

CONSTRUCCIÓN DE MATERIALES FOTOVOLTÁICOS CZTS,  
MODELACIÓN MATEMÁTICA DE SU COMPORTAMIENTO  
ELÉCTRICO Y USO DE LA TRANSFORMADA DE KRAMERS  
KRONIG

MIGUEL PATARROYO MESA

DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIA DE LOS  
MATERIALES



UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y TECNOLÓGICA DE  
COLOMBIA

TUNJA

2019

**CONSTRUCCIÓN DE MATERIALES FOTOVOLTÁICOS CZTS,  
MODELACIÓN MATEMÁTICA DE SU COMPORTAMIENTO  
ELÉCTRICO Y USO DE LA TRANSFORMADA DE KRAMERS  
KRONIG**

**MIGUEL PATARROYO MESA**

**Tesis de Doctorado presentada como requisito para optar al título de  
DOCTOR EN INGENIERÍA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES**

**ENRIQUE VERA LÓPEZ. Ph.D.**

**Director**

**JAIRO ALBERTO GÓMEZ CUASPUD. Ph.D.**

**Director**

**UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y TECNOLÓGICA DE  
COLOMBIA**

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**ESCUELA DE POSGRADOS**

**TUNJA**

**2019**

Nota de aceptación:

---

---

---

---

---

---

---

---

Director de Tesis Doctoral  
Ph.D. Enrique Vera López

---

Director de Tesis Doctoral  
Ph.D. Jairo Alberto Gómez Cuaspu

---

William Arnulfo Aperador Chaparro  
Jurado

---

Carlos Mauricio Moreno Téllez  
Jurado

---

Jon Alkorta Barragan  
Jurado

*Dedicado a:  
Mis hijos, que son la luz y razón de conseguir nuevos retos,  
a mi esposa y familiares por brindarme apoyo incondicional  
y a los amigos que nunca faltan.*



# Agradecimientos

Infinitas gracias a todos y cada uno de los maestros que me brindaron su conocimiento en la preparación de este doctorado; al doctor Jairo A. Gómez, infinitas gracias por compartir su conocimiento, aportes, amistad, y hacer parte para culminar este proyecto; al doctor William Aperador, muchas gracias por brindarme apoyo en su grupo de investigación, Universidad y entorno, gracias por la enseñanzas, la colaboración en el laboratorio, con los equipos y en los temas relacionados con el proyecto; a cada uno de los jurados Dr. Willian Aperador, Dr. Carlos Mauricio Téllez y Dr. Jon Alkorta Barragan, por sus aportes, correcciones y sugerencias hechas en esta tesis; al doctor Enrique Vera por su apoyo incondicional en el desarrollo del proyecto y en la participación de eventos académicos; a la Licenciatura en Matemáticas, a la Facultad de ingeniería de la Uptc y a todas aquellas personas que de una u otra forma hicieron parte de este esfuerzo académico..., infinitas gracias. Miguel Patarroyo Mesa

# Índice general

Capítulos	Página
Agradecimientos	II
Lista de Figuras	VIII
Lista de tablas	XII
Introducción	XV
<b>1. Información General</b>	<b>2</b>
1.1. Descripción del proyecto . . . . .	2
1.1.1. Justificación . . . . .	3
1.2. Objetivos . . . . .	5
1.2.1. Objetivo general . . . . .	5
1.2.2. Objetivos específicos . . . . .	5
<b>2. Marco teórico</b>	<b>6</b>
2.1. Historia sobre el efecto fotovoltaico . . . . .	6
2.1.1. Como funciona la energía solar . . . . .	7
2.2. Teoría de bandas . . . . .	8
2.2.1. Band-gap de un material . . . . .	9
2.2.2. Conductores . . . . .	11
2.2.3. Aislantes . . . . .	12
2.2.4. Semiconductores . . . . .	13
2.2.5. Semiconductores intrínsecos . . . . .	14
2.3. Celdas fotovoltaicas y clasificación . . . . .	14

2.3.1. Celdas solares de tipo monocristalino . . . . .	15
2.3.2. Celdas solares de tipo multicristalino o policristalino . . . . .	15
2.3.3. Celdas solares tipo amorfo . . . . .	16
2.3.4. Celdas solares tipo micro / nanocristalino . . . . .	16
2.4. Propiedades ópticas de los materiales . . . . .	16
2.5. Materiales CZTS . . . . .	17
2.6. Materiales CZTS y el efecto fotoeléctrico . . . . .	17
2.7. Técnicas de análisis físico-químicas de películas delgadas de CZTSe	20
2.8. La espectroscopía de modulación . . . . .	21
2.9. Desarrollo de técnicas de caracterización para materiales de banda intermedia . . . . .	21
2.10. Técnicas de caracterización . . . . .	22
2.10.1. Sinterización . . . . .	22
2.10.2. Prensado de polvos . . . . .	23
2.10.3. Difracción de rayos X (DRX) . . . . .	23
2.10.4. Refinamiento Rietveld . . . . .	25
2.10.5. Microscopía electrónica de barrido (MEB) . . . . .	25
2.10.6. Espectroscopía Raman . . . . .	27
2.10.7. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) . . . . .	29
2.10.8. Espectroscopia ultravioleta-visible UV-VIS . . . . .	31
2.10.8.1. Método de Kubelka Munk . . . . .	31
2.10.8.2. Medidas de la transmisión y reflexión . . . . .	32
2.10.8.3. Reflexión difusa de una muestra de polvo . . . . .	33
2.10.8.4. Absorción de un material . . . . .	33
2.10.8.5. Absorción en una muestra de polvo . . . . .	34
2.10.9. Impedancia . . . . .	36
2.10.9.1. Resistencia . . . . .	36
2.10.9.2. Inductancia . . . . .	37
2.10.9.3. Reactancia . . . . .	37
2.10.9.4. Reactancia capacitiva . . . . .	38
2.10.9.5. Reactancia inductiva . . . . .	38
2.10.9.6. Corriente alterna . . . . .	38

2.10.9.7. Corriente continua . . . . .	38
2.10.9.8. Corriente rms ( $I_{rms}$ ) . . . . .	38
2.10.9.9. Fase(onda) . . . . .	39
2.10.9.10. Fasor . . . . .	39
2.10.10. Obtención matemática de la impedancia . . . . .	40
2.10.11. Impedancia en serie o en paralelo . . . . .	42
2.10.12. Espectroscopia de impedancia. . . . .	42
2.10.13. Diagrama de Nyquist . . . . .	44
2.10.14. Diagrama de Bode . . . . .	46
2.10.15. Circuitos equivalentes . . . . .	47
2.10.16. Transporte de cargas en materiales CZTS . . . . .	49
2.10.17. Respuesta eléctrica . . . . .	50
2.10.18. Microscopía de fuerza atómica (AFM) . . . . .	51
2.10.19. Variables usadas para determinar la conductividad del material CZTS. . . . .	52
2.11. Funciones causales . . . . .	53
2.11.1. Transformadas de Kramers - Kronig (KK) . . . . .	53
2.11.2. Construcción matemática de las relaciones KK . . . . .	55
2.11.3. Obtención de la función $\mathcal{X}(\omega)$ a partir de la transformada de Fourier . . . . .	57
2.12. Confiabilidad de la mediciones de la impedancia . . . . .	59
2.13. Detalles de la prueba para la confiabilidad de los datos . . . . .	62
<b>3. Metodología y diseño experimental</b>	<b>64</b>
3.1. Metodología . . . . .	64
3.1.0.1. Difracción de rayos X (DRX) . . . . .	65
3.1.0.2. Espectroscopia Raman . . . . .	66
3.1.0.3. Espectroscopia de Impedancias en estado sólido de CZTiS y CZSnS . . . . .	66
3.1.0.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) . . . . .	67
3.1.0.5. Microscopía de fuerza atómica . . . . .	68
3.1.1. Diseño experimental . . . . .	68
3.2. Síntesis y obtención del material . . . . .	71

3.2.1. Caracterización . . . . .	72
<b>4. Resultados y Conclusiones</b>	<b>74</b>
4.1. Resultados obtenidos por medio de DRX . . . . .	74
4.1.1. Resultados obtenidos por medio de MEB . . . . .	82
4.1.2. Resultados por Espectroscopia Raman en materiales CZTS	85
4.1.3. Resultados obtenidos por medio de impedancias en CZTiS y CZSnS . . . . .	88
4.1.4. Uso de las ecuaciones de KK para la confiabilidad de los datos de impedancias en CZTiS y CZSnS . . . . .	88
4.1.5. Resultados por medio de Impedancias en estado sólido en CZTiS y CZSnS . . . . .	90
4.1.6. Impedancias en estado sólido en CZTiS con variables tiempo y temperatura . . . . .	95
4.1.7. Resultados obtenidos por medio de microscopía de fuerza atómica . . . . .	96
4.2. Resultados de muestras seleccionadas CZTiS y CZSnS con tratamiento posterior . . . . .	112
4.2.1. Resultados DRX de los materiales CZTiS y CZSnS con tratamiento posterior en horno tubular . . . . .	113
4.2.2. Resultados obtenidos con el Refinamiento Rietveld . . . . .	116
4.2.3. Resultados obtenidos por medio de MEB de CZTiS y CZSnS con tratamiento posterior en horno tubular . . . . .	118
4.2.4. Resultados Raman de los materiales CZTiS y CZSnS con tratamiento posterior en horno tubular . . . . .	119
4.2.5. Resultados del proceso de deconvolución de los materiales CZTiS y CZSnS con tratamiento posterior en horno tubular	121
4.2.6. Resultados obtenidos por medio de XPS . . . . .	125
4.2.7. Resultados obtenidos por medio de la espectroscopía ultravioleta UV-VIS . . . . .	126
4.2.8. Impedancias en estado sólido en CZTiS y CZSnS con tratamiento Posterior a 550°C . . . . .	130
4.2.9. Resultados AFM de los materiales CZTiS y CZSnS con tratamiento posterior en horno tubular . . . . .	134
<b>5. Análisis estadístico y Modelos matemáticos</b>	<b>139</b>

---

5.1. Análisis estadístico . . . . .	139
5.1.1. Análisis de la varianza en materiales CZTiS y CZSnS . . . . .	139
5.1.2. Análisis de la varianza en materiales CZTiS y CZSnS con tratamiento posterior . . . . .	140
5.1.3. Análisis de la varianza para el material CZTiS con variables tiempo y temperatura . . . . .	141
5.2. Modelos matemáticos . . . . .	142
5.2.1. Modelos matemáticos para los materiales CZTiS y CZSnS con tratamiento posterior . . . . .	142
5.2.2. Modelos matemáticos para el material CZTiS con dos varia- bles (t,T) . . . . .	143
5.3. Analizador de datos - algoritmo computacional . . . . .	144
5.3.1. Investigaciones relacionadas con el proyecto . . . . .	146
5.4. Conclusiones . . . . .	148
5.4.1. Otros aportes . . . . .	149
5.4.2. Recomendaciones . . . . .	151
<b>Índice</b>	<b>153</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>153</b>

---

# Índice de figuras

2.1. Esquema de una celda solar fabricada con material CZTS. . . . .	7
2.2. Función de onda cuántica - simétrica, estado bonding-bonding y antisimétrica, estado bonding-antibonding . . . . .	8
2.3. Camino del electrón para transiciones directa e indirecta. Tomado de [9] . . . . .	10
2.4. Esquema de Luz que atraviesa una muestra. Tomado de [11] . . . . .	12
2.5. Diagrama del Band gap de un material CZTS, ZnO y CdS. . . . .	12
2.6. Diagrama del Band gap de un material Aislante, Semiconductor y Conductor. . . . .	14
2.7. Conformación estructural del material CZTS. . . . .	17
2.8. Diagrama del Band gap de un material CZTS, ZnO y CdS. . . . .	18
2.9. Diagrama de fases para CZSnS . . . . .	19
2.10. Diagrama de fases para CZSnS . . . . .	19
2.11. Esquema de una análisis XPS, tomado de [25] . . . . .	30
2.12. Esquema de un material difusamente reflectado. Tomado de [10] . . . . .	34
2.13. Esquema sinusoidal de la corriente y el Voltaje rms . . . . .	39
2.14. Diagrama fasorial de la corriente y el voltaje. . . . .	40
2.15. Diagrama fasorial de la Imedancia. . . . .	40
2.16. Señales de perturbación y respuesta en función del tiempo en un experimento de impedancia. . . . .	43
2.17. Diagrama Nyquist obtenida de los espectros de una celda CTZS elaborada en la Uptc. . . . .	45
2.18. Diagrama de Nyquist representación de frecuencias . . . . .	46
2.19. Ejemplo de un diagrama de Bode . . . . .	47
2.20. Diagramas Leyes de Kirchoff . . . . .	48

2.21. Circuito original de un sistema dado . . . . .	49
2.22. Circuito equivalente a un sistema dado . . . . .	49
2.23. Curva Característica del voltaje versus corriente en un dispositivo fotovoltaicos . . . . .	50
2.24. Integración en el plano complejo. . . . .	58
2.25. Esquema de un Circuito Maxwell. . . . .	61
2.26. Esquema de un Circuito Voigt. . . . .	61
4.1. Difractogramas de los materiales (CZSnS) sintetizadas por 24h a diferentes temperaturas . . . . .	75
4.2. Difractogramas de los materiales (CZTiS) sintetizadas por 24 h a diferentes temperaturas . . . . .	76
4.3. Difractogramas de los materiales (CZSnS) sintetizadas por 48h a diferentes temperaturas . . . . .	77
4.4. Difractogramas de los materiales (CZTiS) sintetizadas por 48h a diferentes temperaturas . . . . .	78
4.5. Difractogramas de los materiales (CZSnS) sintetizadas por 72 h a diferentes temperaturas . . . . .	79
4.6. Difractogramas de los materiales (CZTiS) sintetizadas por 72 h a diferentes temperaturas . . . . .	80
4.7. Micrografías electrónicas de barrido para CZTiS a 24h, 48h, 72h y 300°C respectivamente . . . . .	83
4.8. Microscopía electrónica de barrido para CZTiS . . . . .	83
4.9. Microscopía electrónica de barrido para CZSnS . . . . .	84
4.10. Caracterización estructural por Espectroscopia Raman de CZTiS con tiempo de 24, 48 y 72h, y temperatura de síntesis de 200, 225, 250, 275 y 300°C . . . . .	86
4.11. Caracterización estructural por Espectroscopia Raman de CZSnS con tiempo de 24, 48 y 72h, y temperatura de síntesis de 200, 250, 275 y 300°C . . . . .	87
4.12. Gráficas de los valores experimentales de los materiales CZTiS y CZSnS Vs valores obtenidos con las ecuaciones de Kramers-Kronig .	90
4.13. Pastillas de CZTiS y CZSnS compactadas uniaxialmente a diferentes tiempos y temperaturas de síntesis. . . . .	91
4.14. Diagramas de Nyquist para CZSnS . . . . .	93
4.15. Diagramas de Bode para CZSnS . . . . .	93



---

4.16. Diagramas de Nyquist para CZTiS . . . . .	94
4.17. Diagramas de Bode para CZTiS . . . . .	94
4.18. Impedancia atribuida a la rugosidad . . . . .	94
4.19. Imágenes de microscopía de fuerza atómica de CZTiS con tiempo de 24h, temperatura de síntesis de 200°C, Rugosidad promedio 1046.3nm	98
4.20. Imágenes de microscopía de fuerza atómica de CZTiS con tiempo de 24h, temperatura de síntesis de 200°C, Rugosidad promedio 936.1nm	99
4.21. Imágenes de microscopía de fuerza atómica de CZTiS con tiempo de 24h, temperatura de síntesis de 200°C, Rugosidad promedio 911.9nm	100
4.22. Imágenes de microscopía de fuerza atómica de CZTiS con tiempo de 24h, temperatura de síntesis de 200°C, Rugosidad promedio 1010.4nm	101
4.23. Imágenes de microscopía de fuerza atómica de CZTiS con tiempo de 48h, temperatura de síntesis de 200°C, Rugosidad promedio 908.7nm	103
4.24. Imágenes de microscopía de fuerza atómica de CZTiS con tiempo de 48h, temperatura de síntesis de 225°C, Rugosidad promedio 1070.8nm	104
4.25. Imágenes de microscopía de fuerza atómica de CZTiS con tiempo de 48h, temperatura de síntesis de 275°C, Rugosidad promedio 511.6nm	105
4.26. Imágenes de microscopía de fuerza atómica de CZTiS con tiempo de 48h, temperatura de síntesis de 300°C, Rugosidad promedio 412.9nm	106
4.27. Imágenes de microscopía de fuerza atómica de CZTiS con tiempo de 72h, temperatura de síntesis de 225°C, Rugosidad promedio 542.7nm	107
4.28. Imágenes de microscopía de fuerza atómica de CZSnS con tiempo de 24h, temperatura de síntesis de 275°C, Rugosidad promedio 449.6nm	109
4.29. Imágenes de microscopía de fuerza atómica de CZSnS con tiempo de 48h, temperatura de síntesis de 200°C, Rugosidad promedio 1845.9nm	110
4.30. Imágenes de microscopía de fuerza atómica de CZSnS con tiempo de 48h, temperatura de síntesis de 250°C, Rugosidad promedio 756.9nm	111
4.31. Imágenes de microscopía de fuerza atómica de CZSnS con tiempo de 48h, temperatura de síntesis de 275°C, Rugosidad promedio 264.2nm	112
4.32. Espectros de DRX de CZTiS y CZSnS con tiempo de 72h y temperatura de síntesis de 250 a 300°C, con tratamiento posterior a 550°C en horno tubular . . . . .	115
4.33. Espectros de DRX de CZTiS y CZSnS con tiempo de 72h y temperatura de síntesis de 250 a 300°C, con tratamiento posterior a 550°C en horno tubular . . . . .	115
4.34. Microscopía electrónica de barrido para CZTiS y CZSnS a 72h, 250°C y 275°C respectivamente . . . . .	119

---

4.35. Ajuste de picos con funciones no lineales correspondientes a la caracterización por espectroscopia Raman de CZTiS con tiempo de 72h, temperatura de síntesis de 250, 275, 300°C y tratamiento posterior a 550°C . . . . .	120
4.36. Ajuste de picos con funciones no lineales correspondientes a la caracterización por espectroscopia Raman de CZSnS con tiempo de 72h, temperatura de síntesis de 250, 275 y 300°C con tratamiento posterior a 550°C . . . . .	121
4.37. Caracterización estructural por Espectroscopia Raman de CZTiS con proceso de deconvolución, tiempo de 72h, temperatura de síntesis de 250, 275 y 300°C y tratamiento posterior a 550°C . . . . .	123
4.38. Caracterización estructural por Espectroscopia Raman de CZSnS con proceso de deconvolución, tiempo de 72h, temperatura de síntesis de 250, 275 y 300°C y tratamiento posterior a 550°C . . . . .	124
4.39. Caracterización estructural por XPS de CZTiS con tiempo de 72h y temperatura de síntesis de 300°C . . . . .	126
4.40. Caracterización por Espectroscopia UV-VIS de CZTiS y CZSnS, tiempo de 72h, temperatura de síntesis de 300°C y tratamiento posterior a 550°C . . . . .	128
4.41. Longitud de onda de CZTiS y CZSnS . . . . .	129
4.42. Imágenes de espectroscopia de impedancia de CZTiS con tiempo de 72h, temperatura de síntesis de 250°C y con tratamiento posterior a 550°C . . . . .	132
4.43. Imágenes de espectroscopia de impedancia de CZSnS con tiempo de 72h, temperatura de síntesis de 250°C y con tratamiento posterior a 550°C . . . . .	133
4.44. Imágenes de microscopía de fuerza atómica de CZTiS con tiempo de 72h, temperatura de síntesis de 250, 275 y 300°C y tratamiento posterior a 550°C . . . . .	137
4.45. Imágenes de microscopía de fuerza atómica de CZSnS con tiempo de 72h, temperatura de síntesis de 250, 275 y 300°C y tratamiento posterior a 550°C . . . . .	138
5.1. Modelamiento matemático de CZTiS y CZSnS con tiempo de 72h, temperatura de síntesis de 250, 275 y 300°C y tratamiento posterior a 550°C . . . . .	143
5.2. Análisis de la conductividad de CZTiS con variables temperatura y tiempo de síntesis (250, 275, 300°C y 24, 48, 72h) . . . . .	144
5.3. Interfaz del analizador de datos de conductividad . . . . .	145

# Indice de tablas

2.1. Conductividad eléctrica de algunos materiales. . . . .	13
3.1. Variables y los tipos de celdas CZTS . . . . .	71
4.1. Parámetros de red en materiales elaborados con tiempo de 24h y temperatura de síntesis de 200 a 300°C sin tratamiento posterior . .	76
4.2. Parámetros de red en materiales elaborados con tiempo de 48h y temperatura de síntesis de 200 a 300°C sin tratamiento posterior . .	78
4.3. Parámetros de red en materiales elaborados con tiempo de 72h y temperatura de síntesis de 200 a 300°C sin tratamiento posterior . .	81
4.4. Caracterización estructural por DRX de CZSnS a 250°C - 72h, por medio del programa X'Pert High Score . . . . .	81
4.5. Condiciones generales para los espectros Raman en materiales CZTiS y CZSnS . . . . .	85
4.6. Condiciones específicas para los espectros Raman en para materiales CZTiS y CZSnS . . . . .	85
4.7. Valores experimentales de los materiales CZTiS y CZSnS Vs valores obtenidos con las ecuaciones de Kramers-Kronig . . . . .	89
4.8. Espectroscopía de impedancia (CZTiS) con tiempo de síntesis de 72h	92
4.9. Espectroscopía de impedancia (CZSnS) con tiempo de síntesis de 72h	92
4.10. Conductividad del material CZTiS con tiempo de síntesis de 72h . .	92
4.11. Conductividad del material CZSnS con tiempo de síntesis de 72h . .	92
4.12. Espectroscopia de impedancia (CZTiS) a diferentes tiempos y temperaturas. . . . .	95
4.13. Conductividad del material CZTiS a diferentes tiempos y temperaturas. . . . .	95
4.14. Espectroscopía de impedancia (CZTiS) con tiempo de síntesis de 24h	96

---

4.15. Parámetros de Rugosidad en el material CZTiS, con tiempo y temperatura de síntesis de 24h, 200°C, 225°C, 250°C y 275°C . . . . .	97
4.16. Parámetros de Rugosidad en el material CZTiS, con tiempo y temperatura de síntesis de 48h, 200°C, 225°C, 275°C, 300°C y 72h - 225°C . . . . .	102
4.17. Parámetros de rugosidad en el material CZSnS, con tiempo y temperatura de síntesis de 24h - 275°C y 48h - 200°C, 250°C y 275°C .	108
4.18. Tamaño de cristal obtenido para los materiales sintetizados CZTiS y CZSnS a temperaturas de síntesis de 250, 275, 300°C a 72 h y calcinados a 550°C en horno tubular. . . . .	114
4.19. Parámetros de red, antes y después del refinamiento Rietveld, tiempo y temperatura de síntesis de 72h 300°C con posterior tratamiento en horno tubular a 550°C . . . . .	117
4.20. Posiciones atómicas del material CZSnS con tiempo de síntesis de 72h, con tratamiento posterior en horno tubular a 550°C . . . . .	117
4.21. Datos obtenidos de señales Raman de deconvolución para las muestras CZTiS y CZSnS a 72h, 250°C, 275°C y 300°C . . . . .	125
4.22. Brecha energética obtenida para cada uno de los materiales sintetizados de CZTiS y CZSnS a 72h y 300°C . . . . .	130
4.23. Espectroscopía de impedancia (CZTiS) con tiempo de síntesis de 72h y calcinación de 550°C. . . . .	130
4.24. Espectroscopía de impedancia (CZSnS) con tiempo de síntesis de 72h y calcinación de 550°C. . . . .	131
4.25. Conductividad del material CZTiS con tiempo de síntesis de 72h y calcinación de 550°C. . . . .	134
4.26. Conductividad del material CZSnS con tiempo de síntesis de 72h y calcinación de 550°C. . . . .	134
4.27. Parámetros de Rugosidad en materiales CZTiS y CZSnS con tratamiento posterior en horno tubular a 550°C . . . . .	135
4.28. Análisis de la Rugosidad Vs impedancia eléctrica de materiales CZTiS y CZSnS obtenidos a 72h . . . . .	136
5.1. Análisis estadístico de la conductividad eléctrica de los materiales CZTiS, con tiempo de síntesis de 72h . . . . .	140
5.2. Análisis estadístico de la conductividad eléctrica de los materiales CZSnS, con tiempo de síntesis de 72h . . . . .	140
5.3. Análisis estadístico de la conductividad eléctrica de los materiales CZTiS, con tiempo de síntesis de 72h y calcinación de 550°C. . . . .	141

---

---

5.4. Análisis estadístico de la conductividad eléctrica de los materiales CZSnS, con tiempo de síntesis de 72h y calcinación de 550°C. . . .	141
5.5. Análisis de la varianza del comportamiento eléctrico del material CZTiS con variables de tiempo y temperatura de síntesis. . . . .	142
5.6. Eficiencia de celdas fabricadas a base de CZTS, parte de la información fue tomada de [117] . . . . .	147

---

# Introducción

Desde hace varios años, ingenieros, matemáticos, químicos y profesionales de diversas áreas, se han puesto en la tarea de estudiar y simular el comportamiento de distintos fenómenos físico-químicos, utilizando un sinnúmero de factores que al interactuar entre sí, forman una determinada dinámica, que al ser estudiada evidencia un proceso único capaz de describir dicho comportamiento. Un caso particular y de gran interés es la fabricación de materiales tipo CZTiS ( $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ ) y CZSnS ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ), así como el estudio de la espectroscopía de impedancia de este tipo de materiales fotovoltaicos como herramienta para medir su respuesta eléctrica, analizar su comportamiento y realizar la modelación matemática en el cual se pueda verificar la potencialidad de los materiales en el diseño de celdas solares.

La impedancia es una medida de oposición (resistencia) que presenta un circuito de corriente alterna dotada de magnitud y de fase, en la cual al variar dicha corriente con el tiempo, hace que ésta (impedancia) describa su magnitud en forma compleja, es decir una parte real que es la resistencia y una imaginaria que es la reactancia, por ende, al analizar los espectros de impedancia se logra estudiar la conductividad de este tipo de materiales, realizar la simulación en función de la temperatura y tiempo de síntesis, así como observar la potencialidad que adquieren al variar estos factores y posiblemente la optimización.

Los modelos matemáticos y las simulaciones realizadas por computador son de gran ayuda para interpretar la dinámica de cualquier fenómeno, pero además se requiere tener una confiabilidad que el modelo funcione con una precisión alta, razones por las cuales, se implementa la transformada de Kramers Kronig (KK) en el estudio y validación de los espectros de la impedancia eléctrica en materiales fotovoltaicos de tipo CZTS, con el objetivo de conocer el comportamiento y la dinámica que este tipo de materiales presentan al ser fabricados con diferentes temperaturas y tiempos de síntesis.

Para tal fin se realizará un proceso de síntesis hidrotérmico que depende de dos variables fundamentales que son la temperatura y el tiempo, manteniendo fija la composición del material, además de lo anterior se hace uso de los métodos gráficos y de herramientas computacionales para visualizar mejor la dinámica del estudio propuesto.

La importancia de esto radica en que los materiales fotovoltaicos serán, en un corto plazo, la solución a una gran demanda de energía debido al crecimiento continuo poblacional e industrial, de este modo, las investigaciones que se continúen adelantando sobre la fabricación de este tipo de materiales, irá mejorando y encontrando un punto de equilibrio óptimo, que posibilite el diseño de sistemas de generación limpia y sostenible de energía a bajos costos, razón por la cual la realización de medidas experimentales de impedancia eléctrica, permitirán crear y validar los modelos matemáticos que vía simulación por computador, establecerán la validez de la metodología propuesta, para ello se hará uso de las relaciones de KK como una herramienta que ayude a validar los datos y los modelos matemáticos ajustados, ya que éstas además relacionan las partes real e imaginaria de la impedancia, de la permisividad ( $\epsilon$ ) y conductividad ( $\delta$ ) del material propuesto.

Lo anterior esta enmarcado en el intercambio de conocimiento entre matemáticos, ingenieros, químicos y otros profesionales de las ciencias, permitiendo correlacionar mejor el objetivo propuesto. Sin duda alguna estos resultados facilitarán realizar formulaciones y ecuaciones que evidencien el comportamiento del material en estudio, lo cual es de suma importancia en el diseño de materiales avanzados, en diversas áreas del conocimiento.

Este texto en su primer capítulo presenta: el planteamiento del problema, la justificación, los objetivos, la clasificación de los materiales, una breve descripción del fenómeno en estudio y un marco teórico referente a la temática a desarrollar.

En el segundo capítulo se presenta el marco Teórico del proyecto, historia sobre el efecto fotovoltaico, la teoría de bandas, las propiedades ópticas de los materiales, las diferentes técnicas de caracterización, las transformadas de Kramers-Kronig.

El tercer capítulo se dedica especialmente a la metodología y diseño experimental, a la síntesis y obtención de los compuestos, aquí se presenta la información correspondiente del material al que se le tomaron los datos para realizar el modelo, evidenciando la idea general de lo que se desarrolló en el trabajo.

El cuarto capítulo está dedicado a los resultados y conclusiones, así como al análisis de los datos, gráficos, tablas, el análisis sobre el comportamiento y la dinámica de la espectroscopía de impedancia eléctrica, la conductividad del material y la validez del modelo verificado con las ecuaciones de KK.

El quinto capítulo está dedicado al análisis estadístico y los modelos matemáticos, se enfatiza en el desarrollo, construcción y aplicación de herramientas para la predicción y análisis del comportamiento eléctrico de materiales fotovoltaicos de bajo costo en función del tiempo y la temperatura de síntesis.

El último capítulo de este texto da a conocer el algoritmo computacional realizado; aquí se presenta una interfaz gráfica como analizador de los datos de impedancia para materiales fotovoltaicos y se dan las conclusiones finales.

# 1

## Información General

### 1.1. Descripción del proyecto

Los fenómenos naturales, junto con la intervención del hombre que hace uso de su poder destructivo, ocasionando la tala de bosques que en algunos casos, reduce las lluvias y en otros provoca inundaciones, la caza indiscriminada de animales salvajes, la persecución de ballenas y otros animales de mar, provocando su extinción, el uso incorrecto de armas nucleares las cuales contaminan el aire y destruyen el planeta, la continua contaminación debida al aumento de CO<sub>2</sub> ocasionada por las grandes fábricas, las petroleras y los gigantescos incendios forestales, entre otros muchos factores, que en cadena han desatado cambios bruscos perjudiciales para toda la humanidad.

Fenómenos como los mencionados anteriormente han hecho que la temperatura del planeta se incremente, provocando que la atmósfera que rodea la tierra semeje un invernadero, adicional a esto, la población en todo el planeta ha venido aumentando considerablemente, pues según las estimaciones reportadas por la ONU<sup>1</sup> el crecimiento de la población mundial en el año 2011 fue de aproximadamente 7000 millones de habitantes, en el 2015 más de 7350 millones de habitantes, como puede observarse el aumento es considerable cada año, por ende, es necesario que cada vez se inviertan más recursos humanos y económicos en investigaciones de todo tipo y en diferentes áreas del conocimiento en favor de la subsistencia de la humanidad y en reducción de la producción de gases de efecto invernadero.

Según los referentes teóricos, las investigaciones sobre energías renovables y no contaminantes está tomando fuerza debido a las causas mencionadas anteriormente, razón por la cual, la presente investigación se ha focalizado en la construcción, síntesis, caracterización, evaluación y modelamiento matemático del comportamiento eléctrico de los materiales CZTS (Cu<sub>2</sub>ZnTiS<sub>4</sub>), (Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>), obtenidos mediante una ruta de síntesis hidrotérmica, a bajo costo y con mínimo impacto ambiental.

---

<sup>1</sup>Organización de las Naciones Unidas



Para cumplir este objetivo, se ha propuesto recopilar información experimental en lo referente a los tiempos y temperaturas de síntesis, factores cruciales en la obtención de materiales con propiedades adecuadas para el diseño y la construcción de celdas solares efectivas, además se hará uso de la transformada de Kramers-Kronig para validar tales datos y asegurar que el modelo matemático quede bien planteado.

Investigaciones recientes, realizadas por Pablo Jarillo Herrero, físico español y premiado en EE.UU por sus aportes sobre las propiedades electrónicas y ópticas de nuevos materiales como las del grafeno<sup>2</sup> y estudios sobre la aplicación de las transformadas de Kramers - Kronig en datos de impedancia para el titanio en contacto con una solución de Ringer [1], entre otros escritos que involucran las matemáticas para el desarrollo de sus investigaciones, fabricación de materiales y validación de los mismos, serán un pilar para investigaciones sobre energía solar fotovoltaica basada en materiales de tipo CZTS.

### **Situación Problema**

Escasez de energías renovables, no contaminantes con alto porcentaje de eficiencia en la conversión de energía lumínica (fotones) en energía eléctrica y poco uso de modelos matemáticos que ayuden a visualizar y mejorar las condiciones eléctricas de los materiales fotovoltaicos.

#### **1.1.1. Justificación**

Las investigaciones en la elaboración y evaluación de materiales fotovoltaicos serán, sin duda alguna, una de las herramientas principales e importantes en la fabricación de nuevas fuentes para generar energía, ya que son los materiales usados para la construcción de paneles solares los cuales permiten convertir la luz solar en energía eléctrica. Tales investigaciones se basan en la optimización así como en la economía para su fabricación, bajo estas condiciones, estos materiales probablemente serán uno de los más solicitados en el mercado debido a factores como: crecimiento poblacional, la actual crisis en materia de generación eléctrica, la escasez de ésta y las pocas alternativas de producción debido a los fenómenos naturales que están cambiando drásticamente el clima mundial, entre otros.

Según la literatura encontrada, se ha podido observar que muchos de los materiales fotovoltaicos que se han venido utilizando y probando con cierto éxito, han mejorado de forma continua, permitiendo el desarrollo de sistemas altamente eficientes, algunos de ellos con capacidad de conversión de energía hasta del 40 %, pero de alto costo. Así, el material a investigar necesita tener bajo impacto ambiental, alta disponibilidad, seguridad en su manejo y de fácil adquisición (bajo costo).

La búsqueda permanente de nuevas fuentes de generación de energía, ayudan no-

---

<sup>2</sup>Material que tiene un mecanismo de captación de energía que no ocurre en otros materiales

tablemente a mejorar las condiciones de vida, así como de encontrar resultados favorables y aplicables a la humanidad, tarea indispensable que que nos hemos propuesto en esta tesis.

