemente ligada a la elección del disolvente a utilizar.

Dentro de estos métodos podemos hacer una separación dependiendo la forma de aplicar dichas disoluciones sobre el sustrato. A continuación, se resumen los más ampliamente estudiados para obtener CZTS(Se):

- **Métodos basados en baños químicos:** Estos métodos, como ya indica su nombre, están basados en la inmersión de un sustrato en el interior de un baño o disolución, con el fin de depositar capas finas de los elementos precursores que se encuentren disueltos. Dentro de estos métodos, el más destacable es el de

electrodeposición. Éste se basa en el proceso electroquímico, donde los cationes metálicos de una disolución acuosa se depositan en forma de capa sobre un objeto conductor. El proceso utiliza corriente eléctrica para reducir, uno a uno, los diferentes cationes presentes en la disolución y depositándolos sobre la superficie del cátodo. Al igual que con el método de *sputtering* o evaporación, el resultado final resulta ser el apilamiento de láminas, unas sobre otras, de las distintas especies químicas que conformaban la disolución (Figura 1.10). Con este método se han obtenido eficiencias por encima de 8% tanto en CZTS como en CZTSe [109–112]. CBD (en inglés *Chemical Bath Deposition*) y SILAR (en inglés *Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction*) son otros dos métodos que se han estudiado para la obtención de CZTS(Se) mediante baño químico. En ambos, el sustrato es sumergido en un baño que contiene los distintos elementos a depositar. En el caso de CBD, solo se necesita un baño con todos los elementos disueltos, donde el control de la temperatura, concentración y tiempo de deposición son claves para tener una buena capa precursora. Los resultados obtenidos con este método muestran eficiencias más bajas comparando con electrodeposición [113–115]. Mediante el método SILAR, se necesitan varios baños que contengan los cationes y aniones de forma individual. El sustrato se va sumergiendo por etapas, depositando de forma alternada capas de cationes y aniones, siendo esto un proceso laborioso. Las eficiencias reportadas también son bajas [116,117]. En los dos últimos casos, el control de la estequiometría del compuesto final resulta muy difícil.

- **Spray pirólisis:** Este método se basa en la deposición de los compuestos precursores, mediante la generación y pulverización de éstos en forma de aerosol. La deposición de los precursores se lleva a cabo sobre un sustrato previamente calentado a una determinada temperatura con el fin de formar la fase deseada “in situ”. Es un proceso lento, con similitudes con el proceso de recubrimientos en vacío en cuanto a eficiencia productiva. Al mismo tiempo el uso de aerosoles requiere de un manejo especial y también de precauciones ambientales. Aunque con este proceso,

se puede obtener la fase CZTS(Se) al entrar en contacto los precursores con la superficie caliente, se suele realizar un tratamiento térmico adicional, de sulfurización o selenización, para obtener la capa bien cristalizada. Se ha llegado a obtener eficiencias superiores a 9% para CZTSSe utilizando este método [118–120].

- **Métodos basados en la deposición de tintas:** Estos métodos se caracterizan por presentar tres etapas. La primera parte consiste en la preparación de la tinta precursora, la cual suele consistir en una disolución o dispersión de los compuestos precursores en un fluido. En la segunda etapa, la tinta es depositada mediante diferentes técnicas. La Figura 1.11 muestra las técnicas más usadas. En todas ellas, es muy importante tener en cuenta que, a partir de un determinado espesor crítico de la capa depositada, las muestras tienen tendencia a generar defectos en forma de burbujas o grietas en la tercera etapa [121].

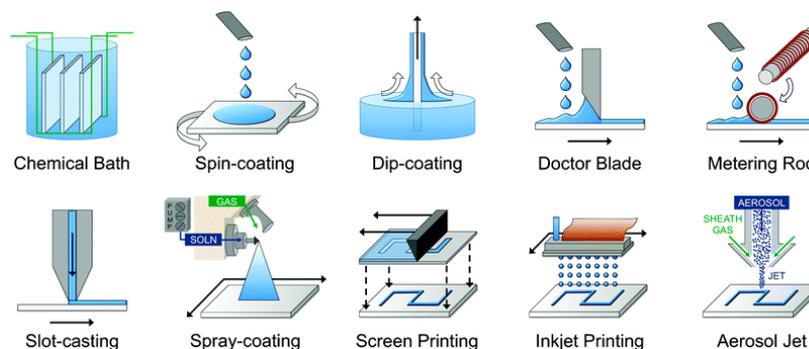


Figura 1. 11. Técnicas de deposición de tintas[122].

Finalmente, la tercera etapa (etapa de secado o curación) consiste en la eliminación del disolvente. Generalmente se suele utilizar una placa calefactora o una estufa, para realizar un calentamiento suave en atmósfera de aire o de gas inerte, para poder eliminar la mayor parte del disolvente empleado. Este es un paso crítico para la formación de una buena capa precursora. A elevadas temperaturas, es posible que se produzcan pérdidas por evaporación. Sin embargo, a bajas temperaturas, es posible que

queden restos del disolvente, los cuales pueden provocar defectos en la capa a posteriori. Tras el proceso de secado, se repiten las etapas 2 y 3, apilando las capas necesarias hasta obtener el grosor de capa deseado.

La principal diferencia con respecto al método spray pirólisis consiste en que, tras el tratamiento en placa, la capa precursora no ha cristalizado en forma de kesterita, por lo que el tratamiento térmico de sulfurización o selenización es generalmente necesario. Dentro de este método existen numerosas variables y formas de obtener la capa precursora, desde la síntesis y posterior deposición de nanopartículas del compuesto CZTS(Se) [123–128] a la deposición directa de las sales precursoras sobre el sustrato [55,56,121,129–131]. Actualmente, el record mundial en kesterita es de 12,6%, más concretamente para la fase mixta de CZTSSe, se ha obtenido mediante una ruta química basada en hidracina ( $N_2H_2$ ) [42]. Éste compuesto resulta ideal para disolver tanto compuestos calcogenuros de los metales ( $Cu_2S$ ,  $SnS(Se)$ , etc.) como elementos calcogenuros (S, Se) en su forma elemental. Es un compuesto que no contiene ni O ni C, por lo que descompone de forma limpia ( $N_2$ ,  $H_2$ ,  $NH_3$ ) sin dejar residuos en la capa precursora. Además de esto, la hidracina actúa como reductor, impidiendo así la posible oxidación de los metales Cu, Zn y Sn. A pesar de estas magnificas propiedades, la hidracina es un compuesto altamente tóxico y explosivo, por lo que su manejo resulta muy peligroso si no se usan las precauciones adecuadas. La peligrosidad de este disolvente resulta ser un hándicap para la producción a gran escala. En esta tesis doctoral se han estudiado 3 rutas de síntesis basadas en la deposición de tintas. Estas rutas se detallan en el apartado 1.5. (Métodos químicos propuestos y estado del arte).

#### 1.4.4 Arquitectura y funcionamiento del dispositivo

En el presente apartado se va a detallar brevemente los componentes que forman un dispositivo fotovoltaico de kesterita y su funcionamiento.

##### 1.4.4.1 Arquitectura y componentes

En la Figura 1.12 se puede ver un esquema representativo de las distintas capas que conforman el dispositivo y su arquitectura.

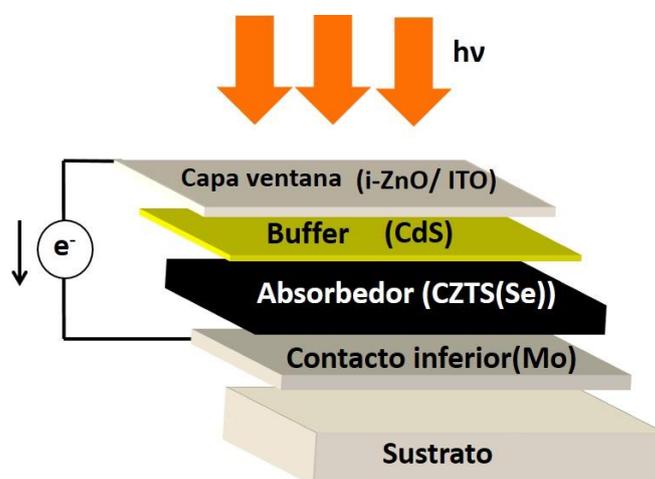


Figura 1. 12 Esquema transversal de un dispositivo fotovoltaico basado en kesterita.

Como se puede ver en la Figura 1.12, el dispositivo se fabrica por etapas, empezando por el sustrato y terminando con la capa ventana. A continuación, se describe cada uno de los componentes:

- **Sustrato:** Los dispositivos de capas finas son muy versátiles a la hora de seleccionar el tipo del soporte o sustrato. Estos pueden tener distinta naturaleza química, como vítrea (vidrio sódico-cálcico [132] o de boro silicato [85]), metálica (láminas de acero [133] y molibdeno flexible [134]), polimérica [135] y cerámica [87,136]. El sustrato seleccionado debe proporcionar una superficie adecuada para el depósito de todas las capas activas y, para ello, necesita cumplir una serie de requisitos. Los más

destacados se indican a continuación: debe tener baja o nula rugosidad, ser inerte frente al material a depositar, presentar estabilidad térmica en condiciones atmosféricas y de vacío, baja o nula porosidad y adecuado coeficiente de expansión térmica compatibles con el resto de los componentes de la celda. El sustrato más usado y con mejores resultados en dispositivos fotovoltaicos es el vidrio sódico-cálcico. Actualmente los estudios realizados utilizando soporte cerámico son muy escasos, por lo que su estudio es uno de los objetivos principales y puntos fuertes de la presente tesis doctoral.

- **Contacto inferior:** Sobre el sustrato seleccionado se deposita una capa fina, de entre 500 y 800nm de espesor, de molibdeno metálico mediante *sputtering* [137]. El contacto inferior del dispositivo debe presentar baja o nula reactividad con la capa absorbidora (evitando aleaciones con el Cu [60]), buena conductividad eléctrica, adecuado coeficiente de expansión térmica y estabilidad a altas temperaturas. A pesar de que el Mo cumple con casi todos los requisitos, se ha observado que el compuesto absorbidor CZTS(Se) no es estable a altas temperaturas (500-600°C) en presencia de este metal. Esta es la reacción de descomposición que se propone en la bibliografía [138]:



(Ec. 1)

Es muy difícil evitar la formación de estas fases secundarias, especialmente la de  $\text{MoS(Se)}_2$  durante el tratamiento térmico de cristalización de la kesterita. El  $\text{MoS(Se)}_2$  se forma en la interfase Mo-CZTS(Se), con un grosor de entre 100-200nm (y superior), observándose incluso en los dispositivos con mayores eficiencias [42]. La formación de estas fases secundarias influye negativamente en las propiedades eléctricas del dispositivo fotovoltaico final, por lo que, en la bibliografía, se han propuesto dos estrategias para mitigar estos efectos. Una de ellas consistiría en la sustitución del Mo por otros metales. Muchos de los metales

elegidos (Au, W, Pd, Ni y Pt) ofrecían peores resultados, presentando en algunos casos problemas de difusión [139,140]. La otra estrategia se basa en la aplicación de capas barrera que eviten el deterioro de CZTS(Se) en la interfase. Estas capas se aplican sobre el Mo y suelen tener espesores muy pequeños. Se han reportado estudios sobre el efecto que producen compuestos como TiN, ZnO, TiB<sub>2</sub>, Ag y C en las propiedades finales del dispositivo. En todos ellos, se han obtenido mejoras en las propiedades eléctricas respecto a su homólogo sin capa barrera [60].

- **Capa absorbidora:** Como ya se ha comentado previamente (apartados 1.4.1-1.4.3), el material CZTS(Se), actúa como absorbedor de radiación electromagnética en el dispositivo. Éste se deposita sobre el contacto inferior (o sobre la capa barrera) mediante los métodos anteriormente descritos. El espesor de este material para aplicaciones fotovoltaicas suele estar entre 1-2µm.
- **Capa Buffer:** La capa buffer consiste en un semiconductor de tipo n. El material más usado es el CdS, el cual se deposita mediante baño químico con un espesor de 50nm. La capa *buffer* ha de presentar un *bandgap* más ancho que la del material absorbedor para evitar que absorba en la misma región del espectro. Por otra parte, la elección del semiconductor de tipo n estará enfocada a la obtención de un buen alineamiento de bandas con el semiconductor de tipo p, con el objetivo de reducir pérdidas por recombinación [60]. Esto resulta ser un factor crítico para obtener dispositivos fotovoltaicos con buenas propiedades eléctricas. En el caso del material CdS, se ha observado que no resulta ser un material perfectamente compatible con CZTS(Se), por lo que debido a esto y la alta toxicidad del Cd, se han propuesto diferentes materiales para sustituir el CdS, entre ellos el silicio amorfo, ZnS(O,OH), In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, (Zn,Mg)O, Híbridos CdS-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Cd(S,O) y Zn(O,Se) [141–145]. A pesar de que con estas capas buffer alternativas se han obtenido buenos resultados, no se ha podido superar los resultados obtenidos mediante CdS, por lo que más investigación sigue siendo necesaria en este campo.

- **Capa ventana:** La capa ventana consiste en un óxido conductor transparente, normalmente ZnO, depositado mediante sputtering [146,147]. Este óxido ha de presentar una elevada conductividad eléctrica con el fin de evitar pérdidas óhmicas y ha de permitir el paso de fotones a través del dispositivo. Para conseguir una elevada conductividad en la capa, el ZnO se dopa mediante Al. No obstante, para evitar el deterioro que supone depositar el ZnO-Al directamente sobre la capa buffer, se suele depositar una capa de ZnO intrínseco de unos 100 nm de espesor previa la deposición de ZnO-Al. También se suele utilizar ITO (90% In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 10% SnO<sub>2</sub>), sobre una capa de ZnO, como contacto frontal [133,147].

Estos son los componentes básicos para poder finalizar una celda solar y poder medir así sus parámetros fotovoltaicos. La arquitectura mostrada en la Figura 1.12 es la que se ha utilizado para construir los dispositivos en la presente tesis doctoral, sin embargo hay más posibles arquitecturas, que incluyen el material CZTS(Se) aunque sin tener tanta relevancia [148,149].

#### **1.4.4.2 Funcionamiento del dispositivo fotovoltaico**

Al exponer el dispositivo fotovoltaico a radiación electromagnética, éste puede absorber parte de la radiación incidente. Así, como se puede apreciar en la Figura 1.12, la radiación deberá pasar a través de las capas ventana y buffer antes de ser absorbida por el absorbedor CZTS(Se), donde un fotón de energía igual o superior al *bandgap* del material CZTS(Se), puede promocionar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción generando una vacante positiva o hueco. En condiciones normales, el electrón se recombina con un hueco en cuestión de poco tiempo, del orden de pico a microsegundos, por lo que la energía proporcionada por el fotón se disipa.

El principio de una celda solar fotovoltaica es obligar a los electrones y a los huecos a avanzar hacia el lado opuesto del material, en lugar de simplemente recombinarse en él. Para ello, se crea un campo eléctrico permanente, a través de una unión p-n. En esta unión se producirá una diferencia de potencial y, por lo tanto, tensión entre las dos partes del dispositivo al igual que ocurre en una pila. En el caso concreto de las

celdas de CZTS(Se), éste material presenta conductividad de tipo p (huecos) y la capa buffer (CdS o similar) presenta conductividad de tipo n (exceso de electrones). Al unir ambos materiales, se crea una región estrecha llamada zona de carga de espacio (ZCE) (Figura 1.13), donde los electrones libres de la capa n entran en la capa p y los huecos de p a n. Existirá así, durante toda la vida de la unión, una carga positiva en la región n (porque faltan electrones) y una carga negativa en la región en p (porque los huecos han desaparecido), generándose así un campo eléctrico permanente que sólo permite el flujo de corriente en una dirección: los electrones pueden moverse de la región p a la n, pero no en la dirección opuesta y por el contrario los huecos no pasan más que de n hacia p.

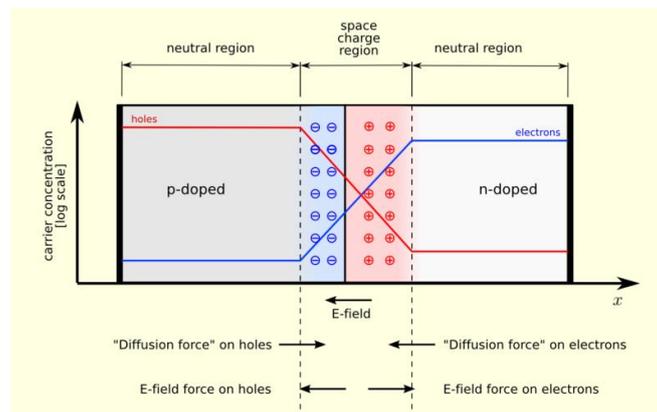


Figura 1. 13 Representación de la zona de carga de espacio (ZCE) [150].

En funcionamiento, cuando un fotón promociona un electrón a un nivel superior, crea un electrón libre y un hueco, bajo el efecto de este campo eléctrico cada uno va en dirección opuesta: los electrones se acumulan en la región n (para convertirse en polo negativo), mientras que los huecos se acumulan en la región p (que se convierte en el polo positivo). Este fenómeno es más eficaz en la ZCE o en la cercanía inmediata, donde casi no hay portadores de carga (electrones o huecos) ya que son anulados. Cuando un fotón crea un par electrón-hueco, se separan y es improbable que encuentren a su opuesto, pero si la creación de este par tiene lugar en un sitio más alejado de la unión, el electrón tiene una gran oportunidad para recombinarse antes de llegar a la zona. La ZCE debe ser

## 1.4 Dispositivos fotovoltaicos basados en kesterita

---

necesariamente muy delgada por lo que no es muy útil dar un gran espesor a la célula. El flujo de electrones se puede extraer gracias al contacto inferior y superior.

### 1.4.5 Caracterización del dispositivo fotovoltaico

A lo largo de la presente introducción, se han ido estudiando métodos de síntesis de CZTS(Se), variaciones en las propiedades fotovoltaicas de los dispositivos con la composición del absorbedor, la influencia de los contactos del dispositivo, etc. Para poder llevar a cabo estas comparaciones de forma correcta y poder determinar así qué factores mejoran las propiedades fotovoltaicas de los dispositivos, es necesario realizar las medidas de una forma estandarizada. Los dispositivos son caracterizados mediante simulación solar a unas determinadas condiciones de iluminación. Para el caso de los dispositivos de kesterita se suele utilizar la radiación solar AM1.5G (Figura 1.14).

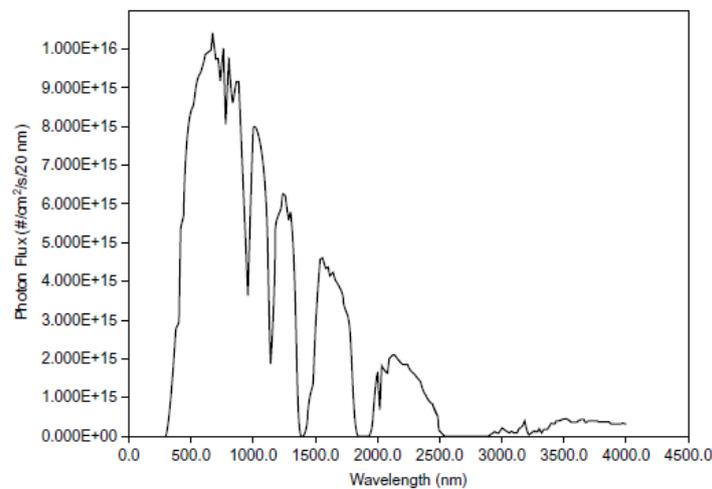


Figura 1. 14 Espectro solar estandarizado AM1.5G [151].

La radiación solar AM1.5G se basa en el estándar de la American Society for Testing and Materials G173 [152]. Este espectro considera la interferencia de la atmósfera, de ahí el AM (en inglés *air mass*), por lo

que se utiliza para aplicaciones terrestres. En este espectro se incluye tanto la radiación directa como la difusa [151].

Mediante simulación solar podemos iluminar el dispositivo fotovoltaico con radiación estandarizada. Así, conociendo el área iluminada podemos representar la curva corriente-voltaje (J-V) (Figura 1.15).

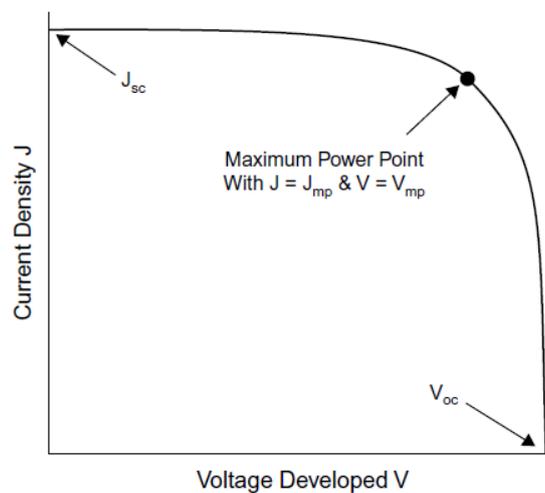


Figura 1. 15 Características J-V bajo iluminación de un dispositivo fotovoltaico [151].

De esta curva se pueden obtener los siguientes parámetros de la celda solar:

- **Voltaje en circuito abierto ( $V_{oc}$ ):** es el máximo voltaje que se obtiene en los extremos de la celda solar cuando la corriente es cero. Es una característica del material con el que está construida la célula.
- **Corriente de cortocircuito ( $J_{sc}$ ):** máximo valor de corriente que puede circular por la célula solar cuando el voltaje es cero. Se da cuando sus terminales están cortocircuitados.
- **Eficiencia fotovoltaica ( $\eta$ ):** La eficiencia fotovoltaica es el porcentaje de potencia convertida en energía eléctrica a partir de la luz solar total absorbida por una celda solar. Este término se calcula usando la relación del punto de potencia máxima  $P_m$  (en

#### 1.4 Dispositivos fotovoltaicos basados en kesterita

---

la Figura 1.15 *maximum power point*) dividido entre la potencia incidente,  $P_I$  (el producto la luz que llega a la celda, irradiancia ( $E$ , en  $W/m^2$ ), bajo condiciones estándar y el área superficial de la célula solar ( $A_c$  en  $m^2$ ).

$$\eta = \frac{P_M}{P_I} = \frac{J_{mp}V_{mp}}{EAc}$$

La eficiencia es el parámetro por excelencia para comparar la calidad de las celdas solares.

- **Factor de llenado (FF) (en inglés *Fill Factor*):** El factor de llenado se define como la relación entre el máximo punto de potencia dividido entre el voltaje en circuito abierto ( $V_{oc}$ ) y la corriente en cortocircuito ( $J_{sc}$ ):

$$FF = \frac{V_m J_m}{V_{oc} \cdot J_{sc}}$$

Por definición, el factor de llenado será  $FF \leq 1$ . En caso de que el FF fuera  $FF=1$ , aunque se suele dar en porcentaje. La representación de la curva J-V, en el caso de presentar un  $FF=100\%$ , sería un cuadrado. El valor de este parámetro se ve afectado por las resistencias en serie  $R_S$  y paralelo  $R_{SH}$  introducidas por defectos del material y la fabricación del dispositivo.

#### 1.4.6 Limitaciones de los dispositivos de kesterita

Al estudiar un dispositivo fotovoltaico, se suelen comparar los parámetros eléctricos experimentales con sus valores teóricos, ya que estos dan una idea del grado de desarrollo del dispositivo. Los parámetros teóricos se obtienen mediante el límite Shockley–Queisser (SQ) [153], el cual calcula la máxima eficiencia teórica de una célula fotovoltaica basada en una unión p-n. En la siguiente Tabla se comparan los valores máximos obtenidos experimentalmente con los valores máximos teóricos, mediante SQ, para un dispositivo de CZTSSe con una energía de banda prohibida de 1,13eV.

Tabla 1. 2 Comparación de valores de  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ ,  $FF$  y  $\eta$  teóricos y experimentales para un dispositivo de CZTSSe.

	Valores SQ[60]	Valores experimentales [42]
$V_{oc}$ (mV)	820	513,4
$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	43,4	35,2
FF (%)	87,1	69,8
$\eta$ (%)	31	12,6

De todos los parámetros mostrados en la Tabla 1.2 el  $V_{oc}$  es el que presenta un menor valor experimental con respecto al teórico, seguido por el  $FF$  y  $J_{sc}$ . En los compuestos de CZTSe se han observado menor  $V_{oc}$ , (alrededor de 400mV) pero reportándose altos valores de  $J_{sc}$  (40 mA/cm<sup>2</sup>). Por otra parte, el compuesto CZTS presenta  $V_{oc}$  más altos (700mV) y  $J_{sc}$  más bajos (20mA/cm<sup>2</sup>). En ambos casos, las eficiencias no han superado el 12 % (11,1% CZTSe y 9,2% CZTS) [74]. Descubrir y modificar los factores que dan lugar a estas pérdidas de  $V_{oc}$  y  $J_{sc}$  son, por lo tanto, imprescindibles para obtener dispositivos fotovoltaicos más eficientes. Algunos de estos factores ya han sido comentados en los puntos anteriores. Estos se resumen en:

- Presencia de fases secundarias en compuestos CZTS(Se) con composición pobre en Cu y rica en Zn [154,155].
- Fluctuaciones en la energía del bandgap debido a la alta concentración de defectos en la estructura cristalina, principalmente a los defectos de orden-desorden Cu-Zn y a sus correspondientes *clusters*. Estas fluctuaciones del bandgap podrían ocasionar grandes pérdidas en el  $V_{oc}$  [75,156–158], sin embargo, recientes estudios ponen en duda la contribución de los defectos de orden-desorden en las pérdidas de  $V_{oc}$ , por lo que se requieren más estudios [74].
- Pérdidas por recombinación electrón-hueco que se producen en el interior del material (en inglés *bulk recombination*) y las interfases Mo-CZTS(Se)-CdS [159].

Con el objetivo de sobreponerse a estas limitaciones tanto de la kesterita como de la arquitectura del dispositivo, se proponen diversas estrategias

como la inclusión de dopantes que permitan disminuir la presencia de defectos en el material, modificaciones en la composición y en los tratamientos térmicos, cambios en los contactos superiores e inferiores, etc [160].

## **1.5 MÉTODOS QUÍMICOS PROPUESTOS**

En este trabajo, se han propuesto 3 rutas químicas basadas en la deposición de tintas, con el objetivo de sustituir la hidracina como disolvente para la obtención de dispositivos altamente eficientes y de bajo coste. En las tres rutas se elabora una tinta para la deposición de los precursores sobre sustrato cerámico. La diferencia en las tres rutas radica en la preparación de dicha tinta. A continuación, se presenta el estado del arte de cada ruta seleccionada.

### **1.5.1 Ruta 1: Deposición directa de sales metálicas**

La primera ruta estudiada es la más sencilla y la que presenta menor número de etapas para la obtención del material CZTS(Se). Ésta consiste en la disolución de las sales precursoras y deposición sobre el sustrato seleccionado. Para ello, la elección del disolvente resulta clave para obtener una buena capa precursora. El disolvente debe presentar un bajo punto de ebullición, baja o nula toxicidad y la capacidad de disolver las sales de Cu, Zn, Sn y si es el caso, S y/o Se. Numerosos disolventes han sido utilizados para la formulación de tintas de CZTS(Se), se podrían destacar el agua [161], mezclas de alcoholes [53,131,162–164] y dimetilsulfóxido (DMSO) [55,56,165], entre otros.

En este trabajo se han empleado DMSO y etanol como disolventes para la formulación de tintas. Cada disolvente se utiliza de forma independiente para la obtención del material CZTS(Se). El DMSO destaca por su alta capacidad de coordinar Cu, Zn, Sn y S de forma estable, por lo que facilita la formación de la fase de kesterita mixta azufre-selenio tras el tratamiento térmico. Sin embargo, este disolvente presenta una alta tensión superficial (42mN/m a 298K) que dificulta notablemente su deposición en forma de capa fina. En este trabajo se han utilizado varios sustratos cerámicos, con superficies rugosas, las cuales permiten una mejor adherencia de la tinta a depositar. A pesar de que uno

de los requisitos del sustrato, para su uso como elemento fotovoltaico, ha de ser que presente baja rugosidad superficial, se han obtenido dispositivos de calidad usando sustratos cerámicos con esmaltes rugosos [87,166].

Por otra parte, el etanol es menos estable a la hora de formular tintas de Cu, Zn, Sn y S por lo que en esta síntesis se ha suprimido la adición de S y se han depositado solo los metales, para a continuación selenizar y/o sulfurizar la capa resultante. No obstante, su baja tensión superficial (22,9mN/m) permite la deposición de la tinta precursora de forma muy sencilla y su bajo punto de ebullición permite su eliminación a baja temperatura.

En ambas síntesis se destaca la no introducción de aditivos orgánicos para la formulación de las tintas.

### **1.5.2 Ruta 2: Solvotermal**

La segunda ruta estudiada, y a diferencia del anterior, consiste en la síntesis del material CZTS en forma de nanocristales, seguida de la deposición del mismo en forma de capa. La síntesis de nanopartículas, permite la obtención del material CZTS pudiendo controlar su estequiometría de forma sencilla. Esta síntesis resulta ser más compleja con respecto a la ruta 1, sobretudo en cuanto al número de etapas de síntesis requeridas, ya que las nanopartículas han de ser sintetizadas, lavadas, secadas y re-dispersadas previo a su deposición. A pesar de este mayor número de pasos de reacción, en la bibliografía se han reportado muy buenos resultados a nivel de eficiencia, de en torno al 10% [167]. Los métodos de obtención de nanopartículas más destacados se presentan a continuación:

- **Síntesis hot-injection:** El método hot-injection consiste en la formación de nanopartículas, al añadir de forma rápida y en caliente el elemento calcogenuro, normalmente S elemental, sobre una disolución que contiene el resto de elementos metálicos [167–171]. La elección del disolvente resulta clave para la formación de estas nanopartículas con una composición homogénea y un tamaño de partícula controlado. El disolvente más empleado es la oleilamina, el cual permite disolver en caliente todos los elementos que forman la kesterita.
- **Síntesis mediante microondas:** La síntesis mediante microondas resulta ser un método simple y efectivo de obtener nanopartículas [172–174]. Para realizar dicha síntesis se utiliza un horno microondas especializado para síntesis químicas. La mayor ventaja que presenta esta síntesis frente a otros métodos es el poco tiempo que requiere la reacción, tan solo de unos minutos.
- **Síntesis solvotermal:** La síntesis solvotermal se lleva a cabo en autoclave de acero, el cual, es calentado a temperaturas superiores al punto de ebullición de los disolventes de reacción, por lo que se alcanzan altas presiones. En el interior de dicho autoclave se introduce un recipiente de teflón que contiene la mezcla de reacción. Este método requiere de muy poco equipamiento y permite reducir la temperatura de trabajo, sin embargo requiere de mayor tiempo de reacción que los métodos anteriores [175–178].

En este trabajo se ha seleccionado el método solvotermal para la síntesis de las nanopartículas de CZTS debido a la facilidad de procesado que requiere. Esta ruta está basada en el siguiente artículo publicado: “SYNTHESIS, DEPOSITION AND CRYSTAL GROWTH OF CZTS NANOPARTICLES ONTO CERAMIC TILES”. I. Calvet et Al. [179] En este trabajo se utiliza etanol, como medio de reacción y hexadecilamina como agente formador de nanopartículas. Las nanopartículas obtenidas son depositadas sobre sustrato cerámico y recristalizadas en horno tubular.

### 1.5.3 Ruta 3: Coprecipitación

En esta ruta se describe la síntesis de las fases CZTSe y CZTSSe a partir de un método de bajo coste y fácil procesado como es la coprecipitación de selenitos metálicos en medio acuoso. La síntesis presenta el mismo número de etapas que la ruta 2, ya que requiere la formación de un polvo precursor previo a su deposición. Pero a diferencia del anterior método estudiado, el polvo precursor obtenido es de naturaleza amorfa, se dispersa fácilmente en etanol, el cual, es un dispersante más sencillo de manipular que el 1-hexanotiol y cristaliza de forma muy homogénea tras el tratamiento térmico. El proceso de síntesis es muy sencillo y rápido, pudiéndose obtener capas de este material sobre grandes superficies de forma rápida.

Este capítulo está basado en los siguientes artículos publicados:

*“Easy and low-cost aqueous precipitation method to obtain  $Cu_2ZnSn(S, Se)_4$  thin layers”* R. Martí et al. [132]. En este artículo se presenta el método de coprecipitación de selenitos metálicos de forma detallada y la obtención del material CZTSSe sobre vidrio sódico-cálcico obteniendo dispositivos fotovoltaicos con una eficiencia máxima de 4,9%.

*“Development of photovoltaic ceramic tile based on CZTSSe absorber”* I. Calvet et al. [136]. En este artículo se reporta la aplicación de este método de obtención de CZTSSe sobre un sustrato de gres porcelánico previamente esmaltado obteniéndose el primer prototipo de cerámica fotovoltaica basada en CZTSSe con una eficiencia de 2%.

## 1.6 LAMINADOS CERÁMICOS FOTOVOLTAICOS

### 1.6.1 Motivación

La preocupación social por el medio ambiente se ha incrementado en los últimos tiempos, desarrollándose nuevos retos tecnológicos en la sociedad. Así, destaca la aparición de la llamada economía circular [180],

## *1.6 Laminados cerámicos fotovoltaicos*

---

que se presenta como un nuevo modelo industrial centrado en la optimización de recursos y en la reducción de residuos industriales, desde el propio diseño del producto.

También surge el concepto de la industria 4.0 que supone la automatización y gestión inteligente del sector productivo [181], lo que, juntamente con la economía circular, podría dar lugar a la Cuarta Revolución Industrial. Esta nueva transformación industrial estará sustentada en la llamada “fábrica inteligente”, caracterizada por la interconexión de máquinas y sistemas en el propio espacio de producción, y con un fluido intercambio de información con el exterior, referido a la oferta y demanda, clientes, competidores, etc.

La última tendencia en la industria cerámica se encamina hacia la fabricación de laminados de gran formato, productos cerámicos altamente atractivos para el sector fotovoltaico. En la actualidad ya se pueden fabricar grandes formatos de hasta  $3 \times 1 \text{m}^2$  o incluso superiores con un espesor reducido (entre 3 y 6 mm) [182,183]. Estos laminados muestran una destacada uniformidad microestructural y estabilidad dimensional, dentro de un amplio rango de temperaturas de cocción. La composición de las fases y la compacidad de la microestructura, son muy semejantes a las que presentan las baldosas de gres porcelánico convencionales. Los valores de la capacidad de absorción de agua, densidad aparente, porosidad cerrada, propiedades funcionales, así como las propiedades tribológicas y mecánicas se sitúan en los mejores valores de las piezas de gres porcelánico. No obstante, las grandes dimensiones, unidas al reducido espesor dotan a las piezas de una cierta flexibilidad. Gracias a estas propiedades, se pueden utilizar los grandes formatos, en nuevas aplicaciones, construcción y edificación (sin desmontar los pavimentos preexistentes, fachadas ventiladas, revestimiento de túneles, paneles aislantes etc.) muebles (encimeras y puertas), etc.

En la presente tesis doctoral se ha prestado especial importancia al uso de estos laminados cerámicos como sustrato para dispositivos fotovoltaicos de capa fina, pudiéndose implantar en el proceso productivo cerámico de forma totalmente digitalizada.

La elección del sustrato cerámico ha sido motivada por diversos factores, entre ellos por razones socio-económicas ligadas a la zona en la que se está realizando el trabajo y por las buenas propiedades que presenta este soporte.

La Universitat Jaume I, lugar de realización de la tesis doctoral y situada en Castellón de la Plana, se encuentra emplazada en un entorno socio-económico marcado por la industria cerámica. Una de las principales características del sector azulejero español es su concentración geográfica en la provincia de Castellón, especialmente en el área delimitada al norte por Alcora y Borriol, al oeste por Onda, al sur por Nules y al este por Castellón de la Plana (Figura 1.16). El sector se conforma como un clúster o distrito industrial que cuenta con toda una serie de industrias auxiliares (empresas para la fabricación de pastas (atomizados), fritas, esmaltes y pigmentos y tintas para la decoración digital, ink-jet, etc.) y organizaciones relacionadas en un área geográfica delimitada. Dentro de este “clúster” cerámico también se enmarca la Universitat Jaume I de Castellón. Esto le confiere un carácter único y es una de las claves de su competitividad a nivel mundial. La selección de este soporte para el dispositivo fotovoltaico busca, por una parte, buscar nuevas funcionalidades a la cerámica tradicional, usada como pavimento o revestimiento y por otra parte incentivar las relaciones entre universidad e industria, siendo esta muy beneficiosa para ambas partes.



Figura 1. 16 Mapa geográfico de Castellón de la Plana y alrededores. En rosa, clúster geográfico.

## *1.6 Laminados cerámicos fotovoltaicos*

---

Las propiedades mecánicas de la cerámica y en especial el gres porcelánico, son el otro motivo principal por su elección como sustrato de dispositivos fotovoltaicos de capa fina. La pasta cerámica es una mezcla de materias primas, la mayor parte de ellas naturales que, tras ser sometida al proceso de fabricación adecuado, da lugar al cuerpo o soporte del laminado cerámico. En el caso del soporte cerámico de gres porcelánico, usado en el presente trabajo, está constituido por una pasta procedente del proceso de atomización y cuyos componentes principales son: arcillas, feldespatos y arena feldespática. Actualmente, es necesaria la utilización de arcillas de naturaleza caolinítica, muchas veces procedentes de terceros países (Ucrania, Reino Unido) y de feldespatos sódico-potásicos, también importados (Turquía). Con dicha composición se consigue una alta estabilidad dimensional y también un alto grado de gresificación (muy baja porosidad).

El gres porcelánico es un material muy compacto, duro, homogéneo, no vidriado, de baja o casi nula porosidad. Es un material de construcción ideal para pavimentos con tráfico pesado y alto tránsito, como para uso tanto en interiores como exteriores, con gran variedad de diseños y colores. Su porosidad extremadamente baja, le confiere excelentes propiedades mecánicas y químicas, resistencia a la helada, lo que le hace útil para su uso como pavimento o revestimiento en exteriores en zonas frías. Su baja o nula porosidad también lo hace compatible con procesos de alto vacío, por lo que permite la deposición de los contactos de Mo y i-ZnO/ITO. Dicho material también presenta muy buena resistencia a la abrasión, con un elevado módulo de rotura, y gran resistencia a los agentes químicos [184–186].

El laminado de gres porcelánico está compuesto por 3 componentes, soporte, engobe y esmalte. En la Figura 1.17 se muestra un esquema del dispositivo fotovoltaico sobre laminado cerámico con el desglose de todas las capas.

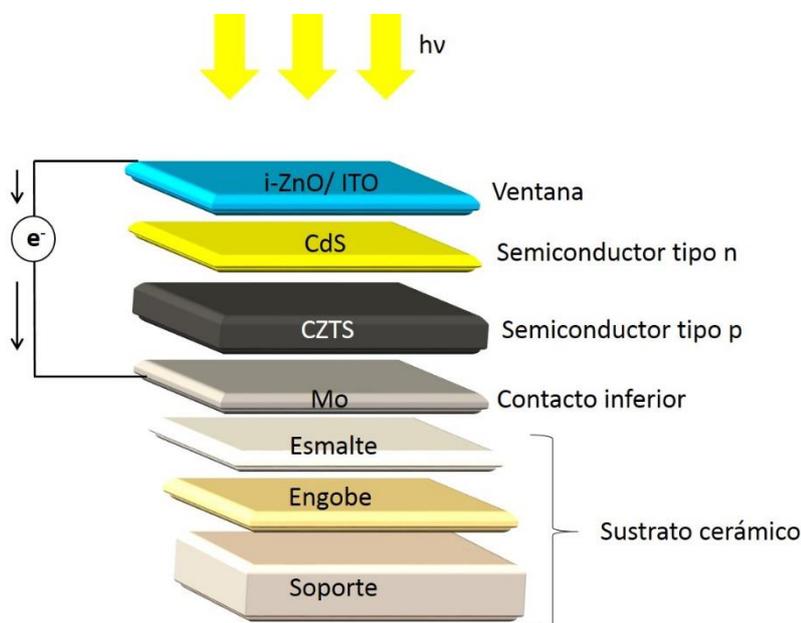


Figura 1. 17 Esquema de la celda fotovoltaica de cerámica.

El engobe se deposita sobre la superficie del soporte cerámico y ayuda a la adhesión del esmalte, es decir actúa como una capa intermedia que adecua los coeficientes de expansión térmica entre el soporte y el esmalte. Éste último reduce a cero la porosidad de la superficie y permite obtener superficies menos rugosas, lo cual es necesario para que la capa de Mo que se deposita posteriormente sea óptima. Por otra parte, se ha estudiado un doble efecto del esmalte en las celdas solares. Éste puede actuar como barrera frente a la posible difusión de impurezas presentes en el soporte hacia la capa absorbidora durante el tratamiento térmico y a su vez actuar como fuente de dopantes como pueden ser el Na y K [83,166].

La estabilidad térmica de los laminados cerámicos frente a las altas temperaturas también es un factor clave si lo comparamos con otros sustratos utilizados en la bibliografía como el polimérico flexible y el vidrio sódico-cálcico, puesto que estos a partir de  $550^{\circ}\text{C}$  pueden empezar a deformarse, por lo que su uso limita la temperatura máxima del tratamiento térmico. La cerámica, por lo contrario, permite la posibilidad

de trabajar a más altas temperaturas, presentando un rango de temperaturas de trabajo mucho mayor.

### **1.6.2 Aplicaciones**

La construcción de edificios de energía cero (en inglés zero energy buildings) o auto-sostenibles, son una muy buena opción de futuro para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> en las ciudades. Estos edificios presentan un consumo de energía neta próximo a cero, es decir, la energía que se consume ha sido generada mediante fuentes de energías renovables.

La integración de paneles fotovoltaicos en edificios, término más conocido por sus siglas procedentes del inglés, BIPV (*Building Integrate Photovoltaics*) [187,188] es una muy buena opción para construir este tipo de viviendas auto-sostenibles. Hay que diferenciar entre los sistemas fotovoltaicos BIPV y BAPV (en inglés *building-applied photovoltaics*), mientras que en BAPV los dispositivos fotovoltaicos se instalan al finalizar la construcción, los dispositivos BIPV forman parte de los elementos de construcción, por lo que se encuentran totalmente integrados. Esto último supone un ahorro de material importante, ya que los dispositivos son a su vez materiales de construcción y generadores de energía eléctrica. El laminado cerámico destaca por su uso como material de construcción, por lo que la integración arquitectónica de laminados fotovoltaicos en fachadas ventiladas o tejados resulta una muy buena opción. Existen precedentes de tejas fotovoltaicas, sin embargo estas consisten en la adhesión de un dispositivo fotovoltaico convencional de silicio cristalino a la superficie éstas [189,190]. En el presente trabajo, la parte fotovoltaica se encuentra totalmente integrada en el laminado cerámico. Para su fabricación se han utilizado métodos de bajo coste y fácil procesado y se han utilizado materiales como CZTS(Se) que contienen elementos abundantes en la corteza terrestre.

# **Capítulo 2**

## **Objetivos**



## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GENERAL

El objetivo general de la presente tesis doctoral consiste en el estudio y desarrollo de laminados cerámicos fotovoltaicas basados en el material absorbedor CZTS(Se) ( $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ ).

Los laminados de gres porcelánico, utilizados como soporte de los dispositivos, serán caracterizados y sobre estos se depositará el contacto inferior de Mo. Se estudiará la síntesis del material CZTS(Se) y su deposición a partir de rutas químicas de bajo coste y fácil procesado, siendo ésta, la parte más importante del trabajo. Tras la obtención del material absorbedor mediante las diferentes rutas estudiadas, se ensamblarán los dispositivos y se realizarán medidas fotovoltaicas

Para la obtención del material CZTS(Se), se estudiarán 3 rutas químicas:

Ruta 1: Deposición directa de sales metálicas

Ruta 2: Solvotermal

Ruta 3: Coprecipitación

A continuación, se exponen los objetivos específicos para cada ruta química de síntesis estudiada.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

#### 2.2.1 Objetivos Ruta 1: Deposición directa de sales metálicas

En la presente ruta se utilizarán dos disolventes para la disolución de las sales metálicas, etanol y dimetilsulfóxido. A continuación, se presentan los objetivos para ambas.

## *2.2 Objetivos específicos*

---

### **2.2.1.1 Objetivos Ruta 1: Tinta etanol**

- Se prepararán disoluciones de las sales metálicas de Cu, Zn y Sn en etanol
- Se seleccionará el método más óptimo de deposición de las sales metálicas sobre sustrato cerámico y su posterior secado en placa calefactora.
- Las capas precursoras obtenidas serán tratadas a diferentes temperaturas, mediante horno tubular, para la cristalización de la fase kesterita.
- Se estudiará el efecto del Na, introducido previamente en la disolución, sobre la cristalización de la capa de CZTSe.

### **2.2.1.2 Objetivos Ruta 1: Tinta DMSO**

- Se prepararán disoluciones de las sales de Cu, Zn, Sn y S en dimetilsulfóxido.
- Se seleccionará el método más óptimo de deposición de las sales metálicas y su posterior secado en placa calefactora.
- Las capas precursoras obtenidas serán tratadas a diferentes temperaturas, mediante horno tubular, para la cristalización de la fase kesterita.
- Se estudiará el efecto del Na, presente en los esmaltes de los laminados cerámicos seleccionados, en la cristalización de la capa de CZTSSe.

### **2.2.2 Objetivos Ruta 2: Solvotermal**

- Se realizará la síntesis de nanopartículas de CZTS mediante reacción solvotermal, usando etanol como disolvente y hexadecilamina (HDA) como agente formador de nanopartículas.
- Se estudiará el polvo precursor obtenido con el objetivo de analizar su naturaleza química y el tamaño de partícula resultante.
- Se preparará una tinta adecuada para la deposición del polvo precursor en forma de capa fina sobre el sustrato cerámico.

- Se realizará un tratamiento térmico en horno tubular a 550°C, tanto en atmósfera de S como de Se, para mejorar la cristalinidad del material depositado.
- Se ensamblarán los dispositivos y se realizarán medidas fotovoltaicas.

### **2.2.3 Objetivos Ruta 3: Coprecipitación**

- Se realizará la síntesis del polvo precursor, basado en selenitos metálicos e hidróxidos de Cu, Zn y Sn, mediante coprecipitación en medio acuoso.
- Se dispersará el polvo precursor obtenido mediante etanol y un surfactante adecuado.
- Se estudiará el método de deposición, más adecuado para la tinta obtenida, sobre sustrato cerámico.
- Se estudiará el tratamiento térmico de sulfurización y selenización para la cristalización del material CZTS(Se) y se seleccionará el más óptimo.



## **Capítulo 3**

### Procedimiento experimental



### **3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

A continuación, se expondrá de forma detallada el procedimiento experimental llevado a cabo para la obtención de los dispositivos fotovoltaicos basado en CZTS(Se), a partir de las distintas rutas químicas seleccionadas.

#### **3.1 SUSTRATOS UTILIZADOS**

En el presente trabajo se han utilizado laminados de gres porcelánico esmaltados, como sustrato de las celdas solares de capa fina. Se han seleccionado los sustratos C1, C2 y C3, proporcionados por el Grupo Torrecid para el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos. Esta selección se ha realizado a partir de estudios anteriores realizados por Fraga et. al [21,191–193]. Estos sustratos presentan diferencias principalmente en la composición de Na presente en el esmalte seleccionado. Todos los sustratos utilizados presentan un tamaño máximo de 2,5 x 2,5cm<sup>2</sup>.

#### **3.2 DEPOSICIÓN DEL CONTACTO INFERIOR DE MOLIBDENO**

Sobre los sustratos seleccionados y, después de realizar un exhaustivo lavado de la superficie, se deposita el contacto inferior del dispositivo: en este caso, una capa de 800nm de Mo metálico. La deposición de la capa de Mo se ha realizado mediante DC magnetron sputtering Ac450 Alliance Concepts (Figura 3.1), en los laboratorios del IREC (Institut en Recerca d'Energia de Catalunya).

### 3.2 Deposición del contacto inferior de molibdeno

---



Figura 3. 1 DC magnetron sputtering Ac450 Alliance Concepts[194].

Para una mayor optimización de esta capa conductora, se ha depositado el molibdeno en forma de tres capas (*trilayer*), lo que hace que presente una mayor resistencia al ataque químico. Así, durante los tratamientos térmicos de selenización o sulfurización, este molibdeno es capaz de soportar temperaturas de trabajo más elevadas y tiempos más prolongados. En la Figura 3.2 se muestra el esquema de las distintas capas que forman el Mo.

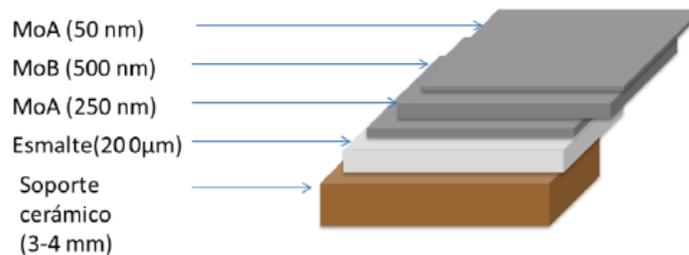


Figura 3. 2 Esquema del molibdeno trilayer sobre sustrato cerámico.

Las condiciones utilizadas para la deposición del Mo trilayer se muestran en la Tabla 3.1, donde se detallan los diversos parámetros que se han fijado para las distintas deposiciones:

Tabla 3. 1 Condiciones de trabajo para la deposición de Mo trilayer.

Parámetros	MoA	MoB
Temperatura del sustrato cerámico (°C)	25	25
Potencia (W/cm <sup>2</sup> )	4,2	2,8
Presión (mbar)	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Target Mo	99,99%	99,99%
Vacío (mbar)	$9 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-7}$
Rotación (rpm)	10	10

### 3.3 SÍNTESIS DEL ABSORBEDOR CZTS(Se) MEDIANTE RUTAS QUÍMICAS

La síntesis y deposición del absorbedor CZTS(Se) sobre el sustrato seleccionado, recubierto con Mo, ha sido llevada a cabo por tres rutas químicas basadas en la deposición de tintas. En la Figura 3.3 se presenta un esquema, de forma general, para la obtención de este material mediante las rutas seleccionadas.

### 3.3 Síntesis del absorbedor CZTS(Se) mediante rutas químicas

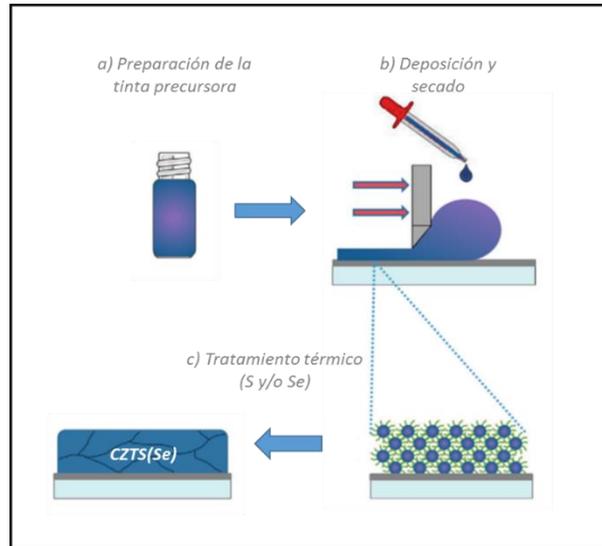


Figura 3. 3 Diagrama de flujo para la obtención del material CZTS(Se) mediante la deposición de tintas.

Los reactivos utilizados en las diferentes rutas se resumen en la siguiente tabla:

### Capítulo 3. Procedimiento experimental

Tabla 3. 2 Reactivos utilizados para la síntesis de CZTS(Se).

Reactivos	Fórmula química	Proveedor	Pureza
1-Hexanotiol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> S	Sigma-Aldrich	95%
Cloruro de cinc	ZnCl <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	99,99%
Acetato de cinc	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	Aldrich	99%
Nitrato de cinc hexahidratado	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Fluka	99%
Cloruro de cobre dihidratado	CuCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	Riedel-de Haën	99%
Acetato de cobre(II) monohidratado	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	Aldrich	98%
Nitrato de cobre trihidratado	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O	Fluka	99%
Cloruro de estaño (II)	SnCl <sub>2</sub>	Riedel-de Haën	98%
Estaño	Sn	Aldrich	99%
Cloruro de estaño(IV) pentahidratado	SnCl <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	Riedel-deHaën	98%
Óxido de selenio(IV)	SeO <sub>2</sub>	Aldrich	99,80%
Dietanolamina (DEA)	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	Fluka	> 99%
Hexadecilamina	C <sub>16</sub> H <sub>35</sub> N	Fluka	> 90%
Amoniac	NH <sub>3</sub>	Panreac	25%
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	Scharlau	99,90%
Dimetilsulfóxido	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OS	Sharlau	99,50%
Tiourea	SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Fluka	99,00%
Azufre	S	J.T. Baker	99,5
Selenio	Se	MERCK	99,50%
Cloruro de sodio	NaCl	Sigma-Aldrich	99,5%
Yoduro de sodio	NaI	Sigma-Aldrich	99%

### 3.3 Síntesis del absorbedor CZTS(Se) mediante rutas químicas

A continuación, se explican de forma detallada las diferentes etapas expuestas en la Figura 3.3.

#### **3.3.1 Preparación de las tintas**

En las 3 rutas químicas propuestas se parte de una relación metálica inicial para obtener el material CZTS(Se) con una composición pobre en Cu y rica en cinc ( $\text{Cu}_{1,8}\text{Zn}_{1,2}\text{Sn}_1(\text{S,Se})_4$ ). Seguidamente, se detalla el procedimiento experimental llevado a cabo para cada ruta.

##### **3.3.1.1 Ruta 1: Deposición directa de sales metálicas**

Para la elaboración de la tinta precursora se han empleado dos disolventes diferentes, a saber, etanol absoluto y DMSO. Ambas tintas se usan de forma independiente para la obtención del material CZTS(Se).

El procedimiento experimental para cada disolvente empleado se detalla a continuación.

- Tinta precursora de etanol: En un vial se disuelven 1,26mmol de acetato de cobre(II) monohidrato, 0,7mmol de cloruro de estaño(II) anhidro y 0,84mmol de acetato de cinc en 5mL de etanol absoluto.
- Tinta precursora de dimetilsulfóxido: En un vial se disuelven 2,88mmol de cloruro de cobre(II) dihidrato, 1,6mmol de cloruro de estaño(II) dihidrato, 1,92mmol de cloruro de cinc anhidro y 7,68mmol de tiourea en 5mL de dimetilsulfóxido.

Una vez las tintas están preparadas, ya pueden ser depositadas sobre los sustratos seleccionados.

##### **3.3.1.2 Ruta 2: Solvotermal**

La metodología experimental llevada a cabo se muestra en el diagrama de flujo de la Figura 3.4.

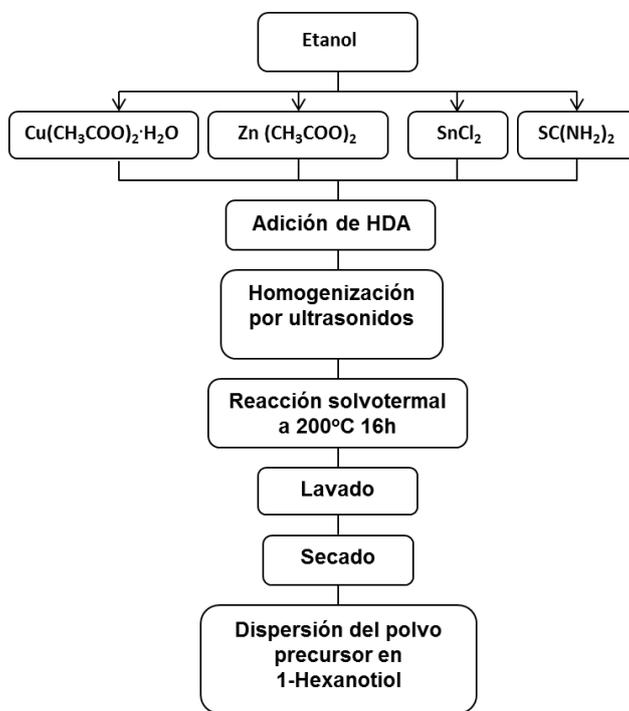


Figura 3. 4 Diagrama de flujo para la ruta 2.

En un vaso de precipitados se disuelven 2,04mmol de acetato de cobre (II) monohidratado, 1,38mmol de acetato de cinc y 1,14mmol de cloruro de estaño (II) en 35mL de etanol absoluto. Luego, se añaden 4,68mmol de tiourea y finalmente 12,29mmol de hexadecilamina (HDA). La mezcla es homogenizada en ultrasonidos y es transvasada a un reactor solvotermal (Figura 3.5a).

### 3.3 Síntesis del absorbedor CZTS(Se) mediante rutas químicas

---

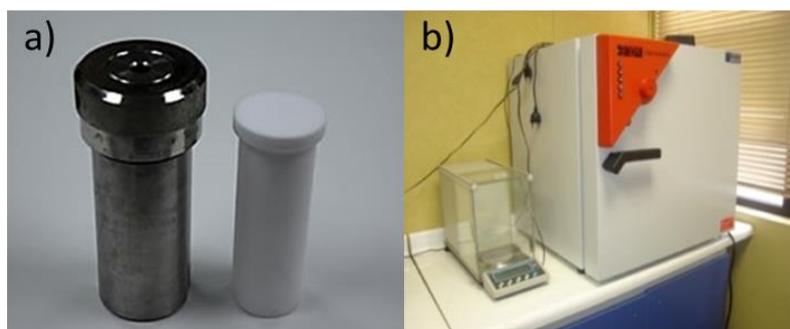


Figura 3. 5 a) Reactor solvothermal b) estufa.

El reactor se introduce en estufa a 200°C durante 16h (Figura 3.5b). El polvo resultante se centrifuga, se lava mediante etanol absoluto y se seca a temperatura ambiente en el desecador.

Tras el lavado y secado del polvo precursor obtenido, éste se dispersa en 1-hexanotiol, con la ayuda de ultrasonidos, para poder depositarse en forma de capa fina. Tras la dispersión, se adiciona una cantidad controlada de una disolución acuosa de NaI.

#### 3.3.1.3 Ruta 3: Coprecipitación

El procedimiento experimental esquematizado se presenta en la Figura 3.6:

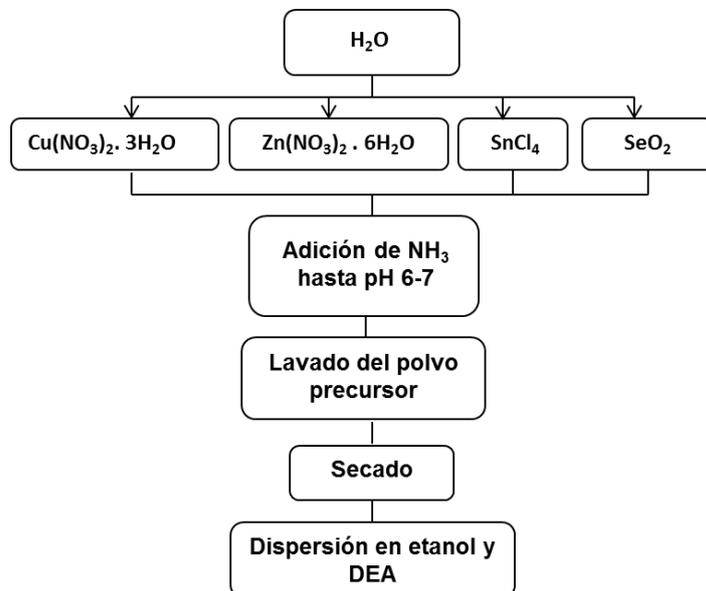


Figura 3. 6 Diagrama de flujo para la ruta 3.

En un vaso de precipitados se disuelven 2,43mmol de nitrato de cobre(II) trihidrato, 1,69mmol de nitrato de cinc hexahidrato, 1,39mmol de cloruro de estaño(IV) y 9,89mmol de óxido de selenio(IV) en 150mL de agua desionizada. A continuación, se añade  $\text{NH}_3$  acuoso gota a gota hasta que la disolución alcance un pH 3 y de forma rápida hasta alcanzar un pH 6-7. El polvo precursor obtenido se centrifuga, se lava y se seca a temperatura ambiente en desecador para a continuación ser re-dispersado con etanol y dietanolamina (DEA) en baño de ultrasonidos. Tras la dispersión se introduce una cantidad controlada de una disolución acuosa de NaI. La tinta que se obtiene ya puede ser depositada sobre el sustrato seleccionado.

### 3.3.2 Técnicas de deposición

Una vez preparadas las tintas precursoras, éstas se depositan sobre el sustrato seleccionado en forma de capa fina. Para ello, se han empleado varias técnicas de deposición dependiendo de la viscosidad de la tinta seleccionada. Las diferentes técnicas de deposición se encuentran agrupadas en la Figura 1.11. Tras la deposición de la tinta, la capa

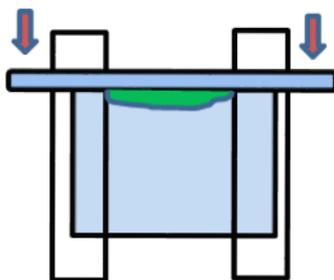
### 3.3 Síntesis del absorbedor CZTS(Se) mediante rutas químicas

precursora es tratada térmicamente en placa calefactora, en atmósfera de aire, para eliminar la materia orgánica procedente de los reactivos orgánicos utilizados para su síntesis. Una vez la capa ha sido tratada, se repite el proceso de deposición y secado hasta que se alcanza el grosor de capa deseado.

A continuación, se describen las técnicas de deposición empleadas en el presente trabajo.

#### **3.3.2.1 Doctor blade**

En el presente trabajo se ha usado la técnica doctor blade de forma manual (Figura 3.7). Existen equipos de doctor blade pero no son adecuados para el tamaño de muestra que se está empleando. Como se puede ver en la figura, la tinta precursora es depositada mediante una varilla de vidrio, utilizando cinta adhesiva como carril y como delimitador de grosor. Se obtienen capas de aproximadamente  $30\mu\text{m}$  de espesor en mojado, las cuales se reducen notablemente tras el secado en placa calefactora.



*Figura 3. 7 Técnica doctor blade de forma manual.*

Esta técnica resulta ser muy adecuada para tintas que presenten una alta viscosidad. Se ha usado para la ruta 1, tinta de etanol, ruta 2 y ruta 3.

#### **3.3.2.2 Spin coating**

Se ha empleado un spin coater KW-4A Chemat Technology (Figura 3.8) para la deposición de las tintas que presentan una menor viscosidad. Para ello, se deposita sobre la superficie del sustrato una cantidad variable de tinta (entre  $50$  y  $100\mu\text{L}$ ) y se hace girar el sustrato a altas revoluciones en

dos pasos: paso inicial de 6 segundos a 1000rpm y el segundo paso 10 segundos a 5000rpm.



*Figura 3. 8 spin coater KW-4A chemat technology.*

Esta técnica ha sido usada en la ruta 1, tinta basada en DMSO.

### **3.3.3 Tratamiento térmico de sulfurización y selenización**

Tras la deposición y secado de las capas precursoras se realiza un tratamiento térmico de cristalización. En este trabajo se ha utilizado un horno tubular de la marca Hobersal de dos zonas de control de temperatura (Figura 3.9).



*Figura 3. 9 Horno tubular equipado para trabajar en vacío..*

El calentamiento se hace a través de unas resistencias situadas en el interior del horno. Aparte del propio horno, el sistema está formado por una bomba de vacío, un tubo de cuarzo y dos tapas de acero para poder

### 3.3 Síntesis del absorbedor CZTS(Se) mediante rutas químicas

trabajar a bajas presiones si es necesario. La muestra a tratar es introducida previamente junto con Sn metálico, en una caja de grafito (Figura 3.10) sellada, con el propósito de generar una sobrepresión de este elemento y evitar así pérdidas por volatilización de Sn. Junto con el Sn se introduce también S y/o Se, que al volatilizarse se introducen en la capa precursora formando así el compuesto final CZTS, CZTSe o CZTSSe.



*Figura 3. 10* Caja de grafito usada en el trabajo.

Después de introducir la muestra en el interior del tubo de cuarzo se hace el vacío para eliminar el aire y se introduce 95%N<sub>2</sub>/5%H<sub>2</sub>. Se ha seleccionado 20°C/min de ratio de subida de la temperatura como velocidad de tratamiento óptima. El rango de la temperatura de trabajo se ha situado entre 400-650°C con un tiempo de mantenimiento no superior a los 30 min.

#### **3.3.4 Muestras estudiadas**

En las siguientes tablas (Tablas de 3.3-3.6) se referencian las muestras estudiadas junto con las variables estudiadas para las distintas rutas seleccionadas:

*Capítulo 3. Procedimiento experimental*

*Tabla 3. 3 Variables estudiadas para la ruta 1: Tinta etanol.*

<b>Ref.</b>	<b>Sustrato</b>	<b>Tratamiento térmico</b>	<b>Se (mg)</b>	<b>Sn (mg)</b>	<b>[NaI] (mmol)</b>
<b>E1</b>	C1	400°C ; 30 min ; 20°C/min	25	5	0
<b>E2</b>	C1	450°C ; 30 min; 20°C/min	25	5	0
<b>E3</b>	C1	500°C ; 30 min; 20°C/min	25	5	0
<b>E4</b>	C1	550°C ; 30 min; 20°C/min	25	5	0
<b>E5</b>	C1	600°C; 30 min; 20°C/min	25	5	0
<b>E6</b>	C1	550°C; 30 min; 20°C/min	25	5	10
<b>E7</b>	C1	550°C; 30 min; 20°C/min	25	5	12

*Tabla 3. 4 Variables estudiadas para la ruta 1: Tinta DMSO.*

<b>Ref.</b>	<b>Sustrato</b>	<b>Tratamiento térmico</b>	<b>Se (mg)</b>	<b>Sn (mg)</b>
<b>P1</b>	C3	400°C ; 30 min ; 20°C/min	25	5
<b>P2</b>	C3	450°C ; 30 min; 20°C/min	25	5
<b>P3</b>	C3	500°C ; 30 min; 20°C/min	25	5
<b>P4</b>	C3	550°C ; 30 min; 20°C/min	25	5
<b>P5</b>	C3	600°C; 30 min; 20°C/min	25	5
<b>P6</b>	C3	600°C; 30 min; 20°C/min	20	5
<b>P7</b>	C3	600°C; 30 min; 20°C/min	15	5
<b>P8</b>	C3	600°C; 30 min; 20°C/min	10	5
<b>P9</b>	C1	600°C; 30 min; 20°C/min	25	5
<b>P10</b>	C2	600°C; 30 min; 20°C/min	25	5

*Tabla 3. 5 Variables estudiadas para la ruta 2: Solvotermal.*

<b>Ref.</b>	<b>Sustrato</b>	<b>Tratamiento térmico</b>	<b>Se (mg)</b>	<b>S (mg)</b>	<b>Sn (mg)</b>
<b>CNS</b>	C1	550°C ; 30 min ; 20°C/min		25	5
<b>CNSE</b>	C1	550°C ; 30 min; 20°C/min	25		5

### 3.3 Síntesis del absorbedor CZTS(Se) mediante rutas químicas

Tabla 3. 6 Variables estudiadas para la ruta 3: Coprecipitación.

Ref.	Sustrato	Tratamiento térmico	Se (mg)	S (mg)	Sn (mg)
CSSe	C1	550°C ; 30 min ; 20°C/min	25		5
CSS	C1	550°C ; 30 min; 20°C/min		25	5
SS1	C1	600°C ; 30 min ; 20°C/min		25	5
SS2	C1	625°C ; 30 min; 20°C/min		25	5
SS3	C1	650°C ; 30 min ; 20°C/min		25	5

### 3.4 DEPOSICIÓN DE LA CAPA BUFFER

Sobre las diferentes muestras tratadas térmicamente se depositan 50nm de CdS mediante baño químico realizado en el IREC. Para ello se utiliza sulfato de cadmio y tiourea como precursores. En la Figura 3.11 se muestra una representación de la deposición de CdS mediante baño químico.

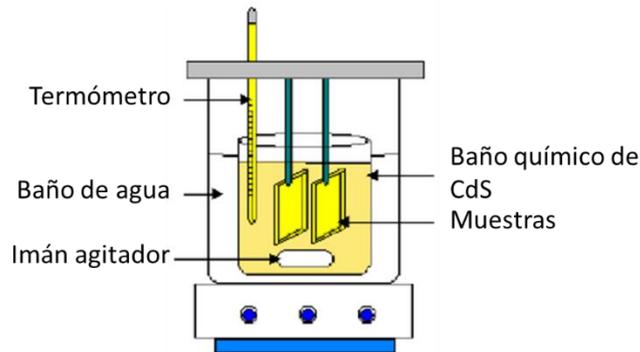


Figura 3. 11 Esquema representación baño químico de CdS.

### 3.5 DEPOSICIÓN DE LA CAPA VENTANA

Para finalizar el dispositivo se deposita una capa de i-ZnO de 50nm de espesor y seguidamente una capa de ITO de 400nm mediante *DC-magnetron Sputtering*. Para la caracterización el dispositivo se marcan mecánicamente mini-células de  $3 \times 3 \text{mm}^2$ , utilizando una punta de microdiamante (MR200 OEG). El motivo por el que se aísla la superficie en mini celdas se debe a que así se evita una posible disminución de los parámetros eléctricos, que puede ocasionarse por la existencia de algún deterioro en alguna zona del dispositivo y, por otra parte, de este modo se identifica con exactitud la superficie de la muestra analizada. En la Figura 3.12a se observan el equipo de marcado mecánico disponible en el IREC (Barcelona) y en la Figura 3.12b se puede observar una imagen digital de una celda fotovoltaica tras el marcado.

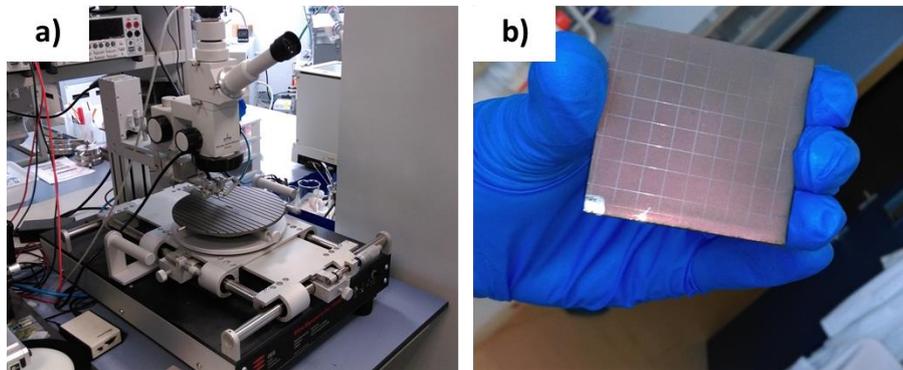


Figura 3. 12 equipo de marcado mecánico de mini celdas y b) superficie de un dispositivo tras el marcado.

## 3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

A continuación, se presentan las diferentes técnicas de caracterización usadas para la realización de este trabajo:

### 3.6.1 Difracción de rayos X

La determinación de las fases cristalinas presentes en las muestras ha sido llevada a cabo por difracción de rayos X. La caracterización se ha realizado mediante un difractómetro de rayos X de muestras en polvo distribuido al azar, D4 Endeavor, Bruker-AXS (Figura 3.13). Difractómetro de geometría Bragg-brentano theta/2theta, provisto de cátodo de cobre ( $\lambda=1.54180 \text{ \AA}$ ), filtro de níquel y monocromador de grafito. Generalmente, las medidas se han llevado a cabo con un voltaje de 40kV y 20mA de intensidad de corriente, en el intervalo de 10 a 80°/2 $\theta$  con un paso de 0.05°/2 $\theta$  y con un tiempo de recogida de los impulsos de 3 s.



*Figura 3. 13 Equipo de difracción D4 Endeavor, Bruker-AXS.*

### **3.6.2 Microscopía electrónica de barrido**

El análisis morfológico y microanalítico de las muestras caracterizadas se ha llevado a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). Para ello, se ha utilizado un microscopio JEOL 7001F (Figura 3.14) de emisión de campo (“Field Emission”), equipado con espectrómetro EDX y también con otro detector de dispersión de longitudes de onda (EDL). Para el análisis de los resultados se ha usado el software INCA 350 Oxford. De manera general, las muestras se han colocado sobre un adhesivo de grafito adherido a una porta de aluminio y se han recubierto con platino con un equipo de Sputtering Pt (BALTEC SCD500). Se ha trabajado mediante detector de electrones secundarios y de retrodispersados. Con este último se puede analizar la diferencia de pesos atómicos, de los elementos presentes en las muestras, a través del análisis de contraste en las micrografías.



*Figura 3. 14 Equipo de microscopía electrónica de barrido utilizado.*

### **3.6.3 Microscopía electrónica de transmisión**

La caracterización morfológica y estructural de las nanopartículas sintetizadas se ha llevado a cabo mediante microscopía electrónica de transmisión. De este modo, se ha utilizado un microscopio de transmisión JEOL 2100 (Figura 3.15) de cañón termoiónico de hexaboruro de lantano (LaB6) con voltaje de aceleración de 200kV, con sistema de aceleración por dispersión de energías (EDS) INCA Energy TEM 200, de la marca OXFORD.



*Figura 3. 15 Microscopio electrónico de transmisión JEOL 2100.*

### 3.6.4 Espectroscopía Raman

Se ha realizado espectroscopia Raman para la identificación de las fases cristalinas presentes en las muestras de forma complementaria a la caracterización por difracción de rayos x. Para ello se ha utilizado un espectrómetro Raman dispersivo Jasco NRS-3100 (Figura 3.16), dotado de un microscopio confocal y un detector CCD refrigerado por aire (-65 °C). Permite la medida de las transiciones Raman en el intervalo de 250 a 8000  $\text{cm}^{-1}$ . Se pueden utilizar tres objetivos ópticos con magnificaciones de x5, x20 y x100. Se ha utilizado dos láseres, uno de He-Ne (633nm) y otro de diodos (735nm).



Figura 3. 16 Espectrómetro Raman dispersivo Jasco NRS-3100.

### 3.6.5 Análisis térmico ATD/TG

Se han realizado ensayos de análisis térmico ATD/TG (Análisis térmico diferencial y termogravimétrico) para analizar algunas de las tintas precursoras estudiadas y poder determinar la temperatura de secado en placa calefactora tras el proceso de deposición. Así, se ha utilizado un equipo simultáneo TGA/SDTA Mettler Toledo modelo TGA/SDTA851e/LF/1600 (Figura 3.17), capaz de trabajar en un rango de temperaturas comprendido entre 25°C y 1600°C, acoplado a un espectrómetro de masas cuadrupolo PFEIFFER VACUUM modelo THERMOSTAR con un intervalo de masas hasta 300uma. Las medidas se han llevado a cabo en atmósfera de aire, con un calentamiento de 50°C/min de 20 a 700°C de temperatura.



Figura 3. 17 Equipo simultáneo TGA/SDTA Mettler Toledo modelo TGA/SDTA851e/LF/1600.

### 3.6.6 Espectrofotometría UV/VIS-NIR

Se han realizado medidas de espectrofotometría UV-VIS-NIR para la obtención de la banda prohibida de las muestras de kesterita. Para ello se ha utilizado un espectrofotómetro Cary 500 UV-VIS-NIR (Figura 3.18). El rango de longitudes de onda estudiado ha variado entre 400nm hasta 1200nm.



Figura 3. 18 Espectrofotómetro Cary 500 UV-VIS-NIR.

La energía de la banda prohibida ha sido obtenida mediante la relación de Tauc[3] (ecuación 1):

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $h$  la constante de Planck,  $\nu$  la frecuencia de la radiación incidente ( $\nu = c/\lambda$ ) y  $A$  es una constante de

proporcionalidad. El coeficiente de absorción se determina con la ecuación (2):

$$\alpha = \frac{\ln(I_0/I)}{t} \quad (2)$$

Y se relaciona con la absorbancia obtenida mediante espectrofotometría UV-VIS-NIR mediante la siguiente ecuación (3):

$$\text{Absorbancia: } A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (3)$$

Donde  $I_0$  e  $I$  son las intensidades de la radiación incidente y transmitida respectivamente, y  $t$  es el grosor de la capa determinada por microscopia electrónica de barrido.

El valor de la energía de la banda prohibida se obtiene realizando una gráfica  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $h\nu$ . La extrapolación de la línea recta tangente a la curva generada en la gráfica hasta que corte en el eje de las  $x$  ( $(\alpha h\nu)^2=0$ ) da el valor de dicha energía (ecuación 1).

### **3.6.7 Microscopia de fuerza atómica**

Las caracterizaciones superficiales de los sustratos cerámicos C1, C5 y C8 se han llevado a cabo con un equipo JSPM-5200 JEOL Scanning Probe Microscope operando en modo contacto, que se dispone en el Servicios Centrales de Instrumentación Científica de la propia Universitat Jaume I (Figura 3.19).



*Figura 3. 19 Microscopio de fuerza atómica (MFA) JEOL JSPM.*

### **3.6.8 Medidas de dispersión de luz**

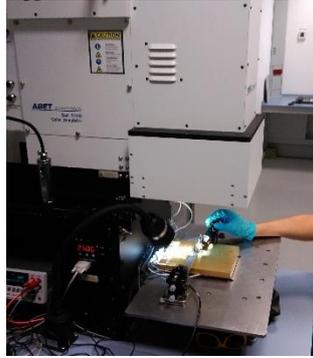
Se ha analizado el tamaño de partícula del polvo precursor obtenido en la ruta 2, mediante un equipo Zetasizer Nano (Figura 3.20) a partir del uso de la óptica de retrodispersión no invasiva. El equipo también incorpora un analizador de potencial zeta que utiliza dispersión de la luz electroforética para partículas, moléculas y superficies, y un analizador de peso molecular con dispersión de luz estática.



*Figura 3. 20 Equipo de Zetasizer nanoserries de Malvern.*

### **3.6.9 Caracterización de los parámetros eléctricos**

Los parámetros eléctricos  $V_{OC}$ ,  $I_{sc}$ ,  $\eta$ , FF se calculan a partir de la representación de la curva corriente-voltaje, la cual es obtenida al iluminar el dispositivo fotovoltaico con radiación estandarizada. Para ello, se ha utilizado un simulador solar Sun 3000 class AAA, Abet Technology (Figura 3.21) en condiciones estándar de iluminación AM 1.5 y  $100 \text{ mW/cm}^2$ , el cual se encuentra en los laboratorios del IREC.



*Figura 3. 21 Simulador solar Sun 3000 class AAA, Abet Technology.*



# **Capítulo 4**

## **Resultados y discusión**



## 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS SUSTRATOS CERÁMICOS

En el presente trabajo se han utilizado soportes de gres porcelánico laminados de un tamaño de 2,5x2,5cm<sup>2</sup> y con un espesor de 3 y 5mm. Dichos laminados se han esmaltado con un esmalte blanco opaco. Los sustratos referenciados como C1, C2 y C3, presentan el mismo soporte cerámico, cuyo análisis químico se muestra en la Tabla 4.1.

Tabla 4. 1 Composición química de los soportes arcillosos C1, C2, y C3 (% en peso) (datos proporcionados por el grupo Torrecid)

Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PPC*	SUM*
4.33	0.48	19.15	68.78	0.10	1.32	0.68	0.67	0.65	3.84	100

\*PPC: la pérdida por calcinación es la cantidad de materia que se pierde o descompone al calentar una sustancia: materia orgánica, agua de deshidroxilación procedente de los filosilicatos, agua físicamente adsorbida y sulfuros. \*SUM: es la suma de los porcentajes de los óxidos y de la PPC.

La diferencia entre dichos sustratos radica en el contenido de sodio que contienen los esmaltes (Tabla 4.2).

Tabla 4. 2 % en Na presente en los esmaltes estudiados) (datos proporcionados por el grupo Torrecid\*).

Referencia	C1	C2	C3
% atómico Na	<1,00	4,00	6,64

\*Las composiciones exactas de los esmaltes y de los engobes no han sido proporcionadas, por un tema de confidencialidad.

Como se puede apreciar en la Tabla 4.2, los sustratos C2 y C3 presentan mayores cantidades de Na en el esmalte que el sustrato C1, lo que se traduce en una mayor rugosidad superficial del esmalte tras su cocción. Mediante una imagen topográfica del microscopio de barrido difícilmente se pueden apreciar diferencias entre la rugosidad superficial de C1 (Figura 4.1a) y C2 (Figura 4.1b), pero si con respecto a C3 (Figura 4.1c), que es la que presenta mayor cantidad de Na.

#### 4.1 Caracterización de los sustratos cerámicos

---

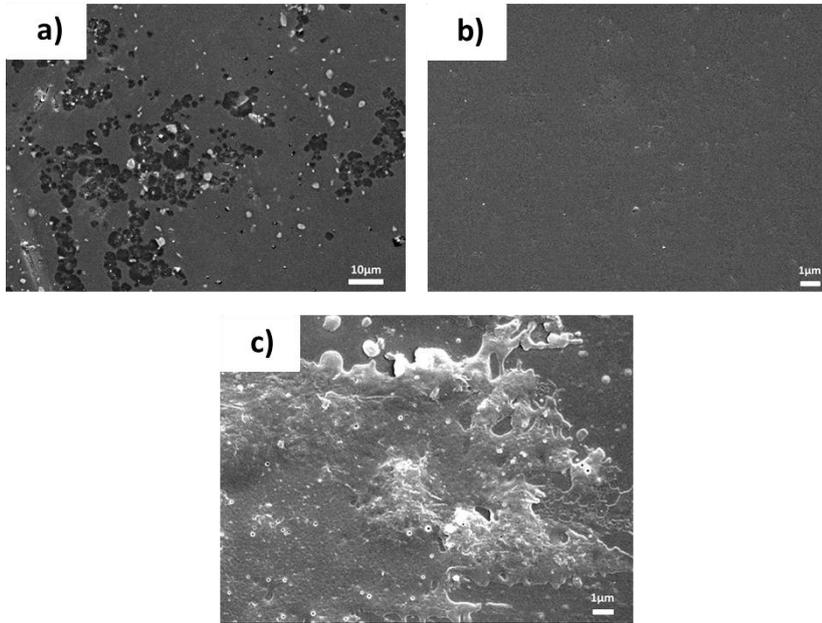


Figura 4. 1 Micrografía superficial de los sustratos esmaltados a) C1, b) C2 y c) C3.

Sin embargo, mediante la técnica de MFA, se puede determinar de forma más clara la evolución de la superficie (Figura 4.2), aumentando su rugosidad media con el aumento de Na en el esmalte, pasando de una rugosidad media de 8nm para el sustrato C1, 18.9nm para el sustrato C2 y de 41nm para el sustrato C3.

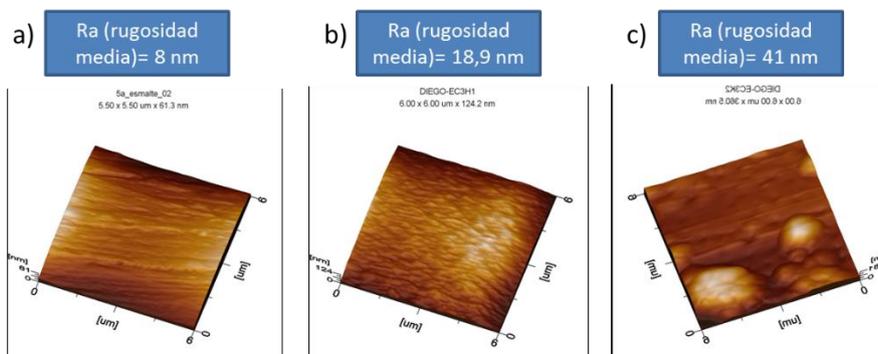


Figura 4. 2 Imágenes de MFA de la superficie de los sustratos esmaltados a) C1, b) C2 y c) C3.

La rugosidad superficial los esmaltes también provoca mayor rugosidad en el Mo depositado, adoptando así la forma del esmalte (Figura 4.3). Así, se observa que el esmalte C3 es de nuevo el que muestra una superficie más irregular.

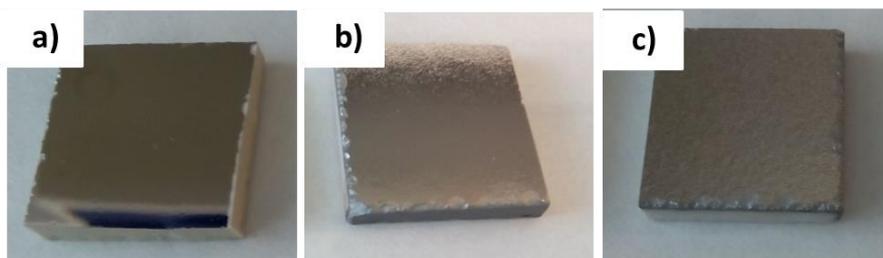


Figura 4. 3 Fotografías de las muestras a) C1, b) C2 y c) C3 tras la deposición del Mo.

Los soportes de gres porcelánico presentan un ciclo aproximado de sinterización de 1200°C/1h, lo que confiere a dichos productos una alta resistencia mecánica ( $R \geq 400 \text{Kg/cm}^2$ ) y una porosidad muy baja ( $\leq 0,5\%$ ).

Como ya se ha comentado en la introducción, la deposición del esmalte sobre la pasta cerámica permite obtener superficies muy poco porosas. En la Figura 4.4 se puede observar una micrografía topográfica de la sección transversal del sustrato cerámico laminado C1 mediante MEB. En la parte superior de la sección, se encuentra el esmalte, con un espesor de capa de 120µm. En la micrografía se puede observar claramente cómo cambia la porosidad del esmalte, con respecto al cuerpo cerámico.

#### 4.1 Caracterización de los sustratos cerámicos

---

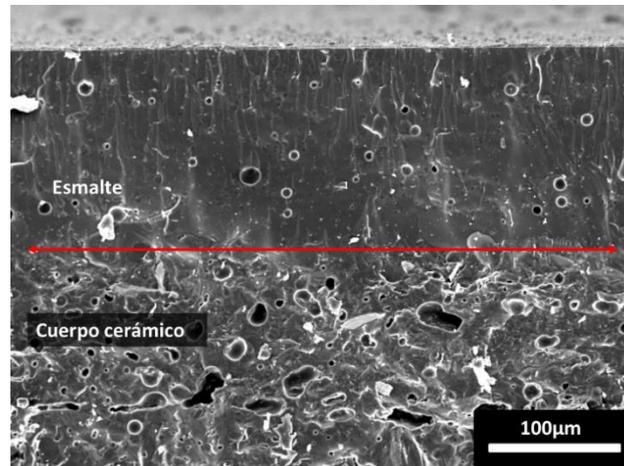


Figura 4. 4 Micrografía transversal del sustrato cerámico C1.