Por otra parte, también se hace importante la búsqueda en encontrar las mejores condiciones químicas para la síntesis de este tipo de materiales con el propósito de abastecer de energía a regiones apartadas de la red eléctrica, por tanto, los avances en el campo de la ciencia de materiales y en particular los métodos usados para la construcción y síntesis de materiales fotovoltaicos, deben ir de la mano con los cálculos matemáticos y ecuaciones que permitan corroborar los resultados que se encuentran en la parte experimental. Por ello, se hace uso de la transformada de Kramers-Kronig con el objeto de verificar que los datos tomados en el laboratorio bajo las condiciones estipuladas en esta tesis, sean confiables y se puedan tratar para la construcción de un modelo matemático en el cual se logre la optimización eléctrica que aportaremos en dicha investigación y que sirva como base de una nueva generación de dispositivos, más confiables, seguros y menos costosos, en comparación con las actuales unidades fotovoltaicas.

Investigaciones realizadas por: Leguizamón H. [2], Sánchez R. Juan [3], Cánovas D. Enrique [4], en sus tesis: “Síntesis y caracterización de CZTSe en forma de Kesterita para la fabricación de capa tipo p en dispositivos fotovoltaicos”, “Preparación y caracterización de capas delgadas de InSe/GaSe crecidas por epitaxia Van der Waals”, y “Desarrollo de técnicas de caracterización para materiales de banda intermedia (IB)”, respectivamente, han utilizado la transformada de Kramers-Kronig, para relacionar el índice de refracción, con el coeficiente de absorción, así como para la caracterización óptica (constante dieléctrica) de materiales semiconductores y verificando los datos complejos tomados en el laboratorio a partir de los datos reales de la impedancia.

No cabe duda, que la inversión que se debe hacer para la investigación e innovación en nuevos sistemas de conversión de energía, inicialmente es alta, pero una vez conseguidos los propósitos y las mejoras continuas a este tipo de materiales, esta fuerte inversión se verá reflejada en la contribución a la ciencia, al desarrollo socio económico y al medio ambiente. Por ende, todo tipo de energía renovable que pueda ser utilizada en beneficio de la sociedad es bien recibida, de este modo Colombia, por tener una buena posición geográfica, es un país donde se puede aprovechar el uso de este tipo de energía durante todos los periodos del año y cuyo desarrollo supondrá una fuente para la transferencia de tecnología a la región.

## 1.2. Objetivos

### 1.2.1. Objetivo general

Fabricación, modelamiento, diseño e implementación de un algoritmo computacional que muestre numérica y gráficamente el comportamiento eléctrico de materiales fotovoltaicos tipo CZTS ( $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ ), ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ), obtenidos bajo condiciones específicas de síntesis en función del tiempo y la temperatura.

### 1.2.2. Objetivos específicos

- Analizar los fenómenos ya existentes relacionados con las transformadas de Kramers Kronig y la espectroscopía de impedancia eléctrica.
- Síntesis de materiales tipo CZTS ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  y  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ ), mediante la implementación de una ruta hidrotérmica, bajo condiciones de temperatura y tiempo controladas.
- Caracterización físico química de los materiales fotovoltaicos sintetizados, por medio de técnicas como difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía RAMAN, espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), microscopía de fuerza atómica (AFM), ultravioleta (UV-VIS) e impedancia en estado sólido.
- Realizar un análisis estadístico por medio de la varianza a los resultados obtenidos en el laboratorio para determinar la probabilidad de éxito del material CZTS fabricado bajo las condiciones estipuladas.
- Validar numéricamente a través de la transformada de Kramers-Kronig, los datos de la impedancia y el efecto del tiempo y la temperatura de síntesis, en la elaboración de los dos tipos de materiales fotovoltaicos sintetizados.
- Construir un modelo matemático que permita optimizar la respuesta eléctrica en términos de la conductividad eléctrica en materiales tipo CZTS en función de las condiciones de síntesis química propuestas.
- Diseñar un algoritmo computacional que muestre numérica y gráficamente el comportamiento eléctrico que tiene este tipo de materiales fotovoltaicos fabricados con las condiciones químicas ya especificadas.
- Validar teóricamente el modelo planteado, simulando la espectroscopía de impedancia eléctrica y haciendo uso de las transformadas de Kramers Kronig para corroborar los resultados.

## 2

# Marco teórico

## 2.1. Historia sobre el efecto fotovoltaico

Fue en 1.839, cuando el físico francés Alexandre Edmond Becquerel dio el primer paso al constatar el efecto fotoeléctrico. Pasaron algunos años, y otro gran salto en este campo lo dieron Willoughby Smith en 1.873 y Lenard en 1.900 quienes verifican su existencia bajo diferentes condiciones. Otro científico reconocido que utilizó este fenómeno fue Albert Einstein quien en 1.921 gana el Premio Nobel de física gracias a un trabajo en el que se describe la naturaleza de la luz y el efecto fotoeléctrico, bases sólidas de la tecnología fotovoltaica. Luego el físico norteamericano Millikan corroboraría totalmente la teoría de Einstein. Pero fue en 1.954 cuando se construye el primer módulo fotovoltaico en los Laboratorios Bell y es tratado como un experimento científico ya que su costo era demasiado elevado para su utilización a gran escala. ([5]). Por otra parte se sabe que el primer material fotovoltaico fue una aleación metaestable de silicio amorfo hidrogenado ( $\alpha\text{Si:H}$ ), el cual admitía un alto índice de absorción, algunos materiales conocidos en este campo son: GaAs, InP, CdTe,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ . [6].

Como se puede observar, desde el descubrimiento de dicho fenómeno (1.839) hasta la fecha, muchos investigadores han encontrado diversas formas de generar energía por medio de celdas construidas con algunos compuestos químicos que se condensan o reaccionan sobre un sustrato<sup>1</sup> y que al ser tratados bajo algunas condiciones forman una lámina con diferentes propiedades estructurales, las cuales permiten la absorción de energía solar.

Las celdas basadas en tecnología CIGS ( $\text{CuInGaSe}_2$ ) han tenido un gran auge debido a su poder de conversión y eficiencia, pero lamentablemente son muy costosas y contaminantes debido a los tipos de elementos y a condiciones de fabricación (alto vacío).

Las celdas con tecnología CZTS son menos contaminantes, de bajo costo y de una

---

<sup>1</sup>Especie química que se considera, de forma explícita, objeto de la acción de otros reactivos

eficiencia hasta del 32.2 % y un band gap de 1.5 eV. (Shockley Queisser). ver ([7])

### 2.1.1. Como funciona la energía solar

La energía solar fotovoltaica tiene su fundamento en lo que se conoce como efecto fotoeléctrico o fotovoltaico el cual consiste en la conversión de luz solar en electricidad, proceso que se hace a través de algunos materiales que tienen la propiedad de absorber fotones y emitir electrones, cuando los electrones libres son capturados, se consigue una corriente eléctrica que puede ser utilizada como electricidad. Más precisamente, una rejilla semiconductor (material fotovoltaico) la cual ha recibido un tratamiento químico especial forma un campo eléctrico, positivo en un lado y negativo en el otro, cuando la luz solar incide en la celda, los electrones son desplazados del material semiconductor. Si se ponen conductores eléctricos tanto del lado positivo como del negativo de la rejilla, formando un circuito eléctrico, los electrones pueden ser capturados en forma de electricidad.

La estructura de una celda de lámina delgada, básicamente esta conformada por: un sustrato, un óxido conductor transparente (TCO) que forma el contacto frontal, una capa ventana, una capa absorbente y una capa metálica que sirve para realizar el contacto posterior. Ver figura (2.1)

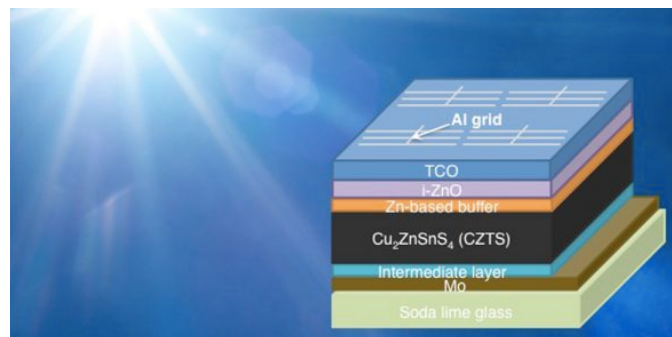


Figura 2.1: Esquema de una celda solar fabricada con material CZTS.  
Tomado de [121]

**Los óxidos conductores transparentes** TCO, por su sigla en inglés, son semiconductores con buena conductividad eléctrica permitiendo realizar contactos con baja resistencia y alta transparencia en el intervalo visible del espectro, asegurando que la luz incidente alcance las capas absorbentes.

**La capa ventana** realiza el papel del emisor en una unión *pn* de una célula cristalina, sin absorber radiación para que la luz alcance la zona de la unión y la capa absorbente. En esta capa no se produce corriente fotogenerada.

**La capa absorbente** corresponde a la base de una unión *pn* de una célula cristalina y es la responsable de la fotogeneración de portadores.

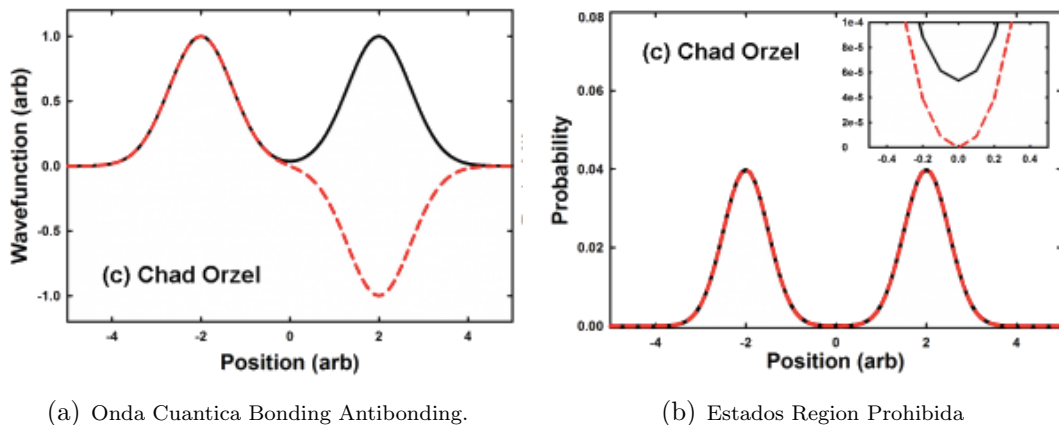
## 2.2. Teoría de bandas

Esta teoría se encarga de explicar cómo funciona la conducción de electricidad en metales o sólidos. En los sólidos, la banda de valencia, que es la última banda completamente ocupada por electrones a baja temperatura y la banda de conducción, que es la primera banda que se encuentra completamente vacía, también a baja temperatura, se cruzan, lo cual permite que los electrones que están en la banda de valencia salten libremente a la banda de conducción.

Ahora bien, los niveles energéticos de un electrón en un átomo se van duplicando en una molécula binaria y se triplican en una molécula ternaria y así sucesivamente, por tanto, para una cantidad grande de átomos, también se tendrá una gran cantidad de estados energéticos disponibles para los electrones.

Teniendo en cuenta lo anterior, imagínese un electrón entre dos átomos y suponga que sus centros están en las posiciones  $+2$  y  $-2$ , luego la función de onda cuántica podrá ser simétrica, esto es, estado bonding-bonding (color negro de la Figura 2.2 (a)) o antisimétrica, estado bonding-antibonding (color rojo punteado de la Figura 2.2 (a)). Por otro lado, la parte (b) de la Figura 2.2, muestra ondas de los dos estados casi iguales, pero en realidad existe un desfase en el centro, aun que muy pequeño, como se ve en la parte aumentada, lo cual corresponde a la banda prohibida; esa diferencia hace que la energía de ambos estados sea degenerada, lo que quiere decir que ambos estados deben tener energías similares, pero en cierto modo diferentes, como se expresa en [8].

Por tanto para que cualquier material sea buen conductor de corriente eléctrica las bandas de conducción (BC) y de Valencia (BV) deben no estar separadas o tener una separación mínima, de tal manera que estas bandas puedan llegar a solaparse y así los electrones puedan saltar entre las bandas



(a) Onda Cuántica Bonding Antibonding.

(b) Estados Region Prohibida

Figura 2.2: Función de onda cuántica - simétrica, estado bonding-bonding y antisimétrica, estado bonding-antibonding

### 2.2.1. Band-gap de un material

El band gap es el intervalo de energía entre el fondo de la banda de conducción y la parte superior de la banda de valencia en un semiconductor o aislante, cada sólido tiene una estructura de banda de energía única y proporciona diversos atributos eléctricos. La relación entre la permitividad compleja  $\epsilon$  y el índice complejo de refracción  $N$ , es necesaria para relacionar la reflexión difusa y posteriormente el coeficiente de absorción con la energía de la banda de separación.

$$\epsilon = N^2 \quad (2.1)$$

El índice complejo de refracción está dado por:

$$N = n + ik \quad (2.2)$$

Donde  $n$  es el coeficiente real de el índice de refracción, indicando la velocidad de fase, y  $k$  es el coeficiente imaginario de el índice de refracción, indicando la cantidad de atenuación perdida mientras la onda electromagnética se propaga a través del material. [9].

El coeficiente de absorción se puede relacionar con el coeficiente imaginario de permitividad, al despejar la ecuación 2.29 se obtiene: [9]

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} = \frac{\epsilon_i}{2n} \quad (2.3)$$

$$\frac{\alpha}{\omega\hbar} = \frac{\epsilon_i}{n} * C \quad (2.4)$$

donde  $\omega\hbar$  es la energía del foton y  $C$  es una constante.

El coeficiente imaginario de la permitividad esta relacionado con la densidad conjunta de estados por medio de:

$$\epsilon_i = C_1 \frac{1}{\omega^2} |P_{cv}| D_j \quad (2.5)$$

Donde  $D_j$  es la densidad conjunta de estados y  $P_{cv}$  el elemento de la matriz de transición, las cuales se definen como:

$$D_j = \frac{1}{4\pi^3} \int \frac{dS_k}{|\nabla_k (E_c - E_v)|} \quad (2.6)$$

$$P_{cv} = \langle \psi_c | -e\vec{E} \cdot \vec{r} | \psi_v \rangle \quad (2.7)$$

Donde  $S_k$  se define como superficie de energía constante para  $E_c - E_v$  y  $E_c$  y  $E_v$  corresponde a la energía de un electrón en a banda de valencia y en la banda de conducción respectivamente.

Con la densidad conjunta de estados hallada, se puede encontrar una expresión para el coeficiente imaginario de la permitividad en términos del band-gap:

$$\epsilon_i = C_2 \frac{1}{(\omega\hbar)^2} (\omega\hbar - E_{Bandgap})^p \quad (2.8)$$

$$\alpha\omega\hbar = C(\omega\hbar - E_{Bandgap})^p \quad (2.9)$$

Donde  $\omega\hbar$  es la energía del foton,  $E_{Bandgap}$  es la energía óptica del bandgap,  $p$  es el exponente dependiente del bandgap de transición y  $C$  es una constante. Esta ecuación sólo es válida siempre y cuando la energía del fotón sea mayor que la energía del bandgap del material. El exponente,  $p$ , depende de si la transición de bandgap es directa o indirecta y si la transición está permitida o prohibida. [10].

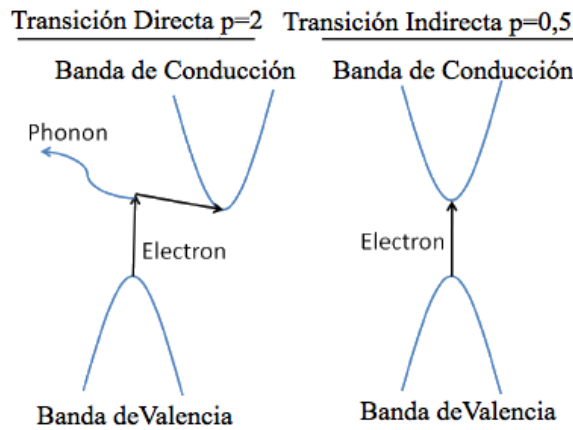


Figura 2.3: Camino del electrón para transiciones directa e indirecta. Tomado de [9]

Con lo anteriormente expuesto, se puede decir también que la espectroscopia ultravioleta-visible UV-VIS, es una técnica que permite determinar la cantidad



de radiación absorbida, reflejada y transmitida por una muestra tanto sólida como líquida en un rango de 190 a 900 nm. El espectrofotómetro de UV-Vis trabaja bajo la ley de Beer-Lambert. Esta ley expresa que la transmitancia es la razón entre la intensidad de radiación que atraviesa la muestra y la intensidad de radiación incidente sobre la misma, ver Figura 2.4.

$$T = \frac{I}{I_o} \quad (2.10)$$

Donde: T significa transmitancia, I, Intensidad emergente e  $I_o$  Intensidad incidente. Así mismo la relación entre el coeficiente de absorción, transmitancia y el espesor del material esta dado por:

$$T = e^{-\alpha s} \quad (2.11)$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción del material y  $s$  es el espesor del material. Por otro lado la relación entre la transmitancia y absorbancia está dad por:

$$A = \log_{10} \left( \frac{1}{T} \right) \quad (2.12)$$

Siempre y cuando la muestra no sea reflectiva, en caso contrario se usa la ecuación:

$$T = (1 - R_1)e^{-\alpha s}(1 - R_2) \quad (2.13)$$

En donde:  $R_1$  es la reflectancia en la superficie frontal,  $R_2$ , la reflectancia en la superficie posterior,  $s$  es espesor de la muestra y  $\alpha$  el coeficiente de absorción.

Teniendo en cuenta las ecuaciones anteriores y utilizando los valores de transmitancia y reflectancia es posible determinar el coeficiente de absorción del material en estudio. [11].

**La longitud de onda** se define como la distancia entre los picos adyacentes y puede ser medida en metros, centímetros, o nanómetros ( $10^{-9}$  metros). **La frecuencia** es el número de ciclos (picos y valles) por segundo, sus unidades están dadas en Hertz que son ciclos por segundos (Hz).

### 2.2.2. Conductores

Los materiales conductores como los metales tienen estructura cristalina, es decir, los núcleos de los átomos que componen un metal, están perfectamente ordenados

---

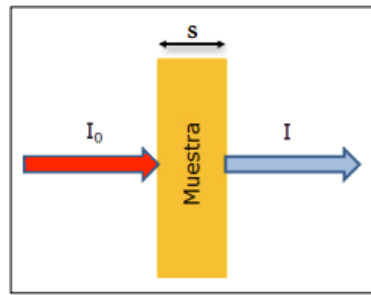


Figura 2.4: Esquema de Luz que atraviesa una muestra. Tomado de [11]

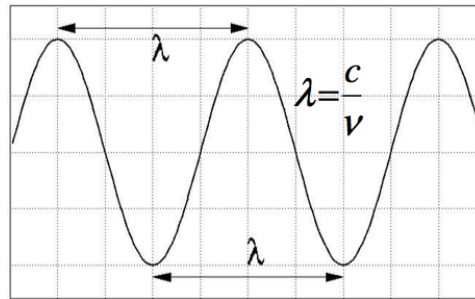


Figura 2.5: Diagrama del Band gap de un material CZTS, ZnO y CdS.

y los electrones de valencia están débilmente atados a sus respectivos átomos, que cada uno de ellos es compartido por los átomos de las estructuras.

En un conductor la energía de la banda de valencia es mayor que la de los electrones de la banda de conducción, por tanto, las bandas se superponen y muchos electrones de la banda de valencia se sitúan fácilmente sobre la banda de conducción.

### 2.2.3. Aislantes

En estos materiales los electrones de valencia están ligados fuertemente a sus respectivos núcleos atómicos, por ende los electrones de uno de sus átomos no son compartidos con otros átomos.

En un aislante, la energía de la banda de conducción es mucho mayor que la energía de la banda de valencia, por tanto, existe una gran brecha entre estas dos bandas de tal modo que los electrones de valencia no pueden saltar a la banda de conducción, permaneciendo por ende vacía y en consecuencia no hay conducción en un material aislante.

### 2.2.4. Semiconductores

Los materiales semiconductores son elementos que tienen una conductividad eléctrica inferior a la de un metal, pero superior a la de un aislante. Puede decirse que estos materiales se comportan como aislantes a bajas temperaturas y a temperaturas altas pueden comportarse como un conductor. Esto se debe a que los electrones de valencia están ligeramente (pero no demasiado) ligados a sus respectivos núcleos atómicos, de tal manera que al adicionar energía para elevar la temperatura, son capaces de abandonar el átomo para circular por la red atómica del material. Cuando esto sucede, es decir, cuando el electrón abandona un átomo, deja un espacio o hueco que puede ser ocupado por otro electrón que esté circulando por la red.

En un semiconductor, la banda de conducción es mayor que la banda de valencia, sin embargo la brecha entre ellas es más pequeña, por tanto, al tener un leve incremento de energía, los electrones de valencia saltan a la banda de conducción, teniendo la posibilidad de circular por el medio. El electrón que salta, deja un hueco en la banda de valencia, y aunque parece extraño, se considera aún portador de corriente eléctrica, con esto se puede asegurar que en los materiales semiconductores existen dos tipos de portadores de corriente eléctrica, los electrones (con carga negativa) y los huecos (con carga positiva). [12]

Ahora bien, cuando la temperatura interna aumenta en los metales, la resistencia eléctrica interna aumenta, mientras que en los semiconductores la resistencia disminuye. Algunos elementos que tiene baja conductividad como el Germanio (Ge) o el Silicio (Si), los cuales poseen cuatro electrones de valencia en su último nivel, pero que se les puede introducir pequeñas cantidades de otros elementos, con el fin de modificar su conductividad. [13].

Tabla 2.1: Conductividad eléctrica de algunos materiales.

Conductividad ( $\Omega cm$ ) <sup>-1</sup>	Material	Elemento
$< 10^{-8}$	Aislante	Cuarzo, plástico
$10^{-8}$	Semiconductor puro	Si, Ge
$10^{-8} - 10^{-6}$	semiconductor con impurezas	Si, Ge (dopados)
$10^6 - 10^8$	Conductor	Plata, Cobre

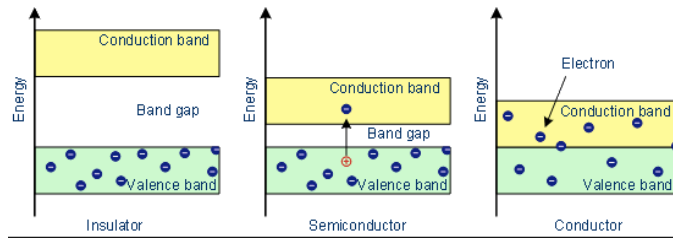


Figura 2.6: Diagrama del Band gap de un material Aislante, Semiconductor y Conductor.

### 2.2.5. Semiconductores intrínsecos

Son materiales puros contaminados con impurezas en mínimas proporciones, a dicho proceso de contaminación se le llama dopaje y según el tipo de dopaje que se le realice a los materiales se les pueden clasificar en **Tipo N** (también llamado donador de electrones) o **Tipo P** (también llamado donador de huecos o aceptador de electrones). Los materiales tipo N se contaminan con átomos de valencia 5 (como: Fósforo P, Arsenio As, Antimonio Sb), esto hace que el quinto electrón de este átomo vague por el material semiconductor ya que no encuentra un lugar estable donde se pueda ubicar; en este caso el dopaje provoca un aumento de portadores de carga libres negativos o electrones. Los materiales tipo p se contaminan con átomos de valencia 3 (como: Boro B, Galio Ga, Indio In), esto hace que quede un hueco donde debería ir un electrón, ese hueco tiene la posibilidad de moverse fácilmente por la estructura como un portador de carga positiva, es decir, con un dopaje tipo P, se aumenta los portadores de carga libres positivos o huecos

## 2.3. Celdas fotovoltaicas y clasificación

Una celda fotoeléctrica, es un dispositivo electrónico que permite transformar la energía lumínica (fotones) en energía eléctrica (flujo de electrones libres) mediante el efecto fotoeléctrico, generando energía solar fotovoltaica, está compuesto de un material que presenta efecto fotoeléctrico: absorben fotones de luz y emiten electrones. Cuando estos electrones libres son capturados, el resultado es una corriente eléctrica que puede ser utilizada como electricidad.

Los materiales más usados para la fabricación de módulos fotovoltaicos son a base de silicio ya que este es un material semiconductor, la eficiencia de conversión media obtenida por las células disponibles comercialmente producidas a partir de silicio monocristalino está alrededor del 16 %, pero según la tecnología utilizada varía desde el 6 % de las células de silicio amorfo hasta el 22 % de las células de silicio monocristalino, las fabricadas con silicio policristalino tienen una optimización de un 14 %. También existen las células multicapa, normalmente de arseniuro de galio, que alcanzan eficiencias del 30 %. En laboratorio se ha superado el 46 % con

células experimentales. También están las fabricadas con diseleniuro de indio y cobre, telurio de cadmio con una optimización de un 20 %.

Al grupo de celdas fotoeléctricas para energía solar se le conoce como panel fotovoltaico. Los paneles fotovoltaicos consisten en una red de celdas solares conectadas como circuito en serie para aumentar la tensión de salida hasta el valor deseado (usualmente se utilizan 12 V ó 24 V) a la vez que se conectan varias redes como circuito paralelo para aumentar la corriente eléctrica que es capaz de proporcionar el dispositivo. El tipo de corriente eléctrica que proporcionan es corriente continua, por tanto, si se necesita corriente alterna o aumentar su tensión, se tendrá que añadir un inversor y/o un convertidor de potencia. [14]

### 2.3.1. Celdas solares de tipo monocristalino

Este tipo de celda tiene una estructura cristalina ordenada, con cada átomo idealmente situado en una posición preordenada y muestra un comportamiento predecible y uniforme. El silicio pasa a través de varios ciclos de filtración intensiva lenta con la energía y los procesos de separación, y por lo tanto, es el tipo más costoso de silicio. Estas celdas normalmente se crean en una forma circular o en cuadrado sin esquinas. Esto es porque, cuando se cultivan a partir de un lingote, la única manera de crear estructuras cristalinas de alta pureza, se tiene si es extruido<sup>2</sup> del líquido fundido. Por lo general, los fabricantes dejan las celdas en una forma circular, sin embargo, debido a los avances en el reciclaje, las celdas están cortadas en cuadrados sin esquinas para maximizar la densidad de empaquetamiento de los módulos.

### 2.3.2. Celdas solares de tipo multicristalino o policristalino

Este tipo de celda contiene varias regiones de silicio cristalino que se mantienen juntas a través de un enlace covalente y separados por límites de grano. El silicio pasa a través de un menor número de ciclos de filtración intensiva de energía que los procesos de separación de las celdas monocristalinas y por lo tanto son un material menos costoso para los fabricantes. Estas celdas son fabricadas en una forma cuadrada. Esto es debido a que el líquido fundido en los lingotes (cuadrado) no es para ser extruido o ir a través de otro proceso, sino para producir un bloque de silicio fuera de los cuales las pequeñas celdas son cortadas. (Las uniones entre los granos tiene un efecto interesante en la eficiencia de la celda solar.

---

<sup>2</sup>Proceso en el que se moldea un material y se aplana, se comprime al punto de darle forma de lámina, tubo o cualquier otra forma.

### 2.3.3. Celdas solares tipo amorfo

Este tipo de celda tiene un arreglo incluso menos regular de los átomos, que dan lugar a enlaces covalentes y varias lagunas donde la recombinación puede tener lugar. El silicio puede ser fabricado en cualquier forma o tamaño y puede ser producido, en teoría, a precios muy bajos. Estos fueron el primer tipo de celdas de energía solar que se utilizaron en la aplicación de productos de consumo, como en relojes, calculadoras y otras aplicaciones no críticas y al aire libre.

### 2.3.4. Celdas solares tipo micro / nanocrystalino

Mejor conocidos como paneles de película fina de energía solar, también son una categoría de las celdas fotovoltaicas. Este concepto es una extensión de la idea detrás de silicio amorfo, sin embargo, en lugar de utilizar silicio de la industria en este caso se usan otros elementos, el más eficiente de los cuales es de arseniuro de galio de película fina. Estos tipos de celdas solares requieren menos materia prima, lo cual implicaría que el costo de las materias primas debe ser inferior, sin embargo, debido al alto grado de manipulación y los costos de transformación de tales celdas delgadas, combinadas con la mayor eficiencia, hace que sea muy difícil juzgar si vale la pena su precio. No obstante, existe una cierta demanda de estas celdas. [15]

## 2.4. Propiedades ópticas de los materiales

La interrelación entre un material y las radiaciones electromagnéticas en forma de ondas o partículas de energía (fotones) proporcionan las propiedades ópticas de un material específico. Dicha interacción produce los siguientes efectos: absorción, transmisión, reflexión, y variados comportamientos electrónicos. Por tanto, cuando los fotones de una fuente externa interactúan con la estructura electrónica o cristalina de un material, crean varios fenómenos ópticos. [16]

Por tanto, si los fotones incidentes interactúan con los electrones de valencia puede ocurrir que los fotones cedan energía al material, esto significa que hay absorción. Si los fotones incidentes sobre la superficie, cambian de dirección invirtiéndose el sentido de su propagación, entonces se produce reflexión, y si los fotones no interactúan con la estructura electrónica del material, se dice que ocurre una transmisión. En cualquiera de estos casos, la velocidad de los fotones en el medio cambia, y dicho cambio da lugar a la refracción.

Un rayo incidente con intensidad  $I_o$  puede: reflejarse, absorberse, y transmitirse, en tal caso, esta intensidad se puede escribir como:

$$I_o = I_r + I_a + I_t \quad (2.14)$$

Donde  $I_r$  es la cantidad reflejada,  $I_a$  la cantidad absorbida y  $I_t$  la cantidad transmitida a través del material.

La interacción fotón - material hace que se produzcan los efectos ópticos tales como: refracción, reflexión, absorción, emisión, transmisión, entre otros. Para mayor detalles sobre estos conceptos se puede ver [16].

## 2.5. Materiales CZTS

Son compuestos conformando por elementos como: Cobre Cu, Zinc Zn, Estaño Sn (ó Titanio Ti), y Azufre S. Este tipo de materiales muestran una baja concentración de defectos creando bloques uniformes de cristales. El material CZTS es un semiconductor conformado por la unión estequiométrica de los elementos anteriormente mencionados según la formulación  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Ver figura (2.7) con un alto coeficiente de absorción (mayor a  $10^4 \text{cm}^{-1}$ ) y una brecha energética (band gap) deseable (1.5 eV). Ver figura (2.8)

El material CZTS que se ha venido estudiando fuertemente desde el año 2000 ofrece propiedades ópticas y electrónicas favorables similares al mostrado por el material  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  abreviadamente CIGS siendo esto muy apropiado para su uso como una capa absorbente de celdas solares de película delgada.

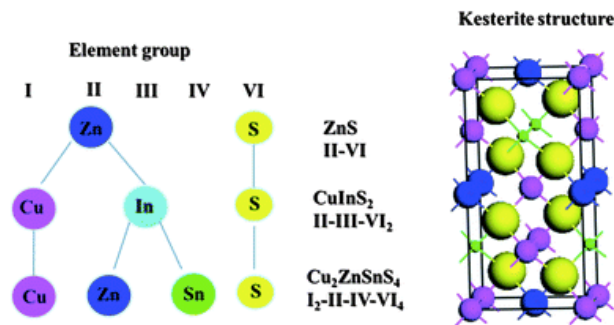


Figura 2.7: Conformación estructural del material CZTS.  
Tomado de [17]

## 2.6. Materiales CZTS y el efecto fotoeléctrico

La energía fotovoltaica se ha venido investigando en la última década a través de compuestos que no sean ni contaminantes, ni escasos en el planeta, además se han

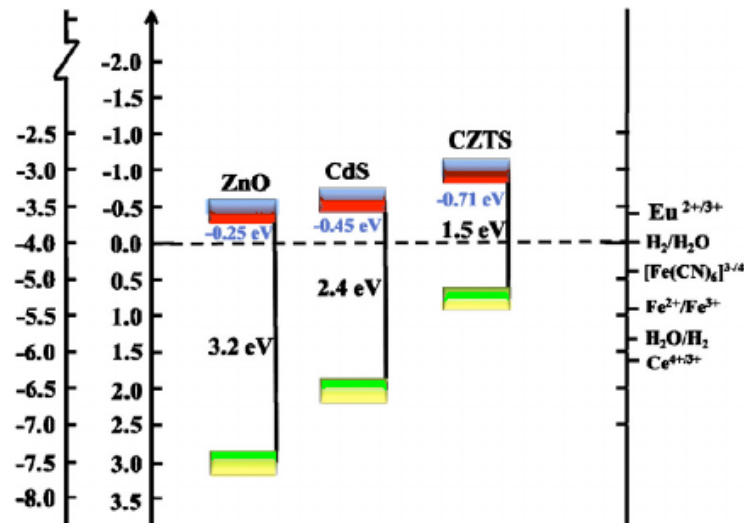


Figura 2.8: Diagrama del Band gap de un material CZTS, ZnO y CdS.  
Tomado de [18]

desarrollado ideas con materiales de bajo costo y de fácil acceso; para ello se han utilizado precursores como Cu, Zn, Ti, Sn, S y Se, que al realizar combinaciones se puede obtener una estructura tetragonal y de tipo kesterita como lo son los  $Cu_2ZnTiS_4$  (CZTiS),  $Cu_2ZnSnS_4$  (CZSnS) y el  $Cu_2ZnSnSe_4$  (CZTSe).

Existen posibilidades de obtener material tipo kesterita o estanita, esto depende de cómo se combinen los átomos en los planos de la estructura; por tanto para identificar el tipo de material que se consigue experimentalmente cuando se realizan combinaciones de elementos de la tabla periódica siguiendo una ruta o procedimiento específico, se deben realizar diferentes técnicas de caracterización como difracción de rayos X, espectroscopia electrónica de rayos X (XPS), espectroscopia Raman y/o espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier; de igual forma para identificar el tamaño de grano y la morfología de la superficie del material, se debe realizar una caracterización por medio del microscopio electrónico de barrido y un estudio con el microscopio de fuerza atómica, y para poder analizar el comportamiento eléctrico del material, se puede hacer uso de métodos de espectroscopia de impedancia y microscopía Ultravioleta UV-VIS. Durante la descripción de los resultados se mencionarán los diferentes métodos usados para el propósito de esta investigación.