El laminado de gres porcelánico utilizado, como soporte de células fotovoltaicas de capa fina, presenta una variación adecuada de los parámetros de contracción lineal y de absorción de agua con la temperatura de cocción. Dicha variación se expresa en el llamado diagrama de gresificación (Figura 4.5) Así, los valores de gresificación que caracteriza al laminado cerámico ya acabado están dentro de los valores convencionales de los laminados cerámicos (Contracción lineal máxima sobre 7-8% y absorción de agua a temperaturas de máxima contracción inferiores a 0,5%). Resulta de especial interés que el soporte de las células fotovoltaicas tenga una absorción de agua muy baja para garantizar una elevada resistencia mecánica en el exterior, como es el caso del laminado porcelánico que se ha utilizado.

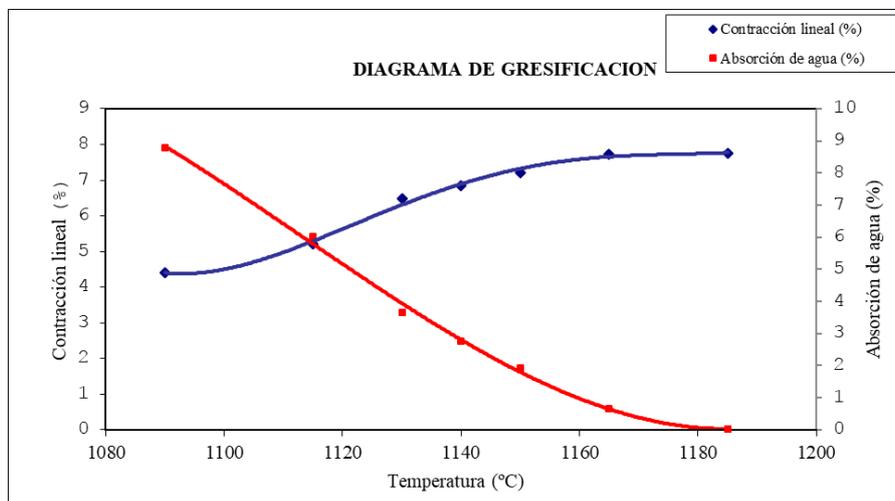


Figura 4. 5 Diagrama de gresificación del laminado cerámico.

## 4.2 PREPARACIÓN DE LOS DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

### 4.2.1 Preparación del material CZTS(Se) a través de la ruta 1: Deposición directa de sales metálicas

En este apartado se discutirán los resultados obtenidos para la ruta 1, deposición directa de sales metálicas, mediante las tintas seleccionadas realizados con etanol y DMSO.

#### 4.2.1.1 Tinta basada en etanol

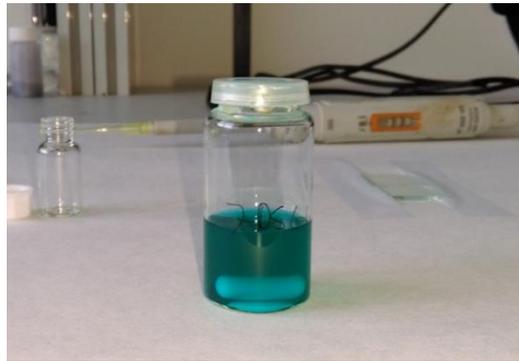
##### 4.2.1.1.1 Caracterización de la tinta precursora

Se ha obtenido una disolución estable de la tinta precursora mediante la utilización de etanol como disolvente de las sales metálicas (Figura 4.6). La tinta preparada contiene los iones metálicos Cu, Zn y Sn introducidos a través de sus sales, tal como se ha indicado en el apartado 3.3.1. La

#### 4.2 Preparación de los dispositivos fotovoltaicos

---

adición de cualquier fuente de S o Se a la disolución, da lugar a la parcial precipitación de los metales en un corto periodo de tiempo, por lo que se ha preferido hacer el estudio sin la introducción de elementos calcogenuros en la propia disolución, los cuales se han introducido durante el tratamiento térmico.



*Figura 4. 6 Fotografía de la tinta basada en etanol.*

El análisis termogravimétrico de la tinta estudiada (Figura 4.7) ha revelado una gran pérdida de masa, en torno al 90%, a una temperatura de 100°C. Esta pérdida puede ser debida a la evaporación del disolvente (temperatura ebullición etanol 78°C). Esto se ha confirmado mediante la observación de un pico endotérmico a esta misma temperatura mediante el ATD. Este ensayo se ha realizado para comprobar que el etanol se descompone a 100°C, de forma que a 300°C se supone que ya se habrá liberado por completo y la capa de tinta estará exenta del disolvente.

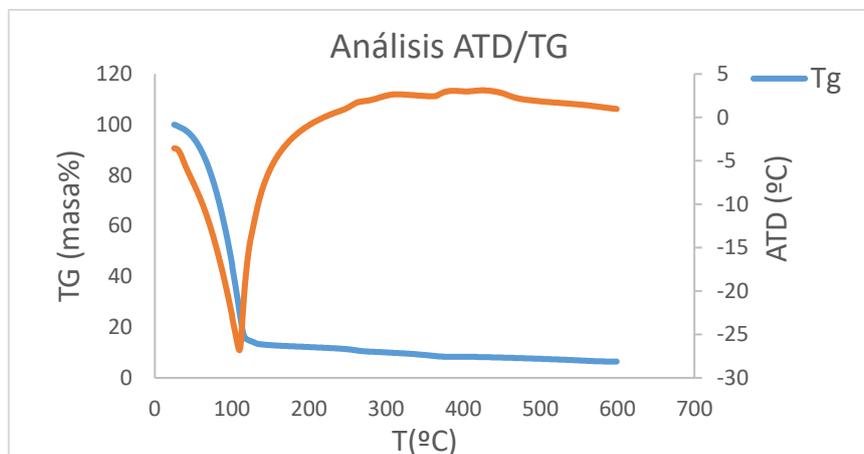


Figura 4. 7 Análisis térmico TG/ATD de la tinta precursora basada en etanol.

#### 4.2.1.1.2 Caracterización de las capas precursoras

El etanol presenta una baja tensión superficial, lo que permite obtener capas muy bien adheridas. Para este estudio se ha empleado el sustrato C1, siendo este el que presenta menor rugosidad. Se ha seleccionado la técnica doctor blade como la más óptima para la deposición de la tinta. Tras cada deposición, se realiza una etapa de secado en placa a 300°C durante 1 min provocando el secado rápido de la capa. Para la obtención de un grosor de capa adecuado, el proceso de deposición y secado se ha repetido 10 veces. En la Figura 4.8 se presenta una fotografía tras la deposición de la tinta y su correspondiente secado sobre el sustrato C1, recubierto con Mo. La muestra presenta unas marcas lineales en la superficie, éstas se forman durante la deposición por doctor blade, indicando así la dirección en la que se ha depositado la tinta. A pesar de estas marcas, la superficie observada es homogénea y no presenta defectos aparentes.

## 4.2 Preparación de los dispositivos fotovoltaicos

---



Figura 4. 8 Fotografía tras la deposición de la tinta basada en etanol sobre el sustrato cerámico CI y su posterior secado en placa calefactora.

Mediante la observación a través de MEB se ha observado una superficie rugosa (Figura 4.9), recubierta de pequeñas partículas cristalinas (zona 1 marcada en la micrografía). También se observan grietas en superficie, aunque son muy finas y aparentemente no suponen un problema para la continuidad de la capa.

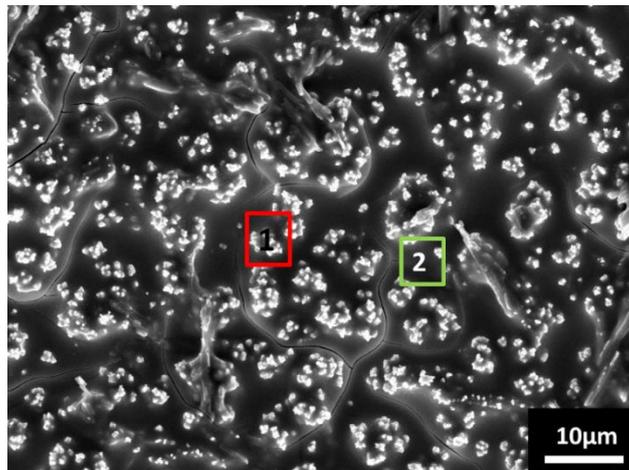


Figura 4. 9 Micrografía superficial mediante MEB (electrones secundarios) de la capa precursora.

El análisis elemental de la capa, mediante EDX (*Energy-dispersive X ray*) acoplado al MEB, ha revelado dos zonas con diferente composición (Tabla 4.3). La zona 1, marcada en la Figura 4.9, corresponde al análisis de las partículas observadas en la superficie. Éstas presentan un mayor

contenido en Cu del esperado para la estequiometría previamente seleccionada ( $\text{Cu}_{1,8}\text{Zn}_{1,2}\text{Sn}$ ). Por otra parte, la zona 2 presenta una mayor proporción de Zn y Sn con respecto al Cu. Esta distribución composicional ha podido haberse formado durante el tratamiento de secado en placa calefactora, ya que las sales se encontraban totalmente disueltas en etanol previo a su deposición. En ambas zonas se ha detectado cloro procedente de las sales precursoras.

Tabla 4. 3 Análisis elemental mediante EDX, acoplado al MEB, de las zonas seleccionadas en la Figura 4.9.

<b>Elementos</b>	<b>Zona 1 (%at)</b>	<b>Zona 2 (%at)</b>
<b>Cl</b>	38.01	31.23
<b>Cu</b>	58.22	15.45
<b>Zn</b>	-	29.62
<b>Sn</b>	3.67	23.68

La Figura 4.10 muestra la sección transversal de la capa precursora. Ésta presenta un espesor poco homogéneo, mostrando zonas con un tamaño inferior a los 500nm y otras alrededor de los 2 $\mu\text{m}$ . A pesar de esto, la capa obtenida es muy compacta y se encuentra perfectamente adherida al Mo.

## 4.2 Preparación de los dispositivos fotovoltaicos

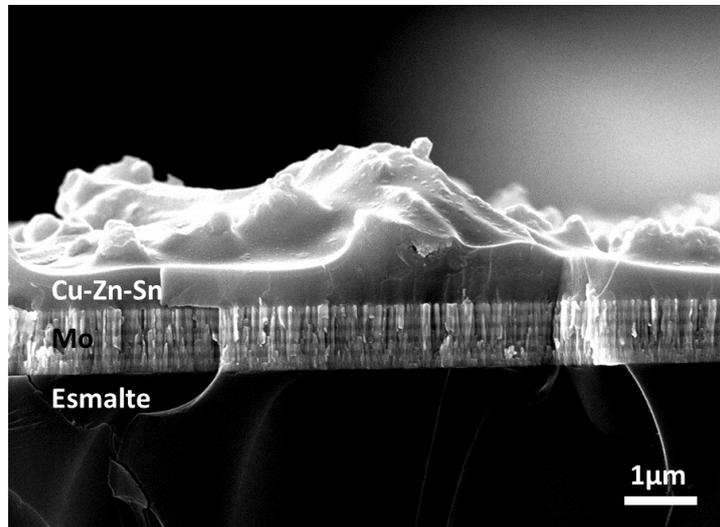


Figura 4. 10 Micrografía de la Sección transversal mediante MEB (electrones secundarios) de la capa precursora.

En la figura 4.11 se presenta el difractograma de rayos X de la capa precursora. Se ha podido observar el pico correspondiente al Mo (JCPDS 089-5156), procedente del contacto inferior. Se ha detectado un pico muy poco intenso a  $28,5^\circ$  ( $2\theta$ ), el cual podría asignarse al plano 111 de CuCl (JCPDS 081-1841) observado en superficie mediante EDX.

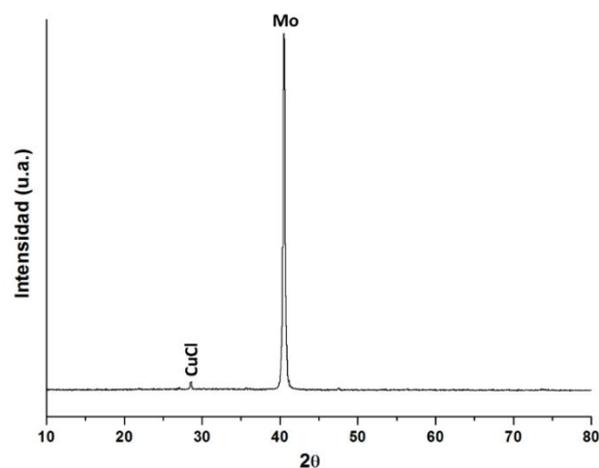


Figura 4. 11 Difractograma de la capa precursora basada en etanol.

#### **4.2.1.1.3 Caracterización de las capas tratadas térmicamente en horno tubular**

Las capas precursoras de etanol han sido tratadas térmicamente en presencia de Se. A continuación, se discutirán los resultados obtenidos para cada tratamiento estudiado.

##### **4.2.1.1.3.1 Optimización del tratamiento térmico de selenización**

A continuación, se presenta la caracterización de las muestras E1-E5 selenizadas a 400-600°C (Tabla 3.3) con el objetivo de determinar el tratamiento óptimo para la formación de la fase CZTSe. En la Figura 4.12 se muestran los difractogramas de dichas muestras. En todas ellas se pueden observar los picos correspondientes a los planos 101, 112, 204, 312, 400, 008 y 316 de la fase CZTSe (JCPDS 052-0868). También se puede observar dos picos anchos a 21,4 y 56,1° ( $2\theta$ ). Estos son característicos de la fase cristalina MoSe<sub>2</sub> (JSPDS 020-0757) formada en la interfase CZTSe-Mo[195]. A 21,9° ( $2\theta$ ) también se ha indexado un pico correspondiente a la fase Se<sub>6</sub>, la cual ha podido formarse en superficie durante el tratamiento de selenización (JSPDS 089-1617).

#### 4.2 Preparación de los dispositivos fotovoltaicos

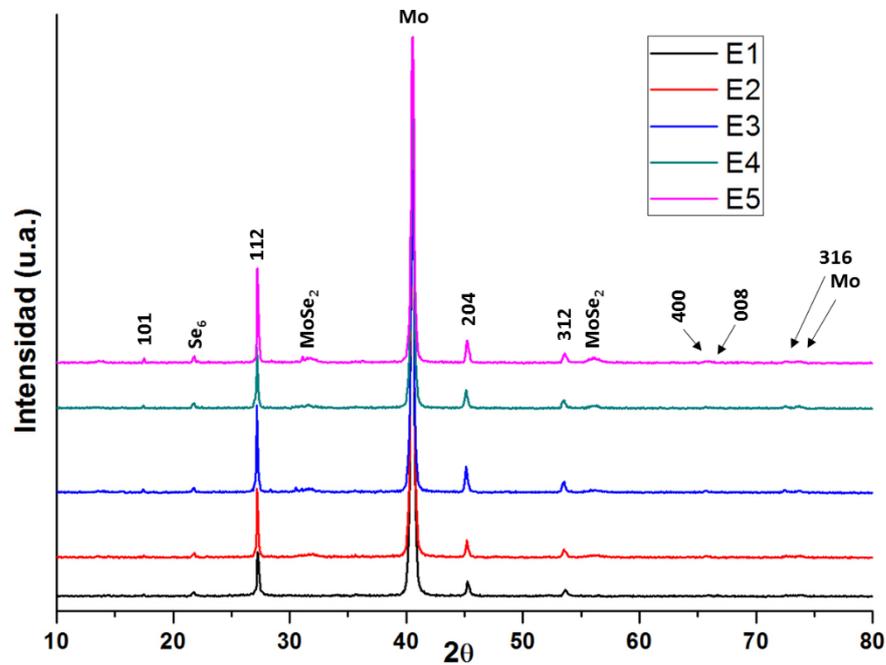


Figura 4. 12 Difractogramas de las muestras E1 (400°C), E2 (450°C), E3 (500°C), E4 (550°C) y E5 (600°C).

El análisis mediante espectroscopía Raman se muestra en la Figura 4.13. El espectro obtenido ha confirmado la formación de la fase CZTSe en las muestras estudiadas. El pico más intenso, situado a  $198\text{cm}^{-1}$ , en los espectros de Raman de las muestras E1-E5, se corresponde con el modo de vibración A1 del material CZTSe [196,197]. También se ha podido observar otro pico bastante intenso a  $175\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a la misma fase. Sobre  $242\text{-}250\text{cm}^{-1}$  se puede apreciar un pico muy ancho. Éste se podría asociar a la fase de  $MoSe_2$  y a una posible contribución de la fase secundaria ZnSe [198].

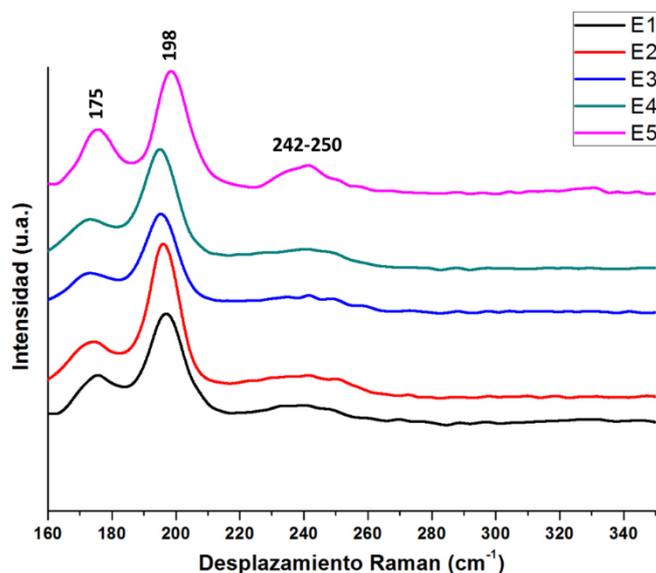


Figura 4. 13 Espectros Raman de las muestras E1 (400°C), E2 (450°C), E3 (500°C), E4 (550°C) y E5 (600°C) (Láser 633nm).

Las micrográficas de las muestras E1-E5 (Figura 4.14), realizadas mediante MEB, ha mostrado una capa homogénea y recubierta de pequeños cristales. El tamaño de dichos cristales aumenta conforme se ha aumentado la temperatura del tratamiento térmico. En la micrografía de la muestra E5 se ha observado una capa más sinterizada, observándose incluso una fusión parcial de los cristales. Por todo ello se ha seleccionado la muestra E4, tratada a 550°C, como la más óptima para continuar con la caracterización.

## 4.2 Preparación de los dispositivos fotovoltaicos

---

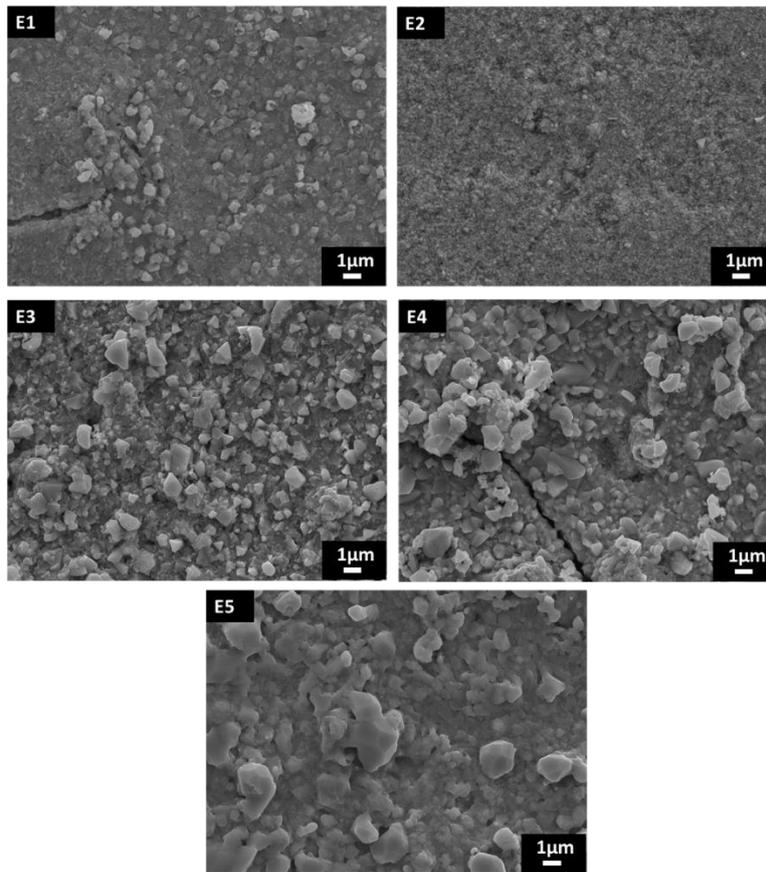


Figura 4. 14 Micrografías superficiales mediante MEB (electrones secundarios) de las muestras E1 (400°C), E2 (450°C), E3 (500°C), E4 (550°C) y E5 (600°C).

En la Figura 4.15 se muestra una micrografía de MEB de la muestra E4, obtenida mediante el detector de electrones retrodispersados. En la micrografía no se aprecian diferencias de contraste entre los cristales, por lo que se ha obtenido una capa composicionalmente homogénea.

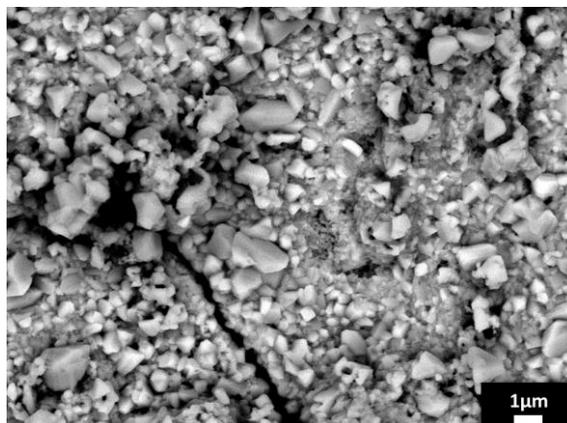


Figura 4. 15 Micrografía mediante MEB (electrones retrodispersados) de la muestra E4.

El análisis mediante EDX acoplado al MEB (Tabla 4.2) ha revelado una composición rica en cobre y pobre en cinc con respecto a la de partida (composición Nominal  $\text{Cu}_{1,8}\text{Zn}_{1,2}\text{Sn}$ ). Esto podría ser debido a la formación de fases secundarias de ZnSe no presentes en la superficie.

Tabla 4. 4 Análisis composicional de la muestra E4.

Elementos	%at
Cu	24.83
Zn	12.62
Se	50.14
Sn	12.41

Finalmente, la capa óptima, E4 (550°C) se ha utilizado para el cálculo del *bandgap* (Figura 4.16), mediante medidas espectrofotométricas. Así, se ha obtenido un valor de 1,34eV, el cual es superior al esperado para la kesterita de selenio[199]. Este valor puede ser debido a la contribución de la fase secundaria  $\text{MoSe}_2$ , que presenta un *bandgap* en forma de capa de 1,58eV[200].

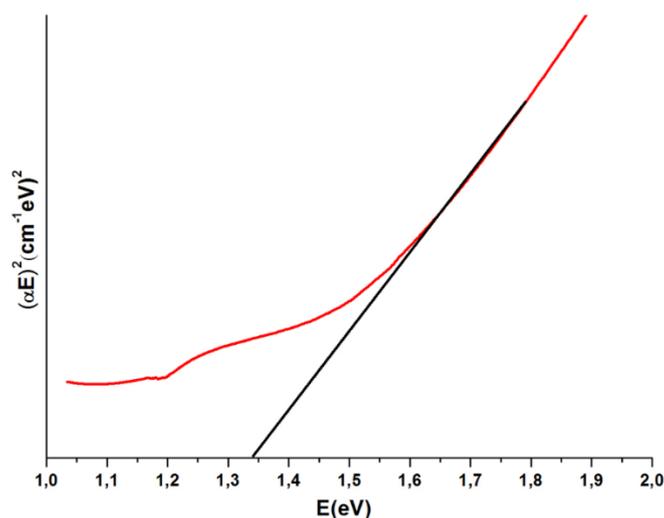


Figura 4. 16 Cálculo del *bandgap* mediante medidas espectrofotométricas y la relación de Tauc para la muestra E4.

### 4.2.1.1.3.2 Estudio de introducción de sodio en la tinta precursora

Con el objetivo de estudiar el efecto del Na en las capas de CZTSe, se prepararon tintas con diferente concentración de NaI en la tinta precursora y se trataron térmicamente a 550°C, comparando así los resultados con los obtenidos a partir de la muestra E4. Se han seleccionado las muestras E6 y E7, 10 y 12mmol de NaI respectivamente, como representativas de este estudio (Tabla 3.3).

En la Figura 4.17 se presentan las micrografías superficiales de las muestras estudiadas. Comparando las imágenes, se observa una mejora en la cristalinidad de la capa E6 con respecto a E4 tras el tratamiento térmico, presentando una superficie más homogénea recubierta de cristales de mayor tamaño. Esto demostraría el efecto beneficioso de la introducción de Na en la tinta precursora. Sin embargo, un exceso de este elemento, resulta ser perjudicial para la correcta obtención del material CZTSe en forma de capa fina, tal y como se puede observar en la muestra E7. La mayor concentración de Na provoca la formación de cristales de mayor mayor tamaño, aunque, a costa de generar imperfecciones en la

capa en forma de grietas, las cuales llegan hasta el contacto inferior de Mo y por lo tanto pudiendo ser potencialmente perjudicial para el dispositivo.

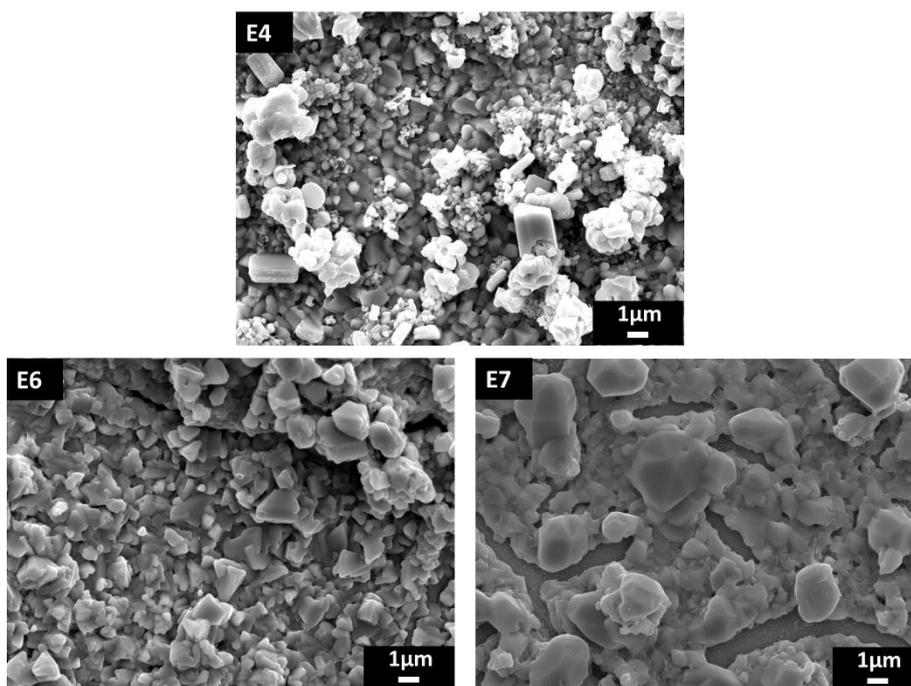


Figura 4. 17 Micrografías mediante MEB (electrones secundarios) de las muestras E4, sin NaI, E6, concentración óptima de NaI, (10mmol) y E7, exceso de NaI (12mmol).

Mediante el estudio de estas muestras por difracción de rayos X (Figura 4.18), se ha observado también, un incremento de la intensidad de los picos correspondiente a la fase CZTSe, con el aumento de Na en la capa precursora. Sin embargo, también se produce un aumento notable en la intensidad de los picos correspondientes a la fase MoSe<sub>2</sub>, generada en la interfase CZTSe-Mo, la cual podría ser un factor limitante para el dispositivo fotovoltaico.

## 4.2 Preparación de los dispositivos fotovoltaicos

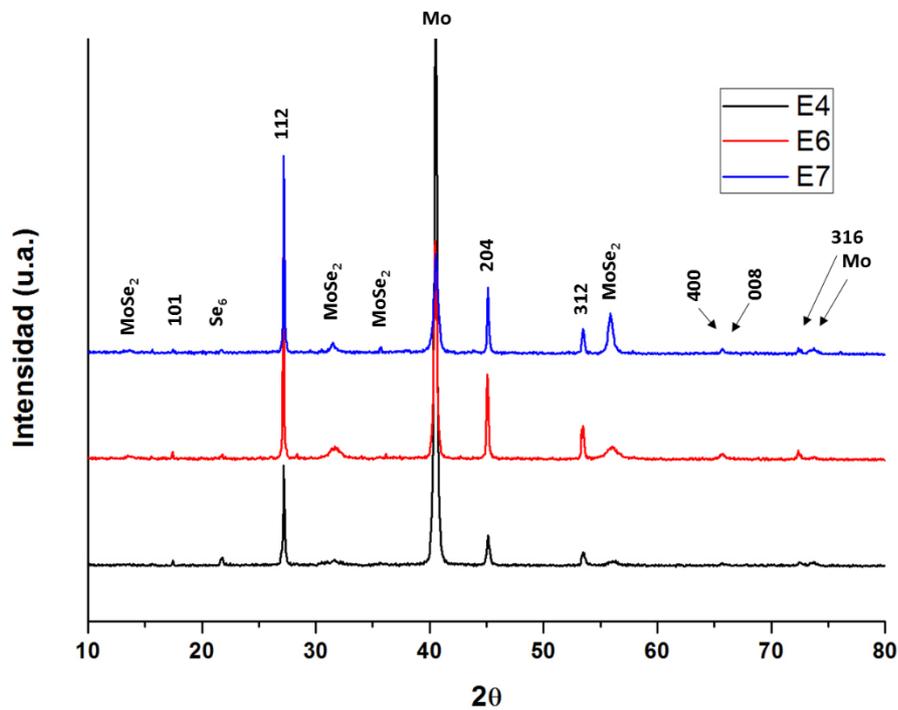


Figura 4. 18 Difractogramas de las muestras E4 (0mmol NaI), E6 (10mmol NaI) y E7 (12mmol NaI).

### 4.2.1.1.4 Caracterización de los dispositivos fotovoltaicos

Sobre la muestra E6 (Tabla 3.3), seleccionada como óptima, se depositaron las capas de CdS y i-ZnO/ITO con el fin de completar el dispositivo fotovoltaico y realizar medidas fotovoltaicas. En la Figura 4.19a se muestra una micrografía de la sección transversal de dicha muestra. En esta se puede ver un dispositivo con un espesor total de 2,29μm desde el Mo hasta el ITO. En la Figura 4.19b, se presenta la misma zona de la muestra analizada mediante la observación con electrones retrodispersados. En ésta se pueden distinguir las distintas capas que forman el dispositivo. Entre la capa de Mo y CZTSe se puede apreciar una capa de 300nm de MoSe<sub>2</sub>, confirmándose así la presencia de esta fase secundaria. También se han marcado dos capas correspondientes al material absorbedor CZTSe. La capa CZTSe1 está formada por una matriz de carbono que contiene pequeños cristales de CZTSe. La zona 2

se corresponde con una capa densa y compacta de cristales de CZTSe formados en la superficie. La formación de esta doble capa ha sido observada en numerosos artículos y es característica de las rutas químicas de obtención de este material [60].

Sobre la superficie de los cristales CZTSe 2 se puede apreciar las capas de CdS/i-ZnO/ITO.

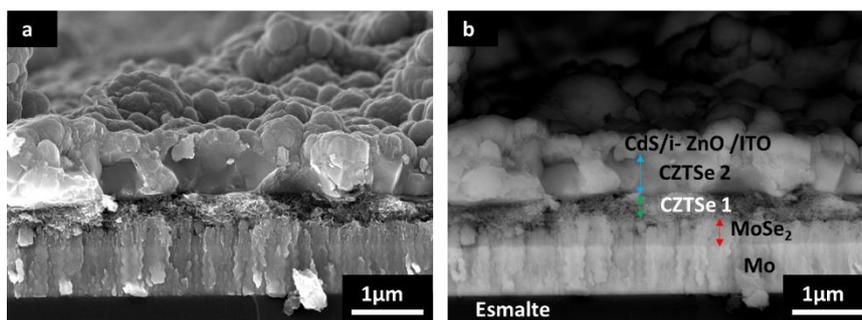


Figura 4. 19 Micrografías mediante MEB de las secciones transversales de la muestra E6 a) observación mediante electrones secundarios y b) observación mediante electrones retrodispersados.

Se ha observado respuesta fotovoltaica para dicho dispositivo, obteniéndose una eficiencia máxima de 0,15%, valor que se encuentra en concordancia con el resto de parámetros presentados en la Tabla 4.5.

Tabla 4. 5 Parámetros eléctricos del dispositivo E6

<b>Jsc (mA)</b>	<b>Voc (mV)</b>	<b>FF (%)</b>	<b>η (%)</b>
5,55	89,85	29,04	0,15

En la Figura 4.20, se presenta la curva J-V del dispositivo fotovoltaico bajo iluminación AM1.5.

## 4.2 Preparación de los dispositivos fotovoltaicos

---

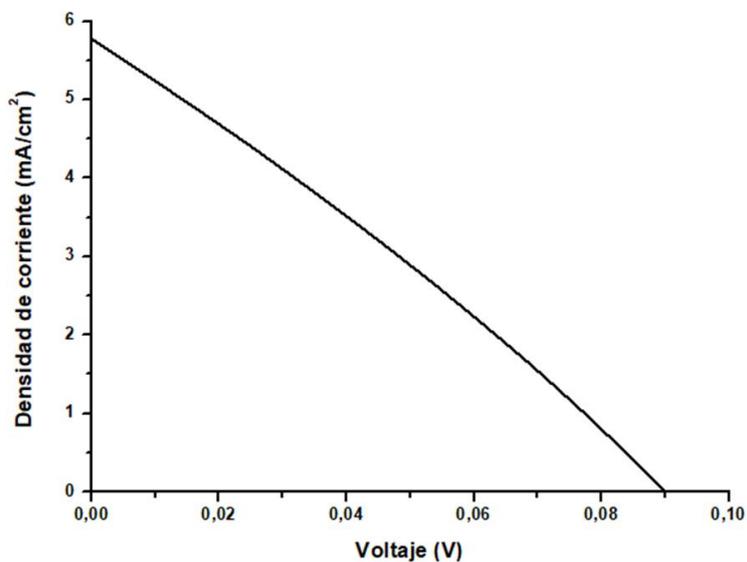


Figura 4. 20 Parámetros eléctricos del dispositivo fotovoltaico E6 bajo iluminación AM1.5.

### 4.2.1.2 Tinta basada en DMSO

#### 4.2.1.2.1 Caracterización de la tinta precursora

Mediante DMSO como disolvente se ha podido obtener una tinta precursora estable. La fotografía de la tinta resultante, tras la adición de las sales Cu, Zn y Sn, junto con tiourea como fuente de S, se presenta en la Figura 4.21.

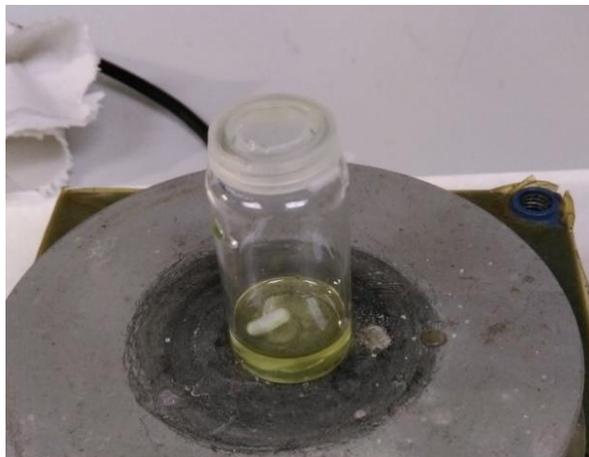


Figura 4. 21 Imagen digital de la tinta basada en DMSO.

El análisis termogravimétrico de la tinta, ha sido realizado con el objetivo de determinar la temperatura de eliminación del disolvente, simulando las condiciones de la placa. El análisis, presentado en la Figura 4.22, ha revela una pérdida de masa importante entre 100 y 200°C, alcanzándose el 90% de pérdida en masa sobre 300°C. Esta pérdida de masa coincide con un pico endotérmico en la curva ATD, indicando la evaporación de DMSO (temperatura ebullición 189°C). En la curva ATD también se observa la aparición de un pico exotérmico, sobre 550°C, el cual, podría estar relacionado con la formación de una fase cristalina. Debido a que el análisis se realizó en atmósfera de aire, no se puede afirmar que este pico se corresponda con la formación de la estructura kesterita.

## 4.2 Preparación de los dispositivos fotovoltaicos

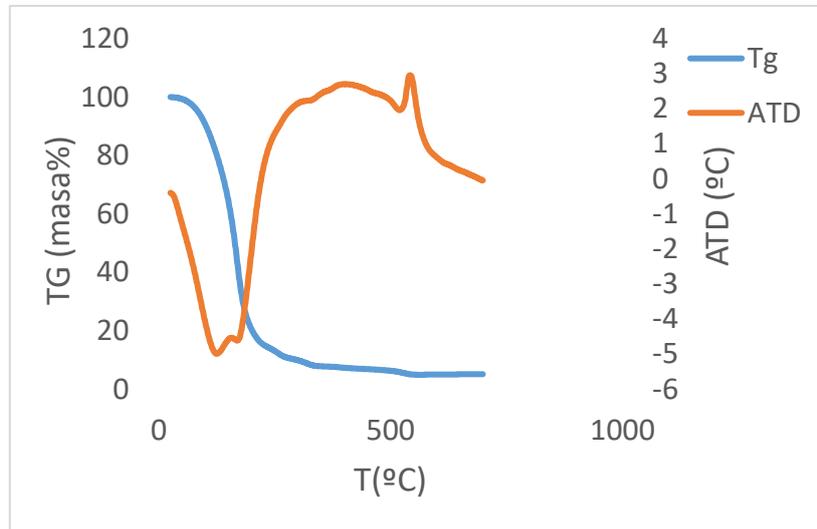


Figura 4. 22 Análisis térmico ATD/TG de la tinta basada en DMSO.

### 4.2.1.2.2 Capas precursoras de DMSO

La elevada tensión superficial que presenta el DMSO dificulta notablemente la deposición de la tinta sobre el sustrato recubierto con Mo, de modo que el uso de sustratos que presenten superficies rugosas permite una mejora en su adherencia. Se ha seleccionado la técnica spin coating como la más óptima para este fin, debido principalmente a la formación de capas muy delgadas y con mejor adherencia que con doctor blade. En la Figura 4.23a, se observa una capa homogénea tras la deposición y secado en placa de la tinta sobre sustrato rugoso C3. Sin embargo, la deposición sobre un sustrato poco rugoso, como es el caso de C1 (Figura 4.23b), no resulta tan efectiva, observándose una capa poco uniforme, con acumulación de materia en el centro de la pieza. Esta acumulación de material depositado puede provocar, como se comentará en siguiente apartado, el deterioro de la capa tras el tratamiento térmico en horno tubular.

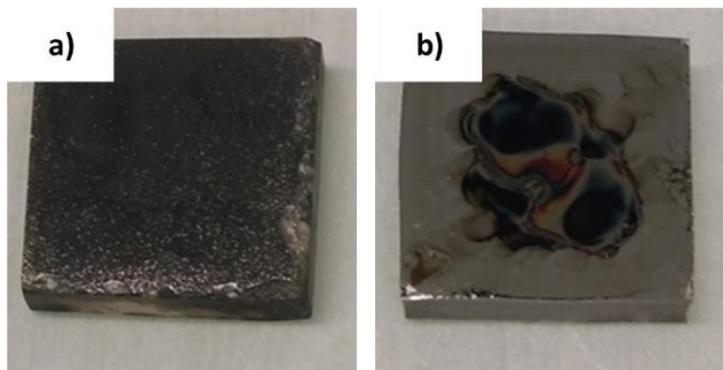


Figura 4. 23 Imagen digital de la superficie de una capa depositada mediante spin coating y secada en placa sobre los sustratos a) C3 y b) C1.

A pesar de esto, se han realizado dispositivos de los sustratos C1, C2 y C3 con el objetivo de comparar los dispositivos sobre diferentes sustratos.

Se ha seleccionado 350°C durante 3 min, como tratamiento óptimo de secado. A menores temperaturas y/o tiempo de secado no se elimina el DMSO de las capas depositadas, y éste, al eliminarse en etapas posteriores, puede dar lugar a la delaminación de la capa precursora. En la Figura 4.24 se puede observar la superficie de una muestra secada a 300°C (Figura 4.24a) y otra a 350°C (Figura 4.24b). La muestra tratada a 300°C presenta delaminación de la capa, observándose numerosas grietas en superficie; sin embargo, a 350°C ya no se observa este fenómeno.

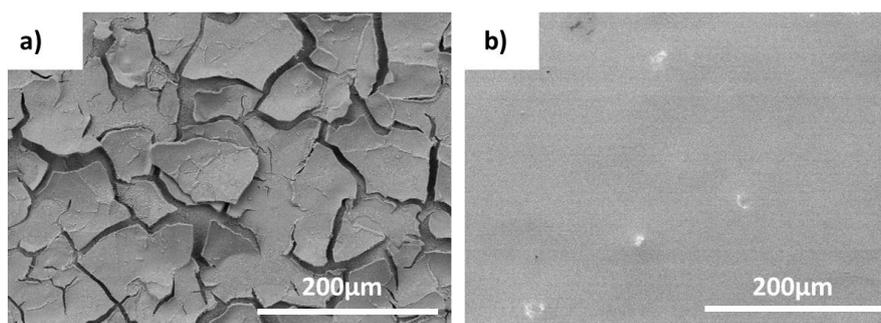


Figura 4. 24 Micrografía superficial de la tinta depositada sobre sustrato cerámico C3 y secada en placa a) a 300°C y b) a 350°C.

#### 4.2 Preparación de los dispositivos fotovoltaicos

---

Después de 30 deposiciones, el espesor final de la capa se encuentra entre 1-2 $\mu\text{m}$  de espesor, dependiendo de la zona estudiada (Figura 4.25). Esto equivaldría a obtener capas inferiores a los 100nm por deposición. En la micrografía se puede observar tanto la capa de Mo metálico como la capa precursora de CZTS, siendo esta muy compacta y de carácter amorfo.

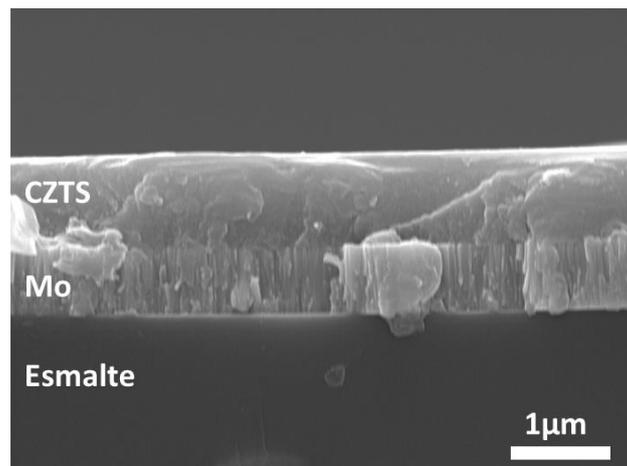


Figura 4. 25 Micrografía mediante MEB (electrones secundarios) de la sección transversal de un sustrato C3 recubierto con Mo y tinta precursora de DMSO.

En la figura 4.26 se presenta el difractograma de la capa precursora. En el difractograma se puede observar los picos correspondientes al Mo metálico proveniente del contacto inferior(JCPDS 001-1207). También se puede observar a 28,1° (2 $\theta$ ), con muy poca intensidad, el plano 111 del CuCl (JCPDS 077-1996) al igual que otro pico que no ha podido ser identificado. No se ha detectado ningún pico asociado a la formación de la kesterita.

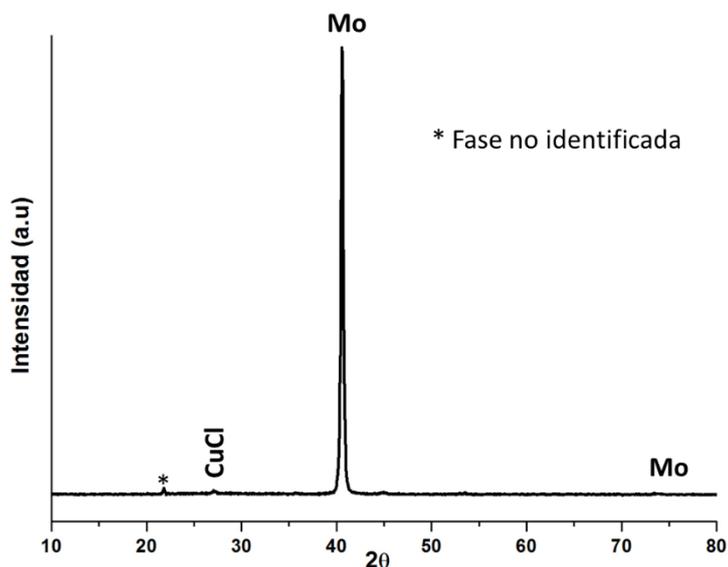


Figura 4. 26 Difractograma de la capa precursora de DMSO.

El análisis semicuantitativo, mediante EDX acoplado al MEB, de la superficie de las capas precursoras (Tabla 4.6), revela una composición muy homogénea en toda la capa. Ésta presenta una composición rica en Cu y con un ligero defecto de S respecto a la estequiometría de partida. También se observa la presencia de cloro (no reflejado en la Tabla 4.6), el cual no ha sido eliminado por completo durante el secado en placa.

Tabla 4. 6 Análisis mediante EDX, acoplado al MEB, de la capa precursora de DMSO.

Elementos	%at
S	47.25
Cu	26.46
Zn	13.67
Sn	12.62

#### **4.2.1.2.3 Caracterización de las capas tratadas térmicamente en horno tubular**

##### **4.2.1.2.3.1 Optimización del tratamiento térmico**

El crecimiento cristalino de la capa precursora ha sido estudiado sobre el sustrato C3 con el objetivo de determinar la temperatura óptima del tratamiento térmico. Las muestras P1-P5 han sido tratadas a 400-600° en horno tubular (Tabla 3.4), en atmósfera de selenio, con el objetivo de obtener la fase kesterita mixta azufre-selenio.

En la Figura 4.27 se muestran los difractogramas obtenidos de las muestras P1-P5. En todos ellos se puede observar un aumento de la cristalinidad de las capas tratadas con respecto a la capa precursora (Figura 4.13). El pico más intenso, a 40,47° (2θ) se corresponde con el plano cristalográfico 110 del Mo metálico (JCPDS 089-5156). El segundo pico más intenso, localizado a 27,21° (2θ) se ha asignado al plano 112 de la fase CZTSe (JCPDS 052-0868), al igual que los planos 101, 204, 312, 316, 400 y 008 presentes en todas las muestras caracterizadas. Los picos asignados a la fase CZTSe presentan un ligero desplazamiento hacia ángulos mayores (2θ), con respecto a la fase pura de CZTSe. Este desplazamiento se puede deber a la formación de la fase mixta azufre-selenio, CZTSSe, donde el selenio ha reemplazado la mayor parte del azufre presente inicialmente en la capa precursora tras el proceso de deposición. También se ha detectado una señal muy poco intensa sobre 56°(2θ), la cual podría estar relacionada con la formación de MoSe<sub>2</sub> (JSPDS 020-0757) al igual que se ha podido comprobar con las muestras de etanol. En las muestras P1 y P2, se ha detectado un pico a 31° (2θ), la cual podría proceder del plano 006 de la fase CuSe (JCPDS 049-1457).

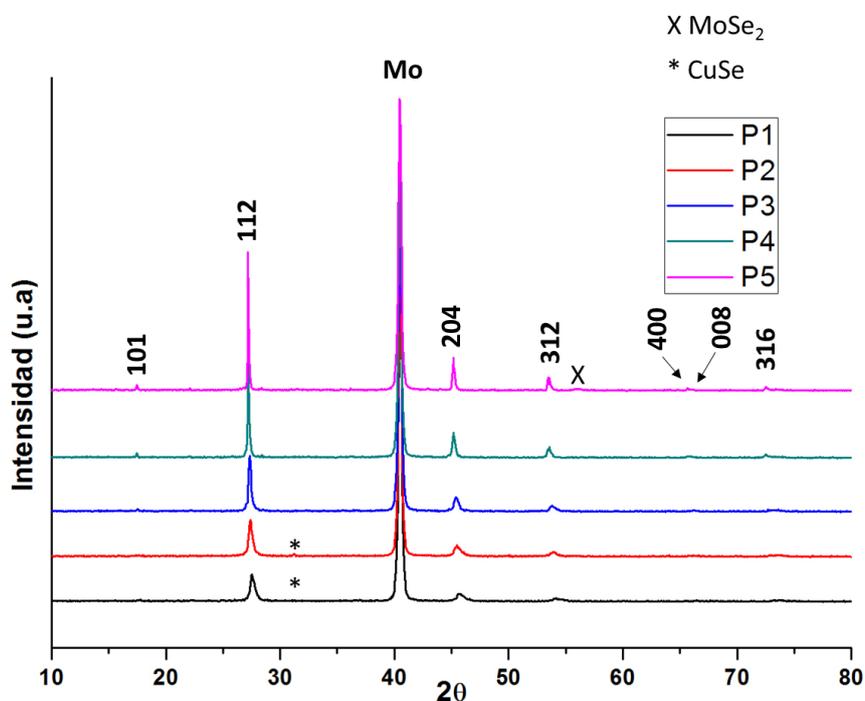


Figura 4. 27 Difractogramas de las muestras selenizadas P1 (400°C), P2 (450°C), P3 (500°C), P4 (550°C) y P5 (600°C).

El análisis mediante espectroscopía Raman de las muestras P1-P5 se presenta en la Figura 4.28. Los picos situados a 175, 198, 234 se corresponden con la fase CZTSSe [63,201]. El pico más intenso, situado a  $198\text{cm}^{-1}$  se corresponde con el modo de vibración A1[196,197] y es más intenso en las muestras P1-P3. En las muestras P4 y P5 es más difícil de asignar dicho modo. El pico situado a  $242\text{cm}^{-1}$  se corresponde con la fase de  $\text{MoSe}_2$  detectada también mediante DRX. El pico situado sobre 248 se ha asignado a la fase ZnSe, la cual no ha podido ser identificada mediante DRX debido a la similitud de su patrón de difracción.

#### 4.2 Preparación de los dispositivos fotovoltaicos

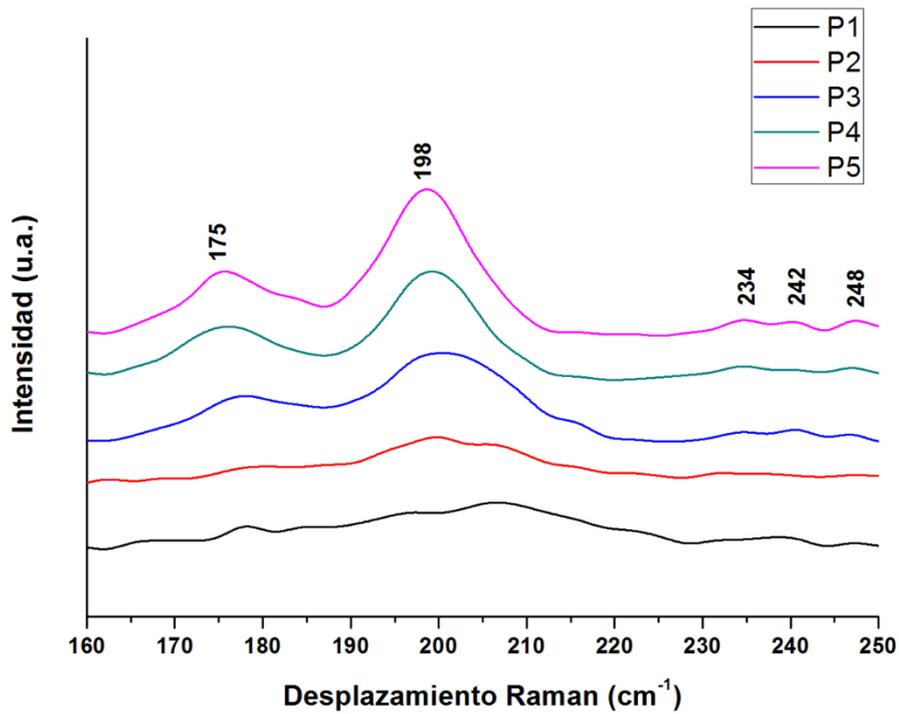


Figura 4. 28 Espectro Raman de las muestras P1 (400°C), P2 (450°C), P3 (500°C), 550°C y 600°C (excitación a 633nm).

En la Figura 4.29 se presentan las micrografías superficiales de las muestras P1-P5. En las muestras P1 y P2 se puede apreciar una capa más bien amorfa con algunos cristales de gran tamaño recubriendo la superficie.

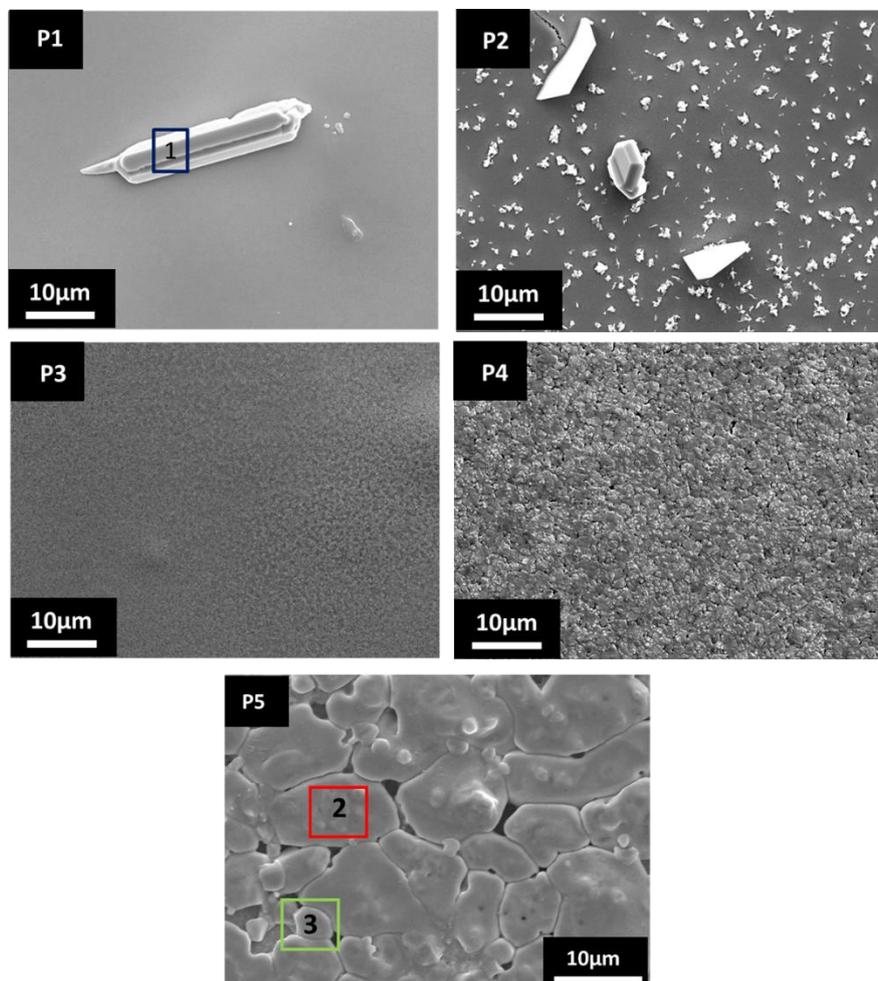


Figura 4. 29 Micrografías s mediante MEB de las superficies de las muestras P1 (400°C), P2 (450°C), P3 (500°C), P4 (550°C) y P5 (600°C).

El análisis de estos cristales (Zona 1, muestra P1), mediante EDX acoplado al SEM, reveló la formación de cristales de CuSe, confirmando los picos detectados en los difractogramas de las mismas muestras (Tabla 4.7). Comparando las superficies de las muestras P3 a P5 se observa un claro aumento de la cristalinidad con el aumento de la temperatura. La muestra P5 es la que presenta una mayor cristalinidad. Los cristales más grandes (zona 2), corresponden a la fase CZTSSe y los cristales más

## 4.2 Preparación de los dispositivos fotovoltaicos

---

pequeños, situados en las fronteras de grano entre los cristales de CZTSSe (zona 3) corresponden al compuesto ZnSe.

Tabla 4. 7 Análisis mediante EDX de las zonas mostradas en las micrografías de la Figura 4.29.

Elementos	Zona 1	Zona 2	Zona 3
S	4.68	3.17	4.37
Cu	45.71	28.81	4.02
Zn	-	14.89	48.65
Se	45.52	41.88	42.51
Sn	4.08	11.25	0.45

Los cristales obtenidos presentan una composición más rica en Se que en S, tal y como se había observado mediante el análisis por DRX y Raman y también presentan una composición rica en Cu, lo que explicaría el gran tamaño de dichos cristales. Para continuar con el estudio se han seleccionado las condiciones de la muestra P5 para continuar con la caracterización.

Mediante el análisis de la muestra P5 por espectrofotometría (UV/VIS-NIR) y la relación de Tauc, se ha podido determinar un bandgap de 1,29eV [44] (Figura 4.30). Este valor se encuentra por encima del valor esperado para la composición detectada, el cual debería ser más cercano a 1eV. Sin embargo, las fases secundarias de ZnSe (bandgap 2,7eV) y MoSe<sub>2</sub> (bandgap 1,58eV) han podido contribuir al aumento de este valor [200].

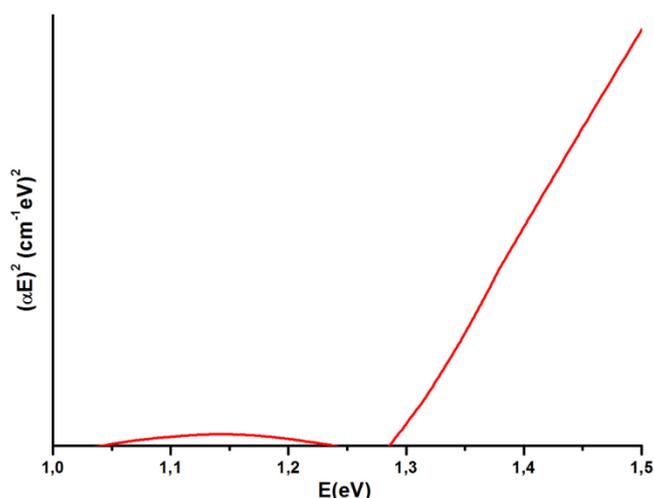


Figura 4. 30 Cálculo del bandgap, mediante medidas espectrofotométricas y la relación de Tauc, de la muestra P5.

La cantidad de selenio que se introduce, en forma de polvo elemental, en la caja de grafito junto a la capa precursora a tratar, juega un papel fundamental para la correcta formación de la fase CZTSSe. Las muestras P1-P5 han sido selenizadas con 25mg de Se y en todas ellas se observa casi la total sustitución del S por el Se en la capa resultante. Las muestras P6, P7 y P8 fueron tratadas a 600°C disminuyendo la concentración de Se con respecto a la muestra P5 (Tabla 3.4) con el objetivo de modular el ratio S-Se.

En la Figura 4.31 se presentan los difractogramas de las muestras P6-P8. Tal y como se puede observar, la disminución de la concentración del Se favorece la formación de fases secundarias en forma sulfoseleniuros de cobre, cinc y Sn. Debido a la gran cantidad de compuestos binarios y ternarios que se han podido formar, solo se han indexado los picos más intensos. En el difractogramas de las muestras P6 y P7 se pueden observar los planos 101, 112, 204, 312, 316, 400 y 008 de la fase CZTSSe. También se puede observar un pico muy intenso a  $31,2^\circ$  ( $2\theta$ ) que se corresponde con el plano principal 006 de la fase CuSe (JCPDS 049-1457). En la muestra P8 no se aprecia la fase CZTSSe, aunque sí la formación de la fase  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  (JCPDS027-0198).

## 4.2 Preparación de los dispositivos fotovoltaicos

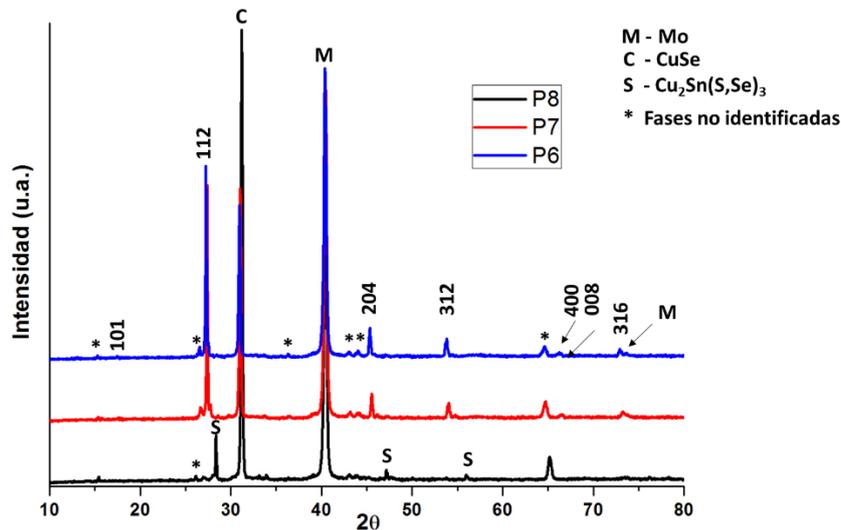


Figura 4. 31 Difractogramas de las muestras P6 (20mg Se), P7 (15mg) y P8 (10mg).

En la Figura 4.32 se presentan dos micrografías de la muestra P8 a diferentes aumentos donde se han analizado las zonas 1-5 mediante EDX acoplado al MEB. Los resultados de cada microanálisis se muestran en la Tabla 4.8. Tal y como se puede ver en la Figura 4.32a se forman diferentes fases cristalinas por toda la capa analizada. La zona 1, marcada en la Figura 4.32a, se corresponde al Mo metálico y en la zona 2 se observa una fase cristalina más oscura en la micrografía, que se corresponde con la fase  $\text{Cu}_{1,8}(\text{S,Se})$ . En la Figura 4.32, se observa una ampliación de la micrografía donde se observan 3 fases diferentes. En la zona 3 marcada en la Figura 4.32b se corresponde con la fase de ZnS. El ZnS se encuentra rodeado de dos fases diferentes, la zona 4 (más clara en la imagen) se corresponde con una fase de  $\text{Cu}_2\text{Sn}(\text{S,Se})_3$  y la zona 5 (más oscura) presenta la composición del compuestos cuaternario  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ . No se ha observado en superficie la fase  $\text{Cu}(\text{S,Se})$  detectada mediante DRX.

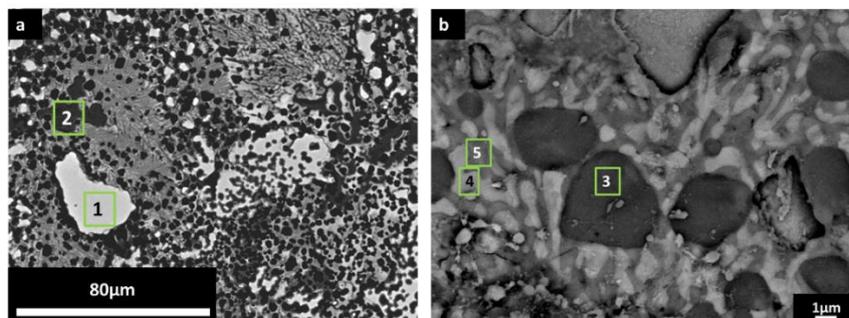


Figura 4. 32 Micrografías mediante MEB (electrones retrodispersados) de la muestra P8 (10mg Se) a diferentes aumentos a) x150 y b) x5000.

Tabla 4. 8 Análisis composicional mediante EDX acoplado al MEB de las zonas marcadas en la Figura 4.32.

Elementos	Zona 1	Zona 2 (at%)	Zona 3 (at%)	Zona 4 (at%)	Zona 5 (at%)
S	-	26.33	52.92	25.88	35.48
Cu	-	64.22	1.08	40.83	27.03
Zn	-	1.07	42.80	1.39	12.31
Se	-	8.04	3.00	14.60	10.93
Sn	-	0.35	0.19	17.30	14.24
Mo	100	-	-	-	-

Para continuar con el estudio se han seleccionado como óptimas las condiciones del tratamiento térmico de la muestra P5, 600°C y 25mg de Se en la caja de grafito.

#### 4.2.1.2.3.2 Estudio sobre diferentes sustratos

Con el objetivo de determinar la influencia del sustrato sobre el crecimiento cristalino, se prepararon las muestras P9 y P10 (Tabla 3.4), preparadas sobre los sustratos C1 (1%Na en el esmalte) y C2 (4% de Na en el esmalte) a 600°C para poder comparar los resultados con la muestra P5, preparada sobre el sustrato C3 (6,64% de Na en el esmalte).

En la Figura 4.33 se puede apreciar la diferencia a nivel morfológico de la capa absorbidora de CZTSSe al variar el sustrato del dispositivo. La muestra P5 presenta cristales de CZTSSe de un tamaño superior al

#### 4.2 Preparación de los dispositivos fotovoltaicos

---

micrómetro. Este resultado coincide con el sustrato que presenta más Na en su esmalte (6,64% de Na). Comparando esta capa con la obtenida utilizando el sustrato C1, (muestra P9), siendo este el que presenta menor cantidad de Na, se puede observar una disminución notable de la cristalinidad junto con la formación de poros que permiten observar el Mo de la capa inferior. Finalmente, la muestra P10, obtenida sobre el sustrato C5, el cual presenta una cantidad intermedia de Na frente a C1 y C8, también presenta diferencias en cuanto a cristalinidad con respecto a la muestra P5 y P9, obteniéndose cristales de tamaño nanométrico en toda la superficie de la capa.

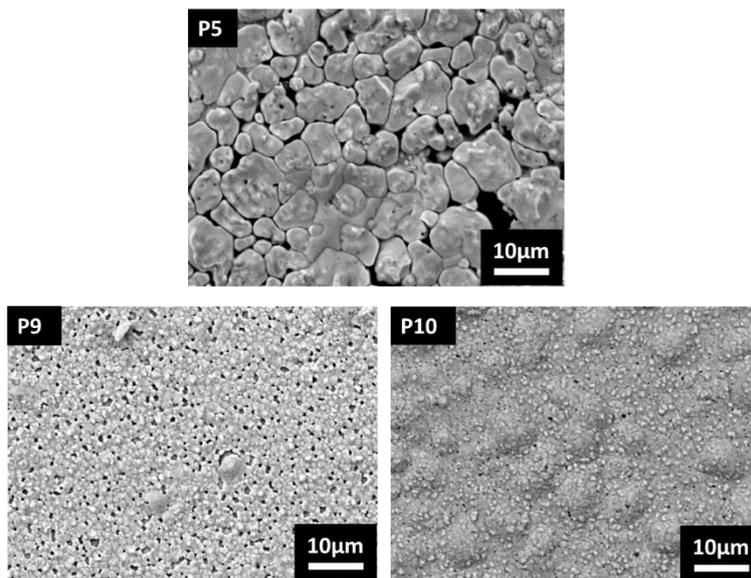


Figura 4. 33 Micrografías mediante MEB (electrones secundarios) de las muestras a) P5 (sustrato C3), b) P9 (sustrato C1) y c) P10 (sustrato C2).

Esta diferencia a nivel morfológico se puede deber a la difusión del Na presente en el esmalte hacia la capa precursora durante el tratamiento térmico a 600°C, permitiendo la formación de cristales de mayor tamaño. Como se ha explicado en la introducción, el Na podría formar una fase Na-Se de bajo punto de fusión en las fronteras de grano, evitando por una parte la formación de ZnSe y permitiendo una mejora en la cristalinidad. La cantidad de ZnSe en las muestras P5, P9 y P10 no ha sido cuantificada.

La Figura 4.34 muestra las fotografías de las muestras P5, P9 y P10 después del tratamiento térmico a 600°C. La muestra P5 es la que presenta una capa más uniforme a nivel visual. En esta imagen se puede apreciar claramente la mayor rugosidad superficial que presenta el sustrato C3. Las muestras P9 y P10, debido a la menor rugosidad superficial del sustrato utilizado y por lo tanto, menor adherencia de la tinta, ha dado lugar a la acumulación de materia en determinadas zonas de la capa y esto ha provocado la destrucción parcial de la capa tras el tratamiento térmico. Esto se puede apreciar mejor en la zona marcada en la muestra P9.

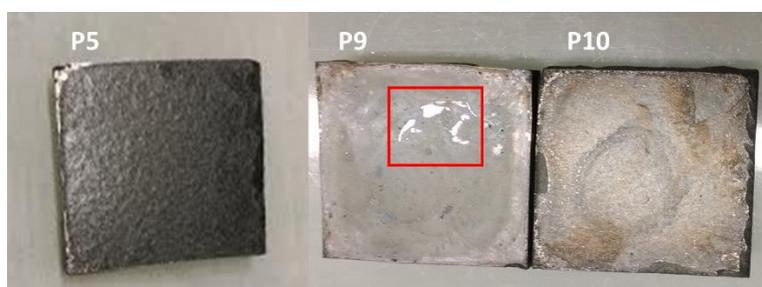


Figura 4. 34 Fotografías de las muestras a) P5 (sustrato C3), b) P9 (sustrato C1) y c) P10 (sustrato C2).

#### 4.2.1.2.4 Caracterización de los dispositivos fotovoltaicos

El ensamblaje del dispositivo fotovoltaico se ha llevado a cabo sobre la muestra P5, realizada sobre el sustrato C3. En la Figura 4.35, se observa la sección transversal de la muestra P5, a través de la observación mediante MEB. En esta micrografía se observa una capa de CZTSSe densa, compacta y cristalina, presentando un grosor superior al micrómetro. A diferencia de la ruta basada en etanol, no se ha observado la formación de una doble capa de CZTSSe. Sobre la capa CZTSSe se pueden observar las capas de CdS/ i-ZnO/ ITO. En la micrografía también se observa la interfase de MoSe<sub>2</sub> con un espesor de 250nm.

## 4.2 Preparación de los dispositivos fotovoltaicos

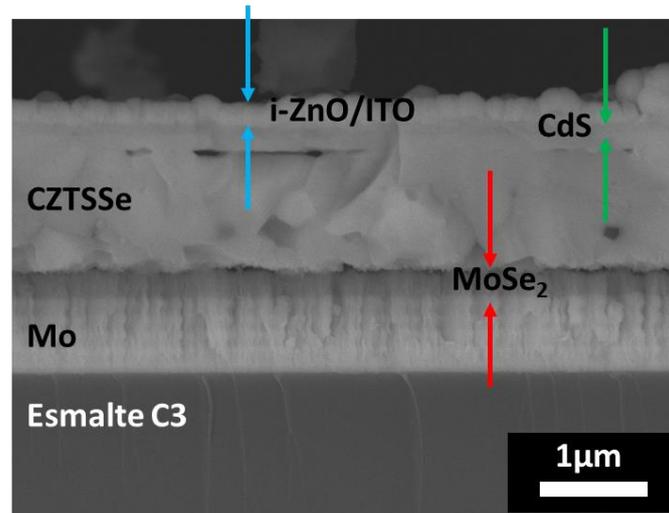


Figura 4. 35 Sección transversal mediante MEB (electrones retrodispersados) de la muestra P10.

Las medidas fotovoltaicas llevadas a cabo mediante simulador solar se resumen en la siguiente Tabla 4.9.

Tabla 4. 9 Medidas eléctricas de la muestra P5.

Parámetros eléctricos	Muestra P5
$\eta$ (%)	0,23
Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	5,3
Voc (mV)	129,36
FF (%)	32,46

Al igual que en el caso anterior mediante la tinta basada en etanol, se han obtenido eficiencias bajas, siendo 0,23% el valor máximo. En la Figura 4.36 se puede observar la curva J-V bajo iluminación AM1.5.

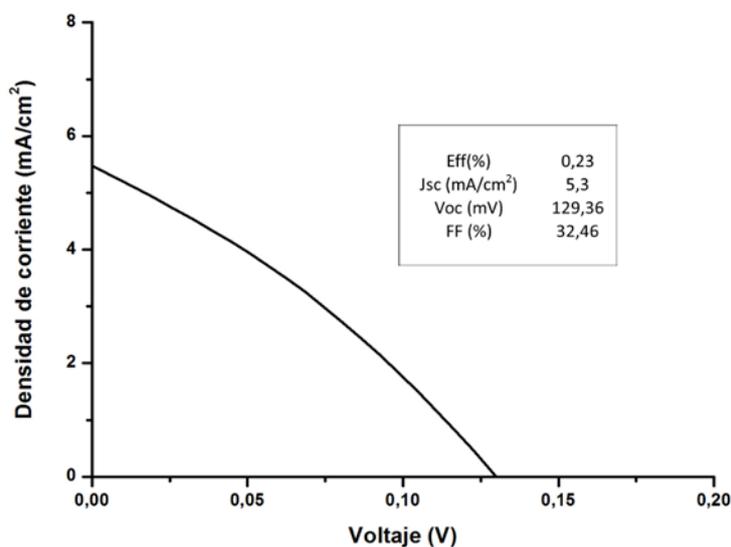


Figura 4. 36 Representación de la curva corriente-voltaje bajo iluminación AM1.5 de la muestra P5.

#### 4.2.2 Preparación del material CZTS(Se) a través de la ruta 2: Solvotermal

A continuación, se discutirán los diferentes resultados obtenidos tanto del polvo precursor sintetizado por la ruta solvotermal como de la capa pre-tratada térmicamente y su correspondiente cristalización.

##### 4.2.2.1 Caracterización del polvo precursor

La Figura 4.37a muestra el reactor de teflón que contiene la disolución de los metales Cu, Zn y Sn, junto con la tiourea y HDA. El polvo obtenido tras el tratamiento a 200°C, centrifugado, lavado y secado se muestra en la Figura 4.37b.

## 4.2 Preparación de los dispositivos fotovoltaicos

---

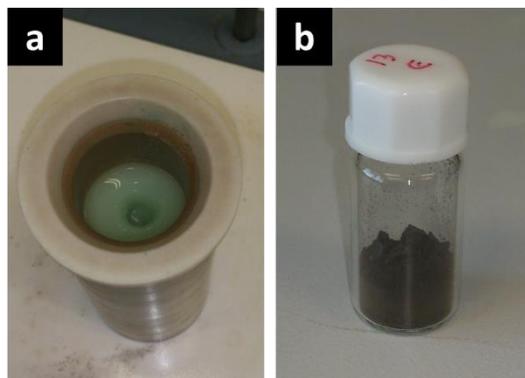


Figura 4. 37 Fotografías de a) disolución de reacción y b) polvo precursor tras la síntesis solvotermal.

El análisis mediante MEB, del polvo precursor obtenido, ha revelado la formación de aglomerados de partículas de tamaño nanométrico (Figura 4.38).

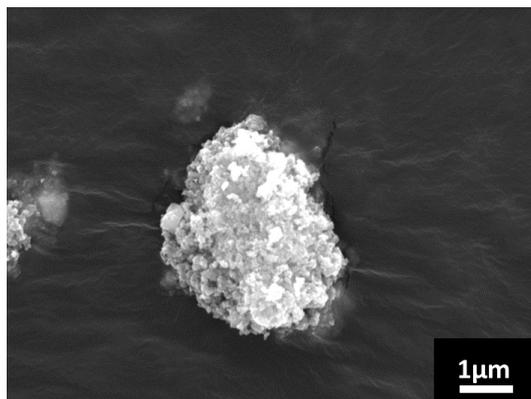


Figura 4. 38 Micrografía mediante MEB (electrones secundarios) del polvo precursor.

El análisis mediante EDX de los aglomerados observados (Tabla 4.10) presentan una composición muy similar a la composición nominal de partida ( $\text{Cu}_{1,8}\text{Zn}_{1,2}\text{Sn S}_4$ ), siendo las relaciones atómicas deficientes en Cu ( $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0,9$ ) y por el contrario, más ricas en Zn ( $\text{Zn}/\text{Sn} = 1,29$ ).

Tabla 4. 10 Análisis EDX del polvo precursor obtenido por la ruta solvotermal.

Elemento	% Atómico Aglomerado
S	50.71
Cu	23,74
Zn	14.42
Sn	11.13

Mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) se han podido analizar los aglomerados constituidos por partículas nanométricas. En la Figura 4.39a se puede observar una buena dispersión de pequeñas partículas, cuyo tamaño oscila entre 5 y 10nm, tras su dispersión y posterior secado en 1-hexanotiol. La Figura 4.39b muestra una de estas partículas analizada a mayores aumentos. Estas partículas, como puede apreciarse, presentan planos cristalinos, en forma elíptica y su crecimiento está orientado en el eje a. Mediante el cálculo de la distancia interplanar,  $d_{hkl}$  experimental =2,7Å comparado con la distancia teórica  $d_{hkl}$  teórica 2,72Å (JCPDS 026-0575), de los planos analizados, se ha podido indexar el plano 200 de la estructura CZTS.

En la Figura 4.39c se presenta el patrón de difracción de electrones realizado en zona. En este se pueden ver anillos concéntricos similares a un patrón policristalino. Al igual que la difracción de rayos X, es posible relacionar los radios de los círculos de difracción con las distancias interplanares de los cristales analizados. En este patrón de difracción estudiado se ha podido asignar los planos principales 312, 220 y 112 correspondientes a la estructura CZTS de la kesterita de S (JCPDS 026-0575).

## 4.2 Preparación de los dispositivos fotovoltaicos

---

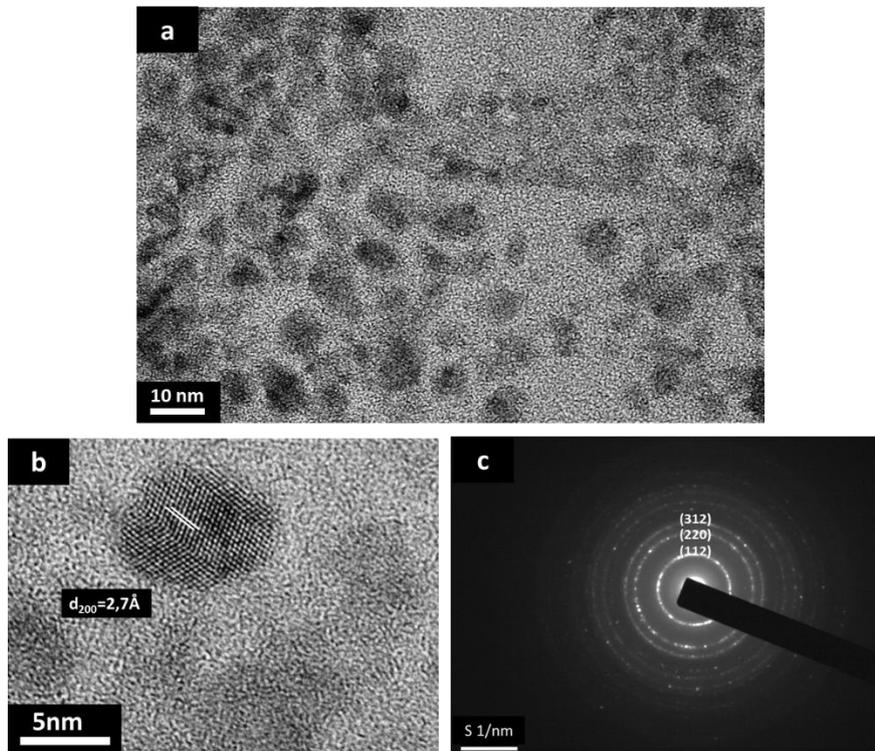


Figura 4. 39 Micrografías, mediante MET, del polvo precursor de a) nanopartículas dispersas, b) partícula a mayores aumentos y c) SAED (selected área electron diffraction).

Con el objetivo de determinar el tamaño medio de las nanopartículas sintetizadas, el polvo precursor fue dispersado en 1-hexanotiol, diluido y analizado mediante dispersión láser. En la Figura 4.40 se presenta la distribución del tamaño de partícula en torno 2,5 y 10nm de diámetro. La obtención de partículas de tamaño nanométrico confirma la correcta función de la HDM como *capping agent* al evitar el crecimiento de estas partículas durante la reacción solvotermal. El poder obtener un tamaño nanométrico es de suma importancia para su posterior dispersión y deposición en forma de capa fina. Las partículas de tamaño superior no permitirían generar capas finas inferiores a los 2 $\mu$ m.

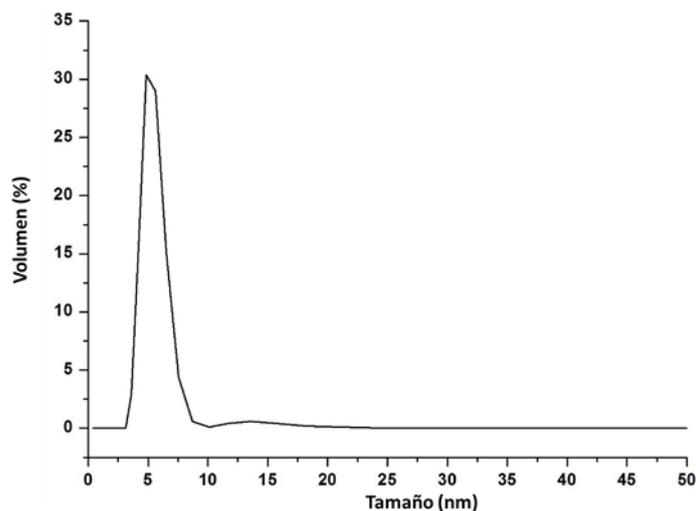


Figura 4. 40 Análisis del tamaño de partícula medio mediante medidas de dispersión láser del polvo precursor en 1-hexanotiol.

La difracción de rayos X del polvo precursor (Figura 4.41) ha revelado la formación de cristales de CZTS, confirmando así la naturaleza de los nanocristales observados mediante MET. Se han indexado los planos 110, 112, 200, 312, 224, 040 y 316 correspondientes a la fase kesterita (JCPDS 026-0575). La anchura de los picos principales también indica que se trata de cristales de naturaleza nanométrica. Además, se ha detectado un hombro ancho a bajos ángulos, entre 10 y 20 grados ( $2\theta$ ), que indicaría la presencia de un cierto grado de fases amorfas.

## 4.2 Preparación de los dispositivos fotovoltaicos

---

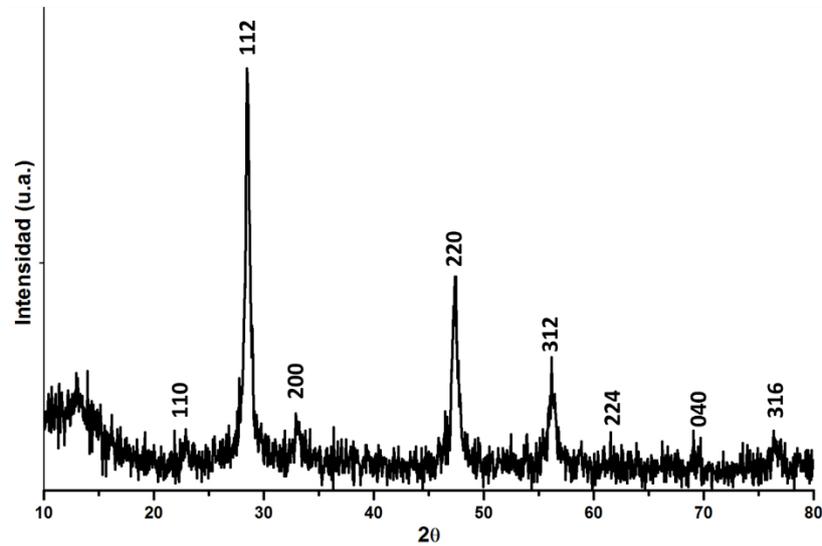


Figura 4. 41 Difractograma de rayos X del polvo precursor.

El análisis mediante espectroscopía Raman del polvo precursor también viene a confirmar la formación de la fase CZTS (Figura 4.42). Se ha podido identificar el pico más intenso, situado a  $337\text{cm}^{-1}$  correspondiente al modo de vibración A1 de la kesterita de S. También se han detectado señales a  $255$ ,  $286$  y  $370\text{cm}^{-1}$  correspondientes a la misma fase [64,202]. No se ha detectado la presencia de fases secundarias.

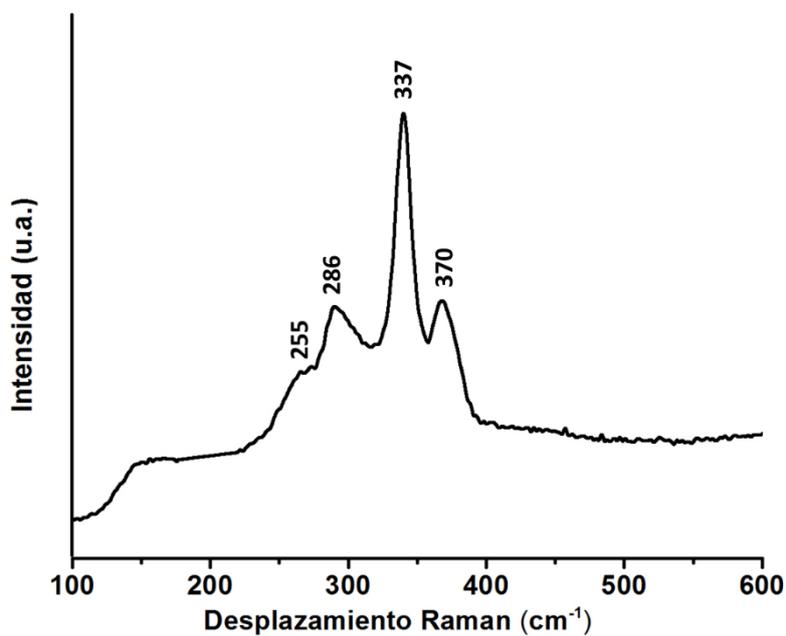


Figura 4. 42 Espectro Raman del polvo precursor (Láser 785nm).