La reacción química que pueden tomar una mezcla basada en precursores como los mencionados arriba, depende de factores como la temperatura, el tiempo de síntesis o de la evaporación, aunque sea mínima, de alguno de los elementos utilizados en el proceso termodinámico; por tales razones estos compuestos pueden crecer en



forma estable pero con diferentes fases y estructuras cristalinas, y son precisamente las fases de  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  (CZTiS),  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  las cuales reacciona formando la kesterita y estructura deseada, como se puede observar en las Figuras 2.9 y 2.10

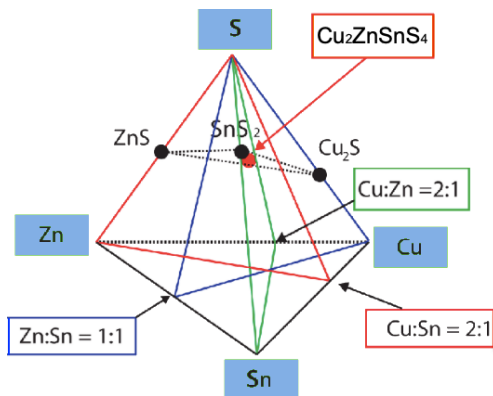


Figura 2.9: Diagrama de fases para CZSnS

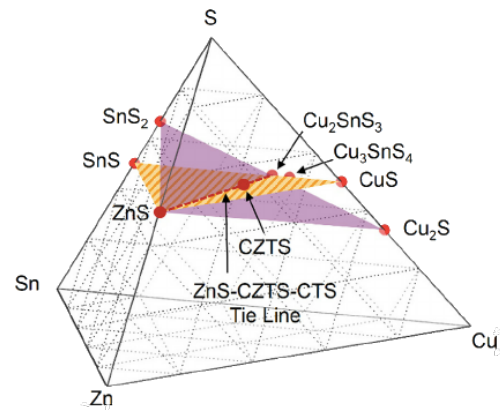


Figura 2.10: Diagrama de fases para CZSnS

Por lo general, con los compuestos tipo kesterita se logra un band gap considerable (alrededor de 1.45 eV), lo que permite clasificar a los materiales como semiconductores de tipo P. En la Tabla 5.6 se muestran algunos trabajos reportados y obtenidos en forma de kesterita, su eficiencia de conversión y características particulares conseguidas en el procedimiento de fabricación.

La importancia de obtener este tipo de materiales, radica en poder construir celdas solares, ya que estos son dispositivos electrónicos capaces de absorber luz (energía solar) y convertirla en energía eléctrica, tal efecto es conocido como energía fotovoltaica. Lo que hace dicho efecto fotoeléctrico es emitir electrones por parte del material semiconductor cuando se hace incidir sobre éste, una radiación electromagnética, es decir, luz visible, ultravioleta o infraroja. En 1887 Heinrich Hertz descubrió este fenómeno, sin embargo, fue en 1905 con los descubrimientos de Albert Einstein quien en su artículo “Heurística de la generación y conversión de la luz” dio una explicación teórica a tal efecto, básicamente, la energía absorbida por el fotón ( $h\nu$ ) es igual a la energía necesaria para arrancar un electrón ( $h\nu_o$ ) más la energía cinética del electrón emitido ( $\frac{1}{2}mv^2$ ), ecuación 2.15

$$h\nu = h\nu_o + \frac{1}{2}mv^2 \quad (2.15)$$

La característica primordial de los materiales semiconductores, es que tienen una mínima diferencia energética entre las bandas de conducción y de valencia, por esta razón, los electrones pueden ser excitados y moverse desde la banda de valencia <sup>3</sup>

<sup>3</sup>Es la última banda ocupada por electrones, puede estar llena o parcialmente llena

a la de conducción.<sup>4</sup>

En los materiales semiconductores las propiedades ópticas se pueden determinar a través del índice de refracción ( $\eta$ ), el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ), el band gap o brecha de energía prohibida, las cuales se pueden obtener por medio de cálculos teóricos y técnicas de caracterización como UV-VIS, espectros de impedancia y/o medidas de transmitancia.

Los dos compuestos obtenidos en este trabajo a partir de los precursores Cu, Zn, Ti, S y Sn, mostraron un tamaño de grano aceptable, con fases, estructuras cristalinas y propiedades eléctricas acordes a la literatura encontrada, clasificados como semiconductores debido a la estructura tipo kesterita, al band gap y la conductividad conseguida con los resultados de impedancia.

## 2.7. Técnicas de análisis físico-químicas de películas delgadas de CZTSe

Leguizamón H. En su trabajo titulado “Síntesis y Caracterización de CZTSe en forma de Kesterita para la fabricación de capa tipo P en dispositivos fotovoltaicos”, en el cual desarrolla un estudio de los parámetros de síntesis para el compuesto  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe) hace uso de las relaciones de Kramers-Kronig para relacionar el índice de refracción ( $n$ ) con el coeficiente de absorción  $\alpha$ , los cuales dependen de la longitud de onda  $\lambda$ , para un material semiconductor, [2].

Tal y como se expresa en el texto, la cantidad de luz que se trasmite a través de una película delgada depende de las cantidades reflejada y absorbida durante el trayecto de luz. Las medidas de coeficiente de absorción  $\alpha$  y de banda prohibida  $E_g$  se obtienen por medio de medidas experimentales y cálculos basados en datos de los fenómenos de transferencia observados en espectros de transmitancia. Para tal procedimiento considera que la película delgada es homogénea, con un índice de refracción complejo  $\eta = n - ik$  donde  $n$  (índice de refracción) que determina la velocidad de propagación de la radiación a través del material y  $k$  (coeficiente de extinción) la parte compleja relacionada con el coeficiente de absorción  $\alpha$ .

En otro aparte y realizando un procedimiento adecuado describe que utilizando el valor del espesor y los valores que aparecen en la relaciones de KK, se puede calcular los valores del índice de refracción, el coeficiente de extinción y la parte real y compleja de la constante dieléctrica, esto muestra una de las aplicaciones de las KK, de gran interés en la fabricación de materiales fotovoltaicos.

---

<sup>4</sup>Primera banda vacía, o puede estar ocupada por electrones libres

## 2.8. La espectroscopía de modulación

Sánchez R. Juan, en su tesis doctoral titulada “Preparación y Caracterización de capas delgadas de InSe/GaSe crecidas por epitaxia Van der Waals”, donde preparó capas de InSe (Indio, Selenio) sobre sustratos de GaSe (Galio, Selenio) mediante epitaxia van der Waals y analizó las propiedades estructurales, ópticas, fotovoltaicas que poseen estas capas, para ello primero estudio las propiedades eléctricas y de transporte de los diferentes sustratos de GaSe utilizados en la deposición de las capas de InSe. Asimismo preparó dispositivos In/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/InSe/GaSe/In y analizó las cualidades que poseen estos sistemas como dispositivos de conversión fotovoltaica analizando su característica I(V).

La espectroscopía de modulación describe que la caracterización óptica de los semiconductores equivale al análisis de la constante dieléctrica del material ( $\epsilon$ ) o de magnitudes relacionadas tales como el índice de refracción ( $n$ ) y el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) y que tales magnitudes permiten conocer las transiciones ópticas que se dan y sus características, pues bien, después de realizar un procedimiento y una descripción matemática de la modulación dieléctrica, hace uso de las transformadas de Kramers-Kronig para obtener la parte real a partir de la parte imaginaria de la constante dieléctrica, [3].

## 2.9. Desarrollo de técnicas de caracterización para materiales de banda intermedia

Cánovas D. Enrique. En su tesis doctoral titulada “Desarrollo de técnicas de caracterización para materiales de banda intermedia (IB)” haciendo referencia que estos materiales son materiales semiconductores los cuales poseen una banda electrónica extra, difiriendo de los semiconductores convencionales, localizada entre las bandas de valencia (VB) y la de conducción (CB), tales materiales (IB) se han propuesto con la finalidad de ser empleados en dispositivos fotovoltaicos de alta eficiencia los cuales llama células solares de banda intermedia (IBSCs).

En esta tesis, en el capítulo 3 Sobre las técnicas experimentales, Cánovas utiliza las relaciones de Kramers-Kronig para relacionarlas con la respuesta óptica de un material, ya que esta respuesta viene definida por sus constantes características que son funciones de energía:  $N = n + ik$ ;  $N^2 = \epsilon = \epsilon_r + i\epsilon_i$ ;  $N = N(E)$ . Donde  $N$  es el índice de refracción complejo,  $n$  es el índice de refracción,  $k$  es el coeficiente de extinción,  $\epsilon_r$  y  $\epsilon_i$  son las partes real e imaginaria relacionadas entre sí, con las ecuaciones de KK. [4].

## 2.10. Técnicas de caracterización

La caracterización de los materiales es de suma importancia, ya que con ello se puede corroborar la presencia de los componentes utilizados en el proceso de obtención del material, de tal manera que se pueda iniciar a determinar la calidad del material fotovoltaico sintetizado que se está fabricando; además de observar si durante el proceso de reacción se producen fases secundarias que afecten la composición final del material; esto, permite comparar los resultados de los espectros y la información obtenida en cada técnica con literatura de publicaciones similares o con espectros de dispositivos fabricados con diferentes materiales, técnicas, estequiometrías o elementos químicos distintos a los usados en este trabajo.

Para obtener la mejor información y poder cumplir nuestro objetivo, se debe planificar el proceso de manera coherente y razonable, por ello los diferentes análisis realizados son base fundamental para continuar con el desarrollo del proyecto, protocolo que se debe ajustar a los parámetros con el fin de probar lo planteado en esta tesis. A continuación se describirá cada una de las técnicas a utilizar y el modo en que se emplearán en la propuesta.

### 2.10.1. Sinterización

La sinterización es el tratamiento térmico de un polvo o compactado metálico o cerámico a una temperatura inferior a la de fusión de la mezcla, para aumentar la resistencia mecánica de la pieza, ya que se ha aumentado el tamaño de grano; en la sinterización las partículas se funden por difusión atómica al estado sólido a muy altas temperaturas, en el proceso, se produce difusión atómica entre las superficies de contacto de las partículas, lo que provoca que resulten químicamente unidas.

La sinterización también conocida como método de reacción de estado sólido o método cerámico tradicional, se refiere al caso donde no están involucradas fases líquidas en el proceso de síntesis. Esta técnica es una de las más antiguas, originada en la prehistoria donde se desarrolló la cerámica, pero fue alrededor de 1940 donde el proceso fue estudiado científicamente, logrando grandes avances tecnológicos como por ejemplo el desarrollo de tratamiento de polvos en metalurgia y componentes cerámicos. Las variables que determinan la sinterización de un material y la estructura de un polvo compactado se dividen en dos categorías: Las asociadas al material las cuales incluyen la composición química del polvo compactado, el tamaño de grano del precursor, el grado de aglomeración, etc., influyendo en la compresibilidad del polvo y sinterizabilidad (densificación y crecimiento granular); y las asociadas al proceso de síntesis, como la temperatura, el tiempo, la presión, la atmósfera de sinterización, las velocidades de calentamiento y enfriamiento. [19]

### 2.10.2. Prensado de polvos

Obtenido el compuesto en forma de polvo, se toma una cantidad necesaria de esta masa para compactarlo de tal forma que adopte alguna forma determinada debido al prensado, el efecto de esta presión hace que el grado de compactación incrementa y que la fracción de volumen disminuya. Los procedimientos para este tipo de compactación están dados por: **La presión uniaxial**, en ésta el polvo es compactado en una prensa aplicando presión en una misma dirección, tomando la forma según el molde utilizado, a diferencia de **La presión isostática** (o hidrostática) el polvo se lleva a un envase plástico el cual es sumergido en un líquido donde la presión se realiza en todas las direcciones, en ambos casos se puede incrementar la temperatura permitiendo la formación de cuellos de botella y la reducción de porosidad.

### 2.10.3. Difracción de rayos X (DRX)

Los rayos X, descubiertos por Wilhelm Conrad Röntgen en 1895 mientras realizaba trabajos con un tubo de rayos catódicos, son ondas electromagnéticas invisibles, capaz de atravesar cuerpos opacos, producidas por la desaceleración de los electrones cuando se detienen en un blanco; estos rayos son una radiación de elevada energía y pequeña longitud de onda, dicha onda se encuentra entre  $10^{-8}$  y  $10^{-12}$  m.

Esta técnica sirve para determinar la estructura detallada de un material, es decir, con esta técnica se puede obtener información de su estructura cristalina, (las constantes de red, la orientación de monocristales, la orientación preferencial de policristales, los defectos, etc.), además de identificar las fases de compuestos desconocidos, por tanto, ésta permite conocer la posición que ocupan los átomos, iones o moléculas que lo forman, gracias a este ordenamiento se puede determinar propiedades tanto físicas como químicas de los materiales. Además esta técnica se hace importante ya que es no destructiva y permite analizar desde la superficie del material hasta el interior del mismo.

Existen varias técnicas de difracción de rayos X, entre las cuales se encuentran la ley de Bragg, el método de Laue y el método de Polvo o Debye-Scherrer este último desarrollado en 1915 en Alemania y en 1916 por Hull en Estados Unidos, es una de las técnicas más usada, la ventaja con este método es lograr que las intensidades correspondientes a cada plano interfieran constructivamente generando un pico de buena intensidad para cada ángulo. Por tanto si se obtiene un diagrama de difracción, éste nos ayudará a determinar qué tipo de cristal es, un C, CC o CCC, así como poder calcular el parámetro de celda, adicional a esto el análisis cuantitativo de la intensidad de una línea de rayos X, es proporcional a la concentración del elemento emitido en la muestra.

La ley de Bragg descubierta por William Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg en 1913, esta ley permite estudiar las direcciones en las que la difracción

de rayos X produce interferencias constructivas sobre la superficie de un cristal, ya que permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura atómica periódica (materiales cristalinos). La ley, además confirma la existencia de partículas reales en escala atómica, proporcionando una técnica muy poderosa de exploración de la materia la difracción de rayos X.

De acuerdo al ángulo de desviación ( $2\theta$ ), el cambio de fase de las ondas produce interferencia constructiva o destructiva. La interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a  $2\pi$ , esto es:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.16)$$

donde  $n \in \mathbb{Z}$ ,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina y  $\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

### **Información que se desea obtener con el DRX**

Al aplicarle esta técnica a las pastillas fotovoltaicas construidas bajo condiciones especificadas, se desea obtener información que permita identificar las fases cristalinas, tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo, (ya que todos los sólidos cristalinos poseen un difractograma característico), las transiciones de fase, el tamaño de la partícula, y la determinación de diagramas de fase. Por otro lado, como toda fase cristalina presenta una huella dactilar o diagrama de difracción esto permite analizar la estabilidad térmica de la fase, ya que si se llegase a realizar algún cambio en su composición química o en su estructura cristalina, también cambiaría dicho difractograma, esta parte se puede analizar realizando diagramas de difracción a diferentes temperaturas, en nuestro caso a 200, 225, 250, 275 y 300°C, y a partir de estos diagramas observar los posibles cambios en máximos de difracción o picos ya sea en su posición o en su intensidad.

### **¿Cómo obtener la información con DRX?**

Para obtener la información necesaria e identificar el material cristalino que se está fabricando, se debe obtener el respectivo diagrama de difracción de rayos X a los materiales ( $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ ) y ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ), asignarles los índices de Miller, (hkl), esto se puede hacer por medio de los programas DICVOL91 y/o TREOR90 u otro paquete computacional que realice este procedimiento, obtener los datos cristalográficos, comparar las posiciones e intensidades de los picos con los reportados en bases de datos, o utilizar los índices alfabéticos PDF, elaborados por la International Critical Diffraction Data, (ICDD), y con los algoritmos de búsqueda e identificación que posee identificar las fases del difractograma, por último identificar el material cristalino, ver ejemplo de esta búsqueda en [20].

### 2.10.4. Refinamiento Rietveld

La DRX empleada en la caracterización de materiales cristalinos, además de determinar la estructura cristalina, entre otras características ya mencionadas arriba, también determina las imperfecciones en la estructura, para ello han creado una técnica de refinamiento llamada, “El método de Rietveld”, con esta técnica se puede determinar los parámetros de la muestra a partir de un modelo teórico que se ajusta al patrón de difracción con un alto grado de precisión, para ello utiliza el método de mínimos cuadrados, para minimizar el error entre un difractograma experimental y uno calculado utilizando un modelo estructural aproximado y unos parámetros que permiten distribuir las intensidades de las diferentes reflexiones en el difractograma. La técnica es utilizada para el refinamiento de estructuras cristalinas de patrones de difracción de neutrones y difracción de rayos-X siendo muy útil ya que puede determinar los parámetros de red, posiciones atómicas, tamaño de cristal, microdeformaciones, cuantificar las fases cristalinas presentes en la muestra aunque haya superposición de picos de difracción, entre otras. Fue desarrollada y distribuida en forma gratuita por Hugo Rietveld en 1969, [21]. Su ecuación matemática viene dada por:

$$S_y = \sum_i w_i |y_i(obs) - y_i(cal)|^2 \quad (2.17)$$

donde  $y_i(obs)$  y  $y_i(cal)$  son las intensidades observadas y calculadas, respectivamente, en el  $i$ -ésimo paso, y  $w_i$  es el peso asignado a cada una de las intensidades  $w_i = 1/y_i$ , y la suma se realiza sobre todos los puntos del patrón, el valor de  $S_y$  es una función compleja que incluye todos los parámetros que dan lugar al patrón de difracción. Para comprender el cálculo de la intensidad de los picos de difracción de rayos-X, el cálculo de difracción de estructura y los requisitos para el uso del método, puede ver ([21]).

### 2.10.5. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Es una técnica de microscopía electrónica capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia. Utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Básicamente el MEB consiste en un haz de electrones que barre la superficie de la muestra a analizar, que en respuesta remite algunas partículas, estas partículas son analizadas por diferentes sensores que hacen posible la reconstrucción de la superficie.

El MEB posee una gran profundidad de campo<sup>5</sup> que permite enfocar a la vez gran parte de la muestra, El MEB produce imágenes de alta resolución de tal forma

---

<sup>5</sup>En óptica y fotografía comprende la zona desde el punto más cercano de nuestro campo que sea aceptable en cuanto a nitidez, una vez formada su imagen en el mismo plano de enfoque

que las características más ínfimas de la muestra pueden ser examinadas con gran amplificación. La muestra a utilizar se recubre con una capa de carbono o una capa delgada de metal (como oro), para que sea conductora, luego se barre la superficie con electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector formado por lentes basadas en electroimanes, mide la cantidad e intensidad de los electrones que devuelve la muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones mediante imagen digital.

### **Información que se desea obtener con el MEB**

La información que se puede obtener con el MEB es la Caracterización morfológica y analítica de materiales, obtener el estudio de superficies del material, esto es posible ya que la imagen entregada por el MEB se genera por interacción de un haz de electrones que barre un área determinada sobre la superficie de la muestra; también se puede obtener información sobre los procesos de difusión, la segregación, el análisis de fallos, controlar la calidad del material, y observar las irregularidades de las piezas fabricadas en cadena, así como observar la composición del material, la composición de aleaciones y el crecimiento de granos, entre otros análisis.

Toda esta información se obtiene gracias al bombardeo de electrones que genera el MEB sobre la muestra, tal bombardeo produce varias formas simultáneas de radiación así como la emisión de electrones secundarios. Cuando se detecta esta señal en un gran número de puntos del área en estudio, da lugar a la imagen que se visualizará en una pantalla, o fotografiada por medio de una cámara adosada al equipo ([22])

### **¿Cómo obtener la información del MEB?**

Habiendo realizado el análisis de las celdas (pastillas) ( $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ ) y ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) con el DRX, se hace una segunda caracterización por medio del MEB para corroborar los hallazgos, para ello se lleva las muestras tipo CZTS envasadas, etiquetadas y acondicionadas para asegurar su identificación así como para garantizar la seguridad del personal que lo manipulará, éstas muestras deben ser sólidas, sin humedad alguna, sin disolventes y sin ningún líquido en general, además de ser conductoras, ya que si no lo es, se debe recubrir con oro o carbono.

Para que al análisis sea confiable, las muestras deben tener un tamaño máximo de 4 cm de diámetro y un cm de altura, para nuestro caso se ha definido que las celdas tengan 1 cm de diámetro y 0.8mm de espesor. Al analizar la muestra CTZS en el MEB, se obtendrán imágenes que corresponden a electrones secundarios o electrones retrodispersados emitidos tras la interacción con las pastillas CZTS.

Con esto el MEB explorará la superficie de la pastilla punto por punto, cada punto leído corresponde a un pixel en un monitor, por ende si el número de electrones contados por el dispositivo es grande, mayor será el brillo del píxel en la pantalla y por tanto mejor será la imagen obtenida, con lo cual podemos obtener la



información descrita en el párrafo anterior.

### 2.10.6. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es un fenómeno descrito por el físico indio Chandrasekhara Venkata Raman en 1928, quien obtuvo el premio Nobel de física en 1930 por ésta investigación. El fenómeno descubierto permite estudiar las rotaciones y vibraciones moleculares. Éste método consiste en hacer incidir un haz de luz monocromático de frecuencia  $\nu_0$  sobre determinada muestra a la que se le desee analizar sus características moleculares y examinar la luz dispersada por la misma. Al hacer incidir luz sobre alguna muestra, se observa que una gran parte de esta luz se dispersa (de forma elástica) presentando la misma frecuencia que la luz incidente y otra pequeña parte de esa luz dispersada (de forma inelástica) adquiere una frecuencia distinta debido a la interacción de la luz con la materia de la muestra. La ecuación de energía de los fotones está dada por:

$$\Delta E = h\Delta\nu \quad (2.18)$$

aquí,  $h$  es la constante de Plank y  $\nu$  denota la frecuencia de la luz incidente

La porción de luz dispersada con la misma frecuencia  $\nu_0$  que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh (choque elástico) pero no aporta información sobre la composición de la muestra que se desea analizar; en cambio la pequeña porción de luz que cambia de frecuencia (choque inelástico), sí proporciona información importante sobre las características moleculares de la muestra; dicho fenómeno es el que se conoce como dispersión Raman y a las nuevas frecuencias  $+\nu_r$  y  $-\nu_r$ , se les llama frecuencias Raman, las cuales corresponden a la naturaleza química y al estado físico de la muestra en estudio. [23]. En el choque inelástico, se ha ganado o perdido energía, por tanto la molécula no vuelve al mismo estado, ocasionando que permanezca en un estado vibracional o rotacional diferente al inicial; y según la ecuación (2.18) esta diferencia de energía entre los dos estados es la que provoca el cambio de frecuencia del fotón emitido.

En la dispersión Raman se observa lo siguiente:

- Las variaciones de frecuencia son equivalentes a las variaciones de energía.
  - En la formación de moléculas y redes cristalinas hay presencia de iones y átomos enlazados químicamente los cuales están en constante movimiento vibracional y rotacional.
  - Las oscilaciones se efectúan a frecuencias en función de la masa de las partículas que interactúan y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes.
  - Sólo un valor de la energía molecular corresponde a cada movimiento vibracional y rotacional de la molécula.
-

- Una gran parte de los fotones de la luz incidente que chocan con la muestra la atraviesan y otra pequeña es dispersada (1 fotón dispersado por cada  $10^{11}$  incidentes)

El fenómeno hace que cada fotón incidente lleve a la molécula a un nivel de energía vibracional (o rotacional) superior no permitido, durante un lapso muy corto, que luego debe abandonar rápidamente y pasar a uno de los niveles de energía permitidos emitiendo un fotón; la frecuencia utilizada para liberar este fotón dependerá del esfuerzo energético efectuado por la molécula.

Dependiendo de la frecuencia que logre emitir los fotones dispersados se obtiene una dispersión Rayleigh, una Dispersión Raman Stokes o una dispersión Raman Anti-Stokes. [24]

- La Dispersión Rayleigh se da cuando el choque es elástico, en este caso la frecuencia del fotón incidente y emitido son iguales, razón por la cual no hay variación energética y por consiguiente no hay información espectroscópica.
- La Dispersión Raman Stokes se obtiene cuando el choque es inelástico, en esta caso la frecuencia del fotón incidente y emitido es menor, por tanto hay transferencia de energía a la molécula, esto hace que la molécula se encuentre en un estado vibracional o rotacional superior al inicial.
- La Dispersión Raman Anti-Stokes se da también cuando el choque es inelástico y con frecuencias mayores del fotón incidente, aquí la molécula proporciona energía al fotón y al estar en un estado no fundamental, cae al estado de menor energía.

Para obtener información con la espectroscopía Raman, se analizan los diferentes niveles de energía vibracionales propios de los átomos del enlace; también se analiza su conformación y su entorno. ya que estos niveles poseen frecuencias de resonancia que están dadas en función de la masa de las moléculas y la fortaleza de los enlaces. El espectro que se obtiene con la espectroscopía Raman, muestra la relación entre la intensidad de la luz dispersada y el número de onda el cual se relaciona con la longitud de onda  $\lambda$  de la luz incidente y velocidad de la luz  $c$ , ecuación 2.19. En un diagrama espectral Raman se pueden identificar una banda central con gran intensidad, la cual corresponde a la dispersión Rayleigh, al lado izquierdo de esta banda se encuentra la banda de Raman-Stokes y a la derecha la Raman Anti-Stokes.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (2.19)$$

Los espectros conseguidos con la espectroscopia Raman también se puede obtener teniendo en cuenta la diferencia entre el número de onda de la luz incidente y la

luz emitida; espectros que son posibles de obtener ya que en la luz incidente la frecuencia no intervienen en la modificación de los picos espectrales, mientras que la intensidad de la luz dispersada, depende de la intensidad como de la frecuencia de la luz incidente, así como del tamaño de la partícula, densidad de empaquetamiento (para sólidos) y de la posición de observación, por esta razón la ecuación 2.19, se puede expresar como:

$$\bar{\nu} = \frac{v - \nu_0}{c} \quad (2.20)$$

siendo  $c$  la velocidad de la luz,  $v$  y  $\nu_0$  las frecuencias de la luz dispersada e incidente, respectivamente.

Para facilidad en las lecturas de los espectros Raman, por lo general, su representación solo se hace con la banda Raman Stokes en el eje positivo de un plano cartesiano, ya que la intensidad de estas bandas es mucho mayor que la banda Raman anti-Stokes debido a que la mayoría de moléculas están en el estado de mínima energía, más no en uno excitado, según la distribución de Maxwell-Boltzmann; Este hecho se puede obtener con la ecuación (2.21).

$$\frac{N_i}{N_0} = e^{\frac{-\Delta E}{k_B T}} \quad (2.21)$$

Siendo  $N_i$  y  $N_0$  el número de moléculas en los estados  $i$  y  $0$ ,  $\Delta E$  la diferencia de energías entre los dos estados,  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $T$  la Temperatura. [24].

### 2.10.7. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), permite el análisis cuantitativo y cualitativo de todos los elementos, excepto el hidrógeno y helio, identificándolos en concentraciones de 0.1 %. Gracias al haz de fotones, la técnica se puede aplicar a materiales conductores (metales) como no conductores (óxidos, polímeros y cerámicos), donde su análisis depende de la energía cinética de los electrones; además, el XPS realiza una determinación semicuantitativa de la composición de la superficie con un error menor a  $\pm 10\%$ , dando información acerca del entorno molecular (estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares, etc.), como de las estructuras aromáticas o insaturadas, de las variaciones laterales en la composición de la superficie y de los perfiles de profundidad (10 nm) los cuales son no destructivos, entre otros.

Una comparación entre la técnica XPS y el DRX, es que el XPS es sensible a la superficie, la razón es que los electrones poseen menos habilidad para atravesar sólidos que los rayos X. Por ejemplo, una radiación X de 1 KeV puede penetrar más de 1000 nm en un sólido, mientras que electrones de esta energía sólo penetran



### 2.10.8. Espectroscopia ultravioleta-visible UV-VIS

Es una espectroscopia de emisión de fotones y una espectrofotometría. Utiliza radiación electromagnética<sup>6</sup> (luz) de las regiones visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético, es decir, una longitud de onda entre 380nm y 780nm. La radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas (usando el método de Kubelka Munk para validar el Band-gap de los materiales, ver siguiente sección). La espectroscopía UV-visible se utiliza para identificar algunos grupos funcionales de moléculas, y además, para determinar el contenido y fuerza de una sustancia.

#### 2.10.8.1. Método de Kubelka Munk

Para calcular el band-gap se utiliza la función de Kubelka-Munk (K-M) y los diagramas de Tauc. La función K-M,  $F(R)$  mostrada en 2.24, donde  $R$  es la reflectancia, y los factores para el bang-gap  $(F(R), E^{1/2})$ ,  $(F(R), E^2)$  indirecto y directo respectivamente, se usan para trazar los diagramas de Tauc versus la energía de fotones. La función K-M dada en(2.24) para las transiciones de energía directa e indirecta se traza versus la energía de fotones y  $E_g$  se determina como la coordenada de energía del punto en el lado de la energía baja de la curva  $F(R)$  en donde comienza el incremento lineal. [26]

$$F_{KM} = \frac{1 - R^2}{2R} \quad (2.24)$$

Un diagrama de Tauc, es una gráfica donde se muestra la cantidad  $h\nu$  (la energía de la luz) en el eje de las abscisas y la cantidad  $(\alpha h\nu)^{1/r}$  en el eje de la ordenada, siendo  $\alpha$  el coeficiente de absorción del material. Los valores del exponente  $r$  denotan la naturaleza de la transición:

- $r=1/2$  para transiciones permitidas directas
- $r=3/2$  para transiciones prohibidas directas
- $r=2$  para transiciones permitidas indirectas
- $r=3$  para transiciones prohibidas indirectas

La gráfica resultante tiene un régimen lineal distinto que denota el inicio de la absorción, por tanto, la extrapolación de esta región lineal a la abscisa produce la energía de la brecha de banda óptica del material

---

<sup>6</sup>Es la propagación de energía a través del espacio sin soporte de materia, es decir, a través de ondas producidas por la oscilación o aceleración de una carga eléctrica (dualidad onda partícula).

Un diagrama de Tauc se utiliza para determinar el band-gap óptico o Tauc gap, en materiales semiconductores. La brecha del Tauc se utiliza a menudo para caracterizar las propiedades ópticas de los materiales amorfos. Estos diagramas se deben gracias a Jan Tauc, quien demostró que el espectro de absorción óptica de germanio amorfo se asemeja al espectro de las transiciones indirectas en germanio cristalino más una cola debido a estados localizados a energías más bajas, y propuso una extrapolación para encontrar la brecha óptica de estos estados cristalinos.

Ahora bien, si una molécula de algún compuesto absorbe luz en la región ultra visible del espectro electromagnético, entonces es posible encontrar la longitud de onda y la energía que es absorbida por dicho compuesto; para esto, se irradia una muestra con luz en un rango de longitudes que oscilan entre 200 y 800 nm, con lo que se obtiene un espectro de absorción y con el que se determina la absorbancia y la longitud de onda correspondiente. Para el caso de los materiales CZTiS y CZSnS se hizo incidir una luz de tal manera que las moléculas de estos materiales absorbieran energía de dicha luz, logrando obtener una diferencia de energía entre sus orbitales moleculares enlazantes y moleculares anti-enlazantes.

Con el procedimiento descrito arriba, los electrones que absorben energía son impulsados a un nivel más alto pasando de un estado fundamental a un estado excitado, y como la energía ( $E$ ) es igual a la constante de Planck ( $h = 4,135667 \times 10^{-15}$  eV) por la frecuencia de la luz ( $\nu$ ), es decir, ( $E = h\nu$ ); por otro lado, la longitud de onda ( $\lambda$ ) y la frecuencia de luz están relacionadas con la velocidad de la luz ( $c = 3 \times 10^8$  m/s), esto es, ( $c = \lambda\nu$ ), la cual al sustituirla en la energía se obtiene  $E = hc/\lambda$ , lo que significa que la energía y la longitud de onda son inversamente proporcionales; por tanto, una longitud de onda corresponde a una cierta cantidad de energía absorbida.

La absorción ocurre cuando  $h\nu \geq E_c - E_v = E_g(\lambda)$ , entonces la mínima energía capaz de mover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción se puede encontrar con la expresión (2.25):

$$E_g(\lambda) = hc/\lambda \quad (2.25)$$

### 2.10.8.2. Medidas de la transmisión y reflexión

El método más común para determinar el band-gap de un semiconductor es por medio de mediciones ópticas, para medir el band-gap, primero se mide la transmisión y reflexión de una película delgada, un solo cristal, o la reflexión difusa de un polvo. Para medir la transmisión de una muestra se expone la muestra a la luz, la cual se desplaza en la dirección que es ortogonal a la superficie del material. Luego se recoge la luz que se transmite o que pasa a través de la muestra, se hace lo mismo para la reflexión de la muestra, pero ahora se recoge la luz que refleja la superficie o que cambia de dirección en  $180^\circ$  en la interface del material en vacío. A esta luz que cambia de dirección en  $180^\circ$  se le llamará reflexión especular. Para

medir la reflexión difusa se recoge la luz que es reflejada de la muestra excepto la reflexión especular. [10].

La transmisión y la reflexión se definen como la razón de intensidad de luz transmitida o reflejada sobre la intensidad de luz incidente:

$$T_S(\lambda) = \frac{S_S(\lambda)}{S_R(\lambda)} \quad (2.26)$$

$$R_S(\lambda) = \frac{S_S(\lambda)}{S_R(\lambda)} \quad (2.27)$$

Donde  $T_S(\lambda)$  es la transmitancia del material,  $R_S(\lambda)$  es la reflectividad de un material, (T y R están entre 0 y 1),  $S_S(\lambda)$  es la intensidad que ha sido reflejada o transmitida por la muestra,  $S_R(\lambda)$  es la intensidad que ha sido reflejada o transmitida por una referencia. La referencia necesita tener 100% de coeficientes de reflexión o transmitancia para medir la reflectividad absoluta o transmitancia absoluta. Como en la practica es difícil tener las condiciones ideales para usar las ecuaciones (2.26) y (2.27), se hacen unos ajustes como se indica en [10], así mismo en ésta referencia se describe la transmisión y reflexión para un solo cristal, la transmisión y reflexión para películas delgadas y la reflexión difusa de muestras en polvo.

### 2.10.8.3. Reflexión difusa de una muestra de polvo

En una material de polvo se modela la luz como un flujo en lugar de una onda plana, se define flujo como la intensidad hacia arriba o hacia abajo que se desplaza a través de una sección de material de espesor  $dz$ . La teoría de Kubelka Munk usa dos flujos, un flujo hacia arriba el cual se denotará por  $J(z)$  y un flujo hacia abajo el cual se denotará  $I(z)$ , ver Figura 2.12. Se define la reflectancia difusa como  $J(z)$  donde  $z > d$ .