Mediante espectrofotometría UV-VIS-NIR y la relación de Tauc se ha calculado un *bandgap* de 1,49 eV [44] (Figura 4.43). Dicho valor estaría de acuerdo con el valor de 1,50eV indicado en la bibliografía para la kesterita pura de azufre [44].

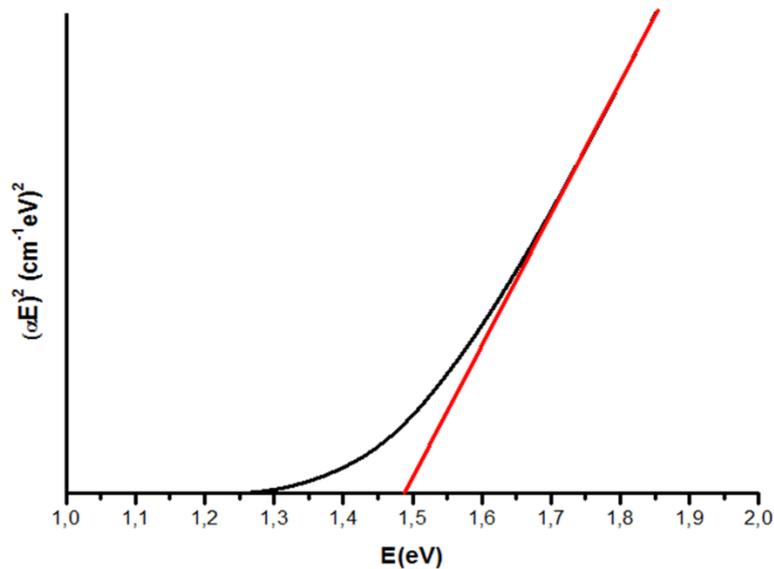


Figura 4. 43 Cálculo del bandgap del polvo precursor.

#### 4.2.2.2 Caracterización de la capa pre-tratada

Para la deposición del polvo precursor, se ha seleccionado como dispersante óptimo el 1-hexanotiol. Este dispersante presenta unos valores de punto de ebullición y de tensión superficial bajos (temperatura de ebullición 151°C, 26dyn/cm) que, junto con una gran capacidad para dispersar las nanopartículas de CZTS, puede evitar la formación de grandes aglomerados, los cuales serían un impedimento para la formación de una capa compacta y de un espesor adecuado. En la Figura 4.44 se presenta una fotografía de la capa precursora tras la deposición de la tinta formada con 1-hexanotiol, depositada por la técnica de aplicación doctor blade y secada a 300°C en placa calefactora. La capa obtenida es uniforme y se encuentra bien adherida a la capa del Mo.



Figura 4.44 Imagen fotográfica de la capa precursora de nanopartículas.

El análisis mediante MEB de la superficie de la capa precursora (Figura 4.45a), ha revelado la formación de una capa muy bien compactada. No se han observado la presencia de aglomerados de partículas en dicha superficie. La Figura 4.45b muestra una capa muy bien adherida al Mo, compacta, homogénea y de un espesor en torno a los  $2\mu\text{m}$ , confirmando así la efectividad del dispersante y de la técnica de deposición utilizada.

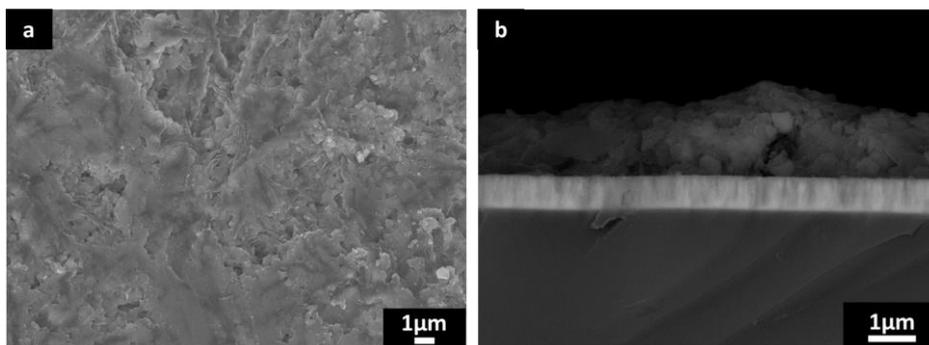


Figura 4.45 Micrografía mediante MEB de la capa precursora a) superficie (electrones secundarios) y b) sección transversal (electrones retrodispersados)

#### 4.2.2.3 Caracterización de la capa tratada térmicamente

La capa precursora, formada previamente a través de la unión de nanocristales de CZTS mediante la síntesis solvotermal, se ha sometido a un nuevo tratamiento térmico, con el objetivo de obtener una mejor cristalinidad. Para ello, las capas han sido selenizadas y sulfurizadas en un horno tubular.

#### 4.2.2.3.1 Tratamiento de sulfurización

Seguidamente, se presenta la caracterización de la muestra CNS (Tabla 3.5), que ha sido tratada a 550°C en atmósfera de S.

En la Figura 4.46a se presenta la fotografía de la superficie de la muestra CNS. Se puede observar que presenta una capa bien adherida junto con la ausencia de defectos visibles en dicha superficie. La observación de la micrografía MEB de la superficie de la muestra presenta aglomeraciones de pequeños cristales de tamaños inferiores a 1  $\mu\text{m}$  (Figura 4.46b). También se observan poros, posiblemente causados por la volatilización de materia orgánica o del propio dispersante, los cuales no se han podido eliminar en los pasos previos.

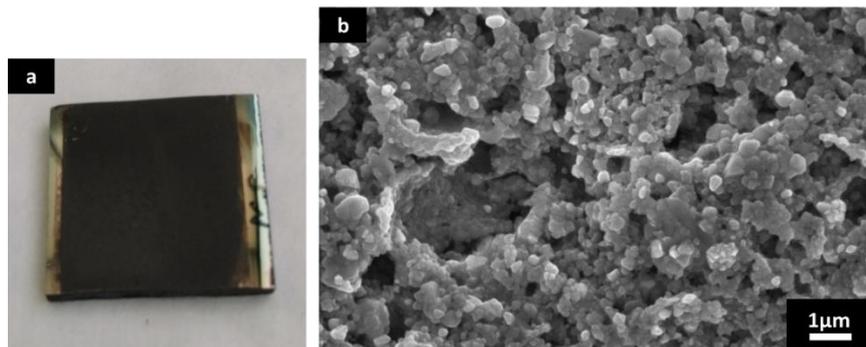


Figura 4. 46 Superficie de la muestra CNS tratada en atmósfera de S a) imagen fotográfica y b) micrografía mediante MEB (electrones secundarios).

El análisis EDX de la superficie de la capa se presenta en la Tabla 4.11. Se ha obtenido una relación entre los metales Cu, Zn y Sn muy similar a la relación nominal de partida, si bien aparece un exceso de S, que puede ser debido a la saturación del mismo en la capa precursora, que ya contenía S inicialmente.

Tabla 4. 11 Análisis EDX, acoplado al MEB, de la muestra CNS.

Elemento	% Atómico
S	57.8
Cu	19.6
Zn	12.3
Sn	10.27

La difracción de rayos X ha revelado unos picos estrechos e intensos, los cuales indicarían un aumento de la cristalinidad del material como se ha observado mediante MEB (Figura 4.47). Por otra parte, se han indexado los planos 112, 200, 220, 312 y 332 de la fase CZTS (JCPDS 026-0575). También se ha detectado la señal de Mo (JCPDS 089-5023), proveniente del contacto inferior.

## 4.2 Preparación de los dispositivos fotovoltaicos

---

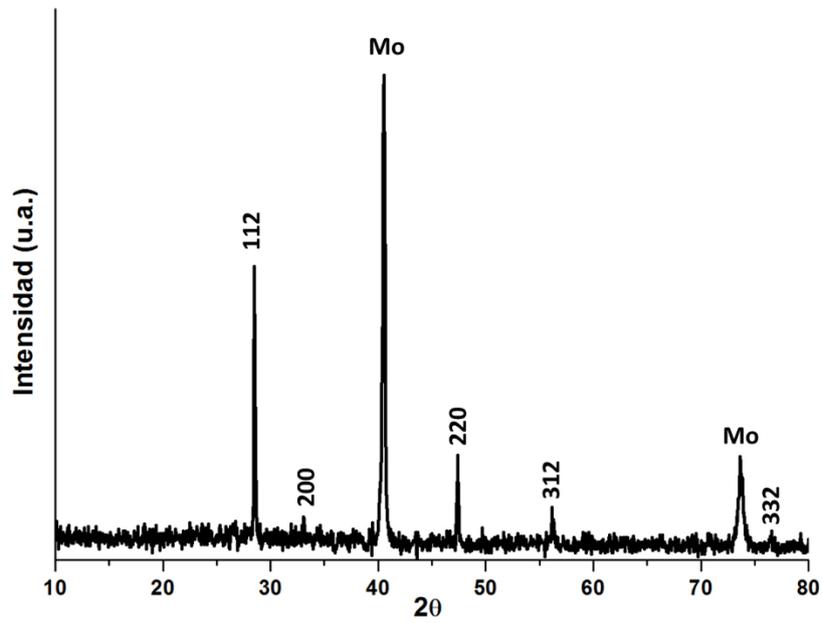


Figura 4. 47 Difractograma de rayos X de la muestra CNS.

Con objeto de verificar la correcta formación de la fase kesterita, también se ha realizado el análisis mediante espectroscopia Raman (Figura 4.48). Así, se han podido asignar los picos más intensos, 386, 336 y 362 $\text{cm}^{-1}$  a la fase CZTS [64,202].

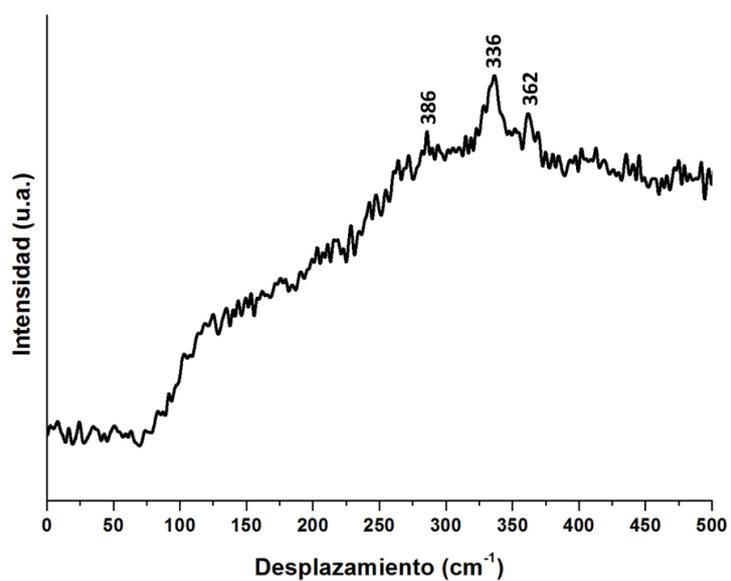


Figura 4. 48 Espectro Raman de la muestra CNS (láser 633nm).

El *bandgap* de la muestra CNS (Figura 4.49), obtenido mediante la relación de Tauc, ha sido de 1,44eV, valor muy cercano al obtenido para el polvo precursor (1,49eV) y está de acuerdo con los valores relatados en la bibliografía para la kesterita de S [44].

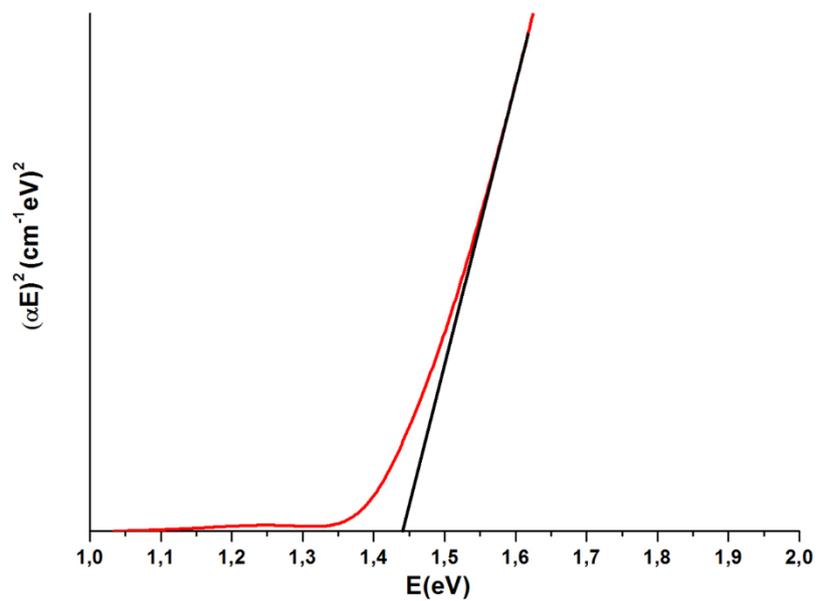


Figura 4. 49 Calculo del bandgap de la muestra CNS.

#### 4.2.2.3.2 Tratamiento de selenización

A continuación, se presenta la caracterización de la muestra CNSe (Tabla 3.5), que ha sido tratada a 550°C en atmósfera de Se.

Al igual que para la muestra sulfurizada, en este caso, se ha obtenido una capa de color negro, muy bien adherida y sin defectos aparentes (Figura 4.50a). El análisis mediante MEB (Figura 4.50b) ha revelado la formación de cristales en superficie con tamaños superiores a los observados para la muestra sulfurizada. Dichos cristales no recubren toda la superficie de forma homogénea, de manera que existen algunas zonas cubiertas de cristales con tamaños más pequeños.

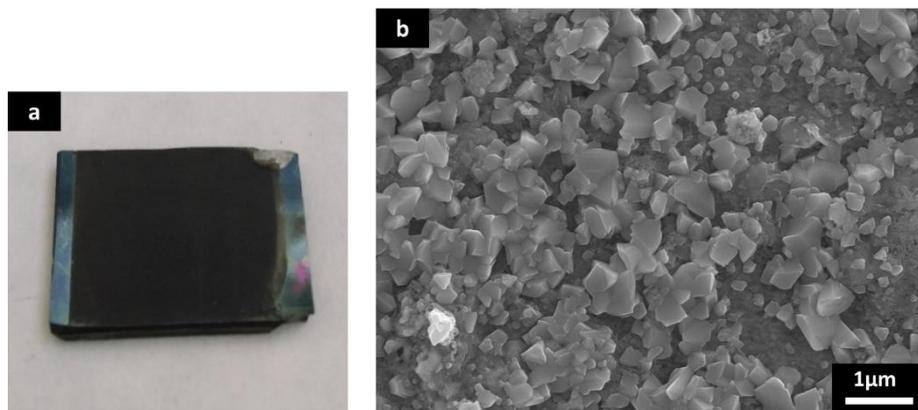


Figura 4. 50 Observación de la superficie de la muestra CNSe, tratada en atmósfera de Se a) imagen fotográfica y b) micrografía mediante MEB (electrones secundarios).

El análisis elemental mediante EDX no ha revelado diferencias en cuanto a composición, tanto de los cristales superficiales como los de la capa formada mediante partículas nanométricas. En la Tabla 4.12 se muestra los resultados EDX de los cristales analizados. Igual que en el caso anterior, se mantienen las relaciones atómicas de los precursores metálicos de partida (Composición nominal  $\text{Cu}_{1,8}\text{Zn}_{1,2}\text{Sn}_1$ ). Con estos resultados, se confirma la introducción de Se en la capa precursora, sustituyendo parcialmente al S presente inicialmente.

Tabla 4. 12 Resultados EDX, acoplado al MEB, de la capa CNSe.

Elemento	% Atómico
S	7.36
Cu	21.45
Zn	13.21
Sn	11.58
Se	43.40

#### 4.2 Preparación de los dispositivos fotovoltaicos

Los difractogramas de rayos X correspondientes a la muestra CNSe muestran la formación de diversas fases cristalinas (Figura 51). Entre ellas, se observa la formación de la kesterita mixta S-Se, donde se han podido detectar los planos hkl 112, 204 y 312 de la kesterita de Se, ligeramente desplazados a mayores ángulos de  $2\theta$ , ocasionados por la parcial sustitución del S. Se han detectado dos picos anchos y de poca intensidad, los cuales podrían estar relacionados con la formación de la interfase  $\text{MoSe}_2$  (JCPDS 020-0757). También se ha detectado la señal correspondiente al contacto inferior de Mo (JCPDS 89-5023) y una señal, sobre  $22^\circ$  ( $2\theta$ ), que podría estar relacionada con la fase  $\text{Se}_6$  debido a una sobre selenización de la capa precursora.

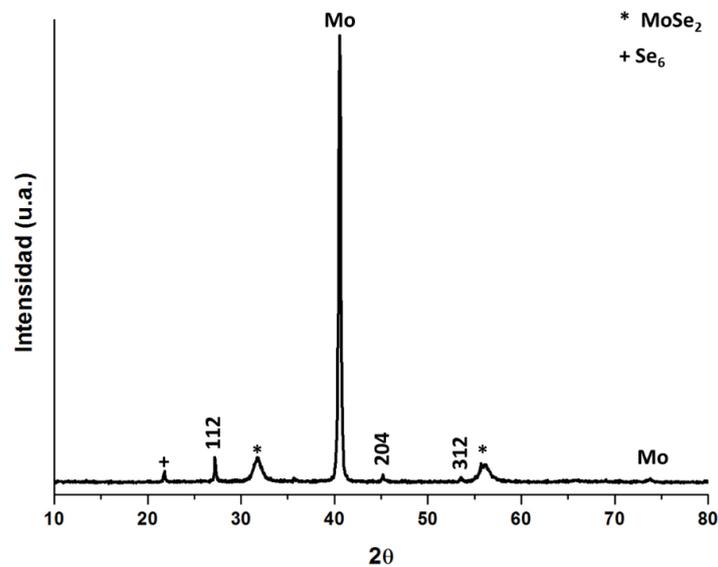


Figura 4. 51 Difractograma de la muestra CNSe.

El análisis mediante espectroscopía Raman (Figura 4.52) ha confirmado la formación de la fase CZTSSe. Se ha podido identificar los modos de vibración A1 de la kesterita a  $198$  y  $175\text{cm}^{-1}$  [72]. Por otra parte, el pico ancho que aparece a  $242\text{cm}^{-1}$  también confirma la formación de la interfase de  $\text{MoSe}_2$  [198].

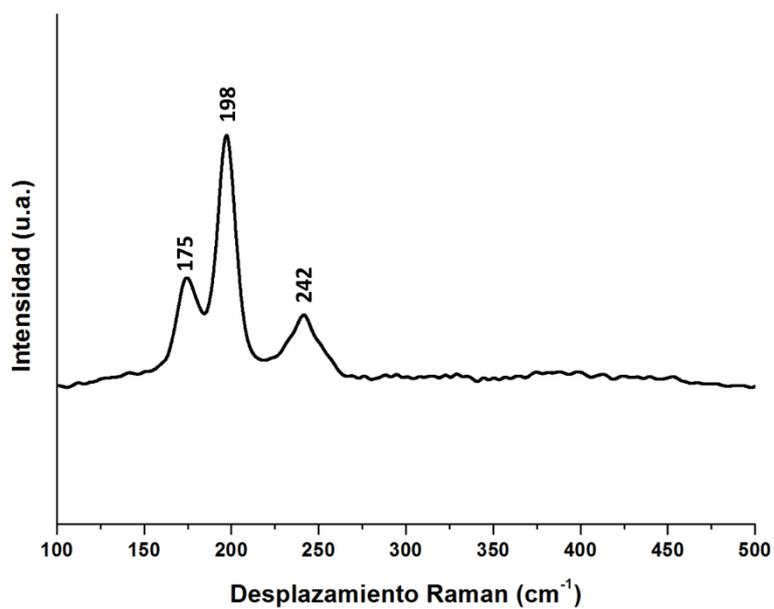


Figura 4. 52 Espectro Raman de la muestra CNSe (láser 633nm).

El *bandgap* obtenido para la muestra CNSe ha sido de 1,22eV (Figura 4.53), valor que concuerda para la kesterita mixta S-Se[44], con mayor proporción de Se que S. Este valor también ha podido ser influenciado por la fase secundaria de MoSe<sub>2</sub> detectada en la interfase [200].

## 4.2 Preparación de los dispositivos fotovoltaicos

---

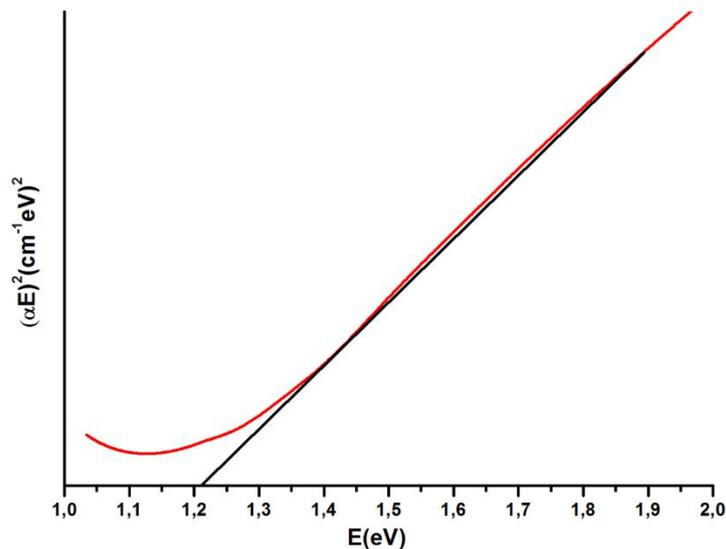


Figura 4. 53 Cálculo del bandgap de la muestra CNSe.

### 4.2.2.4 Caracterización de los dispositivos fotovoltaicos

Las muestras CNS y CNSe han sido ensambladas y caracterizadas con el objetivo de evaluar su respuesta fotovoltaica.

La Figura 4.54a muestra la fotografía del dispositivo CNS. En esta se pueden observar las mini celdas de  $0,087\text{cm}^2$ , en las que se divide la superficie. La micrografía de la sección de este dispositivo (Figura 4.54b) muestra las distintas capas que lo componen. Se ha obtenido un dispositivo con un espesor total ligeramente superior a los  $2\mu\text{m}$ . La capa de CZTS presenta un espesor en torno a  $1\mu\text{m}$  y tal y como se esperaba, está formada por cristales de tamaño nanométrico. A través de imágenes obtenidas mediante MEB usando el detector de electrones retrodispersados (Figura 4.54c), se ha podido observar una interfase de  $\text{MoS}_2$  entre el Mo y el CZTS, con un espesor en torno a los  $100\text{nm}$ . Esta capa no ha sido detectada por las técnicas anteriores.

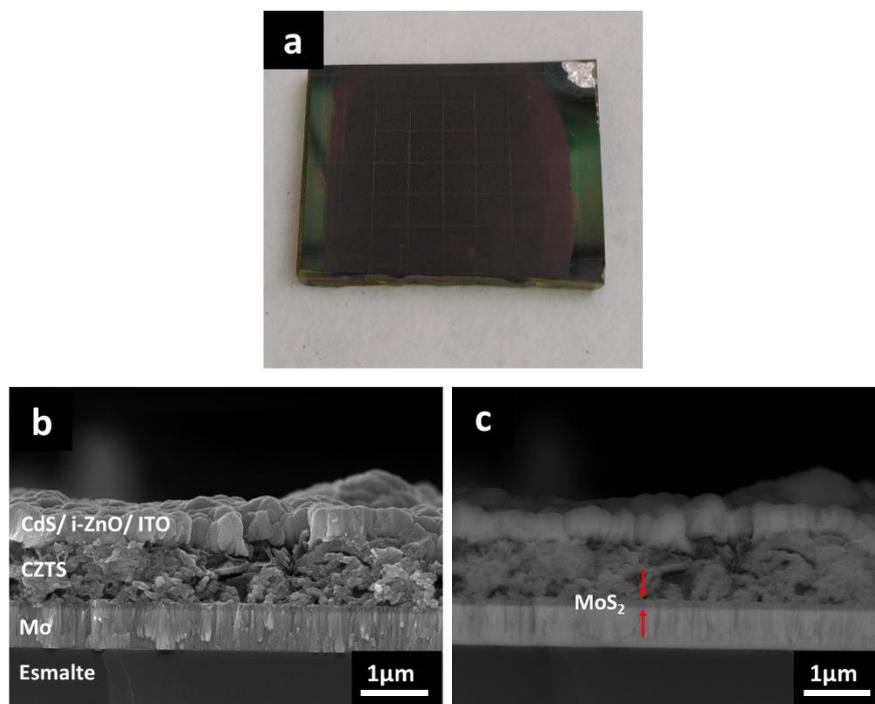


Figura 4. 54 Dispositivo CNS a) Fotografía de la superficie, b) micrografía de la sección transversal mediante MEB (electrones secundarios) y c) micrografía de la sección transversal mediante MEB (electrones retrodispersados).

El dispositivo CNSe se muestra en la Figura 4.55a. Al igual que en el caso anterior, la superficie se encuentra dividida en mini celdas. La sección transversal de dicho dispositivo se presenta en la Figura 4.55b. En este caso, también se puede observar la capa absorbadora constituida por cristales de tamaño nanométrico, junto con cierta porosidad, que no se ha apreciado en la superficie.

En la Figura 4.55c se observa el contraste entre las distintas capas que conforman el dispositivo CNSe. En este caso, se puede apreciar también la formación de una interfase entre el Mo y la capa absorbadora, que estaría en concordancia con la interfase MoSe<sub>2</sub>, con un espesor de unos 300nm, detectada mediante DRX y espectroscopia Raman.

## 4.2 Preparación de los dispositivos fotovoltaicos

---

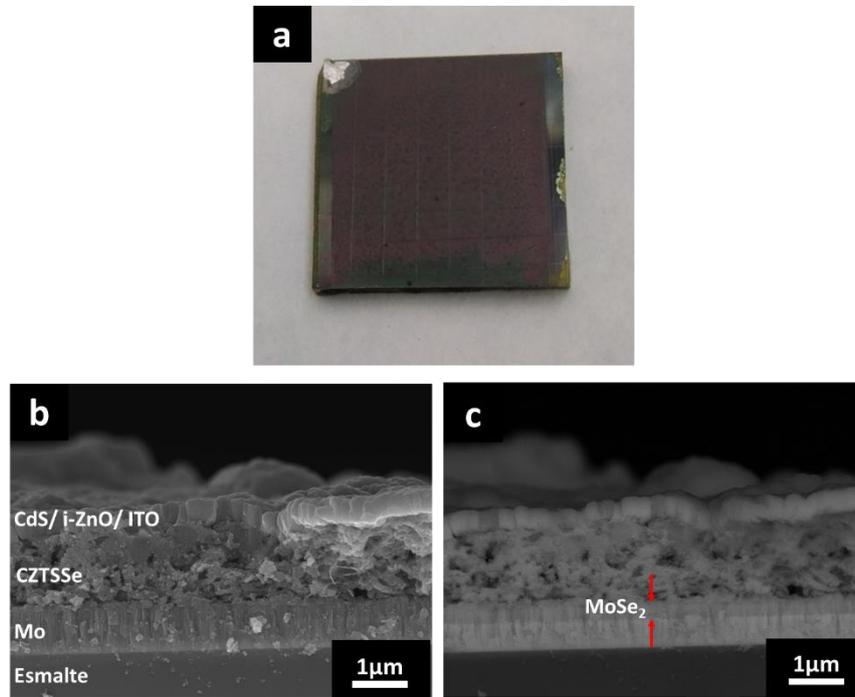


Figura 4. 55 Dispositivo CNSe a) imagen digital de la superficie, b) micrografía de la sección transversal mediante MEB (electrones secundarios) y c) micrografía de la sección transversal mediante MEB (electrones retrodispersados).

La curva corriente-voltaje de los dispositivos CNS y CNSe se presenta en la Figura 4.56.

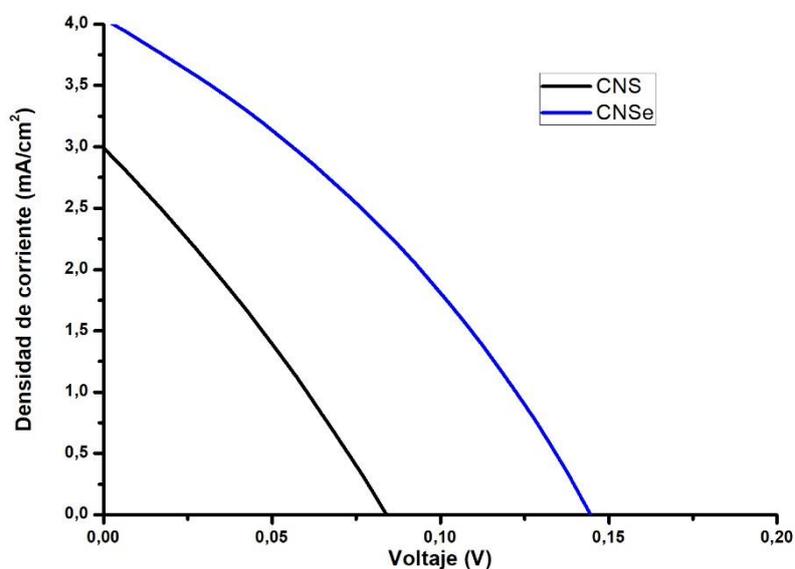


Figura 4. 56 Curva J-V de los dispositivos CNS y CNSe bajo iluminación AM1.5.

Se han obtenido curvas muy similares para ambos dispositivos, obteniéndose eficiencias inferiores al 0,1% (Tabla 4.13). Debido a los bajos valores observados, la diferencia entre ambos dispositivos no es significativa, por lo que ambos tratamientos podrían ser adecuados para esta ruta.

Tabla 4. 13 Parámetros eléctricos de los dispositivos estudiados.

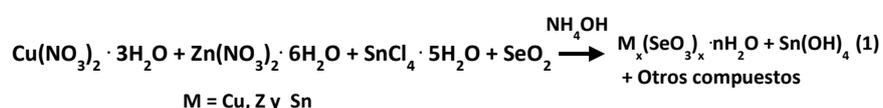
Dispositivo	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	FF (%)	$\eta$ (%)
CNS	2,82	83,84	29,93	0,071
CNSe	3,36	95,82	30,48	0,098

### 4.2.3 Preparación del material CZTS(Se) a través de la ruta 3: Coprecipitación

En el presente apartado se discutirán los resultados obtenidos a partir de la ruta 3, correspondiente a la coprecipitación de selenitos metálicos.

#### 4.2.3.1 Caracterización del polvo precursor

El polvo precursor obtenido, tras la precipitación con  $\text{NH}_4\text{OH}$ , contiene los distintos metales en forma de selenitos, óxidos e hidróxidos, tal y como se presenta en la siguiente ecuación (1) [132]:



En la Figura 4.57a se muestra la disolución de reacción que contiene las distintas sales, tras la adición de  $\text{NH}_4\text{OH}$  hasta pH 6. En ésta, se puede ver la formación de un precipitado de color verde. En la Figura 4.57b se muestra el polvo precursor tras su centrifugado, lavado y secado.

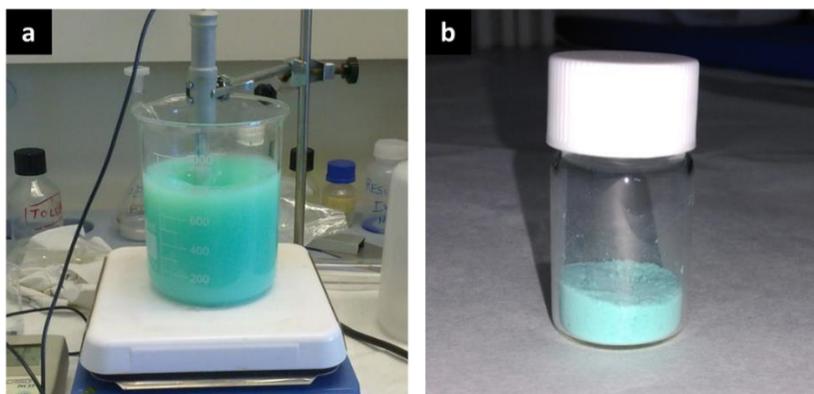


Figura 4. 57 Fotografías de a) disolución precursora a pH 6 y b) polvo precursor tras la coprecipitación.

El análisis del polvo resultante, mediante MEB y su correspondiente microanálisis por EDX, muestra agregados de nanopartículas aparentemente amorfas (Figura 4.58).

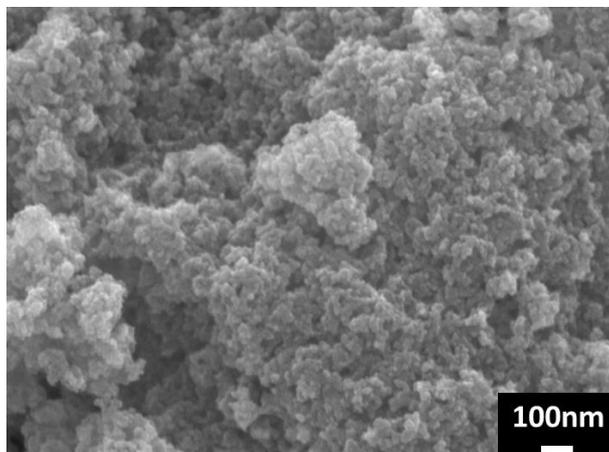


Figura 4. 58 Micrografía mediante MEB del polvo precursor obtenido tras la coprecipitación de los selenitos metálicos.

El análisis por EDX se muestra en la Tabla 4.14. El polvo resultante presenta una relación atómica entre los metales similar a la de partida ( $\text{Cu}_{1,8}\text{Zn}_{1,2}\text{Sn}$ ), presentando defecto de Cu y exceso de cinc respecto a la composición estequiométrica de CZTSe ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ). El exceso de Zn se ha detectado en menor proporción de lo esperado (Experimental Zn/Sn=,11; Nominal Zn/Sn=1,2). El análisis también ha revelado un defecto de Se. Este defecto puede asociarse a la formación de óxidos e hidróxidos de los metales Cu y Zn además de los compuestos de óxido e hidróxidos de estaño formados a pH 6 [132].

Tabla 4. 14 Análisis mediante EDX acoplado al MEB del polvo precursor.

Elemento	%at
Cu	27.87
Zn	18.62
Se	36.49
Sn	17.03

El análisis mediante DRX del polvo precursor confirma su naturaleza amorfa (Figura 4.59). En el difractograma se observa un alto grado de amorfos, siendo muy difícil la asignación de los picos observados.

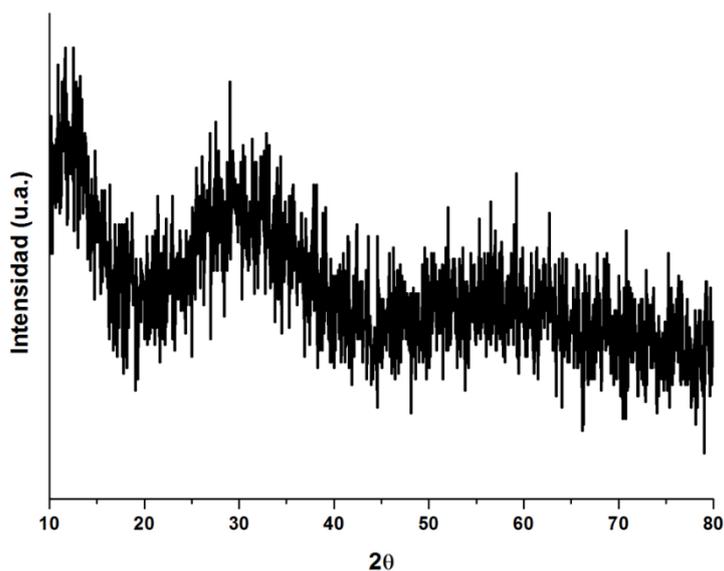


Figura 4. 59 Difractograma del polvo precursor.

#### 4.2.3.2 Caracterización de la capa precursora

El polvo obtenido se dispersa fácilmente en etanol absoluto y DEA. Esta amina se adiciona a la tinta con el objetivo de coordinar las distintas especies químicas presentes en el polvo y por otra parte evitar así su oxidación durante el secado en placa. La Figura 4.60 muestra la tinta que se forma tras la dispersión del polvo precursor en ultrasonidos.

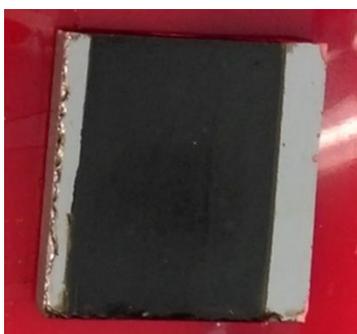


Figura 4. 60 Tinta de selenitos, etanol y DEA.

La viscosidad de la tinta, que se obtiene tras la adición de DEA, es adecuada para su deposición mediante la técnica doctor blade en forma

de capa fina. Con el objetivo de eliminar la materia orgánica presente en la capa tras su deposición, se ha seleccionado 400°C como la temperatura de secado en placa calefactora. El proceso de deposición y secado se repite dos veces para obtener el grosor de capa deseado.

Tras la deposición y secado a 400°C se obtiene una capa de coloración negra, uniforme, sin defectos aparentes y muy bien adherida al Mo (Figura 4.61).



*Figura 4. 61 Fotografía de la capa precursora tras la deposición y secado en placa sobre el sustrato C1 recubierto con Mo.*

El análisis de la superficie mediante MEB (Figura 4.62a) muestra una superficie amorfa y con aglomeraciones de partículas. No se han observado grietas tras el secado en placa calefactora. La sección transversal de esta muestra (Figura 4.62b) revela una capa de un espesor de 3 $\mu$ m, compacta y adherida al contacto inferior de Mo. El espesor de la capa varía entre 1 y 3 $\mu$ m dependiendo de la zona observada. Esto es debido al método de deposición doctor blade, el cual produce capas de mayor grosor en la zona en que se inicia la deposición.

## 4.2 Preparación de los dispositivos fotovoltaicos

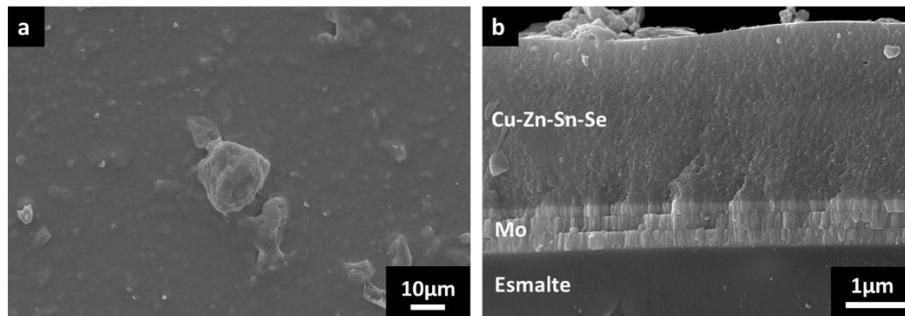


Figura 4. 62 Micrografías mediante MEB (electrones secundarios) de la a) superficie y b) sección transversal de la capa precursora sobre el sustrato C1 recubierto con Mo.

En la figura 4.63 se presenta la difracción de rayos X de la capa precursora. En ésta se han podido detectar los picos principales del Mo (JCPDS 089-5023), proveniente del contacto metálico y picos muy poco intensos de la fase cristalina CuSe (JCPDS 089-7391). No se han observado picos pertenecientes a la fase kesterita.

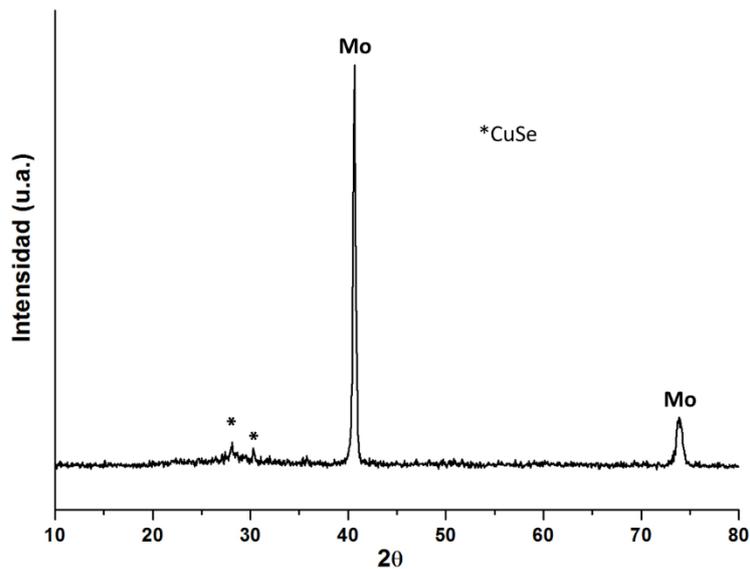


Figura 4. 63 Difractograma de rayos X de la capa precursora sobre sustrato C1 recubierto con Mo.

### **4.2.3.3 Caracterización de las capas tratadas térmicamente**

Se han preparado capas precursoras sobre el sustrato cerámico C1 y se han tratado a una temperatura máxima de 550°C en atmósfera de Se y en atmósfera de S. A continuación, se presenta la caracterización de las capas obtenidas y sus correspondientes dispositivos fotovoltaicos.

#### **4.2.3.3.1 Selenización de la capa precursora de kesterita**

En el presente apartado se presenta la caracterización de la muestra CSSe tras el proceso térmico de selenización a 550°C (Tabla 3.6).

La micrografía superficial de dicha muestra se presenta en la Figura 4.64. En ésta, se puede observar la formación de numerosas grietas en la superficie (Figura 4.64a), que se puede deber a la eliminación de materia orgánica aún presente en la capa precursora. Éstas grietas pueden llegar a ser un factor limitante de la eficiencia en el dispositivo o incluso llegar a cortocircuitarlo. Sin embargo, tal y como se observa en la Figura 4.64b, las grietas no llegan hasta el contacto inferior de Mo. En consecuencia, a pesar de las grietas observadas, la capa se encuentra totalmente recubierta de cristales de varios tamaños, los cuales generan una capa muy compacta y uniforme a nivel local (Figura 4.64c).