### 2.10.8.4. Absorción de un material

Después de medir la transmisión o reflexión de una película delgada, de un cristal, o de una muestra de polvo, se puede calcular la absorción del material. La absorción es la luz que entra al material y no sale. La absorción se define como toda la luz que no se refleja o transmite especularmente:

$$A = 1 - T - R \quad (2.28)$$

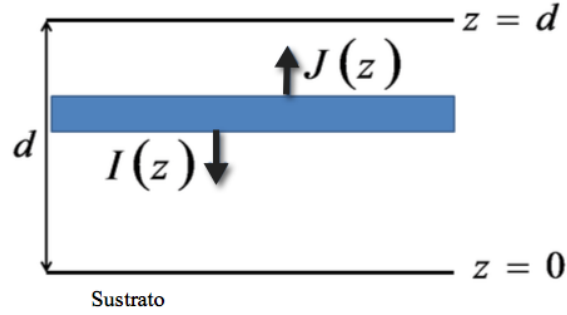


Figura 2.12: Esquema de un material difusamente reflectado. Tomado de [10]

La absorción en términos de la longitud de onda y de el coeficiente imaginario del índice de refracción está dado por:

$$\alpha = \frac{2\omega k}{c} = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (2.29)$$

donde  $c$  corresponde a la velocidad de la luz en el vacío, y  $\lambda$  es la longitud de onda de la luz. Se debe recordar que  $k$  está una función de  $\lambda$ .

En [10] se describe matemáticamente la absorción en un solo cristal y en películas delgadas. Para nuestros propósitos, a continuación se describe la absorción en una muestra de polvo.

#### 2.10.8.5. Absorción en una muestra de polvo

Para modelar la reflexión difusa de una muestra de polvo se usa la teoría de Kubelka Munk de la misma manera como se explicó en la subsección 2.10.8.3. Para dispersión isotrópica y radiación monoenergética, se tiene la ecuación escalar de transporte con simetría azimutal y geometrías planas como se muestra en la ecuación (2.30).

$$\mu \frac{\partial \Phi(z, \mu)}{\partial z} = -(k + s)\Phi(z, \mu) + \frac{s}{2} \int_{-1}^1 \Phi(z, \mu') d\mu' \quad (2.30)$$

donde  $\mu = \cos(\theta)$ ,  $k$  el coeficiente de absorción y  $s$  el coeficiente de dispersión.

Como se indicó en la figura (2.12),  $J(z)$  va en dirección hacia arriba y  $I(z)$  en dirección hacia abajo, luego la función de distribución esta dada por:

$$\Phi(z, \mu) = \Theta(-\mu)I(z) + \Theta(\mu)J(z) \quad (2.31)$$



Donde  $\Theta$  es la función de paso. Al introducir la función de distribución en la ecuación (2.30), se obtienen dos ecuaciones para el cambio en  $J(z)$  y  $I(z)$ .

$$\frac{dJ(z)}{dz} = -(k + s)J(z) + s(I(z)) \quad (2.32)$$

$$\frac{dI(z)}{dz} = (k + s)I(z) - s(J(z)) \quad (2.33)$$

Combinando estas ecuaciones se obtiene una expresión para  $J(z)$  y  $I(z)$ .

$$\frac{1}{s} \frac{dr(z)}{dz} = r(z)^2 - 2(2a - 1)r(z) + 1 \quad (2.34)$$

Donde:

$$r(z) = \frac{J(z)}{I(z)} \quad (2.35)$$

$$a = \frac{k + s}{s} \quad (2.36)$$

Al resolver la ecuación (2.34) para la absorción se tiene:

$$a = \frac{(1 + R_\infty)^2}{4R_\infty} \quad (2.37)$$

$$f(R_\infty) = \frac{k}{s} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{4R_\infty} \quad (2.38)$$

Donde  $R_\infty = r(\infty)$

Por lo tanto, si se asume que la dispersión del material es constante para el rango de longitud de onda que se está midiendo, entonces cualquier estructura en la ecuación 2.38 es aportada por el coeficiente de absorción  $k$ .

### 2.10.9. Impedancia

La impedancia ( $Z$ ) es una medida de oposición que presenta un circuito a una corriente cuando se aplica una tensión eléctrica o diferencia de potencial<sup>7</sup> (denominado voltaje).

La impedancia extiende el concepto de resistencia a los circuitos de corriente alterna (CA), y posee tanto magnitud como fase, a diferencia de la resistencia, que sólo tiene magnitud. Cuando un circuito es alimentado con corriente continua (CC), su impedancia es igual a la resistencia, esto se puede pensar como la impedancia con ángulo de fase cero.

La impedancia es la relación (cociente) entre la tensión (voltaje  $V$ ) y la intensidad de corriente  $I$ .

$$Z = \frac{V}{I} \quad (2.39)$$

Este concepto tienen importancia si la corriente varía con el tiempo, ya que las magnitudes se describen como números complejos o funciones del análisis armónico. Su módulo establece la relación entre los valores máximos o los valores eficaces de la tensión y de la corriente.

La impedancia puede ser:

- Real: se le denomina resistencia ( $R$ ), y de esta se puede calcular la conductancia  $G$ .
- Imaginaria: se le denomina reactancia ( $X$ ), y se puede calcular la inductancia  $L$  y la capacitancia  $C$ .
- Real e imaginaria: una magnitud compleja.

$$Z = R + jX \quad (2.40)$$

donde  $j = \sqrt{-1}$  y  $X = (X_L - X_C)$   $L$  y  $C$  son los valores de la inductancia y la capacitancia.

Para poder calcular circuitos que contienen elementos resistivos, inductivos o capacitivos se debe tener un régimen permanente con corriente alterna sinusoidal, es decir, que todos los generadores de tensión y de corriente sean sinusoidales y de la misma frecuencia, además todos los componentes debe ser lineales.

#### 2.10.9.1. Resistencia

Se denomina resistencia eléctrica a la igualdad de oposición que tienen los electrones al moverse a través de un conductor. Su unidad es el Ohmio ( $\Omega$ ), para un conductor la resistencia esta dada por:

---

<sup>7</sup>Magnitud física que cuantifica la diferencia de potencial eléctrico entre dos puntos, también se le puede definir como el trabajo por unidad de carga ejercido por el campo eléctrico sobre una partícula cargada para moverla entre dos posiciones determinadas.

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (2.41)$$

Donde:  $\rho$  es el coeficiente de proporcionalidad o la resistividad del material,  $l$  es la longitud del cable y  $S$  el área de la sección transversal del mismo. La resistencia de un material depende directamente de dicho coeficiente, además es directamente proporcional a su longitud (aumenta conforme es mayor su longitud) y es inversamente proporcional a su sección transversal (disminuye conforme aumenta su grosor o sección transversal).

De acuerdo con la ley de Ohm, la resistencia de un material se define como la razón entre la diferencia de potencial eléctrico dado en voltios (V) y la intensidad de la corriente (I) dada en amperios.

$$R = \frac{V}{I} \quad (2.42)$$

### 2.10.9.2. Inductancia

(L) es una medida de la oposición a un cambio de corriente de un inductor o bobina que almacena energía en presencia de un campo magnético, se define como la relación entre el flujo magnético ( $\Phi$ ) y la intensidad de la corriente eléctrica (I) que circula por la bobina y el número de vueltas (N) del devanado:

$$L = \frac{\Phi N}{I} \quad (2.43)$$

La inductancia depende de las características físicas del conductor y de la longitud del mismo. Una definición equivalente de inductancia, hecha a base de cantidades medibles como la corriente, el tiempo y la tensión es:

$$V_L = L \frac{\Delta I}{\Delta t} \quad (2.44)$$

### 2.10.9.3. Reactancia

La reactancia es la oposición ofrecida al paso de la corriente alterna por inductores (bobinas) y condensadores, se mide en Ohmios ( $\Omega$ ); cuando circula corriente alterna por alguno de los elementos que posee reactancia, la energía es alternativamente almacenada y liberada en forma de campo magnético (en las bobinas), o de campo eléctrico (en los condensadores).

Como la impedancia se calcula teniendo cuenta la reactancia inductiva y capacitiva  $jX_L - jX_C$  la representación vectorial de estas reactancias se deben dibujar en sentido opuesto sobre el eje imaginario.

Se dice que un circuito presenta una reactancia inductiva si  $X > 0$ , ( $X_L > X_C$ ) donde  $X = X_L - X_C$ , pero si  $X = 0$  no hay reactancia y la impedancia es solamente resistiva ( $X_L = X_C$ ) y presenta una reactancia capacitiva si  $X < 0$  e.d ( $X_L < X_C$ ).

**2.10.9.4. Reactancia capacitiva**

se representa matemáticamente por:

$$X_C = \frac{1}{\omega C} = \frac{1}{2\pi f C} \quad (2.45)$$

donde:  $X_C$  representa la reactancia capacitiva (en ohmios),  $C$  es la capacidad eléctrica (en faradios),  $f$  la frecuencia (en hertz), y  $\omega$  la velocidad angular.

**2.10.9.5. Reactancia inductiva**

se define como:

$$X_L = \omega L = 2\pi f L \quad (2.46)$$

donde:  $X_L$  representa la reactancia inductiva (en ohmios),  $L$  es la inductancia (en henrios  $H = \Omega s$ ),  $f$  la frecuencia (en hertz), y  $\omega$  la velocidad angular.

**2.10.9.6. Corriente alterna**

. Se denomina corriente alterna (AC) a la corriente eléctrica en la que la magnitud y el sentido varían cíclicamente, su oscilación comúnmente es en forma senoidal.

**2.10.9.7. Corriente continua**

. la corriente continua (CC) se refiere al flujo de carga eléctrica a través de un conductor entre dos puntos de distinto potencial, que no cambia de sentido con el tiempo, es decir las cargas eléctricas circulan siempre en la misma dirección.

**2.10.9.8. Corriente rms ( $I_{rms}$ )**

es el valor de corriente alterna que produciría en un resistor el mismo efecto de calentamiento que una corriente continua.

$$I_{rms} = \frac{I_{max}}{\sqrt{2}} \quad (2.47)$$

$$V_{rms} = \frac{V_{max}}{\sqrt{2}} \quad (2.48)$$

---

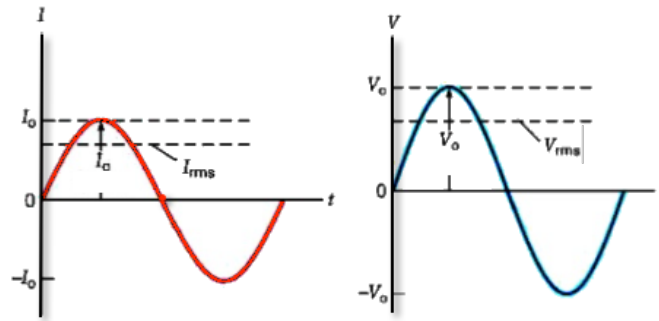


Figura 2.13: Esquema sinusoidal de la corriente y el Voltaje rms

### 2.10.9.9. Fase(onda)

La fase indica la situación instantánea en el ciclo de una magnitud que varía cíclicamente, siendo la fracción del periodo transcurrido desde el instante correspondiente al estado tomado como referencia. Se puede representar un ciclo en un círculo de  $360^\circ$ , diciendo que fase es la diferencia en grados entre un punto sobre este círculo y un punto de referencia, una rotación de  $360^\circ$ , es equivalente a un ciclo completo. Matemáticamente se representa como:

$$A(x, t) = A_0 \cos(kx - \omega t + \varphi_0) \quad (2.49)$$

donde:  $A_0$  es la amplitud,  $\omega$  la pulsación (en radianes por segundo),  $k$  el número de onda circular (en rad/m),  $t$  el tiempo (en segundos) y  $x$  la posición (en metros). El ángulo de fase de esta onda es el argumento  $\varphi = kx - \omega t + \varphi_0$ .

### 2.10.9.10. Fasor

Un fasor es un vector cuya magnitud es el máximo valor de una cantidad. La corriente y el voltaje pueden representarse mediante vectores bidimensionales llamados fasores.

Un fasor es una representación gráfica de un número complejo que se utiliza para representar una oscilación, de forma que el fasor suma de varios fasores puede representar la magnitud y fase de la oscilación resultante de la superposición de varias oscilaciones en un proceso de interferencia.

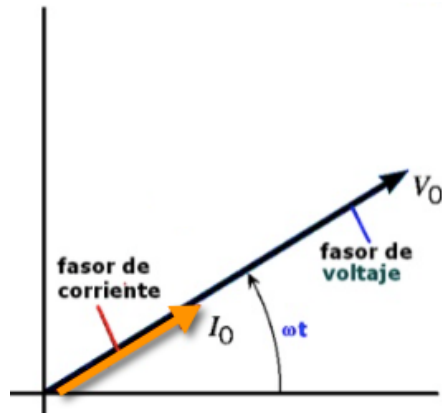


Figura 2.14: Diagrama fasorial de la corriente y el voltaje.

Una función  $A\cos(\omega t - \delta)$  es la componente  $x$  de un fasor que forma un ángulo  $(\omega t - \delta)$  con el eje  $x$

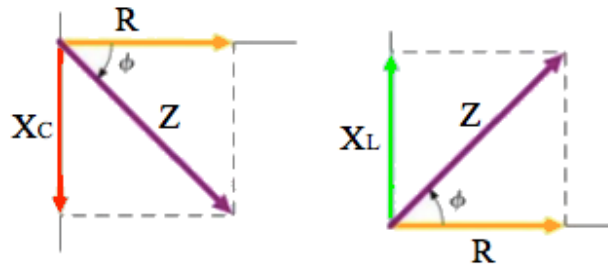


Figura 2.15: Diagrama fasorial de la Impedancia.

Una senoide u oscilación sinusoidal se define como:

$$y = A\sin(\omega t + \varphi) \quad (2.50)$$

donde  $y$  es la magnitud que varía (oscila) con el tiempo,  $\varphi$  es una constante (en radianes) conocida como el ángulo de fase de la senoide,  $A$  es la amplitud de la senoide  $\omega$  es la frecuencia angular dada por  $\omega = 2\pi f$  donde  $f$  es la frecuencia y  $t$  es el tiempo.

### 2.10.10. Obtención matemática de la impedancia

Haciendo uso de la corriente que circula por un circuito formado por una resistencia, un inductor y un condensador en serie, y suponiendo que el circuito está alimentado con una tensión sinusoidal y que no hay presencia de fenómenos transitorios, con lo cual el sistema es lineal y la corriente del régimen permanente es también sinusoidal con la misma frecuencia que la de la fuente original.

Como no se sabe la amplitud de la corriente ni el desfase que puede tener con respecto a la tensión de alimentación, entonces, esta tensión de alimentación es  $V = V_0 \cos(\omega t)$ , la corriente será de la forma  $I = I_0 \cos(\omega t + \varphi)$ , donde  $\varphi$  es la desfase que no se conoce. Por tanto la ecuación a resolver es

$$V_0 \cos(\omega t) = V_R + V_L + V_C \quad (2.51)$$

donde:  $V_R$ ,  $V_L$ ,  $V_C$  son los voltajes entre las extremidades de la resistencia, la inductancia y el condensador.

$$\begin{aligned} V_R &= RI_0 \cos(\omega t + \varphi) && \text{aplicando ley de Ohm} \\ V_L &= \frac{d\Phi_C}{dt} = \frac{dLI}{dt} && \text{por definición de inductancia} \\ V_L &= L \frac{dI}{dt} = L \frac{d(I_0 \cos(\omega t + \varphi))}{dt} && \text{con L constante} \\ &= -\omega LI_0 \sin(\omega t + \varphi) \\ I &= \frac{dq}{dt} = \frac{d(CV_C)}{dt} && \text{por definición de condensador} \\ I &= C \frac{dV_C}{dt} && \text{siendo C constante} \\ V_C &= \frac{1}{\omega C} I_0 \sin(\omega t + \varphi) && \text{integrando se tiene} \end{aligned}$$

por tanto la ecuación a resolver es:

$$V_0 \cos(\omega t) = RI_0 \cos(\omega t + \varphi) - \omega LI_0 \sin(\omega t + \varphi) + \frac{1}{\omega C} I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (2.52)$$

a la cual se le deben hallar los valores de  $I_0$  y de  $\varphi$  de tal manera que la ecuación se satisfaga para todos los valores de  $t$ .

suponga entonces que se alimenta otro circuito idéntico con otra fuente de voltaje sinusoidal pero que comienza con un cuarto de periodo retardado, luego el voltaje será  $V = V_0 \cos(\omega t - \frac{\pi}{2}) = V_0 \sin(\omega t)$ , por consiguiente, la solución también tendrá el mismo retraso, ahora bien, la corriente será:  $I = I_0 \cos(\omega t + \varphi - \frac{\pi}{2}) = I_0 \sin(\omega t + \varphi)$ . En este sentido, la ecuación del segundo circuito será:

$$V_0 \sin(\omega t) = RI_0 \sin(\omega t + \varphi) + \omega LI_0 \cos(\omega t + \varphi) - \frac{1}{\omega C} I_0 \cos(\omega t + \varphi) \quad (2.53)$$

Multiplicando (2.53) por  $j$  y sumando con (2.52) y haciendo uso de la fórmula de euler se tiene:

$$V_0 e^{j\omega t} = RI_0 e^{j(\omega t + \varphi)} + j\omega LI_0 e^{j(\omega t + \varphi)} + \frac{1}{j\omega C} I_0 e^{j(\omega t + \varphi)} \quad (2.54)$$

despejando se tiene:

$$V_0 = RI_0e^{j\varphi} + j\omega LI_0e^{j\varphi} + \frac{1}{j\omega C}I_0e^{j\varphi} \quad (2.55)$$

con lo cual se deduce que:

$$I_0e^{j\varphi} = \frac{V_0}{R + j\omega L + \frac{1}{j\omega C}} \quad (2.56)$$

De (2.56) se tiene la amplitud de la corriente y su desfase que son iguales al módulo y al argumento del número complejo de la derecha respectivamente.

### 2.10.11. Impedancia en serie o en paralelo

Las impedancias se tratan como las resistencias con la ley de Ohm, es decir, la impedancia de varias impedancias conectadas en serie es igual a la suma en serie de las impedancias:  $Z = Z_1 + Z_2 + \dots + Z_n$ .

La impedancia de varias impedancias conectadas en paralelo es igual al recíproco de la suma de sus recíprocos:  $Z = \frac{1}{\frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \dots + \frac{1}{Z_n}}$

### 2.10.12. Espectroscopia de impedancia.

La espectroscopia de impedancia es una técnica no estacionaria que consiste en aplicar una perturbación eléctrica de forma sinusoidal (voltaje o corriente) de pequeña amplitud y a distintas frecuencias a un sistema determinado en estudio. La respuesta, también sinusoidal se compara con la perturbación para deducir la impedancia a cada frecuencia, y se analiza como una cantidad vectorial ([27]). La relación perturbación-respuesta queda determinada por dos parámetros:

- La razón de amplitudes de las señales de perturbación y de respuesta que define la magnitud de la impedancia.
- La diferencia de fases entre las señales de perturbación y de respuesta, que fija la dirección o ángulo de fase del vector de impedancia.

Por ejemplo, si a un sistema se le aplica un voltaje sinusoidal  $V = V_0 \sin(\omega t)$  se obtendrá como respuesta una corriente sinusoidal  $I = I_0 \sin(\omega t + \varphi)$ , donde:

$V_0$	Amplitud del voltaje
$\omega = 2\pi f$	Frecuencia angular
$f$	Frecuencia
$t$	Tiempo
$I_0$	Amplitud de la corriente
$\varphi$	La diferencia de fase con respecto a V.



La espectroscopía es una representación gráfica y una forma rápida de obtener la información sobre las medidas de impedancia y sobre el comportamiento de un sistema en estudio, algunas representaciones para este tipo de sistemas en intervalos de frecuencia utilizadas para estos fines son: *El diagrama de Nyquist* y *El diagrama de Bode*, los cuales consideran a la impedancia como un vector, y por tanto se puede manipular como un número complejo.

La magnitud de la impedancia se expresa como  $|Z| = \frac{V_0}{I_0}$  y su ángulo de fase es  $\varphi$ . Ver figura 2.16

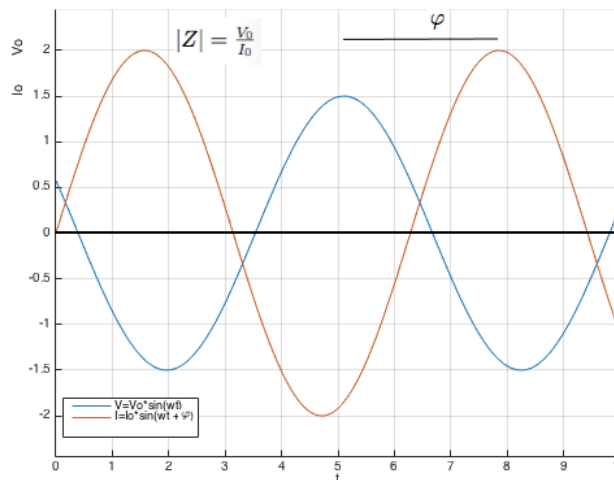


Figura 2.16: Señales de perturbación y respuesta en función del tiempo en un experimento de impedancia. Tomado de [27]

La espectroscopia de impedancia surge debido a la aparición de los circuitos electrónicos sencillos y rápidos para generar y analizar señales de frecuencia y fase variable. La técnica es de fácil manipulación, es no destructiva y permite la caracterización de las propiedades de materiales y sistemas aún siendo poco conductores. Como se expresó en 2.39, la impedancia es el cociente entre el potencial aplicado y la intensidad medida a la salida, es así que en muchos sistemas la impedancia varía con la frecuencia del potencial aplicado, de forma tal que se relaciona con las propiedades de los materiales en estudio, y a la estructura misma del material. Por tanto al realizar mediciones de impedancia en un determinado rango de frecuencias, y posteriormente representar sus espectros en un plano cartesiano, es posible que se puedan relacionar los resultados con las propiedades físico-químicas de los materiales. A partir de las mediciones de desfase y de amplitud de la respuesta, se logra obtener la impedancia de transferencias del material en estudio. [28].

$$Z = \frac{V}{I} = \frac{V_o \cdot \text{sen}(\omega \cdot t)}{I_o \cdot \text{sen}(\omega \cdot t + \phi)} = Z_o \cdot \frac{\text{sen}(\omega \cdot t)}{\text{sen}(\omega \cdot t + \phi)} \quad (2.57)$$

Donde  $V_o$  es el potencial,  $I_o$  es a intensidad,  $\omega$  es la frecuencia y  $\phi$  es el desfase. por tanto, la impedancia puede ser expresada en función de una magnitud  $Z_o$  y un desfase  $\phi$ .

En forma polar estas ecuaciones se pueden ver de la siguiente manera:

$$Z = a \cdot \cos(\phi) + b \cdot \text{sen}(\phi)i = Z' + Z''i = \frac{1}{G} - \frac{1}{\omega \cdot C} \cdot i \quad (2.58)$$

$$\phi = \tan^{-1}\left(\frac{b}{a}\right) \quad (2.59)$$

La inversa de la impedancia se conoce como **la admitancia**, ésta es una función de transferencia del sistema cuando la perturbación senoidal se superpone al potencial aplicado en modo potencioestático, mientras que la impedancia representa la función de transferencia del sistema en modo galvanostático, es decir, cuando la perturbación senoidal se superpone a la intensidad aplicada [28].

La espectroscopia de impedancia es muy útil para la caracterización de las propiedades eléctricas de materiales amorfos, monocristalinos y policristalinos, de sistemas en estado sólido como cerámicos, materiales magnéticos, conductores y semiconductores como es el caso del material fotovoltaico CZTS, estudiado de este trabajo.

Uno de los métodos usados para medir impedancias es la técnica de correlación de una onda seno, esta técnica mide una frecuencia cada vez y el espectro se construye barriendo la frecuencia de la señal aplicada, luego la señal medida se multiplica con una onda seno y una onda coseno de referencia obtenida del generador e integrada sobre el total del número de ciclos, de esta forma es posible reducir el ruido aleatorio y las respuestas armónicas.

### 2.10.13. Diagrama de Nyquist

El diagrama de Nyquist es una representación paramétrica de una función de transferencia, la representación se realiza en los ejes cardinales, e.d, la parte real de la función de transferencia se representa en el eje X y la parte imaginaria se traza en el eje Y, de esta manera las medidas de impedancia también se pueden representar en un plano complejo, este diagrama muestra un panorama global del comportamiento del sistema, evidenciando en qué tipo de arreglo se encuentran los elementos eléctricos (**resistivo, capacitivo e inductivo**) asociados a tal comportamiento y cuales predominan en una región dada del espectro, es decir la información que se obtienen de estos diagramas se basa según la forma que adopten dichos espectros, donde cada punto representa un valor de la impedancia a una determinada frecuencia, en este sentido, los datos obtenidos a bajas frecuencias se ubican en la parte derecha del diagrama y los datos a altas frecuencias se ubican en la parte iz-

quiera. Algunos diagramas para el comportamiento de estos elementos se pueden ver en [27].

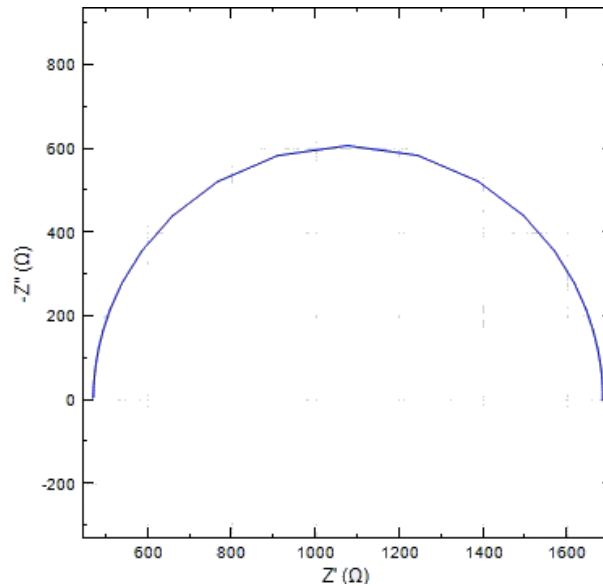


Figura 2.17: Diagrama Nyquist obtenida de los espectros de una celda CTZS elaborada en la Uptc.

Lo anterior nos indica que los cambios en la frecuencia afectan los resultados de la impedancia, esto debido a que cuando la frecuencia de excitación aumenta, los procesos de polarización más lentos (con constante de tiempo  $\tau$  más grande) dejan de seguir al campo, con lo cual no contribuyen al valor de la impedancia, por otra parte, a altas frecuencias y dinámicas muy rápidas los procesos de polarización continúan su contribución al valor de la impedancia. Si el proceso deja de seguir el campo, como en el primer caso, se dice hubo una dispersión, para tal caso existen dos procesos de dispersión llamados de relajación y resonancia. [29].

**Una relajación** se obtiene por medio de un circuito equivalente RC en paralelo, en este caso, la frecuencia de relajación corresponde a la condición de igualdad de impedancia en ambos brazos del circuito, de la siguiente manera:

$$R = \frac{1}{\omega_x C} \quad (2.60)$$

Donde R y C son los componentes del circuito equivalente y  $\omega_x$  es la frecuencia angular ( $\omega_x = 2\pi f_x$ )

Para el caso de un **Resistor**, la impedancia no depende de la frecuencia, esto hace que en el diagrama se observe tan sólo un punto y su componente real tiene valor igual al valor del resistor, mientras que la componente imaginaria es cero. Para el caso de un **Capacitor**, el diagrama es una recta paralela al eje imaginario y la

componente real es igual a cero, en este caso los valores de la componente imaginaria son negativos, sin embargo dichos valores se pueden tomar en el eje imaginario positivo, esto debido a que el sistema presenta comportamientos capacitivos. Para el caso de un **Inductor** el diagrama es similar al del capacitor, a diferencia que la componente imaginaria es positiva pero los valores se dispersan en sentido negativo debido a la convención del signo adoptada.

Teniendo en cuenta lo descrito para un diagrama de Nyquist, se deduce que la frecuencia alcanza su límite más alto en el extremo izquierdo del semicírculo, evidenciando el valor de la resistencia óhmica  $R_\omega$ , en cambio en los límites más bajos de frecuencia, se alcanza el valor de una resistencia pura  $R_P$ , con un valor aproximado de  $(R_\Omega + R_P)$ , ver Figura 2.18. En estos diagramas la capacitancia de la doble capa se puede calcular con la frecuencia del tope máximo del semicírculo,  $\omega(\theta = \text{máx})$  y conociendo  $R_P$ , así: [29].

$$\omega = \frac{1}{CR_P}, \quad \omega = 2\pi f \quad (2.61)$$

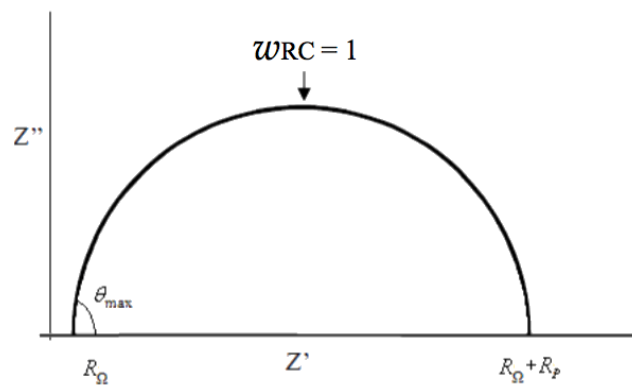


Figura 2.18: Diagrama de Nyquist representación de frecuencias  
Tomado de [29]

#### 2.10.14. Diagrama de Bode

Los diagramas de Bode son una representación en coordenadas polares de las medidas de impedancia en función de la frecuencia  $f$ , con módulo  $|Z|$  y ángulo de fase  $\varphi$ . Los diagramas de Bode se pueden representar de dos formas, una  $\log|Z|$  vs  $\log f$  y otra  $\varphi$  vs  $\log f$ . El diagrama de fase de Bode representa la fase de la función de transferencia en función de la frecuencia (o frecuencia angular) en escala logarítmica (en grados o radianes), permite evaluar el desplazamiento en fase de una señal a la salida del sistema respecto a la entrada para una frecuencia determinada.

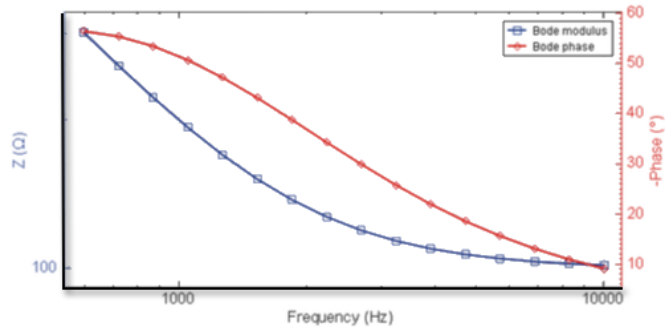


Figura 2.19: Ejemplo de un diagrama de Bode  
Tomado de [30]

Con los gráficos de Bode se pueden detectar las regiones que son dominadas por elementos resistivos tales como  $R_{\Omega} + R_P$  observándose en ellos una pendiente de cero así como las regiones dominadas por elementos capacitivos en los cuales se observa una pendiente de -1, además permiten ver un pico máximo a  $\omega$  ( $\theta = \text{máx.}$ ), esta es la frecuencia a la que el desfase de la respuesta es máximo.

En [28] se señala que para poder interpretar los espectros de impedancia se debe seleccionar un modelo eléctrico apropiado que se ajuste a los datos experimentales, donde las medidas obtenidas por medio de esta técnica proporcionen la información necesaria y relacionada con el sistema en estudio, es decir, dependiendo del modelo propuesto se logra obtener información de los parámetros característicos del mismo. Para el análisis de estos sistemas, existen varias formas de obtener el modelo y ajustarlo a los datos experimentales, estos pueden ser mediante un planteamiento teórico, donde se formula una hipótesis la cual sirve para proponer un modelo teórico y con los datos experimentales buscar los parámetros del sistema; otra forma es mediante un modelo experimental, el cual puede ser por medio circuitos eléctricos cuya respuesta es equivalente al comportamiento de los datos experimentales.

### 2.10.15. Circuitos equivalentes

Un circuito equivalente, es un circuito que conserva todas las características eléctricas de un circuito dado, el objeto de éste tipo de circuitos es que sea la forma más simple de un circuito más complejo para facilitar el análisis y poder modelar el comportamiento eléctrico de algún material en estudio, en otras palabras, un circuito equivalente es un artificio matemático con el cual se consigue estudiar el comportamiento de un circuito mediante otro que sea más sencillo, esto hace ver que el circuito equivalente no es igual al original, pero si lo es su comportamiento eléctrico.

Algunos conceptos importantes que debemos tener en cuenta para el análisis de

los circuitos equivalentes:

La ley de Ohm la cual relaciona la corriente en un circuito con la diferencia de potencial o voltaje del mismo ( $V = IR$ ) Las leyes de Kirchoff las cuales establecen que: la suma algebraica de los voltajes alrededor de cualquier bucle cerrado es igual a cero y que la suma algebraica de todas las corrientes que entran en un nodo es igual a cero, como se indica en la Figura (2.20).

$$V - V_{R1} - V_{R2} = 0 \quad I_1 + I_2 - I_3 - I_4 = 0$$

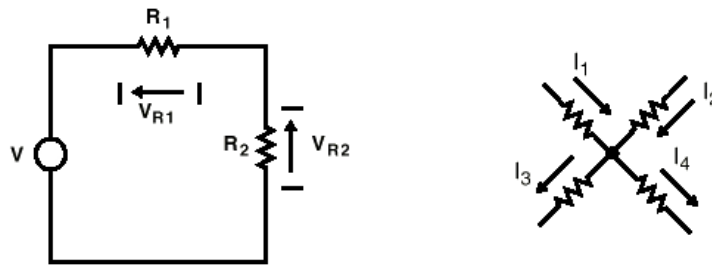


Figura 2.20: Diagramas Leyes de Kirchoff

**Teorema 2.10.1** *Teorema de Thévenin* Cualquier circuito, por complejo que sea, visto desde dos terminales concretos, es equivalente a un generador ideal de tensión en serie con una resistencia, tales que: La fuerza electromotriz del generador es igual a la diferencia de potencial que se mide en circuito abierto en dichos terminales y, la resistencia es la que se ve hacia el circuito desde los terminales en cuestión, cortocircuitando los generadores de tensión y dejando los de circuito abierto de corriente.