## 4.2 Preparación de los dispositivos fotovoltaicos

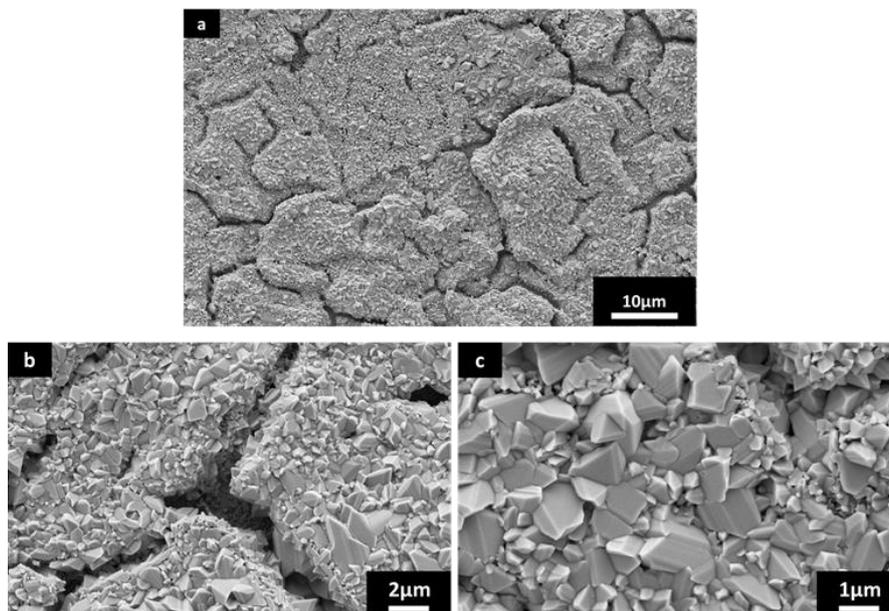


Figura 4. 64 Micrografías superficiales mediante MEB (electrones secundarios) de la muestra CSSe a diferentes aumentos a) x1500, b) x5000 y c) x10000.

El análisis mediante EDX acoplado al MEB (Tabla 4.15) ha revelado una composición uniforme en toda la capa, presentando una relación metálica muy similar a la de partida ( $\text{Cu}_{1,8}\text{Zn}_{1,2}\text{Sn}$ ), aunque con deficiencia en Cu y exceso de Zn con respecto al compuesto estequiométrico ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ). No se ha observado la formación de fases secundarias en la superficie de la muestra estudiada.

Tabla 4. 15 Análisis mediante EDX acoplado al MEB de la superficie de la muestra CSSe.

Elemento	%at
Cu	23
Zn	13.6
Se	51.1
Sn	12.3

La sección transversal de la capa selenizada se presenta en la Figura 4.65. En la Figura 4.65a se puede observar la formación una doble capa de

CZTSe. La capa CZTSe1 está compuesta por cristales nanométricos, siendo ésta muy homogénea y compacta, con un espesor superior a  $1\mu\text{m}$ . La capa CZTSe2 presenta cristales de mayor tamaño, los cuales se han observado perfectamente en la Figura 4.64c. La capa estudiada presenta un espesor de entre 2 y  $3\mu\text{m}$  dependiendo de la zona seleccionada. Esto es debido a las limitaciones de la técnica doctor blade, dejando espesores mayores en el inicio de la deposición. En la Figura 4.65b, obtenida mediante el detector de electrones retrodispersados, se puede apreciar la diferencia de contraste entre las capas mostradas. Se ha podido detectar la interfase de  $\text{MoSe}_2$ , entre la capa de Mo y CZTSe1, con un espesor de 200-250nm. No se han observado diferencias en la composición de las capas CZTSe1 y CZTSe2

## 4.2 Preparación de los dispositivos fotovoltaicos

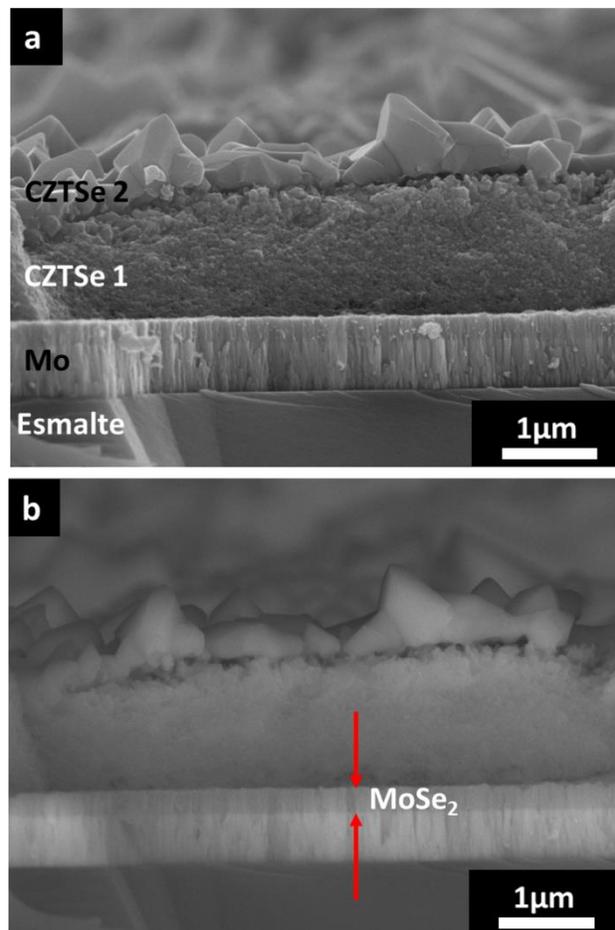


Figura 4. 65 Micrografías mediante MEB de la sección transversal de la muestra selenizada CSSe mediante el detector de a) electrones secundarios y b) electrones retrodispersados.

Los difractogramas de rayos X de la muestra CSSe revelan la formación de una capa cristalina tras el tratamiento térmico (Figura 4.66). Los picos observados se corresponden con los planos 101, 112, 211, 112, 312, 400, 008 y 316 de la fase CZTSe (JCPDS 052-0868). También se ha detectado la fase Mo JCPDS (089-5023), correspondiente al contacto inferior y la fase MoSe<sub>2</sub> (JCPDS 020-0757) formada en la interfase Mo-CZTSe. Un pico observado a 22°(2θ) podría relacionarse con la formación de la fase Se<sub>6</sub>, motivado por la selenización excesiva de la capa (JCPDS 089-1516).

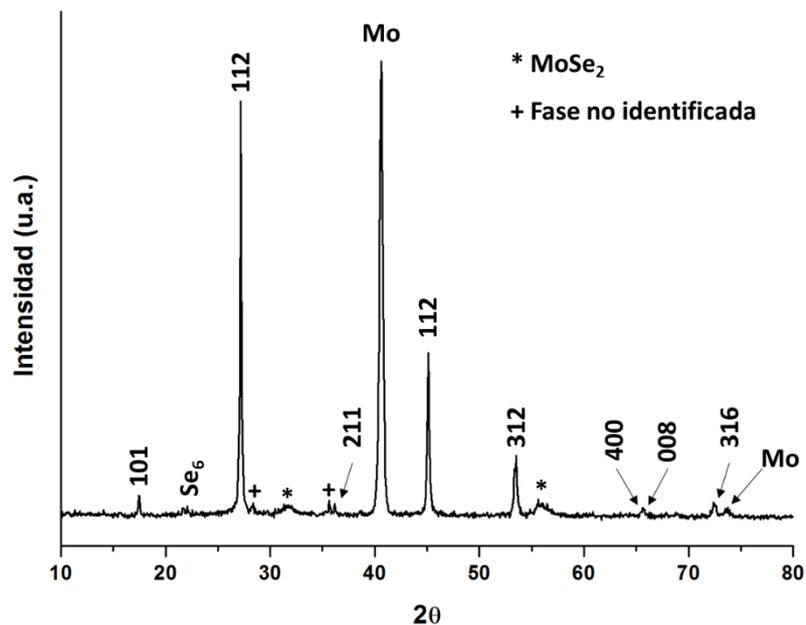


Figura 4. 66 Difractograma de la muestra CSSe.

Mediante espectroscopía Raman, se ha podido confirmar la formación de la fase deseada (Figura 4.67). Las señales más intensas, situadas a  $175$  y  $198\text{cm}^{-1}$  corresponden con los modos de vibración  $A_1$  de la fase CZTSe [72]. También se ha detectado un pico de menor intensidad situado a  $220\text{cm}^{-1}$  correspondiente a un modo vibracional de simetría E. Este pico podría estar relacionado con la formación de un compuesto CZTSe con defectos del tipo  $\text{Sn}_{\text{Zn}}$  [72]. Igualmente se ha detectado un pico ancho sobre  $244\text{cm}^{-1}$ . Éste se podría asignar también a la fase CZTSe con la posible contribución de las fases secundarias  $\text{MoSe}_2$  y  $\text{ZnSe}$  [200], no observada en la superficie estudiada mediante MEB.

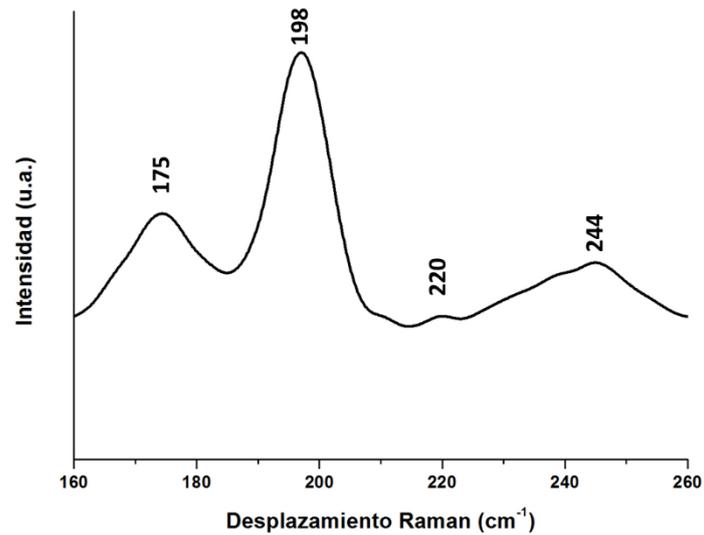


Figura 4. 67 Espectro Raman de la muestra CSSe (laser 633nm).

El análisis de la muestra CSSe mediante espectrofotometría UV-VIS-IR y la relación de Tauc, han revelado un *bandgap* de 1,19eV [44] (Figura 4.68). Al igual que en las rutas indicadas anteriormente, el *bandgap* obtenido presenta un valor superior al que debería obtenerse para el compuesto CZTSe y, por lo tanto, se podría asociar a la contribución de fases secundarias como MoSe<sub>2</sub> formada en la interfase CZTSe-Mo [200].

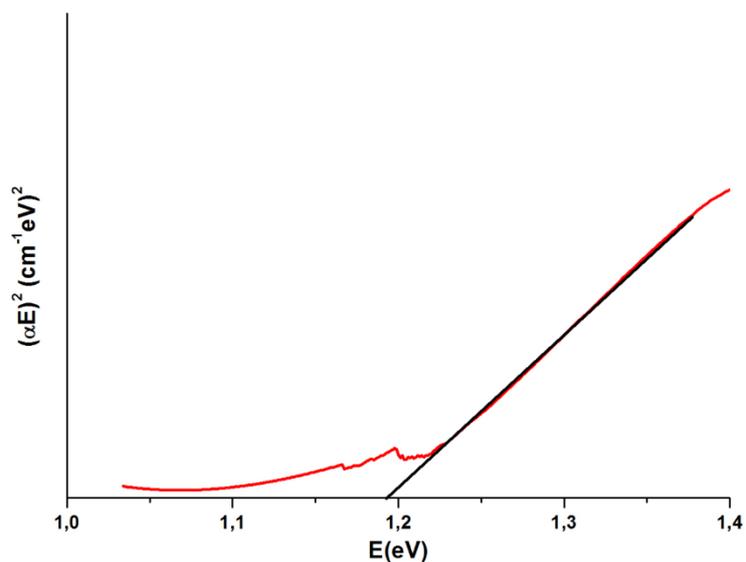


Figura 4.68 Cálculo del bandgap de la muestra CSSe

#### 4.2.3.3.2 Sulfurización de la capa precursora de kesterita

A continuación, se presenta la caracterización de la muestra CSS, sulfurizada a 550°C (Tabla 3.6). En la Figura 4.69 se puede observar la superficie de la muestra CSS a través del MEB. Al igual que para la muestra CSSe, se observan grietas por toda la superficie (Figura 4.69a). Sin embargo, estas grietas tampoco llegan hasta el contacto metálico de Mo (Figura 4.69b). La Figura 4.69c muestra la buena cristalización de la capa, recubierta de cristales de un tamaño y morfología uniformes. Comprando la Figura 4.69c con 4.64c se observa una notable diferencia en cuanto al tamaño de los cristales obtenidos, siendo de mayor tamaño los obtenidos tras el tratamiento de selenización (los correspondientes a la figura 4.64c).

## 4.2 Preparación de los dispositivos fotovoltaicos

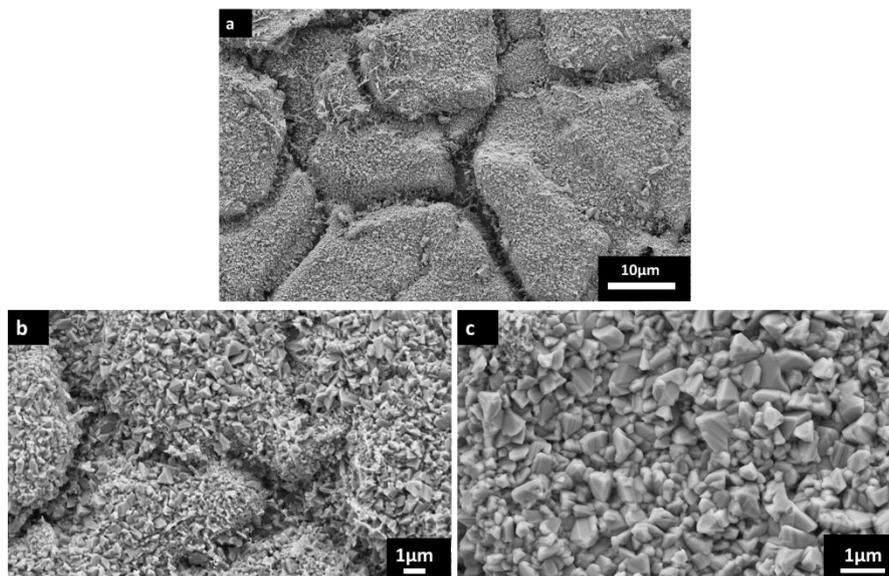


Figura 4. 69 Micrografías mediante MEB (electrones secundarios) de la muestra CSS a diferentes aumentos a) x1500, b) x5000 y c) x10000.

El análisis elemental mediante EDX de la superficie de la muestra CSS (Tabla 4.16), ha revelado una composición ligeramente superior en Cu respecto a la composición inicial ( $\text{Cu}_{1.8}\text{Zn}_{1.2}\text{Sn}$ ). Esto puede ser debido a volatilización de estos elementos en forma de sulfuros binarios, durante el tratamiento térmico o bien a la formación de fases secundarias formadas en zonas más cercanas al Mo. También se puede apreciar la sustitución parcial del selenio presente en la capa precursora por el S introducido durante el tratamiento térmico, presentando una relación de 85% S y 15%Se.

Tabla 4. 16 Análisis por EDX acoplado al MEB de la muestra CSS.

Elemento	%at
Cu	24.8
Zn	13.4
Se	8.6
Sn	11.8
S	41.4

La sección transversal de la muestra CSS (Figura 4.70a), muestra también la formación de una doble capa de CZTSSe al igual que en el caso anterior. La capa superficial se encuentra formada de cristales más densos y la capa inferior por cristales de tamaño nanométrico, que se encuentra bien adherida al Mo. En la micrografía también se ha detectado la interfase  $\text{Mo}(\text{Se},\text{S})_2$ , entre el Mo y la capa CZTSSe1 en torno a los 100nm. El microanálisis lineal de 0 a  $1\mu\text{m}$  mediante EDX de la sección transversal (Figura 4.70a) muestra que la capa CZTSSe2 presenta mayor cantidad de S que de Se (Figura 4.70b), tal como se ha observado mediante el EDX superficial. Sin embargo, a medida que se analiza la capa a mayor profundidad, se observa una inversión en cuanto a la relación S/Se, siendo ligeramente superior la cantidad de Se. A mayor profundidad, la señal de S aumenta mucho debido a la interferencia de la señal detectada por el Mo, la cual hace muy difícil determinar la naturaleza de la interfase formada entre CZTSSe1 y Mo, pudiendo ser  $\text{MoSe}_2$  o  $\text{MoS}_2$ .

## 4.2 Preparación de los dispositivos fotovoltaicos

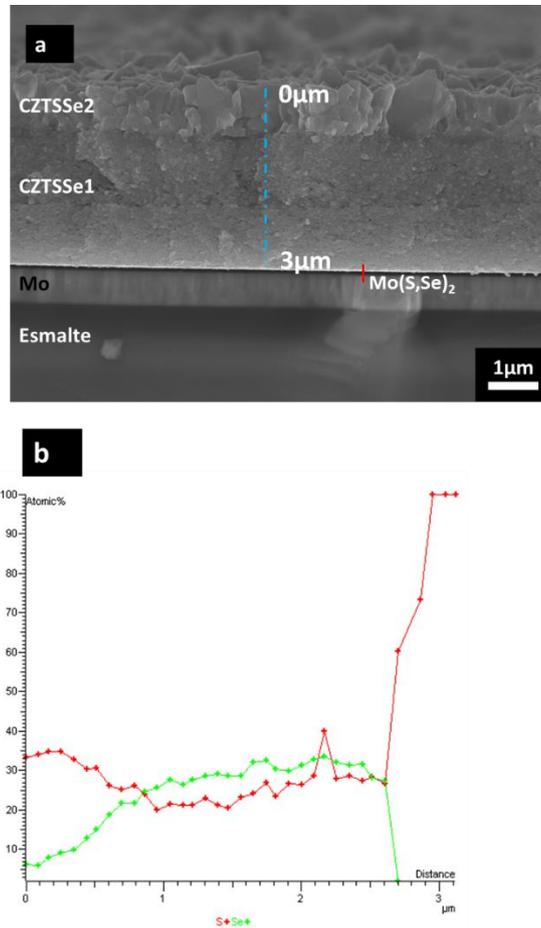


Figura 4. 70 a) Micrografía de la sección transversal de la muestra CSS mediante MEB (electrones secundarios) y b) análisis EDX lineal de la misma sección, entre los puntos 0 y 3 μm.

Mediante difracción de rayos X se ha podido determinar la naturaleza cristalina de la capa estudiada (Figura 4.71).

En el difractograma se pueden observar unos picos muy intensos relacionados con la fase kesterita de azufre (JCPDS 026-0575), confirmando así la correcta formación de la fase deseada. Se han indexado los diferentes picos correspondientes a los planos hkl 002, 101, 110, 112, 200, 220, 312, 040 y 332. Estos planos presentan un ligero desplazamiento hacia menores ángulos  $2\theta$  y presentan un

desdoblamiento, formándose un hombro cerca de la base. Esto podría ser debido a la formación de la doble capa CZTSSe con diferentes relaciones S-Se. El pico más intenso y desplazado a mayores ángulos  $2\theta$ , se correspondería con la capa superficial CZTSSe<sub>2</sub>, que presenta una mayor relación S/Se. El hombro o pico menos intenso, desplazado a menores ángulos  $2\theta$ , se correspondería con la capa CZTSSe<sub>1</sub> con una menor relación S/Se. También se ha detectado el pico correspondiente al contacto inferior de Mo (JCPDS 089-5023). No se han detectado señales correspondientes a fases secundarias.

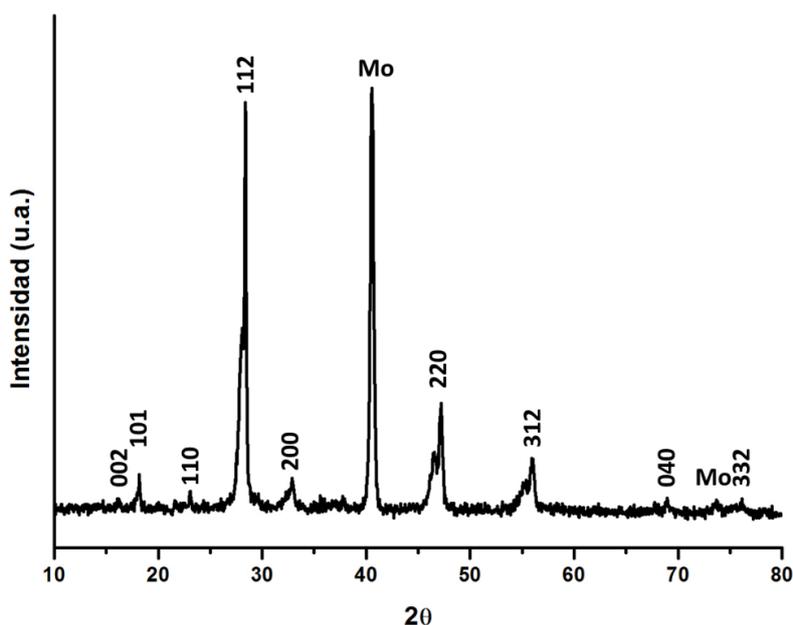


Figura 4. 71 Difractograma de rayos X de la muestra CSS.

Mediante espectroscopía Raman se ha podido conformar la formación de la fase CZTSSe (Figura 4.72). Las señales detectadas a 285, 298, 334 (pico principal), 356 y 362 $\text{cm}^{-1}$  se corresponden con la kesterita de azufre [203–206]. El pico correspondiente a 304 $\text{cm}^{-1}$  puede ser debido a uno de los modos de vibración de la fase CZTS, pero también a la contribución de la fase secundaria  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  [204]. A 316 $\text{cm}^{-1}$  también se observa una señal muy poco intensa que también estaría relacionada con este compuesto ternario, el cual no se ha podido distinguir mediante DRX.

## 4.2 Preparación de los dispositivos fotovoltaicos

---

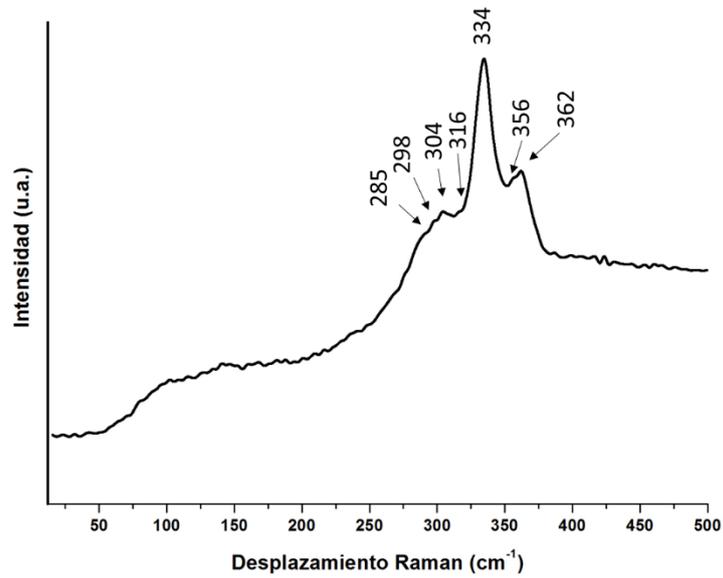


Figura 4. 72 Espectro Raman de la muestra CSS (laser 633nm).

A través de la espectrofotometría UV-VIS-IR y la relación de Tauc (Figura 4.73), se ha obtenido un valor de *bandgap* de 1,33eV. Este valor concuerda con la formación de la disolución sólida S-Se, siendo este más cercano al *bandgap* de la kesterita de azufre [44]. El valor obtenido ha podido ser modulado por la presencia de fases secundarias como  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  (1,15eV) [207].

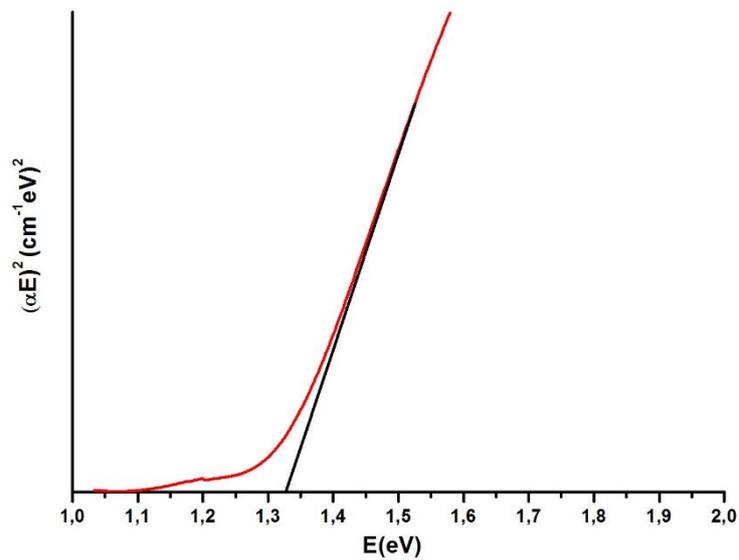


Figura 4. 73 Cálculo del bandgap de la muestra CSS.

#### 4.2.3.3.3 Caracterización de los dispositivos fotovoltaicos

Las muestras CSSe y CSS han sido ensambladas tras la deposición de las capas buffer y ventana. La Figura 4.74 muestra las secciones transversales de dichos dispositivos, obteniéndose en ambos casos, dispositivos con espesores alrededor de los  $4\mu\text{m}$ .

#### 4.2 Preparación de los dispositivos fotovoltaicos

---

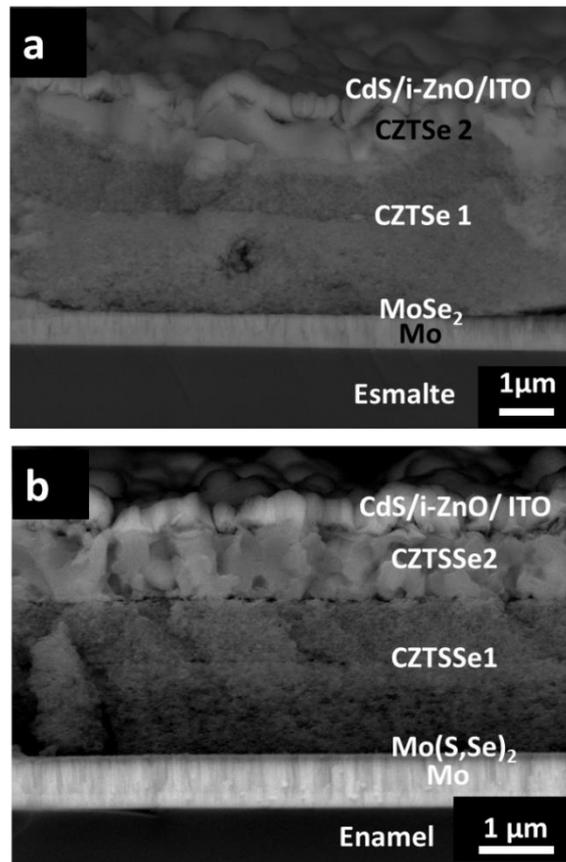


Figura 4. 74 Micrografías mediante MEB (electrones retrodispersados) de las secciones transversales de las muestras a) CSSe y b) CSS.

La representación de la curva corriente-voltaje de la muestra CSSe se presenta en la Figura 4.75. Este dispositivo presenta un comportamiento típico de la kesterita de Se, tal y como ya se ha comentado en la introducción. Se han obtenido valores altos de corriente, superando los 20mA, frente a un voltaje bajo, ligeramente superior a los 200mV.

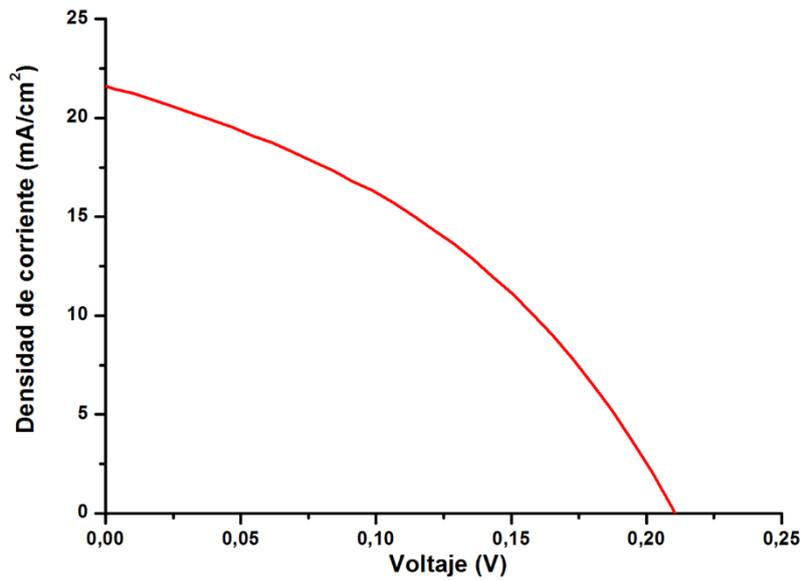


Figura 4. 75 Representación de la curva corriente-voltaje bajo iluminación AM1.5 de la muestra CSSe.

Por otra parte, la muestra CSS (Figura 4.76) presenta un comportamiento más similar a la kesterita de S. Se han obtenido valores de corriente bastante inferiores a la kesterita de Se, con un valor ligeramente superior a los 8mA. Sin embargo, presenta un voltaje bastante alto, cercano a los 500mV. Este resultado indicaría que, el principal responsable de la conversión fotovoltaica, sea la capa CZTSSe2 (Figura 4.74b), ya que presenta un mayor contenido en S que de Se, en contraste con la capa CZTSSe1.

## 4.2 Preparación de los dispositivos fotovoltaicos

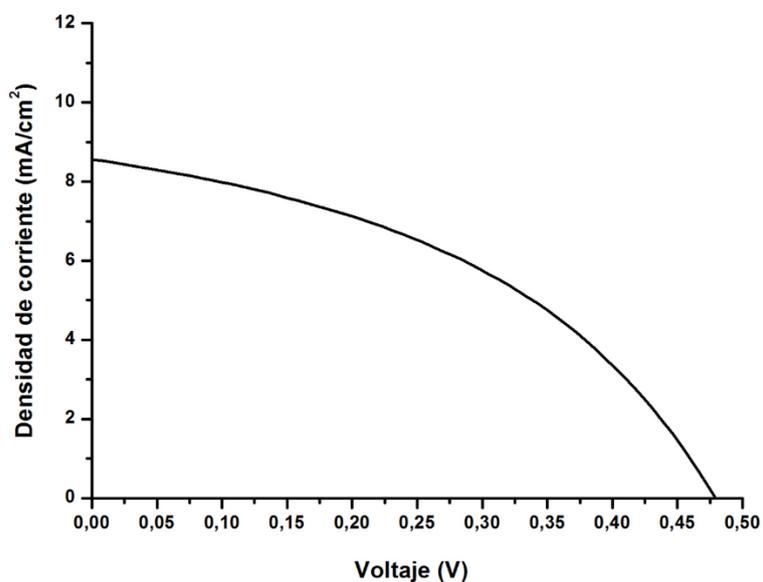


Figura 4. 76 Representación de la curva corriente-voltaje bajo iluminación AM1.5 de la muestra CSS.

Los parámetros de las celdas estudiadas para ambos dispositivos se resumen en la Tabla 4.17.

Tabla 4. 17 Parámetros eléctricos de los dispositivos fotovoltaicos.

Parámetros eléctricos	CSSe	CSS
Voc (mV)	163.61	478.05
Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	19.82	8.54
$\eta$ (%)	1.24	1.73
FF (%)	38.11	42.33

En general, se han obtenido valores de eficiencia y FF más altos para la muestra sulfurizada, CSS, que para la muestra selenizada CSSe, y todo ello, a pesar del mayor tamaño de los cristales obtenidos para esta última. Se ha seleccionado el tratamiento de sulfurización para seguir con el estudio.

#### 4.2.3.3.4 Optimización del tratamiento térmico de sulfurización

Con la finalidad de estudiar el efecto de la temperatura del tratamiento térmico sobre la cristalización del material CZTSSe y su efecto en los dispositivos fotovoltaicos, las muestras SS1, SS2 y SS3 (Tabla 3.6) fueron tratadas a 600, 625 y 650°C, respectivamente. La muestra SS1 corresponde a la muestra que presenta mejores parámetros eléctricos, para un dispositivo de kesterita sobre cerámica a través de rutas químicas. Se ha obtenido una eficiencia máxima de 2,43% y mejoras en el Voc, Jsc y FF. Por el contrario, las muestra SS2 y SS3 presentan peores valores con respecto a la muestra de referencia a 550°C. Esto podría ser debido a la degradación de la capa absorbadora de CZTSSe al sobrepasar la temperatura de 600°C. En la Tabla 4.18 se presentan los parámetros eléctricos obtenidos para los distintos dispositivos fotovoltaicos obtenidos.

Tabla 4. 18 Parámetros eléctricos de los dispositivos fotovoltaicos seleccionados.

Referencia	$\eta$ (%)	FF (%)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )
CSS	1.73	42.33	478.05	8.54
SS1 (600°C)	2.43	48	503.86	10.05
SS2 (625°C)	1.54	40.89	409.54	9.18
SS3 (650°C)	0.89	33.76	263.81	10.02

Se ha seleccionado la muestra SS1 para su caracterización y comparación con la muestra de referencia CSS, por ser la que presenta una eficiencia eléctrica mayor.

En la Figura 4.77 se puede observar la diferencia de cristalinidad entre las muestras CSS (Figura 4.77a) y SS1 (Figura 4.77b). La superficie de la muestra SS1 se encuentra recubierta de cristales de mayor tamaño que en la muestra CSS, junto con cristales más pequeños que actúan como nexo de unión entre ellos.

## 4.2 Preparación de los dispositivos fotovoltaicos

---

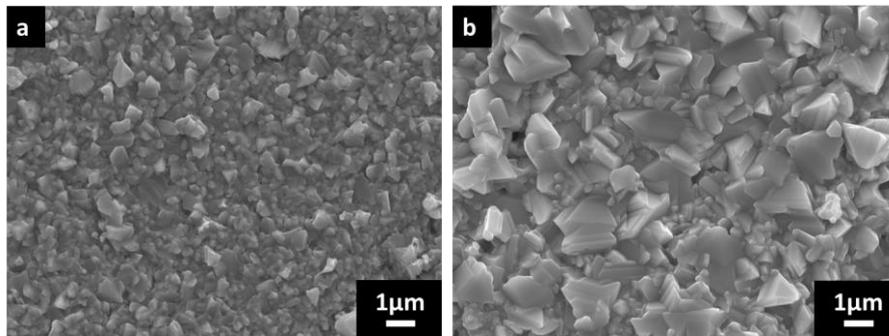


Figura 4. 77 Micrografías mediante MEB (electrones secundarios) de las muestras CSS (550°C) y SS1 (600°C) (X6500).

La sección transversal de la muestra SS1 (Figura 4.78), antes de su ensamblaje, presenta una microestructura similar a la de la muestra CSS (Figura 4.70a). En la Figura 4.78a se pueden apreciar las dos capas que conforman el material absorbedor: una primera capa CZTSSe1, formada por cristales de menor tamaño y otra capa, la CZTSSe2, formada por cristales de un tamaño superior. Se observa un aumento en la cristalinidad de ambas capas frente a la muestra CSS (Figura 4.70a). También se ha podido observar la interfase  $\text{Mo}(\text{S},\text{Se})_2$ , en torno a los 100nm de espesor. El análisis lineal realizado mediante EDX (Figura 4.78a), acoplado al MEB, también ha revelado una correcta sulfurización en toda la sección, no apreciándose diferencias entre la capa CZTSSe1 y CZTSSe2 (Figura 4.78b). Se aprecia una casi total sustitución de los átomos de Se, presentes en la capa precursora, por S introducido durante el tratamiento térmico.

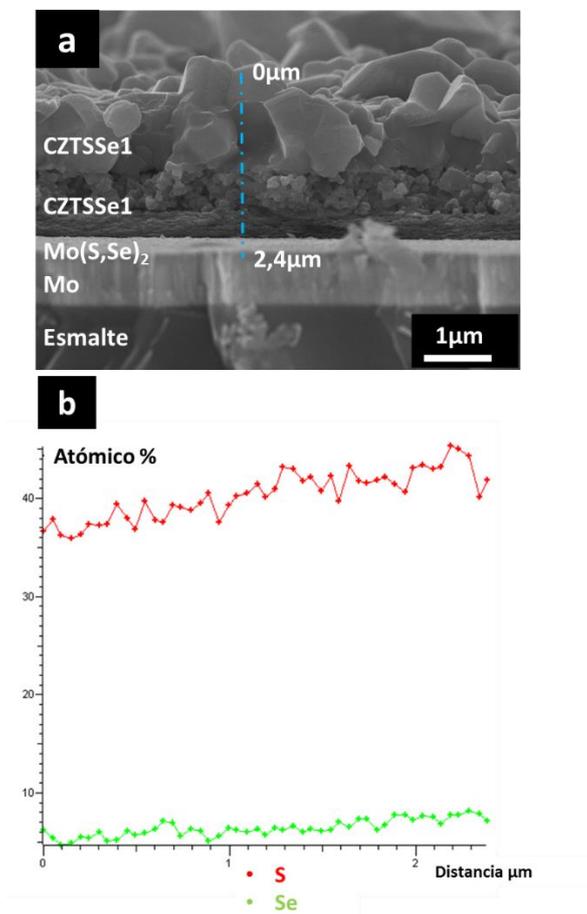


Figura 4. 78 a) Micrografía mediante MEB (electrones secundarios) de la sección transversal de la muestra SS1 y b) análisis EDX de la misma sección, entre los puntos 0 y 2,4μm señalados.

En la Figura 4.79 se comparan los difractogramas de rayos X de las muestras CSS y SS1. Se puede ver cómo, a 600°C, ya no aparece el doble pico de CZTSSe, mientras que, en cambio, se observan picos más intensos y estrechos correspondientes a la fase CZTSSe. Se han indexado los planos 002, 101, 110, 112, 103, 200, 220, 312, 040 y 331 correspondientes a la fase CZTS (JCPDS 026-0575), los cuales están ligeramente desplazados a ángulos  $2\theta$  inferiores, debido a la introducción del Se en la estructura. También se ha podido detectar la fase

#### 4.2 Preparación de los dispositivos fotovoltaicos

correspondiente al contacto inferior de Mo (JCPDS 089-5023) y un pico ancho a 14 grados ( $2\theta$ ) que podría estar relacionado con la formación de  $\text{MoS}_2$ , (JCPDS 073-1508), confirmando así la naturaleza de la interfase observada.

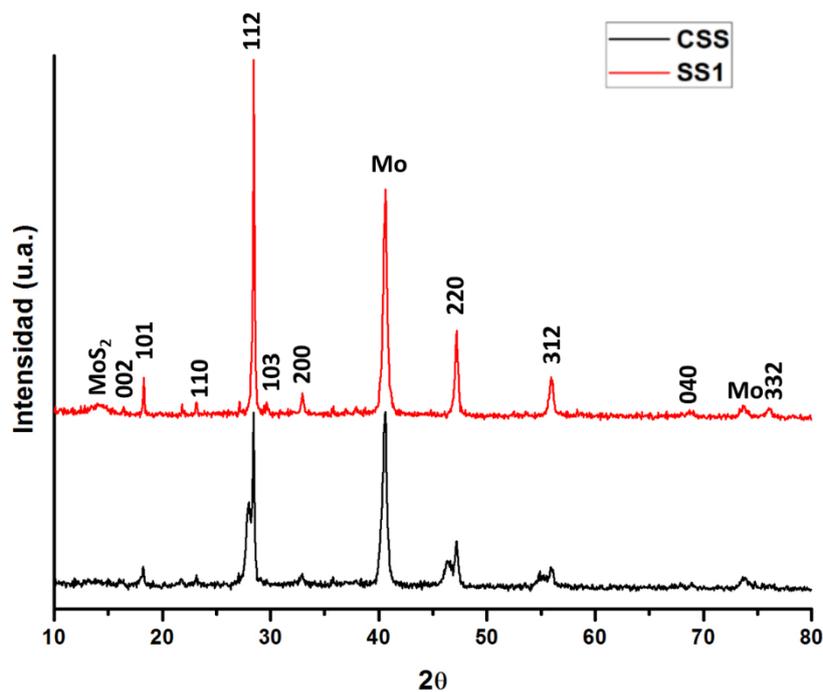


Figura 4. 79 Difractogramas de las muestras CSS (550°C) y SS1 (600°C).

La Figura 4.80 muestra las medidas Raman de la muestra SS1, a diferentes longitudes de onda de excitación. Mediante las medidas realizadas a 785nm, se pueden observar los picos característicos de la fase CZTSSe. El pico principal, correspondiente al modo de vibración A<sub>1</sub>, se ha detectado a 334cm<sup>-1</sup>. También se ha detectado un pico a 220-230cm<sup>-1</sup>. Este pico se desdobra, al utilizar longitudes de onda de excitación de 532 y 442nm, observándose dos picos a 226 y 234cm<sup>-1</sup>, los cuales podrían estar asociados a modos de vibración A<sub>1</sub> de la fase CZTSSe rica en S [203,208]. Un espectro similar ha sido indicado por Muska. M et. Al. para un compuestos CZTSSe rico en S [203]. Mediante las medidas a 442nm,

se ha podido detectar una señal a  $408\text{cm}^{-1}$  relacionada con la presencia de la interfase de  $\text{MoS}_2$  [209]. Excitando la muestra a  $325\text{nm}$  se ha podido detectar una señal muy intensa a  $350\text{cm}^{-1}$  relacionada con la presencia de la fase secundaria  $\text{ZnS}$  [210].

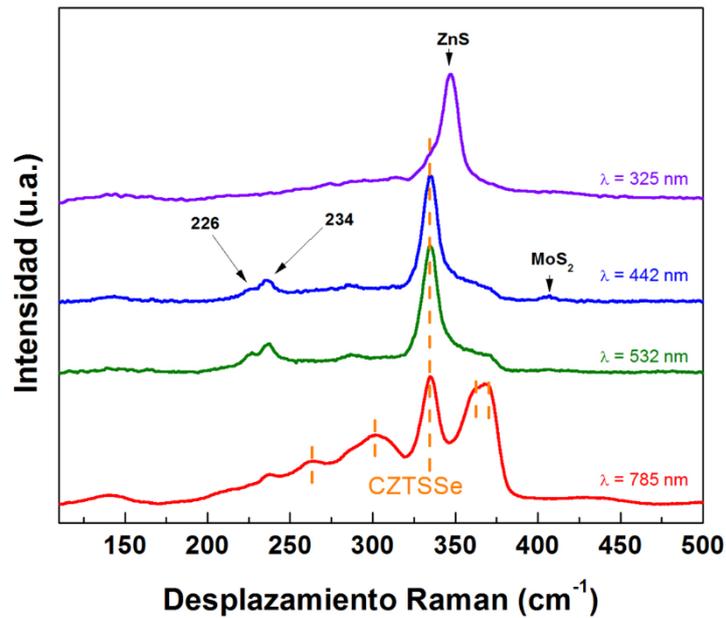


Figura 4. 80 Espectros Raman a 325, 442, 532 y 785nm de la muestra SS1.

La sección transversal del dispositivo se muestra en la Figura 4.81. En esta micrografía se puede distinguir claramente la interfase de  $\text{MoS}_2$  con un espesor en torno a los  $100\text{nm}$ . También se pueden distinguir las distintas capas que conforman el dispositivo fotovoltaico.