A modo de ejemplo, tomado de [122], si se le aplica el teorema de Thévenin a la figura (2.21) eligiendo los puntos X,Y, y suponiendo que se desconecta todo lo que se tiene a la derecha de dichos puntos (suponiendo que se desconectan las resistencias  $R_3$  y  $R_4$ ) y observando el circuito hacia atrás, se puede calcular la tensión entre los puntos X,Y la cual se le llamará tensión equivalente Thévenin  $V_{th}$  que coincide con la tensión en bornes<sup>8</sup> de la resistencia  $R_2$  cuyo valor es:

$$V_{th} = V \frac{R_2}{R_1 + R_2} \quad (2.62)$$

Luego a la izquierda de los puntos X,Y se calcula la resistencia asumiendo que los generadores de tensión son unos cortocircuitos y los generadores de corriente son circuitos abiertos, de esta manera las resistencias  $R_1$  y  $R_2$  quedan en paralelo, luego la resistencia equivalente de Thévenin o impedancia equivalente es

<sup>8</sup>Los bornes son los contactos que se usan para conectar y así transmitir la energía

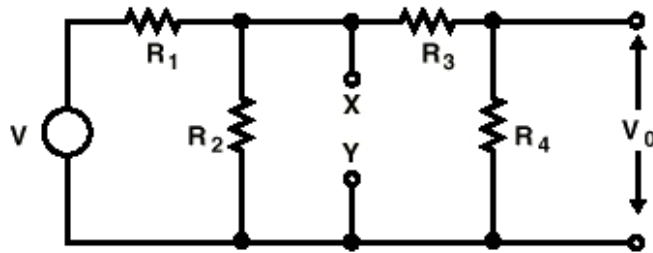


Figura 2.21: Circuito original de un sistema dado

$$Z_{th}Z_{X-Y} = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \quad (2.63)$$

Reemplazando el circuito resultante en el original se obtiene un circuito equivalente como se muestra en la Figura (2.22).

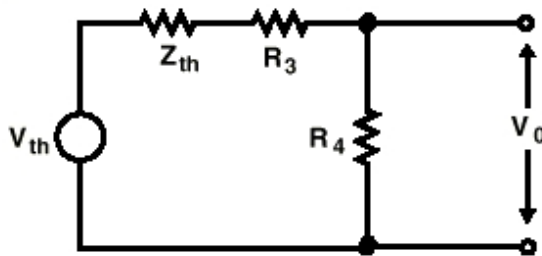


Figura 2.22: Circuito equivalente a un sistema dado

$$V_0 = V_{th} \frac{R_4}{Z_{th} + R_3 + R_4} \quad (2.64)$$

### 2.10.16. Transporte de cargas en materiales CZTS

La conducción eléctrica en materiales electrónicos cristalinos (semiconductores), como el CZTS, difiere de los materiales amorfos (polímeros), ya que los electrones en una red cristalina están libres y en constante movimiento con un potencial periódico, conocido como *electrones Bloch*, los cuales poseen estados estacionarios debido a la periodicidad del potencial, siendo extendidos deslocalizados en todo el cristal [32].

### 2.10.17. Respuesta eléctrica

La respuesta eléctrica de algún dispositivo fotovoltaico se obtiene a través de las curvas características de densidad de corriente versus tensión aplicada. ( $I \times V$ ). En la Figura 2.23 se muestra una curva hipotética para un dispositivo sin iluminación y otro bajo iluminación, la cual es una representación para el comportamiento más próximo del ideal en células fotovoltaicas. La curva sin iluminación representa la respuesta para un diodo rectificador donde hay corriente eléctrica solo para la tensión directa (el electrodo de mayor función de trabajo es polarizado positivamente y el electrodo de menor función de trabajo, negativamente) [32].

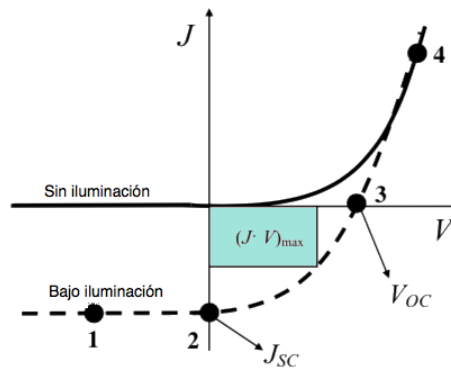


Figura 2.23: Curva Característica del voltaje versus corriente en un dispositivo fotovoltaicos .  
Tomado de [32]

La cantidad de energía que se puede extraer de una celda fotovoltaica está dada por la expresión,

$$FF = \frac{(JV)_{max}}{J_{SC}V_{OC}} \quad (2.65)$$

donde, FF es el factor de llenado, J es la densidad de corriente y V es la tensión aplicadas que maximiza el producto, es decir, la razón entre la potencia máxima proporcionada por el dispositivo, y la potencia nominal del mismo.

La eficiencia de conversión de potencia ( $\eta$ ) que relaciona la potencia eléctrica máxima generada por la celda fotovoltaica (P) por la potencia de luz incidente ( $P_{in}$ ) es,

$$\eta = \frac{P}{P_{in}} = \frac{(JV)_{max}}{I_o} = FF \frac{J_{SC}V_{OC}}{I_o} \quad (2.66)$$

donde  $I_o$  es la intensidad de luz incidente en el dispositivo. Por tanto, la eficiencia de conversión de potencia y el factor de llenado se pueden ver como dependientes de la forma de las curvas  $J \times V$ .



### 2.10.18. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica es una técnica que puede detectar fuerzas del orden de los nanonewton. Para ello, se analiza cualquier tipo de muestra realizando un barrido en una determinada región de la muestra y se registran en forma continua las alturas sobre la superficie analizada, por medio de una sonda o punta cristalina de forma piramidal, esta sonda está anclada a un listón microscópico, bastante sensible al efecto de las fuerzas, aproximadamente de unos  $200 \mu\text{m}$  de longitud.

La fuerza aplicada al material en estudio, se detecta cuando la punta se acerca a la superficie de la muestra e inicia a registrar las flexiones del listón por medio de un haz de láser reflejado, seguidamente, un sistema piezoeléctrico hace que la muestra se desplace tridimensionalmente, mientras que la punta recorre de forma ordenada la superficie del material. La resolución de este potente instrumentos es menor a  $1 \text{ nm}$  obteniendo detalles de visualización en la superficie del material, hasta con varios millones de veces. Las medidas realizadas por el AFM son de la imagen y fuerza; en la primera hace un barrido con la punta sobre la región de la superficie, en este proceso de barrido, la fuerza inter-atómica entre los átomos de la punta y los de la superficie, provocan flexiones sobre el listón, la cual es registrada con un sensor, obteniendo una señal que es introducida en un circuito de realimentación. Las fuerzas aplicadas permiten estudiar las fuerzas de adhesión y las interacciones entre moléculas.

La microscopía de fuerza atómica de (AFM) permite obtener imágenes tridimensionales de la superficie de cualquier muestra, ya sean conductoras o aislantes y sin necesidad de preparación especial alguna, de tales muestras.

Los modos con los que se puede trabajar en un AFM son:

**Modo de contacto:** En este modo se pueden obtener imágenes de fricción gracias al fotodetector de cuatro partes; así como la posibilidad de efectuar medidas de modulación de fuerzas e imágenes de volumen de fuerzas que dan información sobre diferencias de las propiedades elásticas del material. Las fuerzas aplicadas alcanzan hasta  $10 \text{ nN}$ , pero sí la muestra es muy blanda, esta fuerza puede afectar la estabilidad mecánica de la muestra.

**Modo de no contacto** Aquí se excita el cantilever cerca de su frecuencia de resonancia de tal manera que vibre cerca de la superficie de la muestra, a una distancia comprendida entre  $10$  y  $100 \text{ \AA}$ . Se utiliza si no se desea dañar la superficie que se quiere analizar.

**Modo de contacto intermitente** ("tapping"): Se utiliza para analizar muestras que en el modo de contacto no es posible. En este modo es difícil alcanzar resolución atómica. [33]

**Propiedades modo de contacto del AFM**

---

- El AFM sondea la superficie de una muestra con una punta muy aguda, de un par de micras de largo y menos de 100 Å de diámetro.
- La punta está localizada al final del brazo del cantilever de 100 a 200 micras de largo.
- La fuerza entre la punta y la superficie de la muestra hace que el cantilever se doble o flexione.
- Un detector mide esta flexión que ocurre conforme la punta barre la superficie y con ello se obtiene un mapa topográfico.
- Este tipo de medida puede ser aplicada tanto a materiales aislantes, semi-conductores o conductores.
- Varias son las fuerzas que contribuyen a la flexión del cantilever siendo la más común la fuerza de van der Waals.
- en el modo de contacto, la fuerza de van der Waals se equilibra con cualquier otra fuerza que intente mantener juntos a los átomos.
- Cuando el cantilever empuja a la punta contra la muestra, este se flexiona forzando a los átomos de la punta y muestra a permanecer juntos.
- Para obtener una imagen gráfica de la superficie, se detecta la posición del cantilever, mediante el empleo de técnicas ópticas.
- Una radiación láser incide sobre el dorso especular del cantilever y de ahí se refleja sobre un fotodetector sensible a la posición.
- La relación entre la longitud del camino recorrido por la radiación láser entre el cantilever y el detector, y la longitud propia del cantilever origina una amplificación mecánica.

### **2.10.19. Variables usadas para determinar la conductividad del material CZTS.**

Las variables que permiten de cierta forma predecir y cuantificar el comportamiento eléctrico de los materiales CZTS con base a los espectros de impedancia tomados a dichos materiales fotovoltaicos son: La composición del material, la temperatura y el tiempo de síntesis, el espesor y el diámetro de la pastilla elaborada y el tamaño de grano del material CZTS; sin desconocer que pueden existir un buen número de variables ocultas que están interrelacionadas unas con otras, de manera tal que forman un sistema más complejo de analizar.

---

## 2.11. Funciones causales

En [34] se dice que una función causal está dada por todas las formas de onda físicas que son funciones del tiempo, las cuales están definidas a partir de un instante dado del tiempo, ( $t = 0$ ) y son presentados como respuesta, consecuencia o efecto de una causa establecida con anterioridad. El aspecto causal que se menciona concluye en el hecho de que la transformada de Fourier de las funciones causales se compone de dos partes: una real (simétrica con respecto a una frecuencia de resonancia  $\omega_0$  que es el espectro de absorción) y una imaginaria (antisimétrica con respecto a  $\omega_0$  que representa un espectro de dispersión), las cuales están relacionadas por medio de la transformada de Hilbert y se denominan relaciones de Kramers-kronig.

### 2.11.1. Transformadas de Kramers - Kronig (KK)

Las relaciones de Kramers-Kronig son ecuaciones matemáticas que describen la relación que existe entre las partes real e imaginaria de ciertas funciones complejas las cuales son analíticas<sup>9</sup> en el semiplano superior complejo. Estas relaciones son usadas para calcular la partes real e imaginaria de funciones de respuestas en sistemas físicos. Para poderlas aplicar a una función  $\mathcal{X}(\omega) = \mathcal{X}_1(\omega) + i\mathcal{X}_2(\omega)$ , (con  $\mathcal{X}_1, \mathcal{X}_2$  funciones reales) las KK deben representar la transformada de Fourier<sup>10</sup> de un proceso físico lineal y causal. En sistemas estables la condición de causalidad implica analiticidad y viceversa, analiticidad implica causalidad.

En el análisis de los espectros de impedancia, las transformadas de Kramer-Kronig, han sido una herramienta importante para validar la información obtenida de éstas medidas, ya que sus integrales relacionan la parte real e imaginaria de la impedancia, y por medio de éstas relaciones se puede corroborar si el análisis realizado y el modelo matemático encontrado es estable y preciso, o si por lo contrario, los datos han sido distorsionados durante la etapa experimental. Una ventaja de las relaciones de KK es que determinan la consistencia de los resultados experimentales sin tener que utilizar otro circuito eléctrico equivalente.

Sea  $\mathcal{X}(\omega) = \mathcal{X}_1(\omega) + i\mathcal{X}_2(\omega)$ , una función compleja de variable  $\omega$ , (donde  $\mathcal{X}_1, \mathcal{X}_2$  son funciones reales). Suponga que esta función es analítica en el semiplano superior cerrado de  $\omega$  y que  $\frac{1}{|\omega|}$  tiende a cero o decrece rápidamente cuando  $|\omega| \rightarrow \infty$ . Las relaciones de Kramers-Kronig están dadas por:

<sup>9</sup>Funciones definidas sobre un subconjunto abierto del plano complejo  $\mathbb{C}$ , con valores en  $\mathbb{C}$ , y diferenciables en cada punto, que además puede ser descrita mediante su serie de Taylor.

<sup>10</sup>Llamada así por Joseph Fourier, es una transformación matemática empleada para transformar señales entre el dominio del tiempo (o espacial) y el dominio de la frecuencia, que tiene muchas aplicaciones en la física y la ingeniería. Es reversible, siendo capaz de transformarse en cualquiera de los dominios al otro.

$$\mathcal{X}_1(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathcal{X}_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (2.67)$$

$$\mathcal{X}_2(\omega) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathcal{X}_1(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (2.68)$$

Donde  $\mathcal{P}$  denota el valor principal de Cauchy.<sup>11</sup> Luego las partes real e imaginaria de tales funciones no son independientes, y la función total se puede reconstruir dada una de sus partes.

Dependiendo del tipo de singularidad en la integral  $f$ , el valor principal de Cauchy se define en uno de los siguientes tres casos:

1. El número fínito.
2. El número infinito
3. En términos de integrales de contorno

Para nuestros fines explicaremos el caso 3.

En términos de integrales de contorno de una función de valor complejo  $f(z)$ ;  $z = x + iy$  con un polo en un contorno  $C$ , se define  $C(\epsilon)$  como el mismo contorno donde se ha eliminado la porción dentro del disco de radio  $\epsilon$  alrededor del polo. Siempre que la función  $f(z)$  sea integrable sobre  $C(\epsilon)$  no importa que tan pequeño sea  $\epsilon$ , entonces el valor principal de Cauchy es:

$$P \int_C f(z) dz = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{C(\epsilon)} f(z) dz \quad (2.69)$$

En el caso de funciones integrables de Lebesgue, (funciones las cuales son integrables en valor absoluto), estas definiciones coinciden con la definición estándar de la integral. Si la función  $f(z)$  es meromorfa, el teorema de Sokhotski-Plemelj relaciona el valor principal de la integral sobre  $C$  con el valor medio de las integrales con el contorno desplazado ligeramente por encima y por debajo, de manera que el teorema del residuo puede aplicarse a Esas integrales.

Una función meromórfica en un subconjunto abierto  $D$  del plano complejo es una función que es holomorfa en todo  $D$  excepto un conjunto de puntos aislados, que son polos de la función, y una función holomorfa es una función de valor complejo de una o más variables complejas que es diferenciable en una vecindad de cada punto de su dominio.

---

<sup>11</sup>Método para asignar valores a ciertas integrales impropias las cuales de otra manera serán indefinidas.

### 2.11.2. Construcción matemática de las relaciones KK

Las relaciones de Kramers-Kronig, conocidas así en honor a sus creadores Hendrik Anthony Kramers (1894-1952) y Ralph de Laer Kronig (1904-1995) quienes en 1926 y 1927 independientemente encontraron tales ecuaciones a partir de las transformadas de Fourier. En matemáticas se conoce bajo el teorema de Sokhotski - Plemelj y transformada de Hilbert.

Para comprender su construcción se inicia tomando una función compleja  $f(z) = u(z) + v(z)$  analítica y de variable compleja  $z = x + iy$  en el semi-plano superior y sobre el eje real tal que  $f(z)$  existe en toda esta región ([34]). Escribiendo esta función como:

$$f(x, y) = u(x, y) + iv(x, y) \quad (2.70)$$

tomando luego la condición:

$$\lim_{|z| \rightarrow \infty} |f(z)| = 0, \quad 0 \leq \text{Arg}z \leq \pi \quad (2.71)$$

y de acuerdo con el teorema de la integral de Cauchy,

$$f(z_0) = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{f(z)}{z - z_0} dz \quad (2.72)$$

donde el contorno cerrado  $C$  está compuesto por la semicircunferencia infinita en el semi-plano superior y el eje real, (ver fig. 2.24 (c).).

Sea  $z_0 \in C$ , ahora bien, como por fuera de este contorno la integral se anula, y al aproximar  $z_0$  hacia el eje real por arriba ( $y \rightarrow 0$ ) se tiene entonces que:

$$f(x_0) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(x)}{x - x_0} dx \quad (2.73)$$

Para obtener las relaciones de KK, se hace un cambio de variable en 2.73, esto es:  $x \rightarrow \omega'$ ,  $x_0 \rightarrow \omega$  y  $f(x) \rightarrow \mathcal{X}(\omega')$ , con lo cual 2.73 se transforma en:

$$\mathcal{X}(\omega) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathcal{X}(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (2.74)$$

La figura 2.24(a) ilustra la integración de la ecuación (2.74) sobre el plano complejo de  $\omega'$ , la integración se toma solamente a lo largo de del eje real, sin embargo en el punto  $\omega' = \omega$ , el denominador de (2.74) se vuelve cero. Sea ahora  $\delta$  la distancia

radial del polo  $\omega$  sobre el eje real, en este caso, la integración muestra un único valor solamente cuando  $\delta$  se aproxima a cero por ambos lados del polo. El valor de esta integral se obtiene del límite cuando  $\delta \rightarrow 0$  y se denomina el valor principal de la integral. Es claro que la integral de la figura 2.24(a) se describe por:

$$I = I_A - I_B - I_C \quad (2.75)$$

donde  $I_A$ ,  $I_B$  e  $I_C$  representan los valores de la integral de los contornos A, B, C mostrados en las figuras 2.24 (b),(c) y (d) respectivamente. Por tanto la ecuación 2.74 se puede escribir de la siguiente manera:

$$\mathcal{X}(\omega) = \frac{1}{2\pi i} \left[ \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathcal{X}(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + i\pi \mathcal{X}(\omega) \right] \quad (2.76)$$

donde  $\mathcal{P}$  denota el valor principal de Cauchy, e indica que se debe tomar la parte principal de la integral, es decir, toda la integral excepto la contribución en el polo  $\omega$ , el segundo término de la expresión se obtiene usando la teoría de residuos.

Simplificando se tiene:

$$\mathcal{X}(\omega) = \frac{1}{\pi i} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathcal{X}(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (2.77)$$

como  $\mathcal{X}(\omega) = \mathcal{X}_1(\omega) + i\mathcal{X}_2(\omega)$  entonces:

$$\mathcal{X}(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathcal{X}_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \frac{1}{\pi i} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathcal{X}_1(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (2.78)$$

$$\mathcal{X}(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathcal{X}_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' - i \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathcal{X}_1(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (2.79)$$

con lo cual

$$\mathcal{X}_1(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathcal{X}_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (2.80)$$

$$\mathcal{X}_2(\omega) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathcal{X}_1(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (2.81)$$

son las relaciones de Kramers-Kronig, observando que una es la transformada de Hilbert de la otra y viceversa, además se tiene que cuando una es par la otra es impar. En [34] se pueden encontrar otras dos formas alternativas y sencillas para obtener estas relaciones, una haciendo uso de la *función escalón* y la otra haciendo uso de la *función signum*.

### 2.11.3. Obtención de la función $\mathcal{X}(\omega')$ a partir de la transformada de Fourier

La función  $\mathcal{X}(\omega')$  se obtiene a partir de la transformada de Fourier de una función física real  $\sigma(t) = \sigma^*(t)$ . El asterisco indica que se toma el complejo conjugado de la función.

$$\mathcal{X}(\omega') = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega't} \sigma(t) dt \quad (2.82)$$

Al tomar el complejo conjugado en ambos miembros, se tiene:

$$\mathcal{X}^*(\omega') = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega't} \sigma^*(t) dt \quad (2.83)$$

Si se hace un cambio de signo a  $\omega'$  en ambas partes de la igualdad 2.83, ésta se convierte en:

$$\mathcal{X}^*(-\omega') = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega't} \sigma^*(t) dt \quad (2.84)$$

y como  $\sigma(t) = \sigma^*(t)$ , entonces  $\mathcal{X}(-\omega') = \mathcal{X}^*(\omega')$ . es decir:

$$\mathcal{X}^*(\omega') = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega't} \sigma^*(t) dt = \mathcal{X}(-\omega') \quad (2.85)$$

Dividiendo ahora  $\mathcal{X}(\omega')$  en sus partes real e imaginaria,  $\mathcal{X}(\omega') = \mathcal{X}_1(\omega') + i\mathcal{X}_2(\omega')$  la ecuación 2.85 muestra las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} \mathcal{X}(-\omega') &= \mathcal{X}^*(\omega') \\ \mathcal{X}_1(-\omega') + i\mathcal{X}_2(-\omega') &= \mathcal{X}_1(\omega') - i\mathcal{X}_2(\omega') \\ \implies \mathcal{X}_1(-\omega') &= \mathcal{X}_1(\omega') \end{aligned} \quad (2.86)$$

$$\implies \mathcal{X}_2(-\omega') = -\mathcal{X}_2(\omega') \quad (2.87)$$

Por tanto se concluye que la parte real es par, mientras que la parte imaginaria es impar, esto nos indica que  $\mathcal{X}_1(\omega')$  y  $\mathcal{X}_2(\omega')$  se puede usar, respectivamente, para representar fenómenos físicos de absorción y dispersión de energía radiante por parte de un sistema que interactúa con un campo de radiación. ([34]).

Para poder utilizar las transformaciones de KK y probar la congruencia de los espectros de impedancia, es necesario que sus ecuaciones, así como el objeto de estudio cumpla las siguientes condiciones: ([27], [35], [36]).

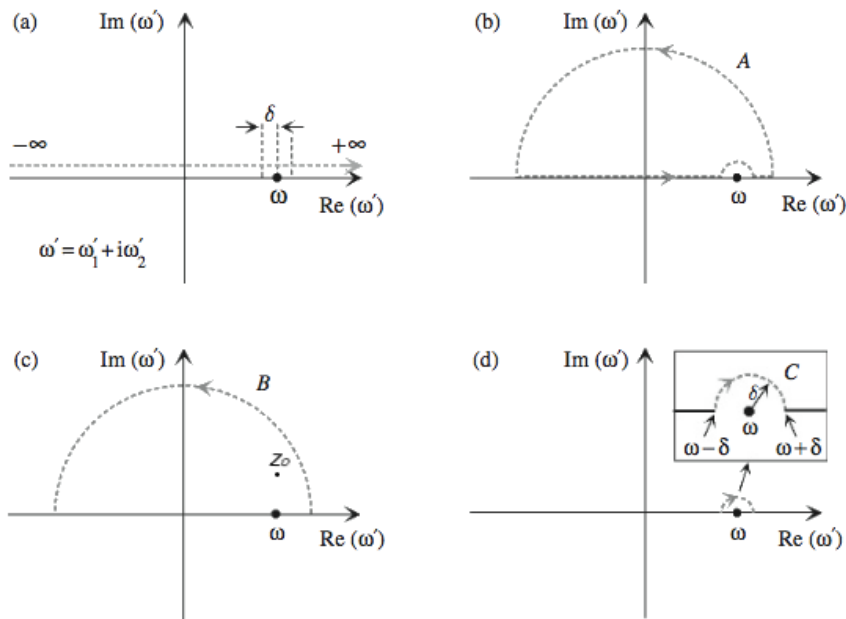


Figura 2.24: Integración en el plano complejo.  
Tomado de [37]

1. **Causalidad.** Se dice que un sistema es causal si su respuesta no precede a la perturbación. Si a un sistema en reposo se le aplica una perturbación en  $t = 0$ , la respuesta del sistema debe ser 0 para  $t < 0$ . Es decir, que el sistema no genera ruido independiente de la señal aplicada para  $t \geq 0$ .

La respuesta del sistema puede ser íntegramente determinada al aplicarle una perturbación, esa es la salida que depende solamente de los valores en el presente y de los valores de entrada del pasado. El sistema causal no puede predecir cuales serán las futuras entradas.

*El sistema causal es también llamado físicamente sistema realizable.* Si el sistema está en reposo y una perturbación es aplicada en  $t = 0$ , la respuesta puede ser cero para  $t < 0$ . En el plano complejo el criterio antes requiere que, para  $t < 0$ ,  $\omega = 0$ , donde  $\omega = 2\pi f$  es la frecuencia angular, y  $f$  es la señal de frecuencia. Además, la integral sobre y dentro del camino cerrado  $C$  de una función analítica (derivable en cada punto) puede ser igual a cero.

$$\oint_C Z(s)ds = 0 \quad (2.88)$$

Si la función  $Z(s)$  tiene singularidades entonces la suma de los residuales de los polos  $a_i$  puede ser igual a cero:

$$\frac{1}{2\pi j} \oint_C \frac{Z(s)}{s - a_i} ds \quad y \quad \sum f(a_i) = 0 \quad (2.89)$$



La ecuación 2.88 y 2.89 matemáticamente son formas de causalidad. Por tanto el sistema es causal si este no tiene singularidades, ecuación 2.88 o si la suma de los residuales es cero, ecuación 2.89. Físicamente el significado de éstas ecuaciones es que el sistema no genera ruido independiente de la señal aplicada.

2. **Linealidad.** Un sistema se dice que es lineal si la relación entre la perturbación introducida y la respuesta se puede describir mediante ecuaciones diferenciales lineales. luego según el principio de superposición la respuesta a una suma de entradas individuales es igual a la suma de respuestas individuales. Esto también nos indica que la respuesta de impedancia no dependa de la amplitud de la perturbación aplicada al sistema.
3. **Estabilidad.** Un sistema se dice estable si cuando cesa la perturbación impuesta, el sistema vuelve al estado original, se puede también decir que la respuesta del sistema a una misma perturbación no debe variar con el tiempo ni permanecer oscilando después de determinada perturbación.

La estabilidad de un sistema está determinado por sus respuesta de entrada. Un sistema estable permanece estable a no ser que sea excitado por una fuente externa y vuelva a su estado original una vez la perturbación sea removida y el sistema no pueda suministrar poder a la salida independientemente de la entrada. El sistema es estable si su respuesta al impulso de excitación se aproxima a cero a lo largo del tiempo o cuando cada entrada acotada produce una salida encerrada. Matemáticamente esto significa que la función no tiene alguna singularidad que no pueda ser evitada.

La impedancia  $Z(s)$  puede satisfacer las siguientes condiciones:  $Z(s)$  es real cuando  $s$  es real ( esto es cuando  $\omega \rightarrow 0$ ) y  $Re[Z(s)] \geq 0$  cuando  $v \geq 0$ ,  $s = v + j\omega$ . Esta condición asegura que no existen resistencias negativas en el sistema. La medida de la impedancia puede también ser estacionaria, esto es la medida de la impedancia no puede depender del tiempo. Esta condición se puede chequear fácilmente por registros repetitivos de los espectros de la impedancia; entonces al obtener la gráfica de Bode serán idénticas.

4. **Impedancia (valor) finito.** En un sistema la impedancia debe tener un valor finito en todo el espectro de frecuencia analizado  $0 < \omega < \infty$ , incluyendo  $\omega \rightarrow 0$  y  $\omega \rightarrow \infty$ .

## 2.12. Confiabilidad de la mediciones de la impedancia

Para saber qué tan confiables son la mediciones de la impedancia, se deben aplicar las transformadas KK, si éstas reproducen con precisión los datos experimentales, entonces el sistema cumple con las condiciones anteriormente expuestas. En

cambio si las transformadas no reproducen correctamente las medidas experimentales, entonces el sistema no cumple con las condiciones dadas anteriormente, con lo cual se puede afirmar que los datos pudieron ser alterados por algún tipo de error (sistemático o aleatorio).

Habiendo hecho esto, y obtenido el modelo el cual ajuste los datos con un alto grado de precisión se puede analizar y predecir el comportamiento eléctrico del material CZTS en estudio a partir de las medidas de la impedancia realizadas en la pastilla fotovoltaica diseñada. Ya que no todos los sistemas cumplen con las condiciones descritas arriba, se describirá algunos métodos para averiguar cuándo un sistema es consistente con tales transformadas.

Matemáticos e ingenieros se han puesto en la tarea de crear y perfeccionar algoritmos para evaluar la congruencia de los datos de impedancia con las transformadas de KK; con el propósito de mejorar las aproximaciones se buscan algoritmos que modelen tales mediciones con un margen de error mínimo. Estos algoritmos se dividen en:

1. **Integración directa.** Las transformadas de KK se pueden calcular por este método ajustando a un polinomio la variación experimental de las partes real e imaginaria de la impedancia, para luego reemplazar este polinomio en las relaciones de KK e integrar numéricamente ([38]), sin embargo este método posee algunas desventajas:
    - No cubre el intervalo de frecuencias de cero a infinito (límites de integración), razones por las cuales para evaluar las integrales se debe extrapolar más allá de los límites, pero esto puede introducir errores en los resultados, poniendo en duda si el sistema falla por no cumplir las condiciones arriba mencionadas (estabilidad, etc.) o por mal procedimiento en la extrapolación.
    - El método requiere de varios polinomios de ajuste para poder abarcar todo el intervalo de frecuencias.
    - La cantidad de polinomios y el número de puntos usados para ajustar cada polinomio, determinan una falla en la precisión de los resultados.
  2. **Circuitos equivalentes** En [39] se demostró que los circuitos eléctricos compuestos con elementos tales como resistencias, capacitores y de fase constante, satisfacen las relaciones de KK, luego si los datos experimentales de la impedancia se ajustan correctamente a un modelo de circuito equivalente, entonces también se cumplen las condiciones de las transformadas (estabilidad, etc.) arriba mencionadas. Este método tiene algunas ventajas y es que no se necesita evaluar ni las integrales, ni la extrapolación de esta evaluación. ([27]). Pero tiene algunas desventajas, y es que:
    - Al utilizar métodos de ajuste a un circuito equivalente (ajuste por CNLS), se debe conocer el circuito particular que funciona como el me-
-

por modelo para el sistema en estudio, ya que de lo contrario se pueden tener errores y en lo posible una mala interpretación de los resultados para validar el modelo, esto quiere decir, que el sistema no cumple con alguna de las condiciones de las transformadas (estabilidad, linealidad o causal) o que los valores utilizados para el ajuste no fueron los mejores, incluso que el circuito equivalente no fue elegido correctamente.

3. **Modelos de medición** Los procedimientos para validar datos de impedancia, cada vez son mejores, pues bien, los llamados modelos de medición son otro tipo de aproximaciones y tiene un gran aporte, solucionar la desventaja anteriormente mencionada en los circuitos equivalentes. Estos modelos de circuitos equivalentes generales son: el circuito de Maxwell (fig. 2.25) y el circuito de Voigt (fig. 2.26), en los cuales se suponen que cualquier respuesta de impedancia puede ser descrita por estos circuitos ya que además cumplen las transformadas de KK.

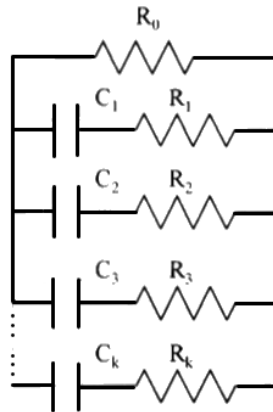


Figura 2.25: Esquema de un Circuito Maxwell.  
Tomado de [27]

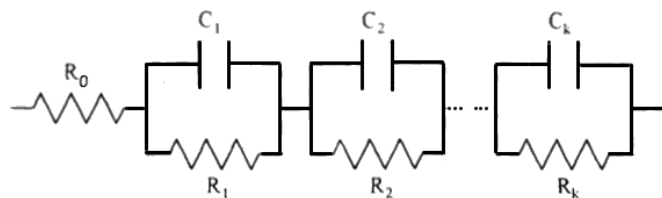


Figura 2.26: Esquema de un Circuito Voigt.  
Tomado de [27]

Las ecuaciones (2.80) y (2.81) son equivalentes a:

$$Z'(\omega) = Z'(\infty) + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{xZ''(x) - \omega Z''(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (2.90)$$

$$Z'(\omega) = Z'(0) + \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \left(\frac{\omega}{x}\right) \frac{Z''(x) - Z''(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (2.91)$$

$$Z''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{Z'(x) - Z'(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (2.92)$$

$$\Phi(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln|Z(x)|}{x^2 - \omega^2} dx \quad (2.93)$$

donde  $Z'(\omega)$  y  $Z''(\omega)$  son las partes real e imaginaria de la impedancia a una frecuencia dada;  $\omega$  y  $x$  son las frecuencias angulares;  $Z'(x)$  y  $Z''(x)$  son funciones continuas que proporcionan la parte real y la imaginaria de la impedancia, respectivamente, en función de la frecuencia angular ( $x$ ) con  $0 < x < \infty$ ;  $Z'(0)$  y  $Z''(\infty)$  cada una, es la componente real a frecuencia cero e infinita, es decir, cuando  $x \rightarrow 0$  y  $x \rightarrow \infty$ ;  $|Z(x)|$  es el módulo y  $\Phi(\omega)$  es el ángulo de fase para la frecuencia angular  $x = \omega$ . Ahora bien, usando las ecuaciones (2.90) a (2.93) se puede transformar la parte real de la impedancia en la parte imaginaria y viceversa, [27], [40], [41].

### 2.13. Detalles de la prueba para la confiabilidad de los datos

El procedimiento adecuado para utilizar las KK y poder validar los datos, es calcular la parte imaginaria de la impedancia desde los valores de la parte real medidos experimentalmente, para este caso se utiliza la ecuación (2.92), los resultados obtenidos a partir de esta ecuación se comparan con los resultados de la parte imaginaria medidos experimentalmente, corroborando la validez de los datos. También se puede encontrar la parte real de la impedancia a partir de los datos de la parte imaginaria medidos experimentalmente, en este caso se utilizaría la ecuación 2.90.

El proceso que se acaba de mencionar tiene una dificultad, y es que se debe primero ajustar a uno o a varios polinomios los datos experimentales de  $Z'$  o  $Z''$  con  $\omega$  luego reemplazarlo en la ecuación correspondiente de KK e integrar numéricamente, sin embargo, existe otra manera de validar los datos sin tener que realizar el proceso anteriormente mencionado, que además, siempre cumple las ecuaciones de KK, este método se conoce con el nombre de “los modelos de medición” los cuales son usados por medio de circuitos equivalentes generales (circuitos de Maxwell o de Voigt) ([27]).

Una ventaja es que se puede emplear en un modelo general para una amplia variedad de sistemas. Las componentes de impedancia a una frecuencia dada para un circuito RC en paralelo vienen dadas por: ver [40].

$$Z'(\omega_i) = R_1 + \sum_{k=2}^M \frac{R_k}{1 + (\omega_i \tau_k)^2} \quad (2.94)$$

$$Z''(\omega_i) = - \sum_{k=1}^M \frac{\omega_i R_k \tau_k}{1 + (\omega_i \tau_k)^2} \quad \text{con} \quad \tau_k = [\omega_k]^{-1} \quad (2.95)$$

El procedimiento para calcular las componentes ‘transformadas’, es el siguiente: para obtener las componentes imaginarias a partir de las componentes reales, se substituyen los valores de la componente real experimental  $Z'$ , la frecuencia angular y la constante de tiempo  $\tau_k$  para cada frecuencia en la ecuación (2.94), y se establece un sistema de ecuaciones lineales en  $R_k$ , el cual se resuelve para obtener los valores  $R_k$ , luego estos se substituyen en la ecuación (2.95) para obtener a su vez las componentes imaginarias transformadas ( $Z''(trans)$ ), los valores ( $Z''(trans)$ ) se comparan con los experimentales ( $Z''$ ), a través de los cálculos residuales imaginarios ( $\Delta''$ ) para cada frecuencia.

$$\%(\Delta'')_i = \frac{Z''(trans)_i - Z''_i}{|Z''_i|} * 100 \quad (2.96)$$

# 3

## Metodología y diseño experimental

### 3.1. Metodología

Para lograr el objetivo y encontrar el modelo matemático que permita predecir la respuesta eléctrica en función del tiempo y la temperatura de síntesis, teniendo como base los datos sobre la espectroscopía de impedancia en materiales fotovoltaicos tipo CZTS, se requiere de conocimientos sobre el diseño y fabricación de celdas fotovoltaicas, sus aplicaciones y funcionamiento, así como de conocer sobre la dinámica de la impedancia y el comportamiento espectral que experimentan estas celdas, además de las investigaciones que han realizado diferentes autores sobre la modelación, predicción y comportamiento en materiales fotovoltaicos. Las correlaciones existentes serán un punto de partida para comparar y mejorar los modelos en este campo.

La investigación a desarrollar desea aportar una herramienta matemática capaz de modelar el comportamiento eléctrico del material a partir de los espectros de la impedancia en materiales fotovoltaicos de tipo CZTS, que sirva para evidenciar y mejorar las condiciones de obtención química de estos materiales, con el fin de fabricar materiales de bajo costo y de fácil adquisición.

Las etapas a seguir en la propuesta son:

- Recopilación bibliográfica sobre: Síntesis y caracterización de materiales fotovoltaicos tipo CZTS, sus propiedades y aplicaciones; La espectroscopía de impedancia eléctrica en materiales fotovoltaicos; La Transformada de Kramers-Kronig y el uso de ésta en el estudio de los espectros de impedancia. Para ello, se harán las consultas necesarias en libros, tesis y artículos donde muestren las investigaciones que se han adelantado hasta al momento en estos temas.
- Síntesis, caracterización, diseño y fabricación de materiales fotovoltaicos tipo CZTS  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  y  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ , para el desarrollo de este ítem, se contó con

el apoyo de personal idóneo vinculado con el grupo de investigación, el cual mediante una ruta de química húmeda (hidrotérmica), permitirá la obtención de un conglomerado de materiales cerámicos de alta pureza bajo la supervisión del grupo de Investigación en Evaluación e Integridad de Materiales (GIEM). [6].

- Análisis de los diferentes modelos creados para medir la respuesta eléctrica de materiales fotovoltaicos, para ello y con base a la documentación recopilada se analizarán los artículos y tesis suficientes para comprender la dinámica de la espectroscopía de impedancia, su modelación, las variables y parámetros utilizados, y el uso de la transformada de Kramers-kronig en los espectros de impedancia.
- Obtención de datos experimentales de impedancia de los materiales sintetizados, que permitan diseñar el modelo matemático, haciendo uso de los equipos con los que cuenta el laboratorio de la Uptc. Los resultados se analizarán y convertirán en información para encontrar los parámetros que ajusten el modelo.
- Construcción del modelo matemático. Habiendo analizado las diferentes fuentes de información, conociendo la importancia y aplicación de la transformada de Kramers-Kronig (KK), identificando las variables dependiente e independientes y habiendo encontrado los diferentes parámetros se pretende construir un modelo matemático que simule el comportamiento eléctrico del material CZTS a partir de la espectroscopia de impedancia eléctrica en dichos materiales, implementando las KK en este estudio para validar los datos.
- Diseñar el programa computacional donde se pueda validar el modelo con datos reales. Se diseñará un algoritmo computacional, en el cual se pueda evidenciar el comportamiento del material fotovoltaico, gráfica y numéricamente a partir de los espectros de impedancia eléctrica de los materiales CZTS, con el propósito de evidenciar las condiciones de obtención química de estos materiales, para ello se hará uso de C++, java y software libre.
- Generar publicaciones con los avances obtenidos de las observaciones e investigaciones. Se pretende realizar mínimo 3 publicaciones en revistas indexadas de carácter Nacional e internacional a medida que se encuentren avances y mejoras de lo planteado en esta propuesta y del modelo, de igual forma se presentarán tres (3) ponencias con el mismo carácter donde se pueda divulgar los resultados encontrados.

#### 3.1.0.1. Difracción de rayos X (DRX)

Para poder determinar la estructura cristalina y los parámetros de red de los materiales es necesario realizar una caracterización por medio de difracción de rayos

---

X (DRX), ésta técnica se realiza con un difractómetro constituido por un tubo de rayos X, un goniómetro, un detector, y un sistema de control y almacenamiento de datos. Los DRX, se obtienen por una superposición de dos o más ondas de rayos X las cuales se reflejan en los planos cristalográficos de la muestra y en las que se presentan diferencia de fase ocasionadas por los caminos que recorre para llegar al detector; esto hace que se presente una interferencia permitiendo obtener los espectros con picos estrechos y de diferente tamaño, cuya posición se determina por la relación  $n\lambda = 2d\sin\theta$  llamada ley de Bragg, siendo  $n$  un número entero,  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación de los rayos X,  $d$  la separación entre los planos cristalinos de la muestra y  $\theta$  el ángulo de incidencia del haz de rayos X, [42].

Para calcular las constantes de red y los índices de Miller es necesario conocer el valor de la distancia interplanar. Estos índices son tres números enteros, negativos o positivos y primos entre sí, se denotan con las letras  $(hkl)$  y permiten identificar unívocamente un sistema de planos cristalográficos, los cuales son planos paralelos, equiespaciados e indistinguibles entre sí.

### 3.1.0.2. Espectroscopia Raman

Los espectros Raman para estas muestras se obtuvieron a través de un equipo DRX Smart, utilizando un diodo láser de 785 nm y un filtro de 285 nm en una porción de las muestras en polvo, logrando obtener información sobre las características de los modos de frecuencia vibracional, así como las características químicas y estructurales de los materiales, lo cual permitió identificar una alta pureza de fase en relación con los materiales de referencia CZTiS y CZSnS correlacionados con la literatura previa [43, 44]. Se puede observar que las señales principales alrededor de  $140 - 150 \text{ cm}^{-1}$ , corresponden a una estructura de Kesterita, donde se puede evidenciar la presencia de fases segregadas de  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{CuSnS}_3$  y  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

### 3.1.0.3. Espectroscopia de Impedancias en estado sólido de CZTiS y CZSnS

Los análisis de espectroscopía de impedancias de estado sólido (IS), que consiste en aplicar una perturbación eléctrica de forma sinusoidal (voltaje o corriente) al material en estudio, se realizó en un potencióstato-galvanostato GAMRY a temperatura ambiente, utilizando una celda compuesta de un electrodo de trabajo con un área circular expuesta de  $25\pi \text{ mm}^2$ . Cada muestra fue compactada uniaxialmente a 10 MPa usando un cilindro metálico de 10 mm de diámetro, con espesor de 1.0 mm, como se muestra en la Figura 4.13.

La frecuencia utilizada en la toma de las impedancias para cada muestra fue entre 5 kHz y 10 MHz, el rango de corriente de 1mA, el rango de corriente más alta de 100mA y rango de corriente más baja de 100nA, obteniendo información numérica



del conjunto de muestras de los materiales CZTiS y CZSnS, como se evidencia en las gráficas de Nyquist, que son una representación paramétrica de una función de transferencia y los diagramas de Bode, que son representaciones gráficas que sirven para caracterizar la respuesta de frecuencia de un sistema.

En el diagrama de magnitud de Bode se gráfica el módulo de la función de transferencia (ganancia) en decibelios en función de la frecuencia (o frecuencia angular) en escala logarítmica. El diagrama de fase de Bode representa la fase de la función de transferencia frente a la función de la frecuencia (o frecuencia angular) en escala logarítmica, lo que permite evaluar el desplazamiento en fase de una señal en la salida del sistema con respecto a la entrada para una frecuencia dada.

Con esta técnica se logró recopilar la información numérica necesaria sobre los datos experimentales de los materiales CZTiS y CZSnS, con el objeto de medir su capacidad conductora. Los valores obtenidos fueron utilizados para realizar el análisis estadísticos por medio de la varianza; a cada muestra se le realizó cinco medidas de impedancia ya que debido al voltaje aplicado y a factores extraños puede haber algún tipo de ruido o error que influya en las mediciones, [27, 45] y con el fin de lograr la reproductividad de los datos, además, cada análisis se corrigió por una celda de referencia para evitar algo del ruido en las determinaciones.

#### 3.1.0.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

En este trabajo, la espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), se obtuvo por medio de una plataforma de caracterización de superficies XPS/ISS/UPS-ACenteno SPECS, dicha plataforma está dotada con un analizador de energía PHOIBOS 150 2D-DLD y una fuente de luz X AL  $K\alpha$  monocromo (FFOCUS 500) que se hace funcionar a 200W.

Para los espectros generales, en el analizador hemisférico se determinó una energía de paso de 100eV y de 60eV para los de alta resolución. Por otro lado para controlar la compensación de carga superficial se usó una pistola de inundación operada a 58  $\mu\text{A}$  y 1.5 eV; el dispositivo utilizado para este fin fue un FG 15/40-PS FG500. Los espectros obtenidos fueron analizados por medio del programa CasaXPS y la información de la biblioteca CasaSSI GL 15 para valores R.S.F., usando una línea de base Shyrley; para corregir el (BE) se usaron los C1s a 284eV.

La diferencia entre el DRX y el XPS es que, con DRX, se puede hacer un análisis de fase cristalográfico, encontrar la simetría, grupo espacial y los parámetros de red del material, cuando éste es cristalino. Además los picos de Bragg muestra la cristalinidad del material. El DRX también permite también hacer algunas declaraciones sobre la microestructura del material, pero hasta cierto punto.

El XPS está diseñado para realizar un análisis químico, así como obtener la determinación de estructuras electrónicas o moleculares. El XPS, es un método sensible a la superficie y permite conseguir información estadística de la abundancia de

elementos químicos en la región de la superficie de la muestra, así como la determinación de los estados de oxidación y las características de la banda de valencia, incluida la ausencia o presencia de estados de defectos electrónicos.

### 3.1.0.5. Microscopía de fuerza atómica

Se analiza el sólido realizando un barrido en una determinada región de la muestra y se registran en forma continua las alturas sobre la superficie analizada, por medio de una sonda o punta cristalina de forma piramidal, esta sonda esta anclada a un listón microscópico, bastante sensible al efecto de las fuerzas, aproximadamente de unos  $200 \mu\text{m}$  de longitud.

La fuerza aplicada al material CZTiS y CZSnS, se detecta cuando la punta se acerca a la superficie de la muestra e inicia a registrar las flexiones del listón por medio de un haz de láser reflejado, seguidamente, un sistema piezoeléctrico hace que la muestra se desplace tridimensionalmente, mientras que la punta recorre de forma ordenada la superficie del material.

Como la resolución de este potente instrumentos es menor a  $1 \text{ nm}$  se obtienen detalles de visualización en la superficie del material. Las medidas realizadas por el AFM son de la imagen y fuerza; en la primera hace un barrido con la punta sobre la región de la superficie, en este proceso de barrido, la fuerza inter-atómica entre los átomos de la punta y los de la superficie, provocan flexiones sobre el listón, la cual es registrada con un sensor, obteniendo una señal que es introducida en un circuito de realimentación. El AFM se realizó a cada probeta en modo de contacto en un área de  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ , lo que permitió observar las características morfológicas de los materiales CZTiS y CZSnS,

### 3.1.1. Diseño experimental

El tratamiento de los datos se hizo por medio de un análisis de la varianza, igualmente para corroborar que los datos de la espectroscopía de impedancia están bien tomados se hará uso de la trasformada de Kramer-Kronig ya que éstas describen la relación que existe entre las partes real e imaginaria de algunas funciones complejas analíticas, por tanto se pueden usar para calcular la parte real a partir de los datos complejos de la impedancia u obtener la parte imaginaria a partir de los datos reales de los espectros de impedancia tomados en el laboratorio, es decir, con las KK se puede analizar funciones de respuesta en sistemas físicos.

Por último, se realizaron los modelos matemáticos que ajustaron y relacionaron las diferentes temperaturas de síntesis en los tiempos estipulados con la conductividad del material fabricado, estos se fundamentan con los datos de la espectroscopía de impedancia de los dos materiales cerámicos fabricados en el laboratorio de la Uptc descritos anteriormente.

Ahora bien, la conductividad eléctrica además de ser una medida de la capacidad de un material para dejar pasar corriente eléctrica a través de él, también se define como la inversa de la resistividad, por tanto, los espectros de la impedancia son de suma importancia ya que ésta es una magnitud compleja, formada por los valores de la resistencia (parte real), e inductancia y capacitancia (parte imaginaria). Con lo anteriormente expuesto se considera, que las variables las cuales permitirán de cierta forma predecir y cuantificar el comportamiento de los dos materiales fotovoltaicos de tipo CZTS, son:

*Variables independientes:* El tiempo de síntesis (tiempo de reacción hidrotérmica del material en el reactor). La temperatura de síntesis (tratamiento hidrotérmico del material en el reactor, en un rango de temperaturas de 200°C a 300°C), la composición del material CZTS, ( $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ).

*Variables fijas:* Espesor y diámetro del material fabricado (material en forma de pastilla), la frecuencia utilizada en la toma de los espectros de impedancia,

*Variable dependiente:* La respuesta eléctrica. (Conductividad del material)

Básicamente, la propuesta busca la creación de un tipo de estructura cristalina como material fotovoltaico CZTS ( $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ ), ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ), bajo condiciones químicas estipuladas sin variar su composición (estequiometría), respuesta que se analizará en función del tiempo y la temperatura de síntesis; inicialmente se hace un tratamiento tomando como única variable la temperatura, dejando fijos el tiempo y el material, con lo cual se observa y analiza que tipo de respuesta eléctrica se puede obtener.

En una segunda etapa se hace variar el tiempo y la temperatura de síntesis con el fin de analizar los posibles cambios que se obtienen en la respuesta eléctrica, como tercera etapa se hace variar el compuesto CZTS (esto es cambiar el titanio por estaño), observando las posibles diferencias y comportamientos eléctrico que adquiere el material. Otras variables fijas que se toman son las velocidades de calentamiento y enfriamiento, la presión del sistema y tipo de atmósfera de trabajo.

Se conoce como *parámetro* al dato que se considera como imprescindible y orientativo para lograr evaluar o valorar una determinada situación. En este sentido, y para nuestro caso, los parámetros considerados son la frecuencia, los datos reales e imaginarios y el modulo, obtenidos de los espectros de la impedancia de los materiales CZTS en estudio, para con ellos ajustar el mejor modelo matemático buscado.

Teniendo en cuenta la información dada en la Tabla 3.1, se necesitan como mínimo sintetizar y analizar 30 pastillas fotovoltaicas CZTS en función del tiempo y la temperatura de síntesis. Para analizar la variable de respuesta (Conductividad del material) y crear el modelo, se tendrá en cuenta las diferentes combinaciones entre las interacciones de los factores: Material ( $x_1$ ), Tiempo ( $x_2$ ) y Temperatura ( $x_3$ ).

Como se puede observar el factor  $x_1$  tiene dos niveles, el factor  $x_2$  tiene 5 niveles

y el factor  $x_3$  tiene 3 niveles, en total habrá  $2 \times 3 \times 5 \times n$  observaciones totales si se hacen  $n$  réplicas del experimento completo, y es necesario como mínimo hacer dos réplicas ( $n \geq 2$ ) para determinar una suma de cuadrados debidas al error si todas las interacciones posibles están incluidas en el modelo. Una posible forma del modelo puede ser el siguiente:

$$y_{ijkl} = \mu + \tau_i + \beta_j + \gamma_k + (\tau\beta)_{ij} + (\tau\gamma)_{ik} + (\beta\gamma)_{jk} + (\tau\beta\gamma)_{ijk} + \epsilon_{ijkl}$$

donde:

$$\left\{ \begin{array}{l} i = 1,2, \\ j = 1,2,3 \\ k = 1,2,3,4,5 \\ l = 1,2. \end{array} \right.$$

y

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu \text{ es el efecto promedio global,} \\ \tau_i \text{ es el efecto del nivel } i\text{-ésimo del factor } x_1 \\ \beta_j \text{ es el efecto del nivel } j\text{-ésimo del factor } x_2 \\ \gamma_k \text{ es el efecto del nivel } k\text{-ésimo del factor } x_3 \\ (\tau\beta)_{ij} \text{ es el efecto de la interacción entre } \tau_i \text{ y } \beta_j \\ (\tau\gamma)_{ik} \text{ es el efecto de la interacción entre } \tau_i \text{ y } \gamma_k \\ (\beta\gamma)_{jk} \text{ es el efecto de la interacción entre } \beta_j \text{ y } \gamma_k \\ (\tau\beta\gamma)_{ijk} \text{ es el efecto de la interacción entre } \tau_i, \beta_j \text{ y } \gamma_k \\ \epsilon_{ijkl} \text{ es un componente de error aleatorio} \end{array} \right.$$

escrito de otra forma este modelo se puede ver como:

$$y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3 + \beta_{123}x_1x_2x_3 + \epsilon$$

Una vez conseguido el modelo se realizaran pruebas con datos reales de tal forma que se pueda verificar la confiabilidad del modelo en las predicciones mencionadas, o poder realizar cambios para ajustar los parámetros necesarios que ayuden a mejorar el modelo creado. El programa computacional realizado ayudará a observar cuáles son las condiciones de obtención químicas necesarias para los materiales fotovoltaicos CZTS, graficar y analizar el comportamiento y la respuesta eléctrica a partir de los espectros de impedancia en dichos materiales en función de las variables independiente tiempo y temperatura.

### 3.2. Síntesis y obtención del material

Para obtener el material CZTiS, ( $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ ) y CZSnS ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ), se realizó un proceso de sintetizado implementando una ruta hidrotérmica bajo dos etapas de reacción. Las muestras de  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  y  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  se sintetizaron a partir de nitratos correspondientes de Cu ( $\text{NO}_3$ )<sub>2</sub>, Zn ( $\text{NO}_3$ )<sub>2</sub>, Sn ( $\text{NO}_3$ )<sub>2</sub>, con soluciones en concentración 1 mol L<sup>-1</sup> todas de Merck. La fuente de S era tiourea y la fuente de Ti, isopropóxido de titanio 99,99%. Los cationes correspondientes para CZTiS y CZSnS se dosificaron en un autoclave de acero revestido con teflón, que se sellaron herméticamente y se proporcionaron con agitación magnética a 150 rpm y una presión aproximadamente de 600 psi.

Cada composición fue llevada a unas condiciones de reacción adecuada durante 24, 48 y 72 horas; dichas soluciones se trataron a temperaturas de síntesis establecidas en función de los criterios termodinámicos para formar la kesterita. Se fabricaron dos tipos de materiales CZTS con estequiometrías específicas, uno con titanio y otro con estaño denominados CZTiS, ( $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ ) y CZSnS ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ), cada uno a temperaturas de síntesis entre 200 y 300°C con intervalos de 25 grados Celsius (200, 225, 250, 275 y 300°C), para un total de 30 muestras del material deseado, 15 compuestos de CZTiS y 15 de CZSnS, como se muestra a continuación, Tabla 3.1 .

Síntesis hidrotérmica de los materiales CZTS			
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$		$\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$	
Temperatura (°C)	Tiempo (Horas)	Temperatura (°C)	Tiempo (Horas)
200	24	200	24
	48		48
	72		72
225	24	225	24
	48		48
	72		72
250	24	250	24
	48		48
	72		72
275	24	275	24
	48		48
	72		72
300	24	300	24
	48		48
	72		72

Tabla 3.1: Variables y los tipos de celdas CZTS

Terminada esta etapa se obtuvo un precipitado de color negro, el material aún con impurezas efecto del proceso de síntesis, fue lavado en forma constante y repetida con etanol absoluto, para purificarlo y reducir el efecto de impurezas causadas en el proceso, luego fue secado en un horno de calentamiento a 100°C durante una hora obteniendo el material deseado en forma de polvo compacto; posteriormente, de cada compuesto obtenido se compactaron 0.3 gramos uniaxialmente a 10 MPa, consiguiendo probetas circulares con diámetros de 10 mm y un espesor de 1.0 mm.

Al material obtenido en forma de pastilla, se le realizaron análisis por medio de difracción de rayos X (DRX), espectroscopia electrónica de rayos X (XPS), Microscopía electrónica de barrido (MEB), Microscopía Raman, Microscopía Ultravioleta UV-vis, Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), Espectroscopia de impedancia en estado sólido (IS) y espectroscopia electroquímica (EIS); además se le realizó un análisis estadístico y matemático, haciendo uso de las transformadas de Kramers-Kronig, con el objeto de encontrar la probabilidad de éxito del proceso experimental y de corroborar que la información obtenida con el método de impedancias es correcta; una vez conseguida ésta información se realizaron los respectivos modelos matemáticos de la conductividad en función de la temperatura de síntesis y conductividad versus tiempo de síntesis

Con el propósito de mejorar las condiciones eléctricas del material, se realizó una etapa posterior, para esto los materiales CZTiS y CZSnS sintetizados a 72 horas y temperaturas de síntesis de 250, 275 y 300°C fueron nuevamente macerados en un mortero de ágata, hasta conseguir un polvo con un tamaño de grano considerable; el polvo obtenido fue depositado en una navecilla de porcelana para realizar tratamiento térmico a elevadas temperaturas, realizándole a cada probeta un tratamiento término adicional; para ello, cada muestra fue calcinada a 550°C en un horno tubular por una hora en atmósfera de nitrógeno con un flujo de 20 ml min<sup>-1</sup>, en un horno cilíndrico carbolite, tipo STF 15/180, generando una descomposición térmica o un cambio de estado en su constitución física o química. Posteriormente el material se vuelve a compactar y se le realiza la caracterización necesaria para verificar el tipo de compuesto, se hallan nuevos datos de impedancia en estado sólido donde se puede observar por medio de los diagramas de Nyquist y la información numérica obtenida, el mejoramiento de la conductividad de los materiales.

### 3.2.1. Caracterización

Una vez obtenido los materiales, en cada caso, se les realizó un análisis por difracción de rayos X, (DRX) microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía RAMAN y Espectroscopia ultravioleta-visible UV-VIS, técnicas que permitirán realizar la caracterización del material y que ayudarán a comprobar las propiedades estructurales y cristalinas del material, así como poder obtener el band-gap del mismo. Este protocolo permitió hacer un proceso de selección de las muestras sintetizadas mas relevantes, para proseguir con las posteriores pruebas de caracterización de mayor profundidad y detalle.

De las etapas preliminares se seleccionaron los materiales CZTiS y CZSnS obtenidos a 72 horas, 250°C, 275 y 300°C cada uno. A los materiales seleccionados del proceso anterior, se le realizó un tratamiento adicional de calcinado a 550°C con flujo de nitrógeno gaseoso, y posteriormente fueron sometidos a un proceso de

---

caracterización por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y espectroscopia de impedancias en estado sólido con el fin de seleccionar aquellos que desde el punto de vista químico, estructural, composicional y de respuesta eléctrica, puedan ser utilizados para el diseño de sistemas fotovoltaicos. Los materiales derivados de esta etapa, serán evaluados desde el punto de vista de la impedancia como factor relevante en el desarrollo del presente trabajo, mediante la implementación de las transformadas de KK.

---

## 4

# Resultados y Conclusiones

La caracterización estructural, se realizó a las muestras sintetizadas de CZTiS y CZSnS por el método hidrotermico, las cuales fueron tratadas a tiempos y temperaturas de reacción de 24, 48 y 72 horas con temperaturas de 200, 225, 250, 275 y 300°C sin ningún tratamiento adicional. Esto con el fin de seleccionar las muestras que presentaron mejor comportamiento cristalográfico.

### 4.1. Resultados obtenidos por medio de DRX

En todos los casos se observó (Figuras 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6) que los materiales presentaron una orientación preferencial en el plano (1 2 1), con un sistema cristalino tetragonal y un grupo espacial  $I-42m$ , lo cual es característico de la fase tipo kesterita; para ello se realizó una comparación de las posiciones  $2\theta$  encontradas experimentalmente, con respecto a las reportadas en el PDF card 00-026-0575, en donde se reportan unos parámetros de celda  $a = b = 5.427 \text{ \AA}$  y  $c = 10.848 \text{ \AA}$ ; con lo que se corroboró que el material analizado corresponde a las dos estequiometrias planteadas en el proyecto CZTiS ( $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ ) y CZSnS ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ )



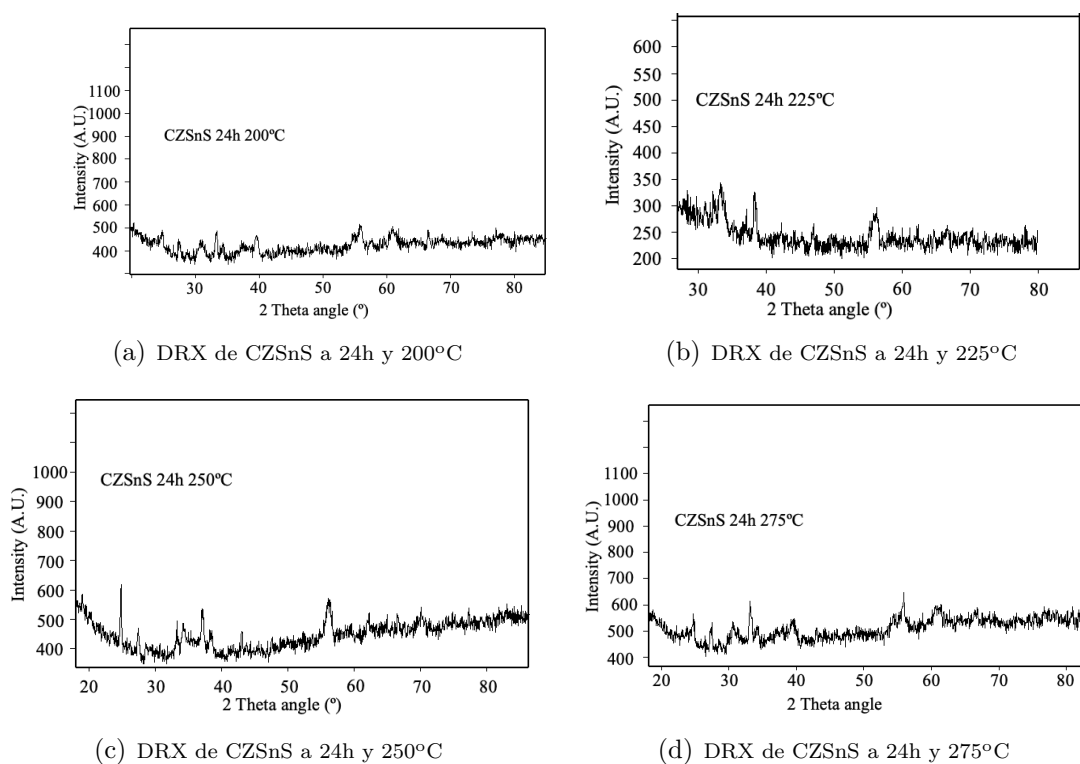


Figura 4.1: Difractogramas de los materiales (CZSnS) sintetizadas por 24h a diferentes temperaturas

Un procedimiento similar se realizó para los materiales sintetizados de CZTiS, encontrando los siguientes difractogramas.

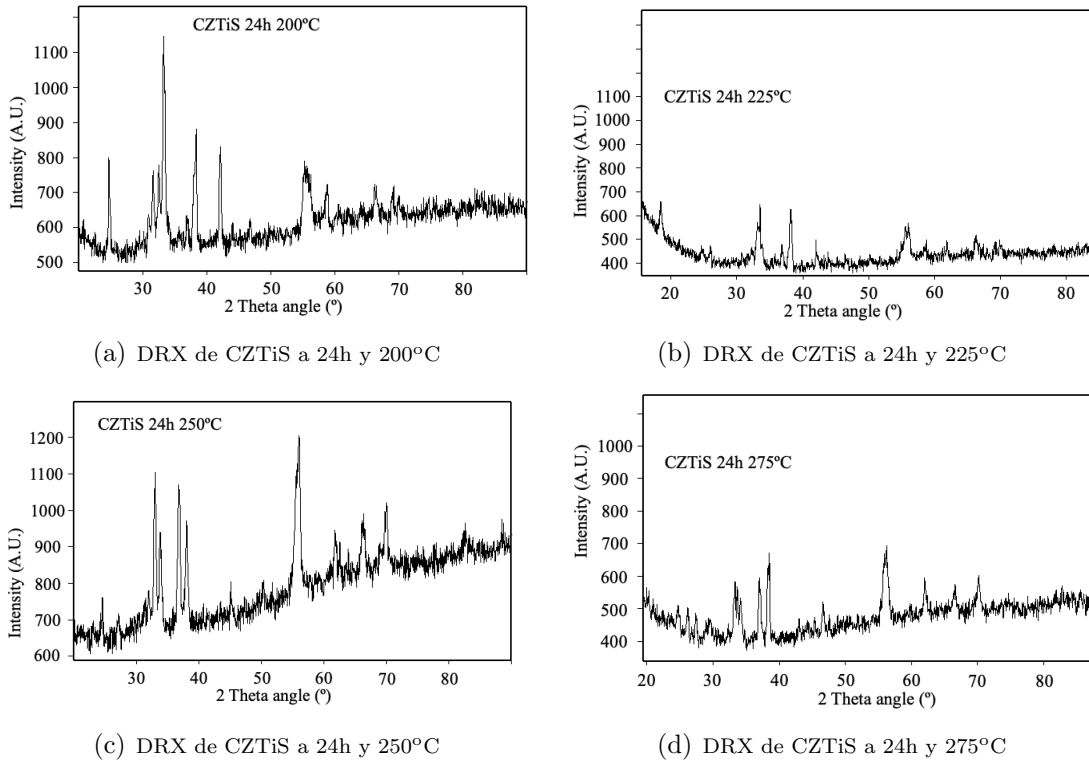


Figura 4.2: Difractogramas de los materiales (CZTiS) sintetizadas por 24 h a diferentes temperaturas

Parámetros de red de los materiales CZTS a 24h, entre 200 y 300°C sin tratamiento térmico posterior				
	Datos Cristalográficos de CZTiS a 24h y 200°C, .cif	Datos Cristalográficos CZTiS a 24h y 225°C	Datos Cristalográficos de CZSnS a 24h y 200°C, .cif	Datos Cristalográficos de CZSnS a 24h y 225°C
Estructura Cristalina	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal
Grupo espacial	$I-42$ (121)	$I-42$ (121)	$I-42$ (121)	$I-42$ (121)
Parámetros de red	$a = b = 5.427 \text{ \AA}$ $c = 10.848 \text{ \AA}$	$a = b = 5.427 \text{ \AA}$ $c = 10.848 \text{ \AA}$	$a = b = 5.435 \text{ \AA}$ $c = 10.8464 \text{ \AA}$	$a = b = 5.435 \text{ \AA}$ $c = 10.8464 \text{ \AA}$
Ángulo entre ejes	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Tabla 4.1: Parámetros de red en materiales elaborados con tiempo de 24h y temperatura de síntesis de 200 a 300°C sin tratamiento posterior

Dicha caracterización se realizó por medio de difracción de rayos X (DRX), técnica que se usó en este trabajo para validar los sólidos obtenidos; la implementación se realizó en un equipo PANalytical X'pert PRO MPD (equipado con un detector X'celerator X'ultra rápido en configuración Bragg-Bretano, usando la radiación  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=1.54\text{\AA}$ ); cada difractogramas fue tomado entre  $10$  y  $90^\circ$ ) y los resultados se analizaron usando el programa X'Pert High Score y el programa FullPro Suite y las bases de datos de difracción ICDD, realizándoles posteriormente un proceso

de refinamiento Rietveld, con ayuda de programas como X'pert HighScore Plus y GSAS; en donde se consiguió comparar los difractogramas experimentales con los teóricos, además de obtener información de la estructura cristalina la cual es concordante con una geometría tetragonal tipo kesterita.