## 4.2 Preparación de los dispositivos fotovoltaicos

---

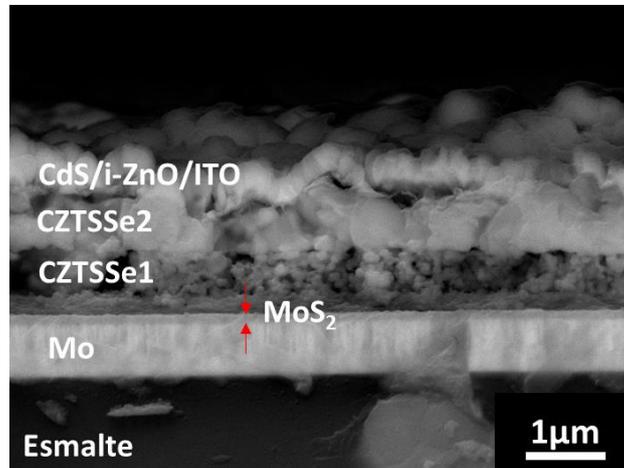


Figura 4. 81 Micrografía mediante MEB (electrones retrodispersados) de la sección transversal del dispositivo SS1.

La representación de la curva corriente-voltaje de la muestra SS1 se presenta en la Figura 4.82. Al igual que en el caso de la muestra de referencia CSS, este dispositivo presenta un comportamiento típico de los dispositivos de kesterita de azufre, presentando corrientes superiores a 500mV y una densidad de corriente baja, ligeramente superior a los 10mA/cm<sup>2</sup>. En conclusión, se han producido mejoras en todos los parámetros con respecto a la muestra de referencia (CSS).

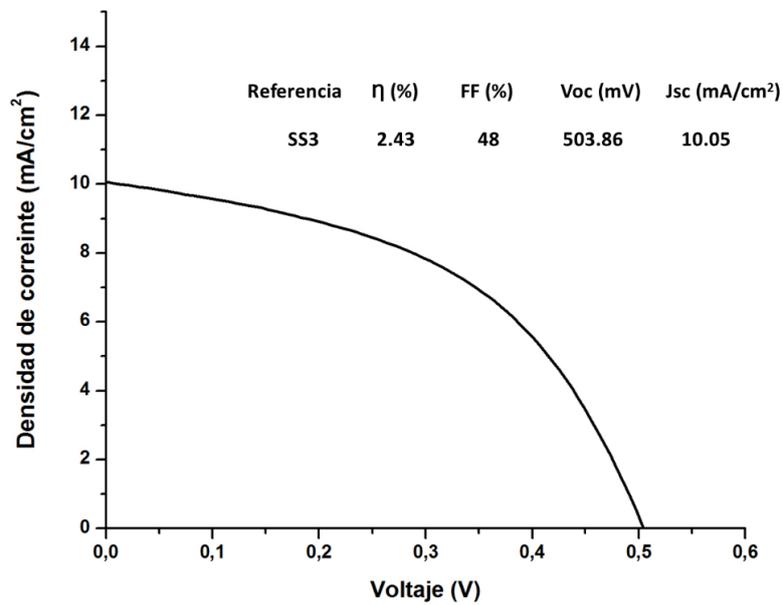


Figura 4. 82 Curva corriente-voltaje bajo iluminación AM1.5 de la muestra SS1.

En la Figura 4.83 se presenta la fotografía del dispositivo SS1. En la imagen se pueden apreciar las distintas mini celdas de 0,087cm<sup>2</sup> de superficie estudiadas. Los bordes de color morado se corresponden con la unión del contacto inferior del Mo con las capas buffer y ventana, los cuales no afectan a la medida de los parámetros eléctricos gracias al previo marcaje superficial.

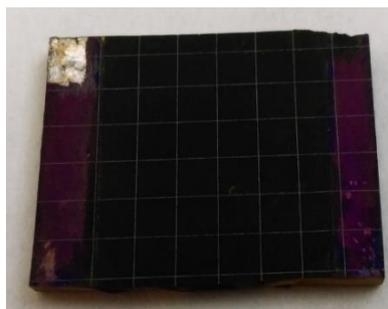


Figura 4. 83 Fotografía del dispositivo fotovoltaico SS1.

#### 4.2.4 Comparación de los resultados obtenidos por las diferentes rutas de síntesis

A modo de resumen, en este apartado se indican los resultados obtenidos mediante las tres rutas utilizadas para la síntesis de la kesterita.

En las 3 rutas estudiadas se ha obtenido el material CZTS(Se) en forma de capa fina sobre los laminados de gres porcelánico, con un espesor de entre 1 y 3µm y con unas relaciones metálicas muy similares a las de partida (composición nominal  $Cu_{1,8}Zn_{1,2}Sn$ ).

Tras la caracterización de los dispositivos fotovoltaicos, obtenidos por las diferentes rutas de síntesis del material CZTS(Se), se ha podido observar respuesta fotovoltaica en todos ellos. Los resultados no han sido superiores al 0,3% para los dispositivos realizados por la ruta 1 y 2.

Mediante la ruta 3, se han obtenido eficiencias por encima del 1% para la kesterita pura de Se y superior al 2% para la kesterita mixta S-Se. Las eficiencias obtenidas en el trabajo, de todas las rutas, se resumen en la Tabla 4.19.

Tabla 4. 19 Eficiencias fotovoltaicas obtenidas mediante las diferentes rutas.

Ref.	Ruta estudiada	Tratamiento térmico	η %
E6	1-Etanol	Se/550°C	0,15
P5	1-DMSO	Se/600°C	0,23
CNSe	2-Nanopartículas	Se/550°C	0,098
CNS	2-Nanopartículas	S/550°C	0,071
CSSe	3-Selenitos	Se/550°C	1,24
CSS	3-Selenitos	S550°C	1,73
SS1	3-Selenitos	S600°C	2,4

De entre las diferentes rutas estudiadas, se ha seleccionado la coprecipitación de selenitos metálicos, ruta 3, como la ruta óptima para desarrollar laminados fotovoltaicos para su integración arquitectónica.

La máxima eficiencia obtenida para estos laminados es de 2.4%, muestra SS1, que aún se encuentra por debajo del record obtenido para el material CZTSSe sobre vidrio, 12,6% [42]. La formación de la interfase MoS<sub>2</sub>, con un espesor de 100nm, puede actuar como un elemento resistivo en el dispositivo, dando lugar a pérdidas de corriente y, en consecuencia, menores eficiencias fotovoltaicas. Por otro lado, mediante medidas Raman, también se ha detectado la fase ZnS, si bien esta fase no ha podido ser localizada en alguna zona concreta de la capa. En la bibliografía, esta deslocalización del ZnS, se ha considerado la causa de pérdida de hasta un 25% de la eficiencia en dispositivos [211].



# **Capítulo 5**

## Conclusiones



## 5. CONCLUSIONES

1. Se han obtenido, laminados cerámicos funcionalizados como celdas fotovoltaicas de capa fina, basadas en el sistema kesterita ( $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ ), a partir de rutas químicas.
2. Se han caracterizado los materiales cerámicos, laminados de gres porcelánico, y se han depositado en la superficie los precursores de la kesterita, preparados a través de las vías de síntesis: deposición directa de sales metálicas, método solvotermal y la coprecipitación de selenitos metálicos. A continuación, se indican las conclusiones alcanzadas en cada ruta de síntesis estudiada.
3. Ruta de síntesis 1, deposición directa de sales metálicas:
  - Se han obtenido tintas estables a partir de la disolución de sales de Cu, Zn y Sn en etanol y DMSO, adecuadas para su deposición sobre los laminados cerámicos.
  - A partir de la deposición y los posteriores tratamientos térmicos de dichas tintas, se ha obtenido kesterita de selenio, CZTSe y kesterita mixta, CZTSSe en forma de capa fina.
  - Se ha observado un aumento de la cristalización de la kesterita con la introducción de Na en la capa precursora.
  - Tras el ensamblaje y caracterización de los dispositivos fotovoltaicos, se han obtenido eficiencias de 0,15% para los basados en etanol y de 0,23% para los de DMSO.
4. Ruta de síntesis 2, solvotermal:
  - Mediante la síntesis solvotermal se ha obtenido el material CZTS con un tamaño de partícula inferior a los 10nm, que ha permitido la formulación de una tinta estable y adecuada para su deposición, usando 1-hexanotiol como dispersante.

## *Capítulo 5. Conclusiones*

---

- Tras los tratamientos de selenización y sulfurización, se han obtenido capas de CZTSSe y CZTS, respectivamente, que han presentado valores de eficiencia inferiores al 0,1%.

### 5. Ruta de síntesis 3: coprecipitación:

- Se ha realizado una síntesis basada en la coprecipitación de selenitos metálicos de Cu, Zn y Sn en medio acuoso, con la que se ha formulado una tinta precursora estable y adecuada para su deposición a partir del polvo obtenido, etanol y DEA.
- Se ha obtenido el material CZTSe, tras la selenización a 550°C de la capa precursora, y CZTSSe tras la sulfurización.
- Tras el ensamblaje de los dispositivos fotovoltaicos y su caracterización, se ha obtenido una eficiencia de 1,24% para la muestra selenizada y de 1,73% para la muestra sulfurizada.
- Se han observado mejoras en los parámetros eléctricos de los dispositivos fotovoltaicos al sulfurizar la kesterita a 600°C, obteniéndose celdas con un valor máximo de eficiencia de 2,4%.

## Conclusions (en inglés)

1. Photovoltaic ceramic laminates have been obtained using kesterite ( $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ ) as absorber of the device and synthesized by means of chemical routes.
2. Ceramic materials, based on porcelain stoneware laminates, have been characterized. Kesterite precursors have been deposited on the laminates surface prepared through three synthesis routes: direct deposition of metallic salts, solvothermal method and coprecipitation of metallic selenites.

Below, the main conclusions of each synthesis route obtained are indicated.

3. Synthesis route 1, direct deposition of metal salts:
  - Stable and suitable inks for their deposition on ceramic laminates, have been obtained from the solution of Cu, Zn and Sn salts in ethanol and DMSO.
  - After deposition and subsequent thermal treatments of the prepared inks, selenium kesterite, CZTSe and mixed kesterite, CZTSSe have been obtained.
  - An improvement in the crystallization of kesterite has been observed with the introduction of Na in the precursor layer.
  - After the assembly and characterization of the photovoltaic devices, efficiencies of 0.15% for those based on ethanol and 0.23% for those based on DMSO have been obtained.
4. Synthesis route 2, solvothermal:
  - Through the solvothermal synthesis, CZTS material, with a particle size lower than 10nm, has been synthesized, which has allowed the formulation of a stable and suitable ink for its deposition, using 1-hexanethiol as a dispersant agent.

- After the selenization and sulfurization treatments, CZTSSe and CZTS films, respectively, have been reported, which efficiency values lower than 0.1%.

5. Synthesis route 3, coprecipitation:

- A synthesis based on the coprecipitation of metallic selenites of Cu, Zn and Sn in aqueous solution has been carried out.
- Stable precursor ink has been formulated and suitable for its deposition from the obtained powder, ethanol and DEA.
- CZTSe absorber has been obtained, after selenization at 550°C of the precursor layer, and CZTSSe after sulfurization.
- After photovoltaic devices assembly and their characterization, an efficiency of 1.24% for the selenized sample and 1.73% for the sulphurized sample has been obtained.
- Improvements in the electrical parameters of the photovoltaic devices have been observed in the samples sulphurized at 600°C, achieving a maximum efficiency of photovoltaic conversion of 2,4%.

# **Trabajo futuro**



## Trabajo futuro

Como trabajo futuro se estudiarán estrategias para la mitigación de la interfase  $\text{Mo}(\text{S},\text{Se})_2$  a partir de la aplicación de capas barrera como TiN, ZnO,  $\text{TiB}_2$ , etc, las cuales se depositarán, con un espesor muy reducido, sobre el contacto metálico de Mo, impidiendo así la difusión del elemento calcogenuro durante el tratamiento térmico de sulfurización o selenización.

En paralelo a la utilización de capas barrera, está previsto continuar con el estudio de obtención del material CZTS(Se) a partir de la ruta 3, coprecipitación de selenitos metálicos con el objetivo de sintetizar dicho material libre de fases secundarias. Para ello se estudiarán diferentes estequiometrias de partida, tratamientos térmicos y la realización de *etchings* químicos adecuados para la eliminación selectiva de fases secundarias como ZnS en kesteritas mixtas de S-Se.

También se pretende llevar a cabo una nueva ruta de síntesis de la kesterita, a partir de la deposición de los metales Cu, Zn y Sn, en forma de óxidos, sobre el sustrato cerámico y su posterior reducción y cristalización en horno tubular a elevadas temperaturas y en atmósfera reductora, aprovechando de esta forma la alta resistencia térmica que presentan los laminados cerámicos.

Finalmente, se pretende llevar a cabo un estudio de integración arquitectónica de estos laminados fotovoltaicos de gres porcelánico y así poder evaluar su respuesta fotovoltaica en un ambiente urbano.



## **Divulgación de este trabajo**



## **Divulgación de este trabajo**

### **Artículos publicados**

- [1] Martí R, Stoyanova T, Calvet I, Oliveira L, Fraga D, Carda JB. Easy and low-cost aqueous precipitation method to obtain  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  thin layers, *Sol Energy Mater Sol Cells* 161, (2017), 432–8. doi:10.1016/j.solmat.2016.12.031.
- [2] Fraga D, Lyubenova TS, Martí R, Calvet I, Barrachina E, Carda JB, Effect of alkali doping on CIGS photovoltaic ceramic tiles, *Sol Energy* 147, (2017), 147:1–7. doi:10.1016/j.solener.2017.03.033.
- [3] Fraga D, Stoyanova Lyubenova T, Martí R, Calvet I, Barrachina E, Carda JB, Ecologic ceramic substrates for CIGS solar cells, *Ceram Int* 42, (2016), 7148–54. doi:10.1016/j.ceramint.2016.01.104.
- [4] Barrachina E, Martín J, Fraga D, Calvet I, Carda JB, Desarrollo y caracterización de un nuevo esmalte antideslizante de textura lisa y de fácil limpieza para baldosas de gres porcelánico, *Bol La Soc Esp Ceram Y Vidr* 5, 2016, 79–85. doi:10.1016/j.bsecv.2016.01.003.
- [5] Calvet I, Barrachina E, Martí R, Fraga D, Stoyanova Lyubenova T, Carda JB, Development of photovoltaic ceramic tile based on CZTSSe absorber, *Mater Lett*, 161, (2015), 636–9. doi:10.1016/j.matlet.2015.09.058.
- [6] Calvet I, Barrachina E, Martí R, Fraga D, Lyubenova TS, Carda JB, Synthesis, deposition and crystal growth of CZTS nanoparticles onto ceramic tiles, *Bol La Soc Esp Ceram Y Vidr* 54, (2015), 175–80. doi:10.1016/j.bsecv.2015.09.003.
- [7] Fraga D, Lyubenova TS, Rey A, Calvet I, Martí R, Carda JB, Ceramic Enamels as New Back Contacts for  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  -Based Photovoltaic Tile. *Int J Appl Ceram Technol* 737, (2015), 728–37. doi:10.1111/ijac.12390.

- [8] Fraga D, Martí R, Calvet I, Stoyanova Lyubanova T, Ladeira De Oliveira L, Carda JB, Síntesis de kesterita  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  mediante métodos de hot-injection y solvotermal, *Bol La Soc Esp Ceram Y Vidr* 53, (2014), 53:260–4. doi:10.3989/cyv.312014.

## **Participación en congresos internacionales**

---

### **1**

**Autores:** R. Martí Valls, J. Carda Castelló, T. Stoyanova Lyubenova, D. Fraga Chiva, A. Rey Bonet, D. Marcela Aranzales Ochoa, I. Calvet Roures, E. Barrachina Albert, A. Peiró Franch.

**Título:**  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Sex})_4$  kesterites absorbers obtained by hydrothermal method.

**Tipo de participación:** Poster

**Congreso:** 6th EuCheMS Chemistry Congress

**Lugar de celebración:** Sevilla (España)

**Año:** 2016

---

### **2**

**Autores:** D. Fraga Chiva, E. Barrachina Albert, I. Calvet Roures, J. B. Carda Castelló.

**Título:** Study of industrial waste as raw material to glass-ceramic material production

**Tipo de participación:** Póster

**Congreso:** 6th EuCheMS Chemistry Congress

**Lugar de celebración:** Sevilla (España)

**Año:** 2016

---

**3**

**Autores:** I. Calvet, R. Martí, E. Barrachina, A. Rey, T. Stoyanova Lyuvenoba, J.B. Carda.

**Título:** Baldosa cerámica fotovoltaica basada en la tecnología de capa fina.

**Tipo de participación:** Presentación oral

**Congreso:** XIV Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico

**Lugar de celebración:** Castellón (España)

**Año:** 2016

---

**4**

**Autores:** I. Becerril, P. Pistor, X. Fontane, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo Silva, M. Dimitrievska, I. Calvet Roures, E. Barrachina Albert, Juan B. Carda Castello and A. Perez-Rodriguez.

**Título:** Detection and Impact of SnSe<sub>2</sub> Secondary Phases in Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> Solar Cells Characterized by Multi-Wavelength Raman Spectroscopy.

**Tipo de participación:** Póster

**Congreso:** 2016 MRS Fall Meeting & Exhibit

**Lugar de celebración:** Boston, Massachusetts

**Año:** 2015

**5**

**Autores:** I. Calvet, D. Fraga, R. Martí, E. Barrachina and J.B Carda.

**Título:** Development of photovoltaic ceramic tiles based on Kesterite semiconductor.

**Tipo de participación:** Comunicación oral

**Congreso:** 14th International Conference European Ceramic Society (ECERS).

**Lugar de celebración:** Toledo (España)

**Año:** 2015

---

**6**

**Autores:** E. Barrachina, D. Fraga, R. Martí, I. Calvet, A. Rey, T. Stoyanova Lyubenova.

**Título:** Pilot plant design for the glass-ceramics panels production.

**Tipo de participación:** Póster

**Congreso:** 18th Conference on Glass and Ceramics

**Lugar de celebración:** Nessebar (Bulgaria)

**Año:** 2014

---

**7**

**Autores:** R. Dimova, I. Calvet, T. Stoyanova Lyubenova, D. Tzekova, J. B. Carda.

**Título:** Colloidal dispersion of kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  nanoparticles.

**Tipo de participación:** Póster

**Congreso:** 18th Conference on Glass and Ceramics

**Lugar de celebración:** Nessebar (Bulgaria)

**Año:** 2014

---

**8**

**Autores:** D. Fraga, R. Martí, I. Calvet, A. Rey, E. Barrachina, T. Stoyanova and J. B. Carda.

**Título:** Laminate low cost chalcogenide photovoltaic technology based on ceramic and glass substrates.

**Tipo de participación:** Comunicación poster

**Congreso:** VIII Encuentro Franco-Español de Química y Física del Estado Sólido.

**Lugar de celebración:** Villarreal (España)

**Año:** 2014

---

**9**

**Autores:** D. Fraga, R. Martí, I. Calvet, A. Rey, E. Barrachina, T. Stoyanova and J. B. Carda.

**Título:** Study of two new enamels as back contact for CIGS thin films by non-vacuum method.

**Tipo de participación:** Póster

**Congreso:** VIII Encuentro Franco-Español de Química y Física del Estado Sólido.

**Lugar de celebración:** Villarreal (España)

**Año:** 2014

---

**10**

**Autores:** T. Stoyanova Lyubenova, A. Rey, D. Fraga, R. Martí, I. Calvet, J. B. Carda.

**Título:** Synthesis of ceramic pigments by unconventional methods for novel ceramic decoration technologies.

**Tipo de participación:** Comunicación oral

**Congreso:** VIII Encuentro Franco-Español de Química y Física del Estado Sólido.

**Lugar de celebración:** Villarreal (España)

**Año:** 2014

**11**

**Autores:** I. Calvet, R. Martí, D. Fraga, A. Rey, E. Barrachina, R. Dimova, T. Stoyanova and J. B. Carda.

**Título:** Synthesis and deposition of CZTS nanoparticles using a solvothermal method.

**Tipo de participación:** Comunicación oral

**Congreso:** VIII Encuentro Franco-Español de Química y Física del Estado Sólido.

**Lugar de celebración:** Villarreal (España)

**Año:** 2014

---

**12**

**Autores:** T. Stoyanova Lyubenova, M.C. Peiró, A. Rey, R. Martí, I. Calvet y J. B. Carda.

**Título:** Synthesis of ceramic pigments by non-conventional methods for use in the new ceramic decoration technologies.

**Tipo de participación:** Presentación oral

**Congreso:** XIII Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico.

**Lugar de celebración:** Castellón (España)

**Año:** 2014

---

**13**

**Autores:** D. Fraga, T. Stoyanova Lyubenova, R. Martí, A. Rey, I. Calvet, Juan B. Carda.

**Título:** New ceramic substrate for CIGS photovoltaic dispositive.

**Tipo de participación:** Póster

**Congreso:** 13th International Conference of the European Ceramic Society.

**Lugar de celebración:** Limoges (Francia)

**Año:** 2013

---

**14**

**Autores:** D. Fraga, T. Stoyanova Lyubenova, R. Martí, A. Rey, I. Calvet, Juan B. Carda.

**Título:** Kesterites-types (CZTSSe) photovoltaic cells for novel building-integrated applications.

**Tipo de participación:** Póster

**Congreso:** 13th International Conference of the European Ceramic Society.

**Lugar de celebración:** Limoges (Francia)

**Año:** 2013

## **Participación en congresos nacionales**

---

### **1**

**Autores:** I. Calvet, D. Fraga, E. Barrachina J. Llop, J. B. Carda.

**Título:** Baldosa cerámica fotovoltaica para aplicaciones BIPV basadas en los materiales absorbedores CZTS y CIGS.

**Tipo de participación:** Comunicación Oral

**Congreso:** LV Congreso anual de la sociedad española de cerámica y vidrio.

**Lugar de celebración:** Sevilla (España)

**Año:** 2016

---

### **2**

**Autores:** R. Dimova, I. Calvet, T. Stoyanova Lyubenova, D. Fraga, A. Rey, R. Martí, J. B. Carda.

**Título:** Estudio de suspensiones coloidales de nanopartículas de kesterita  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ .

**Tipo de participación:** Póster

**Congreso:** LIV Congreso anual de la sociedad española de cerámica y vidrio.

**Lugar de celebración:** Badajoz (España)

**Año:** 2014

---

**3**

**Autores:** E. Barrachina, J. Llop, M. D. Abad, D. Fraga, R. Martí, I. Calvet, A. Rey, T. Stoyanova Lyubenova, J. B. Carda.

**Título:** Estudio de dos composiciones precursoras de material vitrocerámico con diferente contenido en CaO.

**Tipo de participación:** Póster

**Congreso:** LIV Congreso anual de la sociedad española de cerámica y vidrio.

**Lugar de celebración:** Badajoz (España)

**Año:** 2014

---

**4**

**Autores:** R. Martí, D. Fraga, I. Calvet, T. Stoyanova y J. B. Carda.

**Título:** Síntesis de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  mediante métodos de co-precipitación y solvotermal.

**Tipo de participación:** Comunicación oral

**Congreso:** LIV Congreso anual de la sociedad española de cerámica y vidrio.

**Lugar de celebración:** Badajoz (España)

**Año:** 2014

**5**

**Autores:** T. S. Stoyanova, D. Fraga, E. Barrachina, R. Martí, I. Calvet, A. Rey, J. Llop y J. B. Carda.

**Título:** Desarrollo de nuevas funcionalidades para la industria cerámica.

**Tipo de participación:** Comunicación oral

**Congreso:** QIES14, 16ª Reunión Bienal del Grupo Especializado de Química Inorgánica y 10ª Reunión Bienal del Grupo Especializado de Química del Estado Sólido de la RSEQ.

**Lugar de celebración:** Almería (España)

**Año:** 2014

---

**6**

**Autores:** I. Calvet, R. Dimova, R. Martí, D. Fraga, A. Rey, E. Barrachina, T. Stoyanova Lyubenova, y J.B. Carda.

**Título:** Síntesis y deposición de nanopartículas de CZTS sobre sustrato cerámico.

**Tipo de participación:** Póster

**Congreso:** QIES14, 16ª Reunión Bienal del Grupo Especializado de Química Inorgánica y 10ª Reunión Bienal del Grupo Especializado de Química del Estado Sólido de la RSEQ.

**Lugar de celebración:** Almería (España)

**Año:** 2014

---

**7**

**Autores:** D. Fraga, R. Martí, I. Calvet, A. Rey, E. Barrachina, T. Stoyanova, J. B. Carda.

**Título:** Laminate low cost chalcogenide photovoltaic technology based on ceramic and glass substrates.

**Tipo de participación:** Póster

**Congreso:** QIES14, 16ª Reunión Bienal del Grupo Especializado de Química Inorgánica y 10ª Reunión Bienal del Grupo Especializado de Química del Estado Sólido de la RSEQ.

**Lugar de celebración:** Almería (España)

**Año:** 2014

---

**8**

**Autores:** R. Martí, T. Stoyanova Lyubenova, A. Rey, D. Fraga, I. Calvet, J. B. Carda.

**Título:** Síntesis de Semiconductor Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> mediante métodos de coprecipitación y solvotermal para aplicaciones en baldosas fotovoltaicas.

**Tipo de participación:** Póster

**Congreso:** LIII Congreso de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. XII Congreso del Técnico Cerámico.

**Lugar de celebración:** L'Alcora (Castellón, España)

**Año:** 2013

---

**9**

**Autores:** I. Calvet, R. Martí, A. Rey, D. Fraga, T.S. Lyubenova, J.B. Carda.

**Título:** Estudio de cerámica fotovoltaica en base a kesterita.

**Tipo de participación:** Comunicación oral

**Congreso:** LIII Congreso de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.  
XII Congreso del Técnico Cerámico.

**Lugar de celebración:** L'Alcora (Castellón, España)

**Año:** 2013

---

**10**

**Autores:** D. Fraga, R. Martí, A. Rey, I. Calvet, T.S. Lyubenova, J.B. Carda

**Título:** Esmaltes conductores como contacto inferior de células fotovoltaicas.

**Tipo de participación:** Póster

**Congreso:** LIII Congreso de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.  
XII Congreso del Técnico Cerámico.

**Lugar de celebración:** L'Alcora (Castellón, España)

**Año:** 2013

---

**11**

**Autores:** D. Fraga, T.S. Lyubenova, R. Martí, A. Rey, I. Calvet, J.B. Carda.

**Título:** Métodos de bajo coste para la deposición de capas delgadas absorbedoras en dispositivos fotovoltaicos.

**Tipo de participación:** Póster

**Congreso:** XI Reunión Nacional de electrocerámica

**Lugar de celebración:** Zaragoza (España)

**Año:** 2013

## **Estancias de investigación**

1. Estancia de 2 días del 8 al 9 de junio de 2017 en “Catalonia Institute for Energy Research (IREC)” en Barcelona en el marco del proyecto ECOART (Ref. RTC-2014-2294-3).
2. Estancia de 4 días del 20 de noviembre al 23 de febrero de 2017 en “Catalonia Institute for Energy Research (IREC)” en Barcelona en el marco del proyecto ECOART (Ref. RTC-2014-2294-3).
3. Estancia de 3 meses (93 días) del 1-04-2016 al 1-07-2016 en el IRDEP “Institute of Research and Development on Photovoltaic Energy”, Chatou, Francia, en el marco del proyecto SUNBEAM (Ref. ENE2013-49136-C4).
4. Estancia de 5 días del 30 de noviembre al 4 de diciembre de 2015 en “Catalonia Institute for Energy Research (IREC)” en Barcelona en el marco del proyecto SUNBEAM (Ref. ENE2013-49136-C4).
5. Estancia de 5 días del 19 al 23 de octubre de 2015 en el “Catalonia Institute for Energy Research (IREC)” en Barcelona en el marco del proyecto SUNBEAM (Ref. ENE2013-49136-C4).
6. Estancia de 4 días del 9 al 12 de diciembre de 2014 en el “Catalonia Institute for Energy Research (IREC)” en Barcelona en el marco del Proyecto SUNBEAM (Ref. ENE2013-49136-C4).
7. Estancia de 5 días del 13 al 18 de enero de 2014 en el “Catalonia Institute for Energy Research (IREC)” en Barcelona en el marco del Proyecto INNPACTO (Ref. IPT-2011-0913-920000).

**Participación en ferias de transferencia de conocimiento científico y tecnológico**

---

**1**

**Denominación del evento:** Destaca en ruta 2017

**Lugar de celebración y año:** Paseo de Colón. Vinaròs, Castellón, España. Del 29 al 30 de septiembre de 2017.

**Entidad/grupo organizador:** Catedra de inovació cerámica ciutat de vilareal de la Universitat Jaume I.

---

**2**

**Denominación del evento:** Destaca 2016

**Lugar de celebración y año:** Centro de congresos, ferias y encuentros. Villareal, Castellón, España. Del 23 al 25 de noviembre de 2016.

**Entidad/grupo organizador:** Catedra de inovació cerámica ciutat de vilareal de la Universitat Jaume I.

---

**3**

**Denominación del evento:** Transfiere, 4º Foro Europeo para la Ciencia, Tecnología e Innovación.

**Lugar de celebración y año:** Palacio de Ferias y Congresos de Málaga (Fycma) los días 11 y 12 de febrero de 2015.

**Entidad/grupo organizador:** Foro Europeo para la Ciencia, Tecnología e Innovación.

*Participación en ferias de transferencia de conocimiento científico y tecnológico*

---

---

**4**

**Denominación del evento:** Destaca 2014

**Lugar de celebración y año:** Centro de congresos, ferias y encuentros. Villareal, Castellón, España. Del 24 al 28 de noviembre de 2014

**Entidad/grupo organizador:** Catedra de inovació cerámica ciutat de vilareal de la Universitat Jaume I.

## **BIBLIOGRAFÍA**

- [1] U.S. Energy Information Administration, International Energy Outlook 2016, [http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484\(2016\).pdf](http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484(2016).pdf), [consultado 6-3-2017].
- [2] C. Baird, QUÍMICA AMBIENTAL, Ed Reverté S.A, (2001).
- [3] C.P.C. Bong, L.Y. Lim, W.S. Ho, J.S. Lim, J.J. Kleme, S. Towprayoon, C.S. Ho, C.T. Lee, A review on the global warming potential of cleaner composting and mitigation strategies, *J. Clean. Prod.* 146 (2016) 149–157. doi:10.1016/j.jclepro.2016.07.066.
- [4] European commission, Acción por el clima, (2017), [https://ec.europa.eu/clima/change/causes\\_es](https://ec.europa.eu/clima/change/causes_es), [Consultado 10-3-2017].
- [5] Cmnucc, Acuerdo de París, <http://unfccc.int/resource/docs/2015/cop21/spa/109s.pdf>, [Consultado 15-3-2017].
- [6] M.D. Torres, Energías renovables y eficiencia energética, Ed. Instituto Tecnológico de Canarias, S.A., (2008).
- [7] REN 21, Renewables 2017: global status report, 2017, <http://www.ren21.net>. [Consultado 16-3-2017]
- [8] Red Eléctrica de España, Integración de renovables, <http://www.ree.es/es/red21/integracion-de-renovables>, [Consultado 16-3-2017].
- [9] S. Siebentritt, S. Schorr, Kesterites — a challenging material for solar cells, *Prog. Photovolt Res. Appl.* 20 (2012) 512–519. doi:10.1002/pip.
- [10] NREL. National Renewable Energy Laboratory, <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>, [Consultado 10-11-2017].
- [11] T.D. Lee, A.U. Ebong, A review of thin film solar cell technologies and challenges, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 70 (2016) 1286–1297. doi:10.1016/j.rser.2016.12.028.
- [12] M. a. Green, Crystalline and thin-film silicon solar cells: State of the art and future potential, *Sol. Energy.* 74 (2003) 181–192. doi:10.1016/S0038-092X(03)00187-7.
- [13] H. Zhang, B. Ding, T. Chen, A high efficiency industrial polysilicon solar cell with a honeycomb-like surface fabricated by wet etching using a photoresist mask, *Appl. Surf. Sci.* 387 (2016) 1265–1273. doi:10.1016/j.apsusc.2016.07.039.
- [14] B. Gao, S. Nakano, H. Harada, Y. Miyamura, T. Sekiguchi, K. Kakimoto, Single-Seed Casting Large-Size Monocrystalline Silicon for High-Efficiency and Low-Cost Solar Cells, *Engineering.* 1 (2015) 378–383. doi:10.15302/J-ENG-2015032.
- [15] S. Dimitrijević, Principles of Semiconductor Devices, Ed. Oxford university press (2000).
- [16] M.A. Green, K. Enery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop, Solar cell efficiency tables (Version 45), *Prog. Photovolt Res. Appl.* 23 (2015) 1–9. doi:DOI: 10.1002/pip.2573.

## Bibliografía

---

- [17] M. Stuckelberger, R. Biron, N. Wyrsh, F. Haug, C. Ballif, Review : Progress in solar cells from hydrogenated amorphous silicon, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 76 (2016) 1497–1523. doi:j.rser.2016.11.190.
- [18] a. a. Ojo, I.M. Dharmadasa, 15.3% efficient graded bandgap solar cells fabricated using electroplated CdS and CdTe thin films, *Sol. Energy.* 136 (2016) 10–14. doi:10.1016/j.solener.2016.06.067.
- [19] C.S. Ferekides, U. Balasubramanian, R. Mamazza, V. Viswanathan, H. Zhao, D.L. Morel, CdTe thin film solar cells: device and technology issues, *Sol. Energy.* 77 (2004) 823–830. doi:10.1016/j.solener.2004.05.023.
- [20] K. Kushiya, CIS-based thin-film PV technology in solar frontier K.K., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 122 (2014) 309–313. doi:10.1016/j.solmat.2013.09.014.
- [21] D. Fraga, T. Stoyanova Lyubanova, R. Martí, I. Calvet, E. Barrachina, J.B. Carda, Ecologic ceramic substrates for CIGS solar cells, *Ceram. Int.* 42 (2016) 7148–7154. doi:10.1016/j.ceramint.2016.01.104.
- [22] F. Karg, High Efficiency CIGS Solar Modules, *Energy Procedia.* 15 (2012) 275–282. doi:10.1016/j.egypro.2012.02.032.
- [23] I. Visoly-Fisher, S.R. Cohen, A. Ruzin, D. Cahen, How polycrystalline devices can outperform single-crystal ones: Thin film CdTe/CdS solar cells, *Adv. Mater.* 16 (2004) 879–883. doi:10.1002/adma.200306624.
- [24] M.L. Bustamante, G. Gaustad, Challenges in assessment of clean energy supply-chains based on byproduct minerals: A case study of tellurium use in thin film photovoltaics, *Appl. Energy.* 123 (2014) 397–414. doi:10.1016/j.apenergy.2014.01.065.
- [25] C. Helbig, A.M. Bradshaw, C. Kolotzek, A. Thorenz, A. Tuma, Supply risks associated with CdTe and CIGS thin-film photovoltaics, *Appl. Energy.* 178 (2016) 422–433. doi:10.1016/j.apenergy.2016.06.102.
- [26] R.W. Birkmire, B.E. McCandless, CdTe thin film technology: Leading thin film PV into the future, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 14 (2010) 139–142. doi:10.1016/j.cossms.2010.08.002.
- [27] V. Fthenakis, Sustainability of photovoltaics: The case for thin-film solar cells, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13 (2009) 2746–2750. doi:10.1016/j.rser.2009.05.001.
- [28] S.P. Philipps, F. Dimroth, A.W. Bett, High-Efficiency III-V Multijunction Solar Cells, *Pract. Handb. Photovoltaics.* (2012) 417–448. doi:10.1016/B978-0-12-385934-1.00013-1.
- [29] S. Rühle, Tabulated values of the Shockley-Queisser limit for single junction solar cells, *Sol. Energy.* 130 (2016) 139–147. doi:10.1016/j.solener.2016.02.015.
- [30] M. Green, *Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Energy Conversion*, Ed. Springer Series in Photonics 2003.
- [31] J. Gong, K. Sumathy, Q. Qiao, Z. Zhou, Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 68 (2017) 234–246. doi:10.1016/j.rser.2016.09.097.
- [32] D.D. Babu, R. Su, P. Naik, A. El-Shafei, A.V. Adhikari, Synthesis and photovoltaic

- performance of a novel asymmetric dual-channel co-sensitizer for dye-sensitized solar cell beyond 10% efficiency, *Dye. Pigment.* 141 (2017) 112–120. doi:10.1016/j.dyepig.2017.02.010.
- [33] I. a. Rauf, P. Rezai, A review of materials selection for optimized efficiency in quantum dot sensitized solar cells: A simplified approach to reviewing literature data, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 73 (2017) 408–422. doi:10.1016/j.rser.2017.01.137.
- [34] T. Subramani, J. Chen, Y. Sun, W. Jevasuwan, N. Fukata, Nano Energy High-efficiency silicon hybrid solar cells employing nanocrystalline Si quantum dots and Si nanotips for energy management, *Nano Energy.* 35 (2017) 154–160. doi:10.1016/j.nanoen.2017.03.037.
- [35] W. Yan, H. Rao, C. Wei, Z. Liu, Z. Bian, H. Xin, W. Huang, Highly efficient and stable inverted planar solar cells from (FAI) x (MABr) 1-x PbI 2 perovskites, *Nano Energy.* 35 (2017) 62–70. doi:10.1016/j.nanoen.2017.03.001.
- [36] G. Han, S. Zhang, P.P. Boix, L. Helena Wong, L. Sun, S.-Y. Lien, Towards high efficiency thin film solar cells, *Prog. Mater. Sci.* 87 (2017) 246–291. doi:10.1016/j.pmatsci.2017.02.003.
- [37] D. Wang, M. Wright, N.K. Elumalai, A. Uddin, Stability of perovskite solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 147 (2016) 255–275. doi:10.1016/j.solmat.2015.12.025.
- [38] N. Agrawal, M. Zubair Ansari, A. Majumdar, R. Gahlot, N. Khare, Efficient up-scaling of organic solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 157 (2016) 960–965. doi:10.1016/j.solmat.2016.07.040.
- [39] S. Delbos, Kesterite thin films for photovoltaics : a review, *EPJ Photovoltaics.* 3 (2012) 35004. doi:10.1051/epjpv/2012008.
- [40] H. Katagiri, K. Jimbo, W.S. Maw, K. Oishi, M. Yamazaki, H. Araki, A. Takeuchi, Development of CZTS-based thin film solar cells, *Thin Solid Films.* 517 (2009) 2455–2460. doi:10.1016/j.tsf.2008.11.002.
- [41] D.A.R. Barkhouse, O. Gunawan, T. Gokmen, T.K. Todorov, D.B. Mitzi, Device characteristics of a 10.1% hydrazine-processed Cu<sub>2</sub>ZnSn(Se,S)<sub>4</sub> solar cell, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 20 (2012) 6–11. doi:10.1002/ppp.
- [42] W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T.K. Todorov, Y. Zhu, D.B. Mitzi, Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1–5. doi:10.1002/aenm.201301465.
- [43] K. Ito, T. Nakazawa, Electrical and Optical Properties of Stannite-Type Quaternary Semiconductor Thin Films, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988) 2094–2097. doi:10.1143/JJAP.27.2094.
- [44] D.B. Mitzi, O. Gunawan, T.K. Todorov, K. Wang, S. Guha, The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 95 (2011) 1421–1436. doi:10.1016/j.solmat.2010.11.028.
- [45] K.J. Yang, J.H. Sim, D.H. Son, D.H. Jeon, D.K. Hwang, D. Nam, H. Cheong, S.Y. Kim, J.H. Kim, D.H. Kim, J.K. Kang, Comparison of chalcopyrite and kesterite thin-film solar cells, *J. Ind. Eng. Chem.* 45 (2017) 78–84. doi:10.1016/j.jiec.2016.09.005.
- [46] J.B. Li, V. Chawla, B.M. Clemens, Investigating the role of grain boundaries in

## Bibliografía

---

- CZTS and CZTSSe thin film solar cells with scanning probe microscopy., *Adv. Mater.* 24 (2012) 720–3. doi:10.1002/adma.201103470.
- [47] T. Shibuya, Y. Goto, Y. Kamihara, M. Matoba, K. Yasuoka, L. a. Burton, A. Walsh, From kesterite to stannite photovoltaics: Stability and band gaps of the  $\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{SnS}_4$  alloy, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014). doi:10.1063/1.4862030.
- [48] S. Schorr, The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and X-ray diffraction study, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 95 (2011) 1482–1488. doi:10.1016/j.solmat.2011.01.002.
- [49] A. Ritscher, M. Hoelzel, M. Lerch, The order-disorder transition in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  - A neutron scattering investigation, *J. Solid State Chem.* 238 (2016) 68–73. doi:10.1016/j.jssc.2016.03.013.
- [50] S. Chen, A. Walsh, X.G. Gong, S.H. Wei, Classification of lattice defects in the kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  earth-abundant solar cell absorbers, *Adv. Mater.* 25 (2013) 1522–1539. doi:10.1002/adma.201203146.
- [51] L. Choubrac, A. Lafond, C. Guillot-Deudon, Y. Moëlo, S. Jobic, Structure Flexibility of the  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Absorber in Low-Cost Photovoltaic Cells: From the Stoichiometric to the Copper-Poor Compounds, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 3346–3348. doi:dx.doi.org/10.1021/ic202569q.
- [52] W.-C. Hsu, I. Repins, C. Beall, C. DeHart, G. Teeter, B. To, Y. Yang, R. Noufi, The effect of Zn excess on kesterite solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 113 (2013) 160–164. doi:10.1016/j.solmat.2013.02.015.
- [53] G. Larramona, A. Jacob, C. Chone, T. Muto, Y. Cuccaro, B. Delatouche, C. Moisan, D. Pe, G. Dennler, I.E.S.A. S, A. Caquot, S.A. Cedex, 8.6% Efficient CZTSSe Solar Cells Sprayed from Water – Ethanol CZTS Colloidal Solutions, *J Phys Chem Lett.* 5 (2014) 3763–3767. doi:10.1021/jz501864a.
- [54] 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  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$  Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* 3 (2013) 34–38. doi:10.1002/aenm.201200348.
- [55] M. Werner, C.M. Sutter-Fella, Y.E. Romanyuk, A.N. Tiwari, 8.3% efficient  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$  solar cells processed from sodium-containing solution precursors in a closed reactor, *Thin Solid Films.* 582 (2014) 8–12. doi:10.1016/j.tsf.2014.10.043.
- [56] H. Xin, J.K. Katahara, I.L. Braly, H.W. Hillhouse, 8% Efficient  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$  Solar Cells from Redox Equilibrated Simple Precursors in DMSO, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1–5. doi:10.1002/aenm.201301823.
- [57] M. Jiang, X. Yan,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Thin Film Solar Cells: Present Status and Future Prospects, *Sol. Cells - Res. Appl. Perspect.* (2013) 107–143. doi:10.5772/50702.
- [58] A. Safdar, M. Islam, M.A. Akram, M. Mujahid, Y. Khalid, S.I. Shah, Reaction Time and Film Thickness Effects on Phase Formation and Optical Properties of Solution Processed  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Thin Films, *J. Mater. Eng. Perform.* 25 (2016) 457–465. doi:10.1007/s11665-015-1874-6.
- [59] J. Just, C.M. Sutter-Fella, D. Lützenkirchen-Hecht, R. Frahm, S. Schorr, T. Unold, Secondary phases and their influence on the composition of the kesterite phase in CZTS and CZTSe thin films, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 15988–15994.