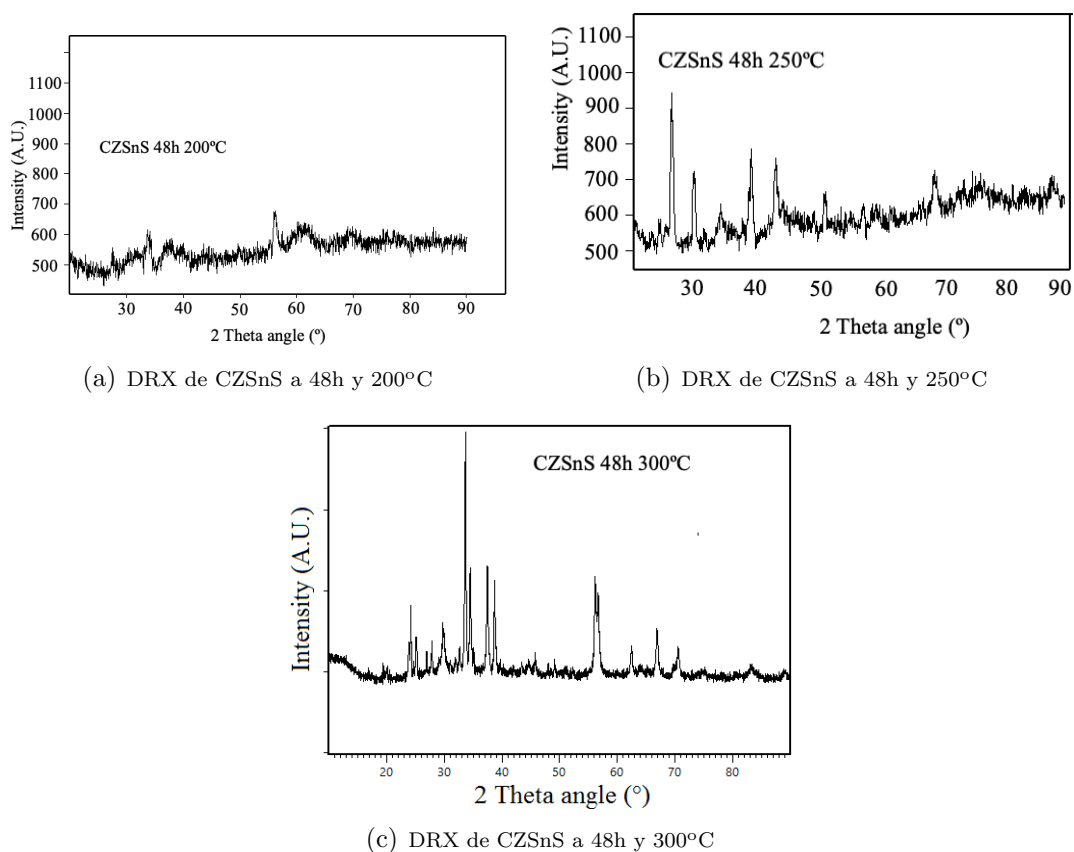


Figura 4.3: Difractogramas de los materiales (CZSnS) sintetizadas por 48h a diferentes temperaturas

El proceso de difracción de rayos X DRX, se repitió para el material CZTiS, evidenciando los siguientes difractogramas

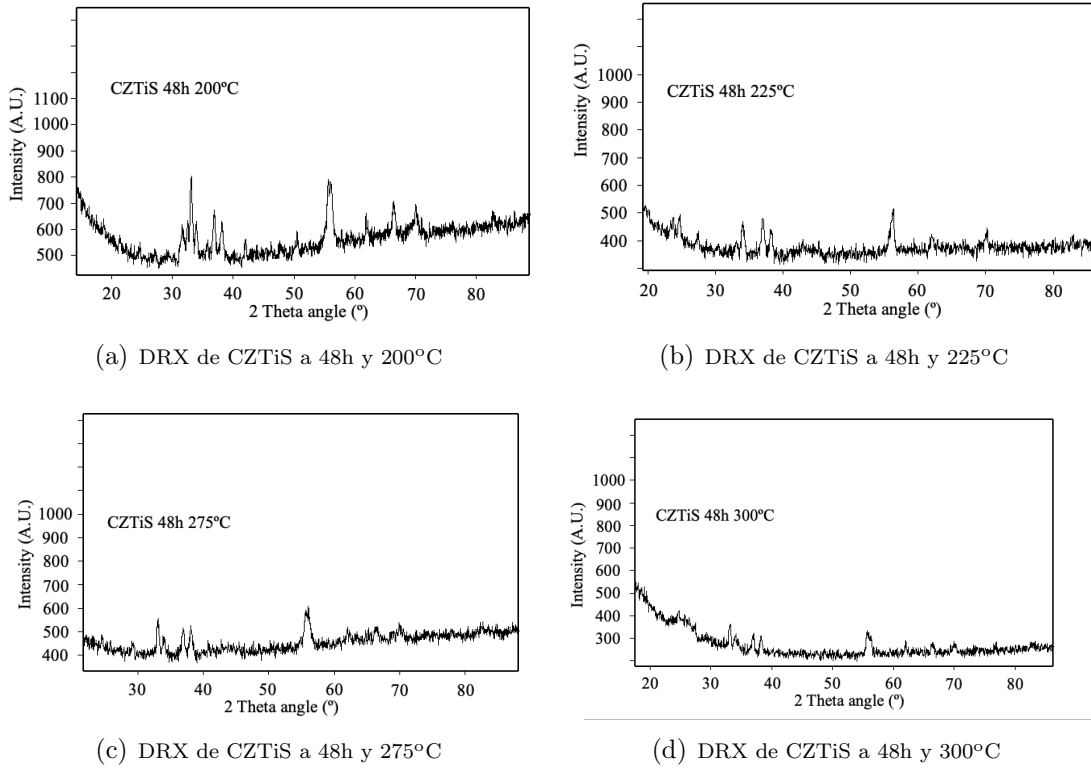


Figura 4.4: Difractogramas de los materiales (CZTiS) sintetizadas por 48h a diferentes temperaturas

Parámetros de red de los materiales CZTS a 48h, entre 200 y 300°C sin tratamiento térmico posterior				
	Datos Cristalográficos de CZTiS a 48h y 275°C, .cif	Datos Cristalográficos CZTiS a 48h y 300°C	Datos Cristalográficos de CZSnS a 48h y 250°C, .cif	Datos Cristalográficos de CZSnS a 48h y 300°C
Estructura Cristalina	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal
Grupo espacial	$I-42$ (121)	$I-42$ (121)	$I-42$ (121)	$I-42$ (121)
Parámetros de red	$a = b = 5.427 \text{ \AA}$ $c = 10.848 \text{ \AA}$	$a = b = 5.427 \text{ \AA}$ $c = 10.848 \text{ \AA}$	$a = b = 5.435 \text{ \AA}$ $c = 10.8464 \text{ \AA}$	$a = b = 5.435 \text{ \AA}$ $c = 10.8464 \text{ \AA}$
Ángulo entre ejes	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Tabla 4.2: Parámetros de red en materiales elaborados con tiempo de 48h y temperatura de síntesis de 200 a 300°C sin tratamiento posterior

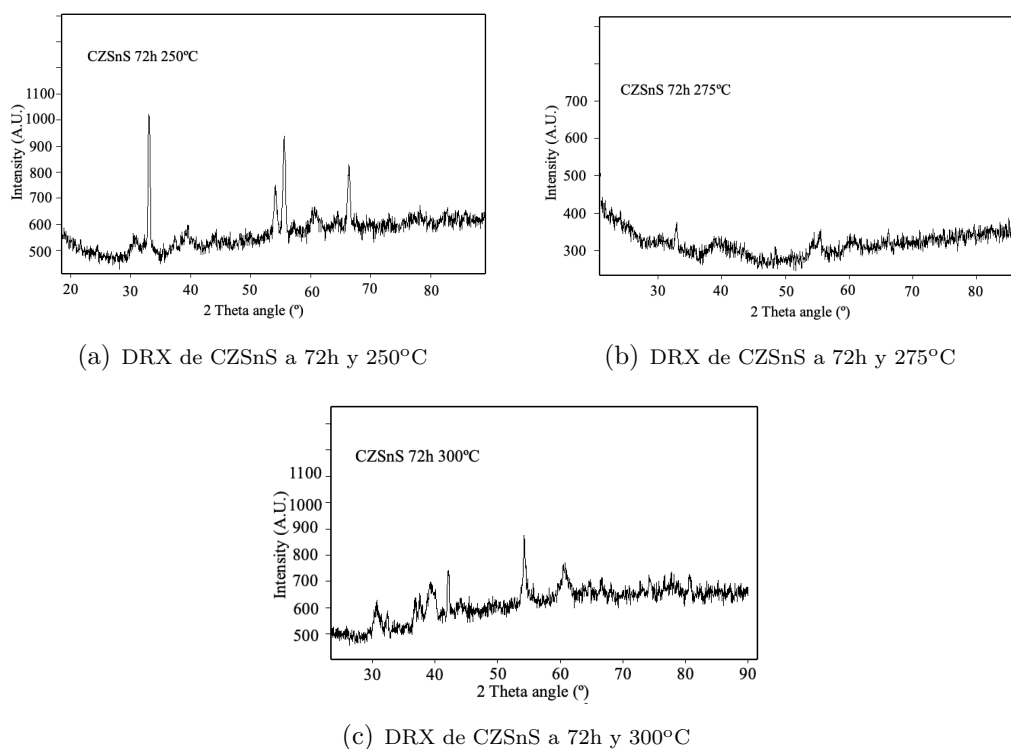


Figura 4.5: Difractogramas de los materiales (CZSnS) sintetizadas por 72 h a diferentes temperaturas

De igual forma los difractogramas para los materiales CZTiS a 72 horas se pueden ver en las siguientes Figuras 4.6, observando que a medida que el tiempo y la temperatura de reacción aumenta, los parámetros cristalográficos experimentales tienen mayor concordancia con respecto a los reportados de forma teórica (.cif); Indicando que el material tiende a organizarse correctamente, en concordancia con trabajos preliminares, en los cuales se ha determinado que los sistemas alcanzan un punto en el cual se logra la consolidación de la fase cristalina buscada, siendo un parámetro crítico en el proceso sintético.

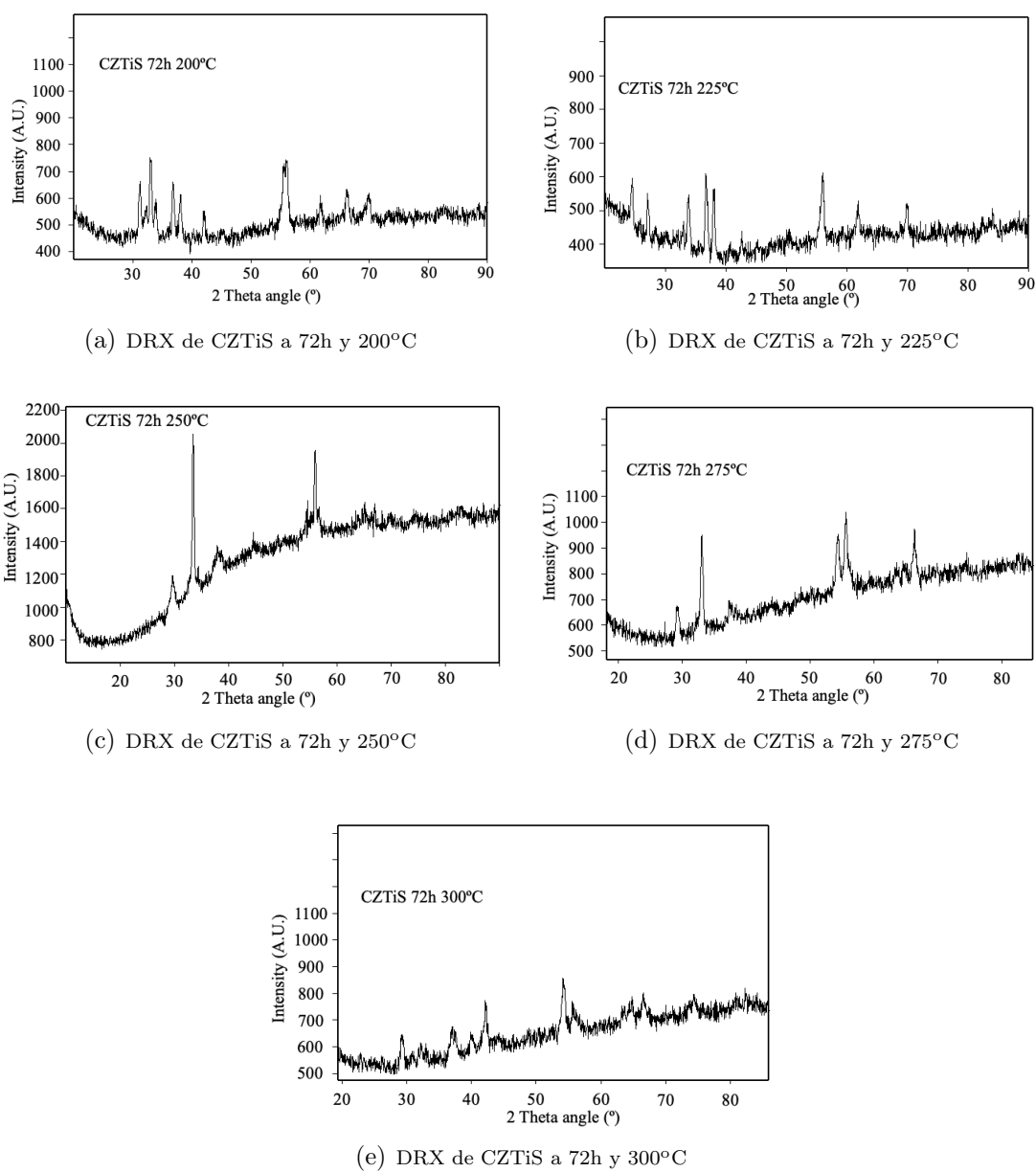


Figura 4.6: Difractogramas de los materiales (CZTiS) sintetizadas por 72 h a diferentes temperaturas

Parámetros de red de los materiales CZTS a 72h, 200 a 300°C sin tratamiento térmico posterior				
	Datos Cristalográficos de CZTiS a 72h y 225°C, .cif	Datos Cristalográficos CZTiS a 72h y 275°C	Datos Cristalográficos de CZSnS a 72h y 275°C, .cif	Datos Cristalográficos de CZSnS a 72h y 300°C
Estructura Cristalina	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal
Grupo espacial	$I-42$ (121)	$I-42$ (121)	$I-42$ (121)	$I-42$ (121)
Parámetros de red	$a = b = 5.427 \text{ \AA}$ $c = 10.848 \text{ \AA}$	$a = b = 5.427 \text{ \AA}$ $c = 10.848 \text{ \AA}$	$a = b = 5.435 \text{ \AA}$ $c = 10.8464 \text{ \AA}$	$a = b = 5.435 \text{ \AA}$ $c = 10.8464 \text{ \AA}$
Ángulo entre ejes	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Tabla 4.3: Parámetros de red en materiales elaborados con tiempo de 72h y temperatura de síntesis de 200 a 300°C sin tratamiento posterior

En cada figura se encontró, qué dependiendo del tiempo de reacción, las muestras presentan diferente cristalinidad; en donde a menor tiempo (24 horas), los sólidos tenderán a ser menos cristalinos, presentando una menor intensidad en sus señales y dando mayor posibilidad de que se formen diferentes fases secundarias, lo cual afectaría en el rendimiento del material, en cuanto a sus propiedades semiconductoras buscadas..

Las posibles fases secundarias encontradas son:  $\text{Cu}_7\text{S}_4$ ,  $\text{SZn}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , Tablas 4.4 las cuales se pudieron formar debido a la cinética de reacción propia de este tipo de sistemas, en los cuales se ha encontrado que estas fases secundarias evolucionan de forma aleatoria, conforme la estructura de la kesterita se va formando hasta alcanzar una conformación estable en la cual se alcanza el máximo de concentración de esta fase y se reduce la relacionada con otras fases, que igual estarán presentes en bajas concentraciones..

Los reportes confirman que la formación de fases secundarias perjudican los parámetros eléctricos del material en estudio, por ende para detener su posible aparición durante el proceso de síntesis y el tratamiento térmico, se estipulan parámetros idóneos [46], controlando al máximo el proceso de síntesis, de tal manera que ayuden a mejorar la calidad del material a sintetizar.

Pattern List						
Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displ.[ $2\theta$ ]	Scale Fac.	Chem. Formula
	98-004-8887	42	Copper Tin Sulfide	0.000	0.882	$\text{Cu}_{2.666}\text{S}_{3.999}\text{Sn}$
	98-006-2319	25	Digenite high	0.000	0.324	$\text{Cu}_7\text{S}_4$
	98-001-7502	17	Wurtzite 2H	0.000	0.356	$\text{SZn}$
	98-004-8716	11	Chalcocite high	0.000	0.126	$\text{Cu}_2\text{S}$

Tabla 4.4: Caracterización estructural por DRX de CZSnS a 250°C - 72h, por medio del programa X'Pert High Score

### 4.1.1. Resultados obtenidos por medio de MEB

El análisis realizado por medio del Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) o Scanning Electron Microscope (SEM), permitió la caracterización morfológica y analítica de algunos materiales en estudio, con esta técnica se pudo obtener imágenes de las superficies de los materiales, con lo cual se pudo observar el tamaño de grano con distribución heterogénea y la distancia entre estos. Las imágenes conseguidas por el MEB se generan por interacción de un haz de electrones que barre un área determinada sobre la superficie del material CZTS, creando una imagen que refleja las características superficiales de la muestra; éste barrido se realiza línea por línea sobre una pequeña zona rectangular, la cual se puede luego visualizar en forma amplificada.

El MEB también arrojó información sobre la segregación, las irregularidades morfológicas de los materiales sintetizados y el crecimiento de granos. Esta información se obtuvo gracias al bombardeo de electrones que genera el MEB sobre la muestra, tal bombardeo produce varias formas simultáneas de radiación así como la emisión de electrones secundarios. Cuando se detecta esta señal en un gran número de puntos del área en estudio, da lugar a la imagen que se visualizará en una pantalla, o fotografía por medio de una cámara adosada al equipo.

La caracterización realizada por medio del MEB, se le aplicó a varias muestras del material CZTS, obteniendo imágenes con aumentos de 10.000X, 8.000X y 3.000X, en las cuales se pueden apreciar medidas de 1, 2 y 5  $\mu\text{m}$ , con resolución espacial operando a 5.00 kV, y una distancia de trabajo mínima (WD) de 9.5 mm. Para obtener las imágenes de alta resolución se usó un equipo JOEL 2100 equipado con un cañón termiónico  $\text{LaB}_6$ , con voltaje de aceleración de 2kV y dotado de una cámara CCD. Con los análisis realizados por medio del MEB, se pudo determinar las morfologías del material con la obtención de sólidos de forma irregular y heterogénea, en concordancia con el método de síntesis propuesto, en el cual se observan conformaciones que oscilan entre los 2 y 50 micrones.

Las morfologías de las superficies obtenidas por el MEB, se pueden observar en las Figuras 4.7, 4.8, 4.9. Los resultados mostrados en la Figura demuestran que el sistema sintetizado en diferentes tiempos de reacción y a una temperatura fija, no presenta una morfología homogénea, de lo contrario se observa la formación de conglomerados heterogéneos, pues los estudios hechos por Wang et al, [47] han conseguido demostrar que la morfología del material se ve mejorada con incrementos en la temperatura de síntesis, dado que se disminuye notoriamente la formación de aglomerados amorfos.



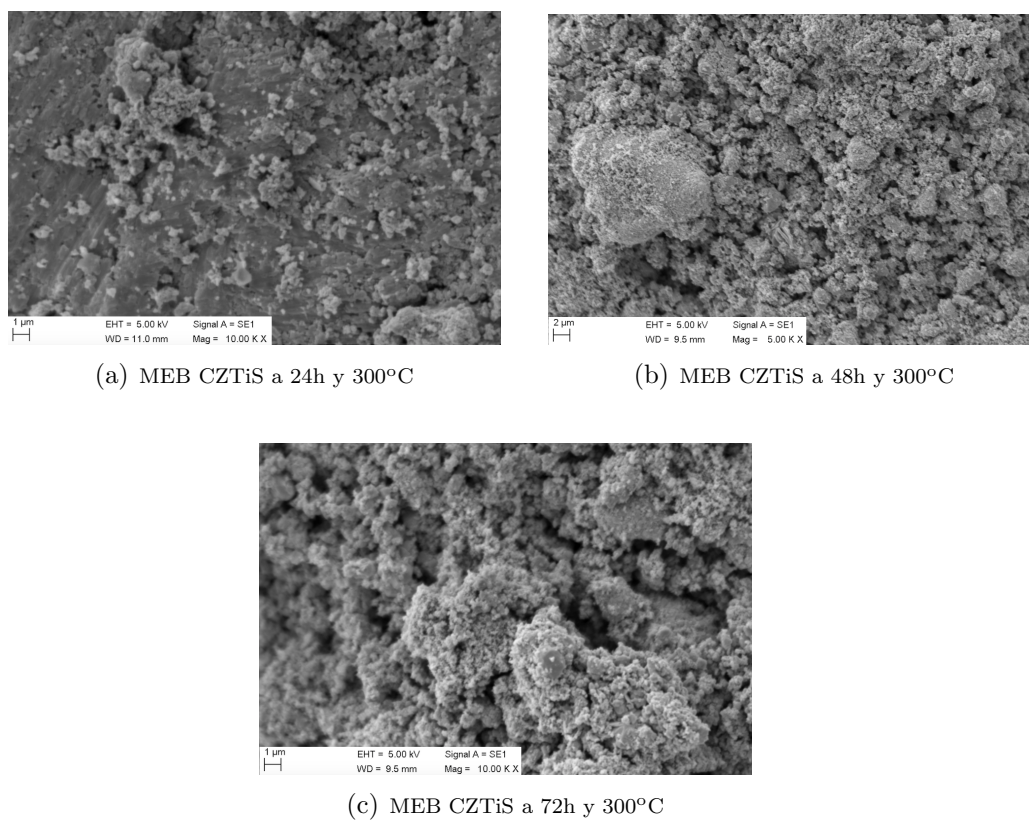


Figura 4.7: Micrografías electrónicas de barrido para CZTiS a 24h, 48h, 72h y 300°C respectivamente

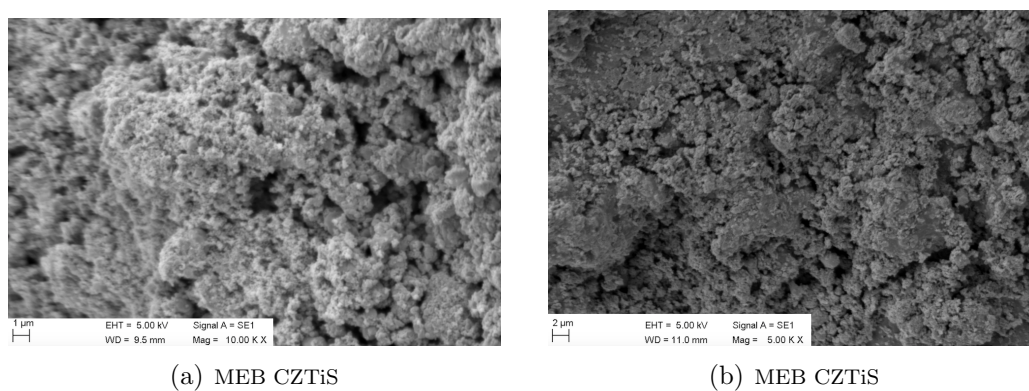


Figura 4.8: Microscopía electrónica de barrido para CZTiS

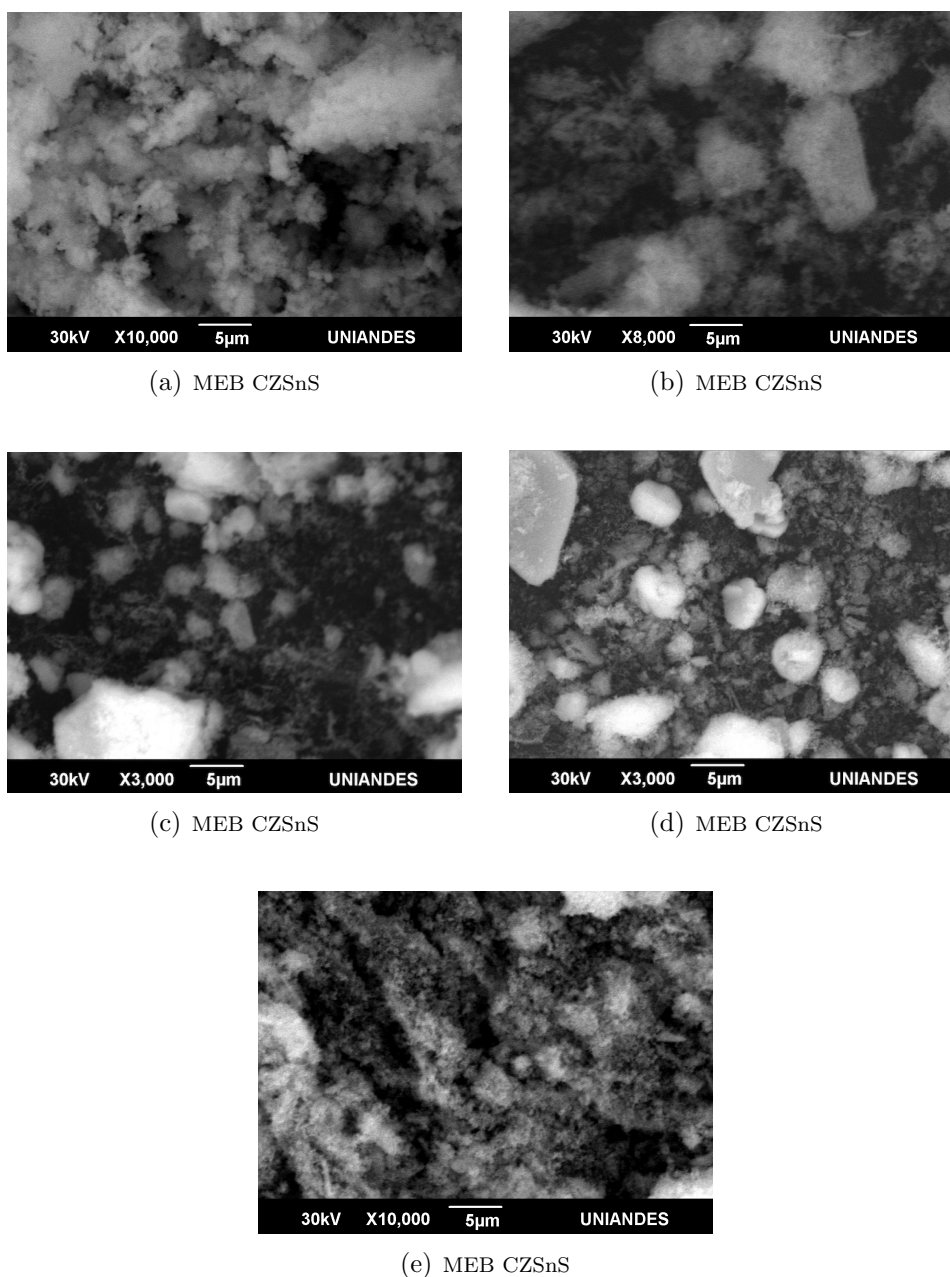


Figura 4.9: Microscopía electrónica de barrido para CZSnS

Así finalmente, es claro que el efecto del tiempo de reacción tiene una connotación positiva pues mejora de forma notable la homogeneidad de los materiales y servirá de base para su empleo en procesos de conducción en los cuales la homogeneidad morfológica, química y estructural juega un papel crucial en el desempeño de los mismos, lo cual se evidenció como factores dependientes del tiempo de reacción.

### 4.1.2. Resultados por Espectroscopia Raman en materiales CZTS

En la obtención de los espectros Raman, la muestra en polvo de cada una de las muestras se deposita sobre la plataforma de análisis del equipo. Los espectros Raman se obtuvieron bajo condiciones generales para todas las muestras, Tabla 4.5 y algunas particularidades para cada muestra, realizando un barrido entre 0 y 1800  $\text{cm}^{-1}$ .

Las condiciones específicas se determinaron después de hacer la exploración con los tres láseres (473, 532 y 785 nm) y un barrido en el rango de adquisición de 0 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , una vez realizada esta exploración se escogió el rango de 20 - 1800  $\text{cm}^{-1}$  como mejor rango de trabajo. La tabla 4.6 muestra la potencia del láser sobre las muestras de los materiales CZTiS y CZSnS, la cual varía de 1.46mW a 30.9 $\mu$ W debido a que algunas muestras presentan fotoquímica al ser irradiadas.

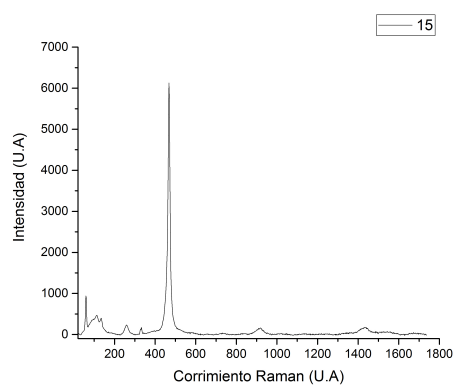
Condiciones generales para espectros Raman en materiales CZTiS y CZSnS			
Equipo	LabRam HR Evolution	Láser	532nm
Rango de Adquisición	20-1800 $\text{cm}^{-1}$	Objetivo	100X
Rejilla	600	Corrección de Fluorescencia	Sí

Tabla 4.5: Condiciones generales para los espectros Raman en materiales CZTiS y CZSnS

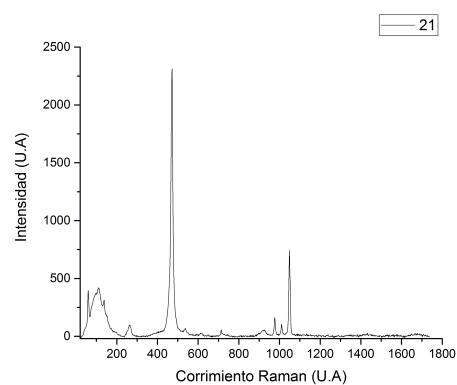
Condiciones específicas para los espectros Raman en materiales CZTiS y CZSnS			
Muestra	Tiempo de Integración	Acumulaciones	Potencia
CZTiS 24h 250°C	20	10	839 $\mu$ W
CZTiS 48h 225°C	10	10	322 $\mu$ W
CZTiS 48h 275°C	10	20	161 $\mu$ W
CZTiS 72h 200°C	10	20	30.9 $\mu$ W
CZTiS 72h 300°C	10	20	322 $\mu$ W
CZSnS 24h 200°C	20	10	839 $\mu$ W
CZSnS 48h 250°C	20	20	30.9 $\mu$ W
CZSnS 72h 250°C	20	10	161 $\mu$ W
CZSnS 72h 275°C	20	10	161 $\mu$ W
CZSnS 72h 300°C	30	20	839 $\mu$ W

Tabla 4.6: Condiciones específicas para los espectros Raman en para materiales CZTiS y CZSnS

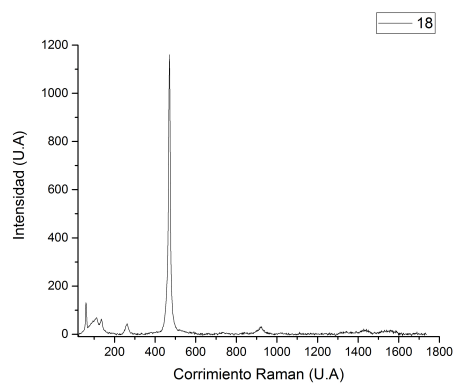
Las Figuras 4.10 y 4.11 muestran los espectros Raman de los materiales CZTiS y CZSnS obtenidos bajo diferentes tiempos y temperaturas de síntesis sin tratamiento térmico, el análisis de los espectros Raman se realizó entre 100-600  $\text{cm}^{-1}$  donde se presentan las principales señales tanto del material esperado, así como evidencia de fases cristalinas adicionales



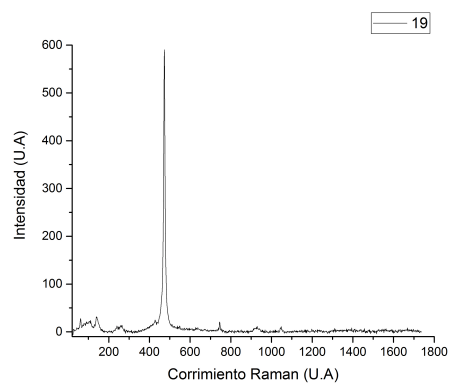
(a) Raman de CZTiS a 24h 250°C



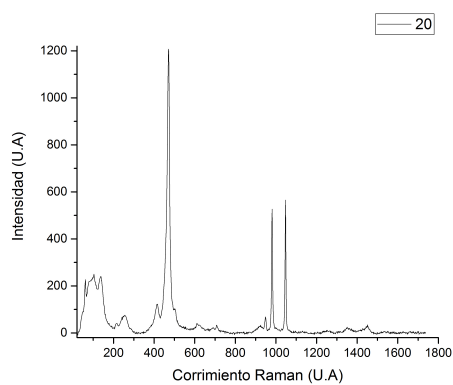
(b) Raman de CZTiS a 48h 225°C



(c) Raman de CZTiS a 48h 275°C



(d) Raman de CZTiS a 72h 200°C



(e) Raman de CZTiS a 72h 300°C

Figura 4.10: Caracterización estructural por Espectroscopia Raman de CZTiS con tiempo de 24, 48 y 72h, y temperatura de síntesis de 200, 225, 250, 275 y 300°C

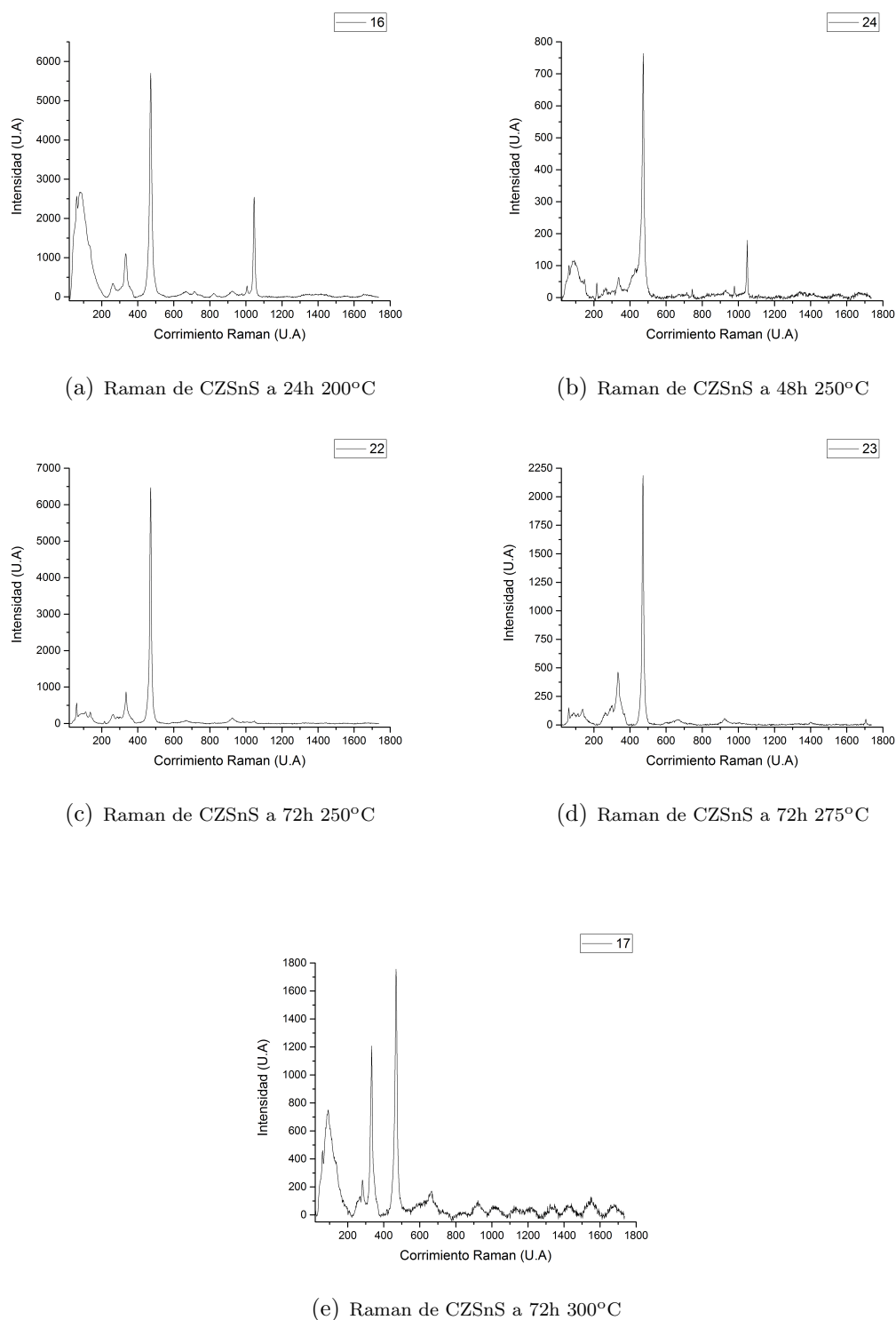


Figura 4.11: Caracterización estructural por Espectroscopia Raman de CZSnS con tiempo de 24, 48 y 72h, y temperatura de síntesis de 200, 250, 275 y 300°C

Después de un análisis detallado de las muestras en Raman, es claro que al igual

que en casos anteriores el tiempo de reacción juega un papel crucial en la reducción de fases secundarias o fases no buscadas. Se evidenció que las intensidades de las señales Raman cambian de forma evidente en función de la temperatura, permitiendo establecer que la obtención de una fase más pura del material, no siempre responde a un incremento térmico y que por el contrario se pueden establecer condiciones específicas para cada sistema.