- doi:10.1039/C6CP00178E.
- [60] G.M. Liu X, Feng Y, Cui H, Liu F, Hao X, Conibeer G, Mitzi D, The current status and future prospects of kesterite solar cells: a brief review, *Prog. PHOTOVOLTAICS Res. Appl.* 24 (2016) 879–898.
- [61] M. Dimitrievska, A. Fairbrother, E. Saucedo, A. Pérez-Rodríguez, V. Izquierdo-Roca, Secondary phase and Cu substitutional defect dynamics in kesterite solar cells: Impact on optoelectronic properties, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 149 (2016) 304–309. doi:10.1016/j.solmat.2016.01.029.
- [62] S.J. Choubrac L, Lafond A, Paris M, Guillot-Deudon C, Stability domain of the selenide kesterite photovoltaic materials and NMR investigation of Cu/Zn disorder in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe), *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 15088–15092. doi:DOI: 10.1039/c0xx00000x.
- [63] A. Fairbrother, X. Fontané, V. Izquierdo-Roca, M. Placidi, D. Sylla, S. Espindola-Rodriguez, M López-Marino, F. Pulgarín, O. Vigil-Galán, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo, Secondary phase formation in Zn-rich  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ - based solar cells annealed in low pressure and temperature conditions, *Prog. Photovolt Res. Appl.* 22 (2014) 479–487. doi:10.1002/pip.2473.
- [64] X. Fontané, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, S. Schorr, V.O. Yukhymchuk, M.Y. Valakh, a. Pérez-Rodríguez, J.R. Morante, Vibrational properties of stannite and kesterite type compounds: Raman scattering analysis of  $\text{Cu}_2(\text{Fe,Zn})\text{SnS}_4$ , *J. Alloys Compd.* 539 (2012) 190–194. doi:10.1016/j.jallcom.2012.06.042.
- [65] A. Fairbrother, V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, M. Ibáñez, A. Cabot, E. Saucedo, A. Pérez-Rodríguez, ZnS grain size effects on near-resonant Raman scattering: optical non-destructive grain size estimation, *CrystEngComm.* 16 (2014) 120–4125. doi:10.1039/c3ce42578a.
- [66] X. Fontané, L. Calvo-Barrio, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, a. Pérez-Rodriguez, 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, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 181905. doi:10.1063/1.3587614.
- [67] M. Dimitrievska, S. Giraldo, P. Pistor, E. Saucedo, A. Pérez-, V. Izquierdo-roca, Raman scattering analysis of the surface chemistry of kesterites: Impact of post-deposition annealing and Cu / Zn reordering on solar cell performance, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 157 (2016) 462–467. doi:10.1016/j.solmat.2016.07.009.
- [68] M. Dimitrievska, G. Gurieva, H. Xie, A. Carrete, A. Cabot, E. Saucedo, A. Pérez-Rodríguez, S. Schorr, V. Izquierdo-Roca, Raman scattering quantitative analysis of the anion chemical composition in kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  solid solutions, *J. Alloys Compd.* 628 (2015) 464–470. doi:10.1016/j.jallcom.2014.12.175.
- [69] 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. doi:10.1016/j.tsf.2008.11.031.
- [70] R. Caballero, E. Garcia-Llamas, J.M. Merino, M. León, I. Babichuk, V. Dzhagan, V. Strelchuk, M. Valakh, Non-stoichiometry effect and disorder in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films obtained by flash evaporation: Raman scattering investigation, *Acta Mater.* 65

## Bibliografía

---

- (2014) 412–417. doi:10.1016/j.actamat.2013.11.010.
- [71] L. Yin, G. Cheng, Y. Feng, Z. Li, C. Yang, X. Xiao, Limitation factors for the performance of kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cells studied by defect characterization, *RSC Adv.* 5 (2015) 40369–40374. doi:10.1039/C5RA00069F.
- [72] M. Dimitrievska, A. Fairbrother, E. Saucedo, A. Pérez-Rodríguez, V. Izquierdo-Roca, Influence of compositionally induced defects on the vibrational properties of device grade  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  absorbers for kesterite based solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015) 73903. doi:10.1063/1.4913262.
- [73] C. Krämmer, C. Huber, T. Schnabel, C. Zimmermann, M. Lang, E. Ahlswede, H. Kalt, M. Hetterich, A. Physics, Order - disorder related band gap changes in  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ : Impact on solar cell performance, (2015) 0–3. doi:DOI: 10.1109/PVSC.2015.7356096.
- [74] S. Bourdais, C. Choné, B. Delatouche, A. Jacob, G. Larramona, C. Moisan, A. Lafond, F. Donatini, G. Rey, S. Siebentritt, A. Walsh, G. Dennler, Is the Cu/Zn Disorder the Main Culprit for the Voltage Deficit in Kesterite Solar Cells?, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) 1–21. doi:10.1002/aenm.201502276.
- [75] T. Gokmen, O. Gunawan, T.K. Todorov, D.B. Mitzi, Band tailing and efficiency limitation in kesterite solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 103506. doi:10.1063/1.4820250.
- [76] Fridman, Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium, *Phys. Status Solidi.* 15 (1966) 627–637. doi:10.1002/pssb.19660150224.
- [77] S. Ahn, S. Jung, J. Gwak, A. Cho, K. Shin, K. Yoon, D. Park, C. H. J.Y. Yun, Determination of band gap energy ( $E_g$ ) of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin films: On the discrepancies of reported band gap values, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 21905. doi:10.1063/1.3457172.
- [78] S. Siebentritt, G. Rey, A. Finger, D. Regesch, J. Sendler, T.P. Weiss, T. Bertram, What is the bandgap of kesterite?, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 158 (2016) 126–129. doi:10.1016/j.solmat.2015.10.017.
- [79] A. Polizzotti, I.L. Repins, R. Noufi, S.-H. Wei, D.B. Mitzi, The state and future prospects of kesterite photovoltaics, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 3171. doi:10.1039/c3ee41781f.
- [80] W.J. Yin, Y. Wu, S.H. Wei, R. Noufi, M.M. Al-Jassim, Y. Yan, Engineering grain boundaries in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  for better cell performance: A first-principle study, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1300712. doi:10.1002/aenm.201300712.
- [81] X. Lin, J. Kavalakkatt, M.C. Lux-Steiner, A. Ennaoui, Inkjet-Printed  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$  Solar Cells, *Adv. Sci.* 2 (2015) 1500028. doi:10.1002/advs.201500028.
- [82] A.S. Ionkin, B.M. Fish, W.J. Marshall, R.H. Senigo, Use of inorganic fluxes to control morphology and purity of crystalline kesterite and related quaternary chalcogenides, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 104 (2012) 23–31. doi:10.1016/j.solmat.2012.04.042.
- [83] S. López-Marino, Y. Sánchez, M. Espíndola-Rodríguez, X. Alcobé, H. Xie, M. Neuschitzer, I. Becerril, S. Giraldo, M. Dimitrievska, M. Placidi, L. Fourdrinier, V.

- Izquierdo-Roca, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo, Alkali doping strategies for flexible and light-weight  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  solar cells, *J. Mater. Chem. A.* (2016) 1895–1907. doi:10.1039/C5TA09640E.
- [84] X. Lin, J. Kavalakkatt, N. Brusten, M.C. Lux-Steiner, A. Ennaoui, Inkjet printing of Kesterite and Chalcopyrite thin film absorbers for low cost photovoltaic application, 29th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. Exhib. Amsterdam. (2014). doi:10.13140/2.1.1176.5449.
- [85] T. Prabhakar, N. Jampana, Effect of sodium diffusion on the structural and electrical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 95 (2011) 1001–1004. doi:10.1016/j.solmat.2010.12.012.
- [86] J. V. Li, D. Kuciauskas, M.R. Young, I.L. Repins, Effects of sodium incorporation in Co-evaporated  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin-film solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 163905. doi:10.1063/1.4802972.
- [87] I. Becerril-Romero, S. Giraldo, S. López-Marino, M. Placidi, Y. Sánchez, D. Sylla, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo, P. Pistor, Vitreous enamel as sodium source for efficient kesterite solar cells on commercial ceramic tiles, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 154 (2016) 11–17. doi:10.1016/j.solmat.2016.04.035.
- [88] C.M. Sutter-Fella, J. a. Stückelberger, H. Hagedorfer, F. La Mattina, L. Kranz, S. Nishiwaki, A.R. Uhl, Y.E. Romanyuk, A.N. Tiwari, Sodium Assisted Sintering of Chalcogenides and Its Application to Solution Processed  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$  Thin Film Solar Cells, *Chem. Mater.* 26 (2014) 1420–1425. doi:10.1021/cm403504u.
- [89] T. Gershon, B. Shin, N. Bojarczuk, M. Hopstaken, D.B. Mitzi, S. Guha, The role of sodium as a surfactant and suppressor of non-radiative recombination at internal surfaces in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , *Adv. Energy Mater.* 5 (2015) 1–8. doi:10.1002/aenm.201400849.
- [90] A. Nagaoka, H. Miyake, T. Taniyama, K. Kakimoto, Y. Nose, M. a. Scarpulla, K. Yoshino, Effects of sodium on electrical properties in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  single crystal, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 152101. doi:10.1063/1.4871208.
- [91] S. Schuler, S. Siebentritt, S. Nishiwaki, N. Rega, J. Beckmann, S. Brehme, M.C. Lux-Steiner, Self-compensation of intrinsic defects in the ternary semiconductor  $\text{CuGaSe}_2$ , *Phys. Rev. B.* 69 (2004) 45210. doi:10.1103/PhysRevB.69.045210.
- [92] Z. Tong, C. Yan, Z. Su, F. Zeng, J. Yang, Y. Li, L. Jiang, Y. Lai, F. Liu, Effects of potassium doping on solution processed kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 105 (2014). doi:10.1063/1.4903500.
- [93] Z. Su, J.M.R. Tan, X. Li, X. Zeng, S.K. Batabyal, L.H. Wong, Cation Substitution of Solution-Processed  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Thin Film Solar Cell with over 9% Efficiency, *Adv. Energy Mater.* 5 (2015) 2–8. doi:10.1002/aenm.201500682.
- [94] C.J. Hages, M.J. Koeper, R. Agrawal, Optoelectronic and material properties of nanocrystal-based CZTSe absorbers with Ag-alloying, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 145 (2016) 342–348. doi:10.1016/j.solmat.2015.10.039.
- [95] H. Xin, S.M. Vorpahl, A.D. Collord, I.L. Braly, A.R. Uhl, B.W. Krueger, D.S. Ginger, H.W. Hillhouse, Lithium-doping inverts the nanoscale electric field at the grain boundaries in  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$  and increases photovoltaic efficiency, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 23859–23866. doi:10.1039/C5CP04707B.

## Bibliografía

---

- [96] A. Carrete, 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  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 15982–15985. doi:10.1021/ja4068639.
- [97] D.B. Khadka, J. Kim, Band gap engineering of alloyed  $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Q}_4$  (Q = S,Se) films for solar cell, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 1706–1713. doi:10.1021/jp510877g.
- [98] S. Giraldo, M. Neuschitzer, T. Thersleff, S. López-Marino, Y. Sánchez, H. Xie, M. Colina, M. Placidi, P. Pistor, V. Izquierdo-Roca, K. Leifer, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo, Large Efficiency Improvement in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  Solar Cells by Introducing a Superficial Ge Nanolayer, *Adv. Energy Mater.* 5 (2015) 1501070. doi:10.1002/aenm.201501070.
- [99] J. Li, S.Y. Kim, D. Nam, X. Liu, J.H. Kim, H. Cheong, W. Liu, H. Li, Y. Sun, Y. Zhang, Tailoring the defects and carrier density for beyond 10% efficient CZTSe thin film solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 159 (2017) 447–455. doi:10.1016/j.solmat.2016.09.034.
- [100] K. Jimbo, R. Kimura, T. Kamimura, S. Yamada, W.S. Maw, H. Araki, K. Oishi, H. Katagiri,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -type thin film solar cells using abundant materials, *Thin Solid Films.* 515 (2007) 5997–5999. doi:10.1016/j.tsf.2006.12.103.
- [101] H.R. Jung, S.W. Shin, M.P. Suryawanshi, S.J. Yeo, J.H. Yun, J.H. Moon, J.H. Kim, Phase evolution pathways of kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin films during the annealing of sputtered Cu-Sn-Zn metallic precursors, *Sol. Energy.* 145 (2016) 2–12. doi:10.1016/j.solener.2016.09.043.
- [102] J. Li, H. Wang, L. Wu, C. Chen, Z. Zhou, F. Liu, Y. Sun, J. Han, Y. Zhang, Growth of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  Film under Controllable Se Vapor Composition and Impact of Low Cu Content on Solar Cell Efficiency, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 10283–10292. doi:10.1021/acsami.6b00081.
- [103] G. Brammertz, M. Buffière, S. Oueslati, H. Elanzeery, K. Ben Messaoud, S. Sahayaraj, C. Köble, M. Meuris, J. Poortmans, Characterization of defects in 9.7% efficient  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -CdS-ZnO solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013). doi:10.1063/1.4826448.
- [104] S.E. Giraldo S, Thersleff T, Larramona G, Neuschitzer M, Pistor P, Leifer C, Pérez-Rodríguez A, Moisan C, Dennler G,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  solar cells with 10.6% efficiency through innovative absorber engineering with Ge superficial nanolayer, *Prog. PHOTOVOLTAICS Res. Appl.* 24 (2016) 1359–1367. doi:DOI: 10.1002/pip.2797.
- [105] Y.S. Lee, T. Gershon, O. Gunawan, T.K. Todorov, T. Gokmen, Y. Virgus, S. Guha,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin-film solar cells by thermal co-evaporation with 11.6% efficiency and improved minority carrier diffusion length, *Adv. Energy Mater.* 5 (2015) 2–5. doi:10.1002/aenm.201401372.
- [106] N.S. Che Sulaiman, C.H. Nee, S.L. Yap, Y.S. Lee, T.Y. Tou, S.S. Yap, The growth of nanostructured  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  films by pulsed laser deposition, *Appl. Surf. Sci.* 354 (2015) 42–47. doi:10.1016/j.apsusc.2015.02.096.
- [107] A. Cazzaniga, A. Crovetto, C. Yan, K. Sun, X. Hao, J. Ramis Estelrich, S. Canulescu, E. Stamate, N. Pryds, O. Hansen, J. Schou, Ultra-thin  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cell by pulsed

- laser deposition, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 166 (2017) 91–99. doi:10.1016/j.solmat.2017.03.002.
- [108] S.A. Vanalakar, G.L. Agawane, S.W. Shin, M.P. Suryawanshi, K. V Gurav, K.S. Jeon, P.S. Patil, C.W. Jeong, J.Y. Kim, J.H. Kim, A review on pulsed laser deposited CZTS thin films for solar cell applications, *J. Alloys Compd.* 619 (2014) 109–121. doi:10.1016/j.jallcom.2014.09.018.
- [109] D. Colombara, A. Crossay, L. Vauche, S. Jaime, M. Arasimowicz, P.P. Grand, P.J. Dale, Electrodeposition of kesterite thin films for photovoltaic applications: Quo vadis?, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 212 (2015) 88–102. doi:10.1002/pssa.201431364.
- [110] M.I. Khalil, R. Bernasconi, L. Pedrazzetti, A. Lucotti, A. Le Donne, S. Binetti, L. Magagnin, Co-Electrodeposition of Metallic Precursors for the Fabrication of CZTSe Thin Films Solar Cells on Flexible Mo Foil, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) D302–D306. doi:10.1149/2.1001706jes.
- [111] L. Yao, J. Ao, M.J. Jeng, J. Bi, S. Gao, G. Sun, Q. He, Z. Zhou, Y. Sun, L.B. Chang, A CZTSe solar cell with 8.2% power conversion efficiency fabricated using electrodeposited Cu/Sn/Zn precursor and a three-step selenization process at low Se pressure, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 159 (2017) 318–324. doi:10.1016/j.solmat.2016.09.028.
- [112] K. Clauwaert, K. Binnemans, E. Matthijs, J. Fransaer, Electrochemical studies of the electrodeposition of copper-zinc-tin alloys from pyrophosphate electrolytes followed by selenization for CZTSe photovoltaic cells, *Electrochim. Acta.* 188 (2016) 344–355. doi:10.1016/j.electacta.2015.12.013.
- [113] C. Gao, T. Schnabel, T. Abzieher, C. Krämmer, M. Powalla, H. Kalt, M. Hetterich,  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  solar cells based on chemical bath deposited precursors, *Thin Solid Films.* 562 (2014) 621–624. doi:10.1016/j.tsf.2014.04.030.
- [114] T.R. Rana, N.M. Shinde, J. Kim, Novel chemical route for chemical bath deposition of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) thin films with stacked precursor thin films, *Mater. Lett.* 162 (2016) 40–43. doi:10.1016/j.matlet.2015.09.100.
- [115] a. Wangperawong, J.S. King, S.M. Herron, B.P. Tran, K. Pangan-Okimoto, S.F. Bent, Aqueous bath process for deposition of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  photovoltaic absorbers, *Thin Solid Films.* 519 (2011) 2488–2492. doi:10.1016/j.tsf.2010.11.040.
- [116] J. Henry, K. Mohanraj, G. Sivakumar, Electrical and optical properties of CZTS thin films prepared by SILAR method, *J. Asian Ceram. Soc.* 4 (2015) 81–84. doi:10.1016/j.jascer.2015.12.003.
- [117] M.P. Suryawanshi, P.S. Patil, S.W. Shin, K. V. Gurav, G.L. Agawane, M.G. Gang, J.H. Kim, a. V. Moholkar, The synergistic influence of anionic bath immersion time on the photoelectrochemical performance of CZTS thin films prepared by a modified SILAR sequence, *RSC Adv.* 4 (2014) 18537. doi:10.1039/c4ra01208a.
- [118] K.G. Deepa, N. Jampana, Development of an automated ultrasonic spray pyrolysis system and the growth of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 117 (2016) 141–146. doi:10.1016/j.jaap.2015.12.004.
- [119] S.K. Swami, N. Chaturvedi, A. Kumar, V. Dutta, Effect of deposition temperature on the structural and electrical properties of spray deposited kesterite ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ )

## Bibliografía

---

- films, *Sol. Energy*. 122 (2015) 508–516. doi:10.1016/j.solener.2015.09.027.
- [120] A.D. Collord, H. Xin, H.W. Hillhouse, Combinatorial Exploration of the Effects of Intrinsic and Extrinsic Defects in  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ , *IEEE J. Photovoltaics*. 5 (2015) 288–298. doi:10.1109/JPHOTOV.2014.2361053.
- [121] Y.E. Romanyuk, C.M. Fella, a. R. Uhl, M. Werner, a. N. Tiwari, T. Schnabel, E. Ahlswede, Recent trends in direct solution coating of kesterite absorber layers in solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 119 (2013) 181–189. doi:10.1016/j.solmat.2013.06.038.
- [122] R. Martí, OBTENCIÓN DE ESTRUCTURAS CALCOPIRITA (CIGS) Y KESTERITA (CZTS) COMO ABSORBENTES PARA DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS DE CAPA FINA MEDIANTE MÉTODOS DE SÍNTESIS DE BAJO COSTE, Tesis Doctoral, Universitat Jaume I, 2016.
- [123] 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., *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 17384–6. doi:10.1021/ja108427b.
- [124] M.G. Panthani, V. Akhavan, B. Goodfellow, J.P. Schmidtke, L. Dunn, A. Dodabalapur, P.F. Barbara, B.A. Korgel, Nanocrystal “ Inks ” for Printable Photovoltaics, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 16770–16777.
- [125] W. Xie, X. Jiang, C. Zou, D. Li, J. Zhang, J. Quan, L. Shao, Synthesis of highly dispersed  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanoparticles by solvothermal method for photovoltaic application, 45 (2012) 16–20. doi:10.1016/j.physe.2012.05.022.
- [126] M. Cao, L. Li, W. Zhe, X. Yong, Y. Sun, Y. Shen, Quaternary  $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$  nanoparticles synthesized by a simple solvothermal method, *Chem. Phys. Lett.* 534 (2012) 34–37. doi:10.1016/j.cplett.2012.03.016.
- [127] Y. Zhou, W. Zhou, Y. Du, M. Li, S. Wu, Sphere-like kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanoparticles synthesized by a facile solvothermal method, *Mater. Lett.* 65 (2011) 1535–1537. doi:10.1016/j.matlet.2011.03.013.
- [128] W. Haas, T. Rath, A. Pein, J. Rattenberger, G. Trimmel, F. Hofer, The stoichiometry of single nanoparticles of copper zinc tin selenide., *Chem. Commun. (Camb)*. 47 (2011) 2050–2. doi:10.1039/c0cc04397d.
- [129] Q. Tian, L. Huang, W. Zhao, Y. Yang, G. Wang, D. Pan, Metal sulfide precursor aqueous solutions for fabrication of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  thin film solar cells, *Green Chem.* 17 (2015) 1269–1275. doi:10.1039/C4GC01828A.
- [130] L. Cao, S. Ma, J. Sui, J. Bai, H. Dong, Q. Zhang, Kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x},\text{Se}_x)_4$  film synthesis through ethanol-thermal route with sulfurization / selenization treatments, *Mater. Lett.* 139 (2014) 101–103. doi:10.1016/j.matlet.2014.10.051.
- [131] G.M. Ilari, C.M. Fella, C. Ziegler, A.R. Uhl, Y.E. Romanyuk, A.N. Tiwari, Solar Cell Absorbers Spin-Coated From Amine-Containing Ether Solutions, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 104 (2012) 125–130. doi:10.1016/j.solmat.2012.05.004.
- [132] R. Martí Valls, T. Stoyanova Lyubenova, I. Calvet Roures, L. Oliveira, D. Fraga Chiva, J.B. Carda Castelló, Easy and low-cost aqueous precipitation method to obtain  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  thin layers, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 161 (2017) 432–438. doi:10.1016/j.solmat.2016.12.031.

- [133] K. Sun, F. Liu, C. Yan, F. Zhou, J. Huang, Y. Shen, R. Liu, X. Hao, Influence of sodium incorporation on kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cells fabricated on stainless steel substrates, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 157 (2016) 565–571. doi:10.1016/j.solmat.2016.07.036.
- [134] L. Dong, S. Cheng, Y. Lai, H. Zhang, H. Jia, Sol-gel processed CZTS thin film solar cell on flexible molybdenum foil, *Thin Solid Films.* 626 (2017) 168–172. doi:10.1016/j.tsf.2017.02.019.
- [135] C. Letters, Properties of Low Temperature Vacuum Annealed Czts Thin Films, *Chalcogenide Lett.* 11 (2014) 233–239.
- [136] I. Calvet, E. Barrachina, R. Martí, D. Fraga, T. Stoyanova Lyubenova, J.B. Carda, Development of photovoltaic ceramic tile based on CZTSSe absorber, *Mater. Lett.* 161 (2015) 636–639. doi:10.1016/j.matlet.2015.09.058.
- [137] Y. Huang, S. Gao, Y. Tang, J. Ao, W. Yuan, L. Lu, The multi-functional stack design of a molybdenum back contact prepared by pulsed DC magnetron sputtering, *Thin Solid Films.* 616 (2016) 820–827. doi:10.1016/j.tsf.2016.09.058.
- [138] J.J. Scragg, J.T. Wa, M. Edo, T. Ericson, T. Kubart, C. Platzer-bjo, A Detrimental Reaction at the Molybdenum Back Contact in, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 19330–19333. doi:10.1021/ja308862n.
- [139] T.J. Huang, X. Yin, G. Qi, H. Gong, CZTS-based materials and interfaces and their effects on the performance of thin film solar cells, 762 (2014) 735–762. doi:10.1002/pssr.201409219.
- [140] S. Energy, L. Grenet, A. Energy, A.E. Com, C. Roger, F. Roux, A. Energy, A.E. Com, M. French, N. Centre, F. View, G. Waves, O. View, L. Grenet, Alternative back contacts in kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$  thin film solar cells, *J. Renew. Sustain. Energy.* 6 (2014) 11401. doi:10.1063/1.4831781.
- [141] K. Tanaka, M. Oonuki, N. Moritake, H. Uchiki,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cells prepared by non-vacuum processing, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 93 (2009) 583–587. doi:10.1016/j.solmat.2008.12.009.
- [142] D. Hironiwa, N. Matsuo, N. Sakai, T. Katou, H. Sugimoto, J. Chantana, Z. Tang, T. Minemoto, Sputtered (Zn,Mg)O buffer layer for band offset control in  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$  solar cells, *Jpn. J. Appl. Phys.* 53 (2014). doi:10.7567/JJAP.53.106502.
- [143] D.A.R. Barkhouse, R. Haight, N. Sakai, H. Hiroi, H. Sugimoto, D.B. Mitzi, Cd-free buffer layer materials on  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ : Band alignments with ZnO, ZnS, and In 2S 3, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 4–9. doi:10.1063/1.4714737.
- [144] N. Vora, J. Blackburn, I. Repins, C. Beall, B. To, J. Pankow, G. Teeter, M. Young, R. Noufi, Phase identification and control of thin films deposited by co-evaporation of elemental Cu, Zn, Sn, and Se, *J. Vac. Sci. Technol. A Vac. Surfaces Film.* 30 (2012) 51201–51207. doi:10.1116/1.4732529.
- [145] C. Znsns, T.S. Cells, DEVELOPMENT OF Cd-FREE BUFFER LAYER FOR  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  THIN-FILM SOLAR CELLS, Conf. 37th IEEE Photovolt. Spec. Conf. (2011) 3654–3657. doi:978-1-4244-9965-6/11/\$26.00 ?2011 IEEE.
- [146] T. Schnabel, E. Ahlswede, On the interface between kesterite absorber and Mo back contact and its impact on solution-processed thin-film solar cells, *Sol. Energy Mater.*

## Bibliografía

---

- Sol. Cells. 159 (2017) 290–295. doi:10.1016/j.solmat.2016.09.029.
- [147] T. Abzieher, T. Schnabel, M. Hetterich, M. Powalla, E. Ahlswede, Source and effects of sodium in solution-processed kesterite solar cells, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 213 (2016) 1039–1049. doi:10.1002/pssa.201532619.
- [148] M. Aftab Akram, S. Javed, M. Islam, M. Mujahid, A. Safdar, Arrays of CZTS sensitized ZnO/ZnS and ZnO/ZnSe core/shell nanorods for liquid junction nanowire solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 146 (2016) 121–128. doi:10.1016/j.solmat.2015.11.034.
- [149] P. Data, M. Bialogłowski, K. Lyzwa, R. Bacewicz, P. Dłuzewski, M. Lapkowski, T. Gregorkiewicz, S. Podsiadlo, A.P. Monkman, Kesterite Inorganic-Organic Heterojunction for Solution Processable Solar Cells, *Electrochim. Acta.* 201 (2016) 78–85. doi:10.1016/j.electacta.2016.03.132.
- [150] Physics, the width of the space charge region in a pn-junction, <https://physics.stackexchange.com/questions/243172/the-width-of-the-space-charge-region-in-a-pn-junction>, [Consultado: 16-5-2017].
- [151] S.J. Fonash, *Solar Cell Device Physics*, Ed. Elsevier, 2010.
- [152] ASTM INTERNATIONAL, standards worldwide, <https://www.astm.org/Standards/G173.htm>, [Consultado: 17-5-2017].
- [153] William Shockley and Hans J. Queisser, Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells, *J. Appl. Phys.* 32 (1961) 510–519.
- [154] K.F. Tai, O. Gunawan, M. Kuwahara, S. Chen, S.G. Mhaisalkar, C.H.A. Huan, D.B. Mitzi, Fill Factor Losses in  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  Solar Cells: Insights from Physical and Electrical Characterization of Devices and Exfoliated Films, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) 1–10. doi:10.1002/aenm.201501609.
- [155] A. Kanevce, I. Repins, S. Wei, Impact of bulk properties and local secondary phases on the  $\text{Cu}_2(\text{Zn},\text{Sn})\text{Se}_4$  solar cells open-circuit voltage, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 133 (2014) 119–125. doi:10.1016/j.solmat.2014.10.042.
- [156] J.J.S. Scragg, J.K. Larsen, M. Kumar, C. Persson, J. Sandler, S. Siebentritt, C. Platzer Björkman, Cu-Zn disorder and band gap fluctuations in  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ : Theoretical and experimental investigations, *Phys. Status Solidi Basic Res.* 253 (2016) 247–254. doi:10.1002/pssb.201552530.
- [157] S. Chen, J.H. Yang, X.G. Gong, A. Walsh, S.H. Wei, Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 81 (2010) 35–37. doi:10.1103/PhysRevB.81.245204.
- [158] S. Siebentritt, Why are kesterite solar cells not 20% efficient?, *Thin Solid Films.* 535 (2013) 1–4. doi:10.1016/j.tsf.2012.12.089.
- [159] C. Frisk, T. Ericson, S.Y. Li, P. Szaniawski, J. Olsson, C. Platzer-Björkman, Combining strong interface recombination with bandgap narrowing and short diffusion length in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  device modeling, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 144 (2016) 364–370. doi:10.1016/j.solmat.2015.09.019.
- [160] C. Platzer-Björkman, Kesterite compound semiconductors for thin film solar cells, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 4 (2017) 84–90. doi:10.1016/j.cogsc.2017.02.010.

- [161] Y. Yang, X. Kang, L. Huang, S. Wei, D. Pan, A general water-based precursor solution approach to deposit earth abundant  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  thin film solar cells, *J. Power Sources*. 313 (2016) 15–20. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.01.085.
- [162] W. Zhao, G. Wang, Q. Tian, Y. Yang, L. Huang, D. Pan, Fabrication of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  Solar Cells via an Ethanol-Based Sol-Gel Route Using  $\text{SnS}_2$  as Sn Source., *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 15 (2014) 12650–5. doi:10.1021/am5026006.
- [163] C. Chung, D. Rhee, D. Yoo, M. Choi, S.C. Heo, Processing Research Properties of kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) thin films prepared by sol-gel method using two types of solution, *J. Ceram. Process. Res.* 14 (2013) 255–259.
- [164] K. Woo, K. Kim, Z. Zhong, I. Kim, Y. Oh, S. Jeong, J. Moon, Non-toxic ethanol based particulate inks for low temperature processed  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  solar cells without S/Se treatment, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 128 (2014) 362–368. doi:10.1016/j.solmat.2014.06.013.
- [165] T. Schnabel, M. Löw, E. Ahlswede, Vacuum-free preparation of 7.5% efficient  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  solar cells based on metal salt precursors, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 117 (2013) 324–328. doi:10.1016/j.solmat.2013.06.021.
- [166] D. Fraga, T. Stoyanova Lyubenova, R. Martí, I. Calvet, E. Barrachina, J.B. Carda, Effect of alkali doping on CIGS photovoltaic ceramic tiles, *Sol. Energy*. 147 (2017) 1–7. doi:10.1016/j.solener.2017.03.033.
- [167] C.K. Miskin, W. Yang, C.J. Hages, N.J. Carter, C.S. Joglekar, E.A. Stach, R. Agrawal, 9.0% efficient  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  solar cells from selenized nanoparticle inks, *Prog. Photovolt Res. Appl.* 57 (2014) 0–5. doi:10.1002/pip.
- [168] D. Fraga, R. Martí, I. Calvet, T. Stoyanova Lyubenova, L. Ladeira De Oliveira, J.B. Carda, Síntesis de kesterita  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  mediante métodos de hot-injection y solvotermal, *Bol. La Soc. Esp. Ceram. Y Vidr.* 53 (2014) 260–264. doi:10.3989/cyv.312014.
- [169] M. Kus, F. Ozel, S. Buyukcelebi, A. Aljabour, A. Erdogan, Colloidal  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ - $x\text{S}_x$  nanocrystals for hybrid solar cells, *Opt. Mater. (Amst)*. 39 (2015) 103–109. doi:10.1016/j.optmat.2014.11.007.
- [170] M. Brandl, M.H. Sayed, C. Chory, I. Hammer-Riedel, J. Parisi, R. Hock, L. Gütay, In-situ XRD investigation of selenization of CZTS nanoparticles, *J. Alloys Compd.* 714 (2017) 35–38. doi:10.1016/j.jallcom.2017.04.199.
- [171] S. Kumar, V. Kumar, V. Mikli, T. Varema, M. Altosaar, M. Grossberg, Study of CZTS Nano-powder Synthesis by Hot Injection Method by Variation of Cu and Zn Concentrations, *Energy Procedia*. 102 (2016) 136–143. doi:10.1016/j.egypro.2016.11.328.
- [172] S. Wook, J. Hee, C. Yeong, S. Kim, Y. Chan, G.L. Agawane, A. V Moholkar, J. Ho, C. Hwan, J. Yong, J. Hyeok, A facile and low cost synthesis of earth abundant element  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  ( CZTS ) nanocrystals: Effect of Cu concentrations, *J. Alloys Compd.* 541 (2012) 192–197. doi:10.1016/j.jallcom.2012.06.086.
- [173] W.C. Chen, V. Tunuguntla, M.H. Chiu, L.J. Li, I. Shown, C.H. Lee, J.S. Hwang, L.C. Chen, K.H. Chen, Co-solvent effect on microwave-assisted  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanoparticles synthesis for thin film solar cell, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 161 (2017) 416–423. doi:10.1016/j.solmat.2016.12.013.

## Bibliografía

---

- [174] B. Patro, S. Vijaylakshmi, R.K. Reddy, P. Sharma, ScienceDirect Microwave-assisted solvothermal synthesis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) nanocrystals for photovoltaic applications, *Mater. Today Proc.* 3 (2016) 2786–2794. doi:10.1016/j.matpr.2016.06.028.
- [175] A. G. Kannan, T.E. Manjulavalli, J. Chandrasekaran, Influence of Solvent on the Properties of CZTS Nanoparticles, *Procedia Eng.* 141 (2016) 15–22. doi:10.1016/j.proeng.2015.08.1112.
- [176] A. Wei, Z. Yan, Y. Zhao, M. Zhuang, J. Liu, ScienceDirect Solvothermal synthesis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanocrystalline thin films for application of solar cells, *Int. J. Hydrogen Energy.* 40 (2014) 797–805. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.09.047.
- [177] C. Li, M. Cao, J. Huang, L.J. Wang, Y. Shen, Materials Science in Semiconductor Processing Mechanism study of structure and morphology control of solvothermal synthesized  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanoparticles by using different sulfur precursors, 31 (2014) 287–294. doi:10.1016/j.mssp.2014.11.032.
- [178] S.-H. Choi, K. An, E.-G. Kim, J.H. Yu, J.H. Kim, T. Hyeon, Simple and Generalized Synthesis of Semiconducting Metal Sulfide Nanocrystals, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 1645–1649. doi:10.1002/adfm.200800832.
- [179] I. Calvet, E. Barrachina, R. Martí, D. Fraga, T.S. Lyubenova, J.B. Carda, Synthesis, deposition and crystal growth of CZTS nanoparticles onto ceramic tiles, *Bol. La Soc. Esp. Ceram. Y Vidr.* 54 (2015) 175–180. doi:10.1016/j.bsecv.2015.09.003.
- [180] P. Ghisellini, C. Cialani, S. Ulgiati, A review on circular economy: The expected transition to a balanced interplay of environmental and economic systems, *J. Clean. Prod.* 114 (2016) 11–32. doi:10.1016/j.jclepro.2015.09.007.
- [181] T.D. Oesterreich, F. Teuteberg, Understanding the implications of digitisation and automation in the context of Industry 4.0: A triangulation approach and elements of a research agenda for the construction industry, *Comput. Ind.* 83 (2016) 121–139. doi:10.1016/j.compind.2016.09.006.
- [182] C. Carbonchi, A. Gozzi, F. Marani, M. Dondi, M. Raimondo, C. Zanelli, Technological behaviour of low-thickness ceramic tile *Comportamento tecnologico, Rev. Lit. Arts Am.* (2009) 78–82.
- [183] M. Raimondo, M. Dondi, C. Zanelli, G. Guarini, A. Gozzi, F. Marani, L. Fossa, Processing and properties of large-sized ceramic slabs, *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.* 49 (2010) 289–296.
- [184] C. Zanelli, M. Raimondo, G. Guarini, M. Dondi, The vitreous phase of porcelain stoneware: Composition, evolution during sintering and physical properties, *J. Non. Cryst. Solids.* 357 (2011) 3251–3260. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2011.05.020.
- [185] P.M.T. Cavalcante, M. Dondi, G. Ercolani, G. Guarini, C. Melandri, M. Raimondo, E. Rocha E Almendra, The influence of microstructure on the performance of white porcelain stoneware, *Ceram. Int.* 30 (2004) 953–963. doi:10.1016/j.ceramint.2003.11.002.
- [186] M. Dondi, G. Guarini, C. Melandri, M. Raimondo, C. Zanelli, Resistance to impact of porcelain stoneware tiles, *Ceram. Int.* 42 (2015) 5731–5736. doi:10.1016/j.ceramint.2015.12.104.

- [187] C. Ferrara, H.R. Wilson, W. Sprenger, 8 – Building-integrated photovoltaics (BIPV), Ed. Elsevier (2017).
- [188] J. Cronemberger, M.A. Corpas, I. Cerón, E. Caamaño-Martín, S.V. Sánchez, BIPV technology application: Highlighting advances, tendencies and solutions through Solar Decathlon Europe houses, *Energy Build.* 83 (2014) 44–56. doi:10.1016/j.enbuild.2014.03.079.
- [189] D. Iencinella, E. Centurioni, M. Grazia Busana, Thin-film solar cells on commercial ceramic tiles, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 93 (2009) 206–210. doi:10.1016/j.solmat.2008.09.030.
- [190] Y.C. Huang, C.C. Chan, S.J. Wang, S.K. Lee, Development of building integrated photovoltaic (BIPV) system with PV ceramic tile and its application for building façade, *Energy Procedia.* 61 (2014) 1874–1878. doi:10.1016/j.egypro.2014.12.232.
- [191] D. Fraga, Estudio y desarrollo de nuevos sustratos cerámicos como soportes de células fotovoltaicas en base a capas de calcogenuros, Tesis Doctoral, Universitat Jaume I, 2017.
- [192] D. Fraga, T. Stoyanova Lyubenova, R. Martí, I. Calvet, E. Barrachina, J.B. Carda, Effect of alkali doping on CIGS photovoltaic ceramic tiles, *Sol. Energy.* 147 (2017) 1–7. doi:10.1016/j.solener.2017.03.033.
- [193] D. Fraga, T. Stoyanova Lyubenova, A. Rey, I. Calvet, R. Martí, J.B. Carda, Ceramic Enamels as New Back Contacts for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Based Photovoltaic Tile, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 12 (2015) 728–737. doi:10.1111/ijac.12390.
- [194] Alliance concept, AC450 RD sputtering system, <http://www.alliance-concept.com/AC450-the-R-D-sputtering-system-by>, [Consultado: 30-5-2017].
- [195] T.S. Films, R. Ju, Investigation of selenization process of electrodeposited Cu – Zn – Sn precursor for Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> thin-film solar cells, *Thin Solid Films.* 589 (2015) 165–172. doi:10.1016/j.tsf.2015.05.012.
- [196] X. Fontané, V. Izquierdo-roca, A. Fairbrother, M. Espíndola-rodríguez, M. Placidi, T. Jawhari, E. Saucedo, A. Pérez-rodríguez, Selective Detection of Secondary Phases in Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> Based Absorbers by Pre-Resonant Raman Spectroscopy, *Photovolt. Spec. Conf. (PVSC), 2013 IEEE 39th.* (2013) 2581–2584. doi:10.1109/PVSC.2013.6745001.
- [197] T. Gürel, C. Sevik, T. Çağın, 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, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 84 (2011) 1–7. doi:10.1103/PhysRevB.84.205201.
- [198] Ö. Demircioglu, M. Mousel, A. Redinger, G. Rey, T. Weiss, S. Siebentritt, I. Riedel, L. Gütay, Detection of a MoSe<sub>2</sub> secondary phase layer in CZTSe by spectroscopic ellipsometry, *J. Appl. Phys.* 118 (2015) 185302. doi:10.1063/1.4935258.
- [199] D.B. Mitzi, O. Gunawan, T.K. Todorov, K. Wang, S. Guha, The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 95 (2011) 1421–1436. doi:10.1016/j.solmat.2010.11.028.
- [200] Y. Zhang, T. Chang, B. Zhou, Y. Cui, H. Yan, Z. Liu, Direct observation of the transition from indirect to direct bandgap in atomically thin epitaxial MoSe<sub>2</sub>, *Nat. Nanotechnol.* 9 (2014) 111–115. doi:10.1038/nnano.2013.277.

## Bibliografía

---

- [201] S. Temgoua, R. Bodeux, N. Naghavi, S. Delbos, Effects of SnSe<sub>2</sub> secondary phases on the efficiency of Cu<sub>2</sub>ZnSn(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub> based solar cells, *Thin Solid Films*. 582 (2015) 215–219. doi:10.1016/j.tsf.2014.10.058.
- [202] 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, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 181905. doi:10.1063/1.3587614.
- [203] K. Muska, M. Grossberg, M. Altosaar, M. Pilvet, T. Varema, K. Timmo, O. Volobujeva, A. Mere, Impact of Cu<sub>2</sub>ZnSn(S<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub> (x=0.3) compositional ratios on the monograin powder properties and solar cells, *Thin Solid Films*. 535 (2014) 35–38. doi:10.1016/j.tsf.2012.10.031.
- [204] A.-J. Cheng, A. Manoo, A. Khare, C. Leighton, S. Campbell, E. Aydil, spectroscopy Imaging and phase identification of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films using confocal Raman spectroscopy, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 29 (2011) 51203. doi:10.1116/1.3625249.
- [205] M. Dimitrievska, A. Fairbrother, X. Fontané, T. Jawhari, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, A. Pérez-Rodríguez, Multiwavelength excitation Raman scattering study of polycrystalline kesterite Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 21901. doi:10.1063/1.4861593.
- [206] B. Unveroglu, G. Zangari, Towards phase pure kesterite CZTS films via Cu-Zn-Sn electrodeposition followed by sulfurization, *Electrochim. Acta*. 219 (2016) 664–672. doi:10.1016/j.electacta.2016.10.079.
- [207] Z. Jia, Q. Chen, J. Chen, T. Wang, X. Dou, The photovoltaic properties of novel narrow band gap Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> films prepared by a spray pyrolysis method, *RSC Adv.* 5 (2015) 28885–28891. doi:10.1039/C5RA01610J.
- [208] P.M. Salomé, J. Malaquias, P. Fernandes, M. Ferreira, A. Cunha, J. Leitao, J. González, F. Martinaga, Growth and characterization of Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> thin films for solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 101 (2012) 147–153. doi:10.1016/j.solmat.2012.02.031.
- [209] H. Cui, X. Liu, F. Liu, X. Hao, N. Song, C. Yan, Boosting Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Solar Cells Efficiency by a Thin Ag Intermediate Layer Between Absorber and Back Contact, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 41115. doi:10.1063/1.4863951.
- [210] Y.C. Cheng, C.Q. Jin, F. Gao, X.L. Wu, W. Zhong, S.H. Li, P.K. Chu, Raman scattering study of zinc blende and wurtzite ZnS, *106*, (2009) 1–5. doi:10.1063/1.3270401.
- [211] 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 of Zn-Rich Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>: An oxidation route for improved solar-cell efficiency, *Chem. - A Eur. J.* 19 (2013) 14814–14822. doi:10.1002/chem.201302589.