Dicho efecto ha sido evidenciado en diferentes trabajos en los cuales las señales más prominentes de la fase buscada se localiza sobre los 338-350  $\text{cm}^{-1}$ . Las señales adicionales, se relacionan con fases secundarias de fases tetragonales de  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , que se forman en la dinámica hidrotérmica de obtención de las kesteritas, pero que se pueden eliminar de forma posterior con tratamientos térmicos secundarios. La presencia de fases de  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$ , localizados sobre los 318  $\text{cm}^{-1}$ , y de  $\text{SnS}$  sobre los 160-190  $\text{cm}^{-1}$ , evidencia que bajo ciertas condiciones de síntesis este tipo de sistemas puede favorecerse disminuyendo la calidad cristalográfica de los sólidos y dificultando el proceso de identificación posterior.

#### **4.1.3. Resultados obtenidos por medio de impedancias en CZTiS y CZSnS**

Las propiedades eléctricas del material CZTiS y CZSnS fueron analizadas por medio de medidas de conductividad en función de la temperatura de síntesis, para ello se utilizaron equipos capaces de medir impedancias, recopilando información tanto numérica como gráfica de la impedancia de una función de transferencia, la frecuencia, los módulos y las fase presentes en el sistema.

#### **4.1.4. Uso de las ecuaciones de KK para la confiabilidad de los datos de impedancias en CZTiS y CZSnS**

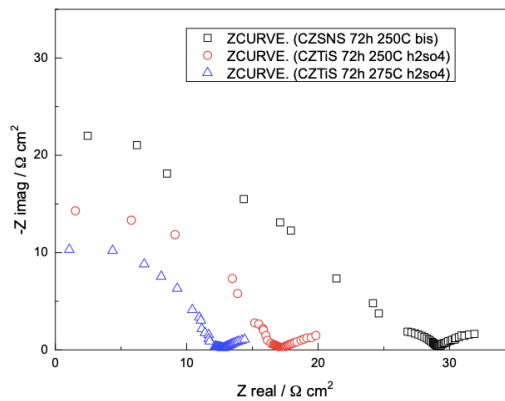
La verificación de los datos se realizó haciendo uso de las transformadas de Kramers-Kronig, por medio de la caracterización electroquímica aplicada a las muestras CZTiS y CZSnS. Esta caracterización se realizó en un potencióstato galvanostato mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), a temperatura ambiente, empleando una celda compuesta por el electrodo de trabajo con un área expuesta de 1  $\text{cm}^2$ , un electrodo de referencia de plata cloruro de plata  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  y un alambre de cobre como contra electrodo en una solución de agua; se eligió esta solución debido a que simula una solución homogénea. Las moléculas de agua son eléctricamente neutras pero su geometría las hace polarizables, es decir, que las cargas positivas y negativas están colocadas una frente a la otra. Una vez obtenida la información con esta técnica se utilizó la herramienta de Kramers-Kronig incorporada en el software para verificar los datos experimentales con los que arrojan las ecuaciones de Kramer-Kronig.

---

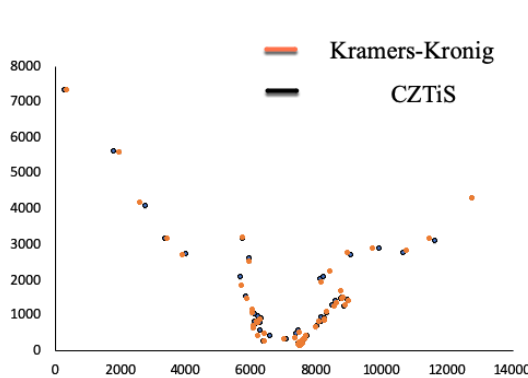
Los resultados mostraron un alto porcentaje de similitud entre los datos experimentales y los valores ajustados con estas ecuaciones, lo cual garantiza la confiabilidad del diseño experimental, pues el porcentaje de error de los valores reales e imaginarios de la impedancia es mínimo, como se muestra en la Tabla 4.7 y las Figura 4.12

Valores experimentales Vs valores obtenidos con Kramers-Kronig en CZTiS y CZSnS								
Núm	CZTiS				CZSnS			
	Z' - Exp	Z'' - Exp	Z' - KK	Z'' - KK	Z' - Exp	Z'' - Exp	Z' - KK	Z'' - KK
1	320.4	7305	376	7287	207.9	5406	179	5394
2	1796	5578	1837	5567	1800	5781	1975	5764
3	2768	4068	2689	4147	3773	5044	3595	5151
4	3359	3137	3436	3123	4364	4148	4438	4234
5	4113	2680	3932	2656	5010	3779	4930	3674
6	5758	3112	5762	3067	5766	2971	5560	3155
7	5841	2497	5908	2485	5949	2576	5968	2392
8	5669	1952	5714	1863	6272	2050	6017	1811
9	5865	1457	5874	1395	5683	1488	6072	1447
10	6027	887.6	5975	1002	6229	938.9	6059	1123
11	6223	1102	6162	1052	6104	1005	6046	1019
12	6322	871.9	6273	853	6428	1117	6228	860.2
13	6072	617	6097	589.3	5952	629.5	6207	561.6
14	6124	675	6188	674	6130	481.2	6093	554.3
15	6274	748	6178	747	6171	447.5	6228	539.5
16	6567	364	6178	389	6572	397.7	6208	389.6
17	6127	765	6201	694	6119	793.9	6189	498.6
18	6305	545	6393	478	6298	537.1	6436	461
19	6411	238.2	6433	226	6386	37.71	6418	231.4
20	7438	517	7338	317.3	6447	529	6341	308.9
21	7078	271	7029	294	6488	284	6531	285.8
22	7375	451	7487	480.2	6374	161.3	6486	80.38
23	7452	179.5	7477	203	6450	167.7	6480	212.6
24	7468	172	7488	124	6473	160.4	6493	116
25	7473	162.2	7458	157.6	6485	157.5	6455	154.3

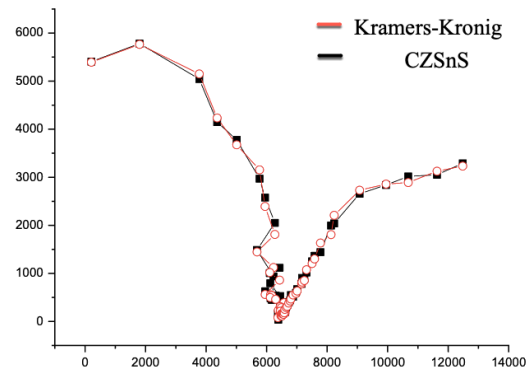
Tabla 4.7: Valores experimentales de los materiales CZTiS y CZSnS Vs valores obtenidos con las ecuaciones de Kramers-Kronig



(a) Impedancia Electroquímica de CZTiS y CZSnS



(b) Kramer-Kronig de CZTiS



(c) Kramer-Kronig de CZSnS

Figura 4.12: Gráficas de los valores experimentales de los materiales CZTiS y CZSnS Vs valores obtenidos con las ecuaciones de Kramers-Kronig

#### 4.1.5. Resultados por medio de Impedancias en estado sólido en CZTiS y CZSnS

Como ya se ha dicho la impedancia es una técnica en la que se le aplica una perturbación senoidal de potencial eléctrico a los materiales en estudio con frecuencias que varían dependiendo las propiedades físicas y químicas del material, obteniendo de esta perturbación aplicada, una respuesta de corriente eléctrica propia del material y con la cual se puede clasificar la conductividad del mismo. La impedancia al ser una técnica no destructiva se puede realizar varias veces a la misma muestra, esto con el fin de verificar la reproductividad de los datos arrojados por el equipo de espectrometría.

La toma de impedancias de materiales con propiedades eléctricas varía con la frecuencia del potencial aplicado, lo que significa que dicha frecuencia esta relacionada con las propiedades de tales materiales; estas propiedades se deben a la estructura física del material, a los procesos electroquímicos, o tal vez a la combinación de



ambos. [28]

Para la toma de las impedancias de estos materiales se usó una frecuencia de 1 Mega hertz de salida a 5k de llegada.

La corriente que evidencia los material con propiedades eléctricas tiene la misma frecuencia que el potencial aplicado, sin embargo la magnitud y la fase son diferentes, esto se debe a que la impedancia es el cociente entre el potencial aplicado y la intensidad de corriente, que según la ecuación 4.1

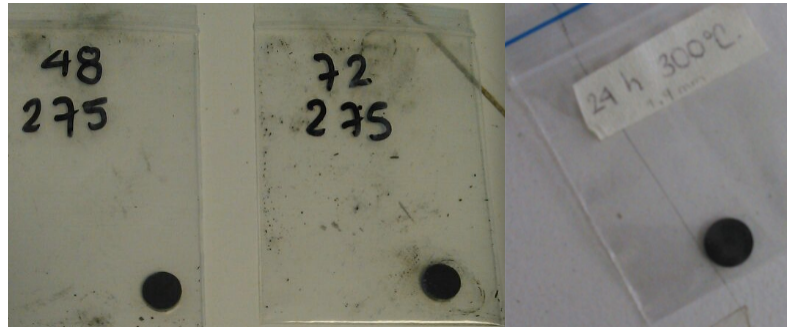


Figura 4.13: Pastillas de CZTiS y CZSnS compactadas uniaxialmente a diferentes tiempos y temperaturas de síntesis.

$$Z = \frac{E_0}{I_0} = \frac{E_0 \text{sen}(\omega t)}{I_0 \text{sen}(\omega t + \varphi)} \quad (4.1)$$

Donde  $E_0$  es el potencial,  $I_0$  es la intensidad,  $\omega$  es la frecuencia y  $\varphi$  es el desfase, lo que quiere decir que, la impedancia se puede expresar en función de una magnitud  $Z_0$  y un desfase  $\varphi$ .

Los resultados de la impedancia de los materiales CZTiS y CZSnS están representados por medio de los diagramas de Nyquist, obteniendo información sobre resistencia (con lo cual se puede calcular la conductancia), y reactancia (con la cual se puede hallar inductancia y capacitancia) del material. los diagramas de Bode, nos muestran información sobre el comportamiento del material en función de la frecuencia.

Los diagramas de Nyquist y Bode, y los valores de la respuesta eléctrica exhiben un buen comportamiento en su medición. Los datos se analizaron teniendo en cuenta las variables propuestas, registrando los valores máximos de los módulos (magnitud) de impedancia en cada medición; las propiedades ópticas y eléctricas con estructura de kesterita conseguidas en esta investigación, muestran materiales CZTiS y CZSnS con un comportamiento eléctrico favorable, pues los valores oscilan con potencias entre  $10^{-5}$  y  $10^{-4}$ , lo cual permite clasificar a los materiales elaborados como semiconductores, siendo una alternativa para la fabricación de celdas fotovoltaicas de bajo costo.

La información se puede ver en las Tablas 4.8, 4.9 y las Figuras, 4.14, 4.15, 4.16 y 4.17,

Impedancias de CZTiS con tiempo de síntesis de 72h						
T °C	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Medida 4	Medida 5	promedio
250	13036.76	10594.10	19903.71	18164.14	14678.25	<b>15276.18</b>
275	1785.34	8421.64	11432.14	16941.37	19802.21	<b>11676.54</b>
300	3938.44	19864.94	8765.01	6431.26	9166.45	<b>9633.22</b>

Tabla 4.8: Espectroscopía de impedancia (CZTiS) con tiempo de síntesis de 72h

Impedancias de CZSnS con tiempo de síntesis de 72h.						
T °C	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Medida 4	Medida 5	promedio
250	10413.87	9497.05	10198.98	4152.43	12471.11	<b>9346.68</b>
275	15607.10	12164.28	16310.33	7160.95	7149.81	<b>11678.81</b>
300	16792.04	27022.45	4617.92	5364.63	9742.29	<b>12707.86</b>

Tabla 4.9: Espectroscopía de impedancia (CZSnS) con tiempo de síntesis de 72h

La conductividad del material se obtuvo mediante la inversa de los valores máximos de los módulos de la impedancia de cada medición, como se indica en las Tablas 4.10 y 4.11, que se analizaron estadísticamente por medio del análisis de la varianza, obteniendo un factor de correlación favorable para la temperatura.

Conductividad de CZTiS con tiempo de síntesis de 72h						
T °C	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Medida 4	Medida 5	promedio
250	$7.67 \times 10^{-5}$	$9.43 \times 10^{-5}$	$5.02 \times 10^{-5}$	$5.50 \times 10^{-5}$	$6.81 \times 10^{-5}$	$6.89 \times 10^{-5}$
275	$6.01 \times 10^{-4}$	$1.18 \times 10^{-4}$	$8.74 \times 10^{-5}$	$5.90 \times 10^{-5}$	$5.04 \times 10^{-5}$	$1.75 \times 10^{-4}$
300	$2.53 \times 10^{-4}$	$5.03 \times 10^{-5}$	$1.14 \times 10^{-4}$	$1.55 \times 10^{-4}$	$1.09 \times 10^{-4}$	$1.36 \times 10^{-4}$

Tabla 4.10: Conductividad del material CZTiS con tiempo de síntesis de 72h

Conductividad de CZSnS con tiempo de síntesis de 72h						
T °C	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Medida 4	Medida 5	promedio
250	$9.60 \times 10^{-5}$	$1.05 \times 10^{-4}$	$9.80 \times 10^{-5}$	$2.40 \times 10^{-4}$	$8.01 \times 10^{-5}$	$1.24 \times 10^{-4}$
275	$6.40 \times 10^{-5}$	$8.22 \times 10^{-5}$	$6.13 \times 10^{-5}$	$1.39 \times 10^{-4}$	$1.39 \times 10^{-4}$	$9.42 \times 10^{-5}$
300	$5.95 \times 10^{-5}$	$3.70 \times 10^{-5}$	$2.16 \times 10^{-4}$	$1.86 \times 10^{-4}$	$1.02 \times 10^{-4}$	$1.20 \times 10^{-4}$

Tabla 4.11: Conductividad del material CZSnS con tiempo de síntesis de 72h

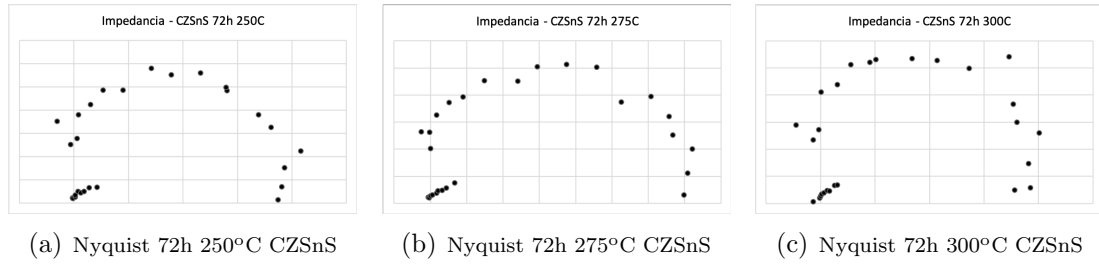


Figura 4.14: Diagramas de Nyquist para CZSnS

Los diagramas de Bode están representados por el logaritmo de la magnitud de la impedancia y el desfase ( $\varphi$ ), en función del logaritmo de la frecuencia. Con los diagramas obtenidos se puede detectar las regiones que son dominadas por los elementos resistivos (resistencia de disolución y de polarización) observando una pendiente de cero y con pendiente negativa de -1 aquellas regiones que están dominadas por elementos capacitivos, [28].

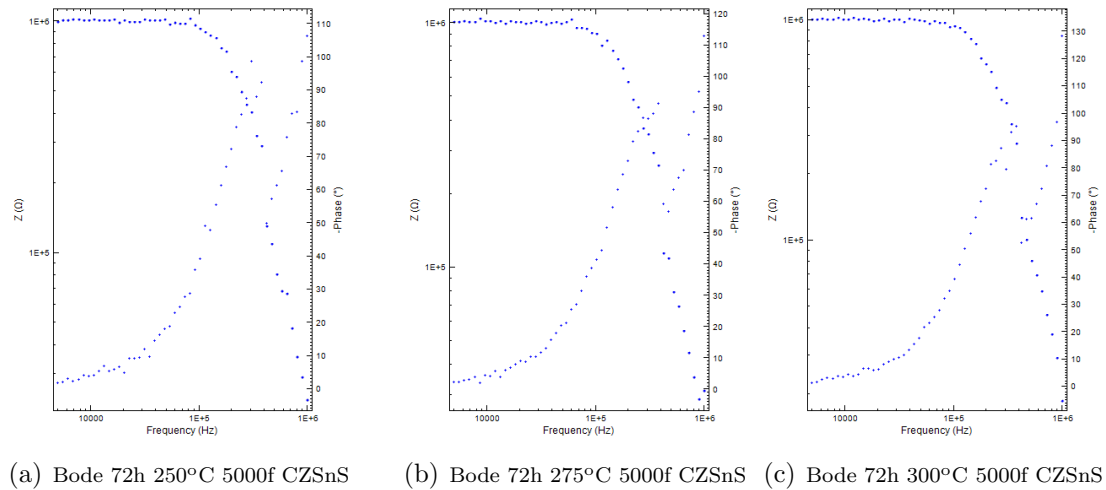


Figura 4.15: Diagramas de Bode para CZSnS

En los diagramas de Nyquist, cada punto representa el valor de la impedancia a la frecuencia determinada. Los valores que se obtienen a bajas frecuencias se representan en la parte derecha del diagrama y los datos a altas frecuencias se representan en la parte izquierda.

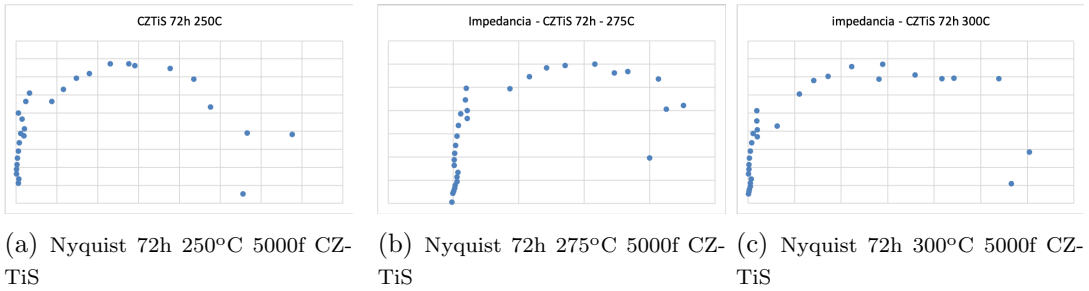


Figura 4.16: Diagramas de Nyquist para CZTiS

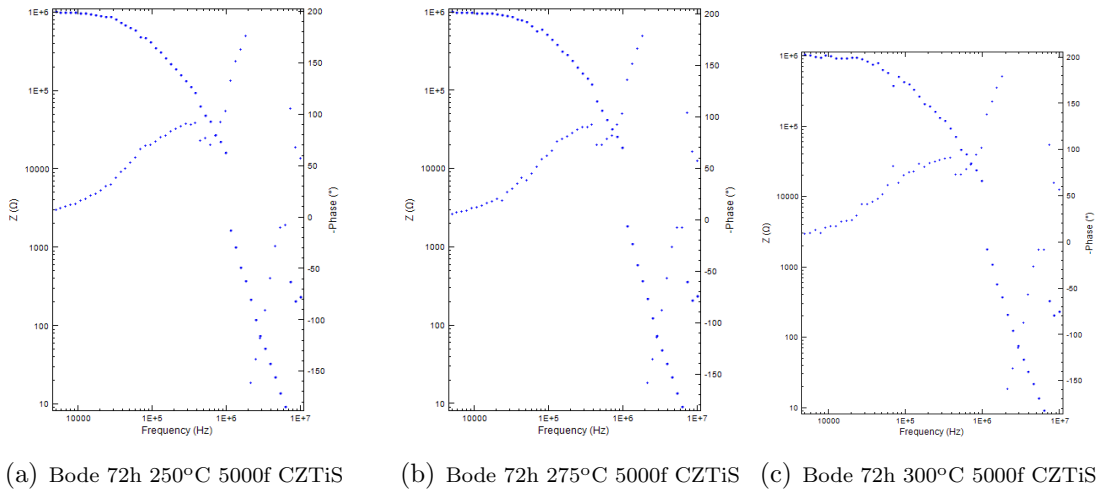


Figura 4.17: Diagramas de Bode para CZTiS

Algunas veces las representaciones gráficas de los valores de la impedancia en el plano complejo, se presentan por medio de un arco de círculo con su centro por debajo del eje real (resistencia), la información así obtenida, ha sido atribuida a la **rugosidad** del material y a la falta de homogeneidad en la superficie del mismo.



Figura 4.18: Impedancia atribuida a la rugosidad

#### 4.1.6. Impedancias en estado sólido en CZTiS con variables tiempo y temperatura

Con el objeto de medir el efecto que tiene el tiempo y la temperatura a la vez durante el proceso de síntesis, se realizó un análisis con estos factores como variables del experimento. Los datos se analizaron teniendo en cuenta las dos variables propuestas y se registraron los valores máximos de los módulos de la impedancia en cada prueba, como se indica en la Tabla 4.12.

T °C	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Medida 4	Tiempo en h
300	769,74	3787,87	530,85	3562,81	24
300	3024,25	2643,64	6017,47	2154,54	48
300	3938,44	500,37	8765,01	6431,26	72
275	8412,06	8944,22	8294,3	15535,48	24
275	9475,23	7151,24	12359,13	10023,38	48
275	1785,34	8421,64	11432,14	8941,36	72
250	16463,65	6275,14	13612,17	10172,35	24
250	18688,88	8761,5	14672,51	16707,95	48
250	13036,76	10594,106	19903,7	18164,13	72

Tabla 4.12: Espectroscopia de impedancia (CZTiS) a diferentes tiempos y temperaturas.

la conductividad del material se halló por medio del inverso de los valores máximos de los módulos de la impedancia de cada prueba, como se indica en la Tabla 4.13. Estos datos fueron analizados de forma estadística mediante la varianza obteniendo un factor de correlación para la temperatura y tiempo, así como de la interacción de estas dos variables y con el fin comprobar cual de estos es el factor que más influye en la conductividad del material.

T °C	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Medida 4	Tiempo en h
300	$1.29 \times 10^{-3}$	$2.64 \times 10^{-4}$	$1.88 \times 10^{-3}$	$2.80 \times 10^{-4}$	24
300	$3.30 \times 10^{-4}$	$3.78 \times 10^{-4}$	$1.66 \times 10^{-4}$	$4.46 \times 10^{-4}$	48
300	$2.53 \times 10^{-4}$	$1.99 \times 10^{-3}$	$1.14 \times 10^{-4}$	$1.55 \times 10^{-4}$	72
275	$1.19 \times 10^{-4}$	$1.12 \times 10^{-4}$	$1.20 \times 10^{-4}$	$6.43 \times 10^{-5}$	24
275	$1.055 \times 10^{-4}$	$1.398 \times 10^{-4}$	$8.09 \times 10^{-5}$	$9.97 \times 10^{-5}$	48
275	$5.60 \times 10^{-4}$	$1.187 \times 10^{-4}$	$8.74 \times 10^{-5}$	$1.118 \times 10^{-4}$	72
250	$6.07 \times 10^{-5}$	$1.59 \times 10^{-4}$	$7.34 \times 10^{-5}$	$9.83 \times 10^{-5}$	24
250	$5.35 \times 10^{-5}$	$1.14 \times 10^{-4}$	$6.81 \times 10^{-5}$	$5.98 \times 10^{-5}$	48
250	$7.67 \times 10^{-5}$	$9.43 \times 10^{-5}$	$5.02 \times 10^{-5}$	$5.50 \times 10^{-5}$	72

Tabla 4.13: Conductividad del material CZTiS a diferentes tiempos y temperaturas.

El análisis de la varianza se puede ver en la sección de análisis estadístico, para este caso el factor de correlación  $F_o > 1$ , de los tratamientos proporcionados (tiempo y temperatura) el que mayor influencia tiene sobre la conductividad del material es la temperatura, asimismo se observa que el factor de correlación de la temperatura es mayor que  $F$ , es decir,  $F_{o(T)} > F$ , por tanto con esta variable el experimento tiene un 97% de éxito. El factor de correlación de la variable tiempo es cercano a 1, lo cual indica que también influye en la respuesta eléctrica el material CZTiS, pero con menor intensidad. El modelo que ajusta estas dos variables se puede ver en la sección de modelos matemáticos y corresponde a la ecuación (5.3), para este caso se obtiene un modelo con dos variables que interactúan y la figura obtenida es una superficie 5.2, la cual evidencia un buen ajuste de los datos experimentales con respecto al modelo.

Impedancias de CZTiS con tiempo de síntesis de 24h						
T °C	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Medida 4	Medida 5	promedio
250	14463.65	6275.14	13612.73	10172.35	14919	<b>12288.67</b>
275	8412.06	8944.22	21424.13	15535.48	21294.3	<b>15122.03</b>
300	35985.81	5231.63	2502.12	19803.96	20893.69	<b>16883.44</b>

Tabla 4.14: Espectroscopía de impedancia (CZTiS) con tiempo de síntesis de 24h

#### 4.1.7. Resultados obtenidos por medio de microscopía de fuerza atómica

El AFM realizado en modo de contacto en un área de  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ , permitió observar las características morfológicas de los materiales CZTiS y CZSnS, estableciendo el comportamiento de la rugosidad del material en relación con el tiempo y la temperatura de síntesis y los cambios que estos sufren con las condiciones estipuladas en este proceso de acuerdo con resultados anteriores, [48]. La ecuación para determinar cálculos de rugosidad está dada por (4.2).

$$\sqrt{\frac{1}{L}} \int_0^L Y(x) dx \quad (4.2)$$

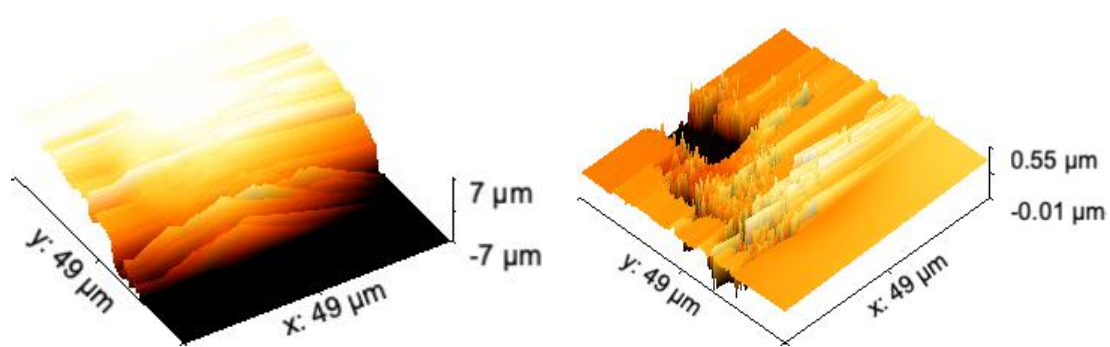
Donde  $L$  es la longitud de muestreo e  $Y(x)$  son las alturas de cada posición  $XY$  de la imagen  $xy$ -2D.

En la Tabla 4.15 y las Figuras 4.19, 4.20, 4.21, 4.22 se muestran los parámetros y las superficies de la rugosidad para el compuesto CZTiS a 24 horas y temperaturas de síntesis de 200°C, 225°C, 250°C y 275°C realizadas con el AFM. Se puede evidenciar que los promedios de la rugosidad que adquiere dicho compuesto durante el proceso de reacción térmica en los rangos estipulados, es menor cuando la temperatura de síntesis es mayor; de igual forma disminuye: la rugosidad máxima en la profundidad

del valle, el promedio de ondulación y en general los valores de los parámetros decrecen sustancialmente. Todas las mediciones se realizaron en la sección más rugosa sobre el rastreo superficial de la muestra.

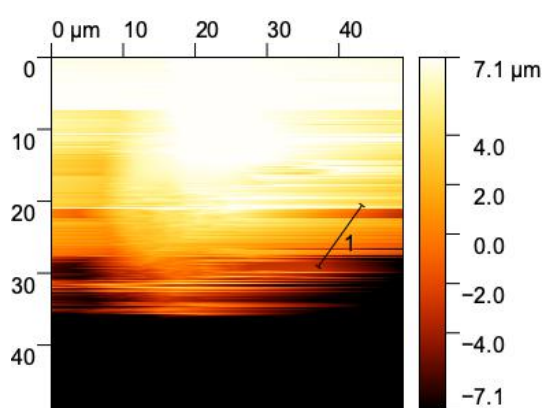
Parámetros de Rugosidad en materiales CZTiS sin TT				
Parámetros	CZTiS 24h			
	200°C	225°C	250°C	275°C
Rugosidad promedio (Ra) (nm)	1046.3	936.1	911.9	1010.4
Altura máxima de la rugosidad (Rt) (nm)	7015.4	3304.6	4155.9	4364.3
Rugosidad máxima en la profundidad del valle (Rv) (nm)	3248.9	1972.0	1921.5	2005.4
Altura de pico de rugosidad máxima (Rp) (nm)	3776.4	1332.5	2234.3	2358.8
Altura máxima promedio de la rugosidad (Rtm) (nm)	2934.7	2487.6	2511.6	2944.8
Promedio de la rugosidad máxima en profundidad del valle (Rvm)	1422.2	1510.5	1283.0	1062.7
Altura promedio máximo del perfil (Rz) (nm)	5304.1	2735.6	3011.9	4164.6
Promedio de ondulación (Wa) (nm)	1796.2	1439.9	1109.6	1195.0

Tabla 4.15: Parámetros de Rugosidad en el material CZTiS, con tiempo y temperatura de síntesis de 24h, 200°C, 225°C, 250°C y 275°C

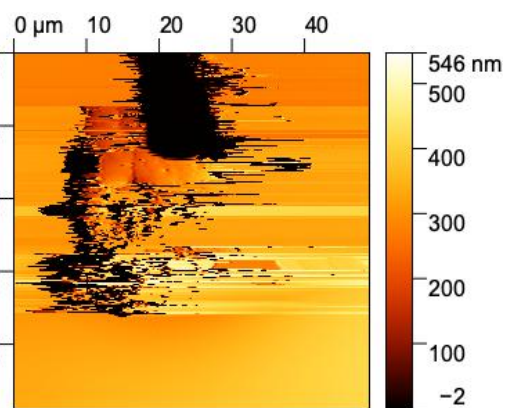


(a) AFM de CZTiS a 24h 200°C sin TT

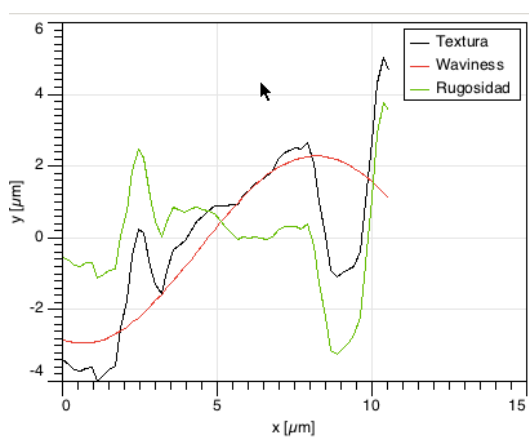
(b) AFM de CZTiS a 24h 200°C sin TT



(c) AFM de CZTiS a 24h 200°C sin TT



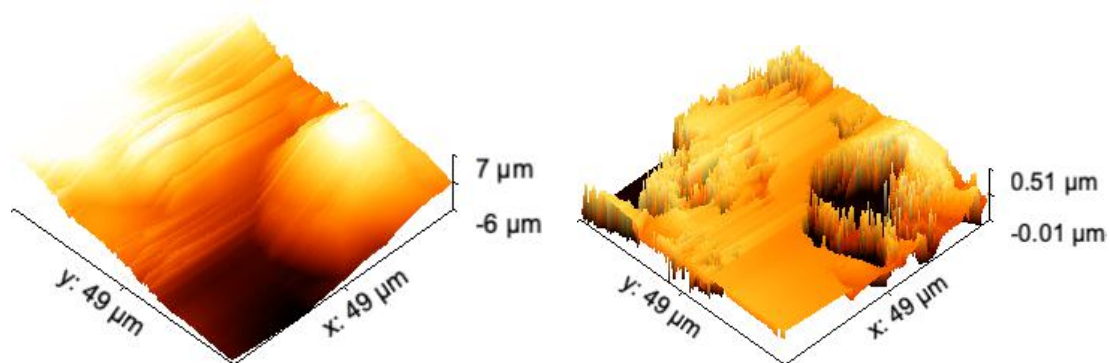
(d) AFM de CZTiS a 24h 200°C sin TT



(e) AFM de CZTiS a 24h 200°C sin TT

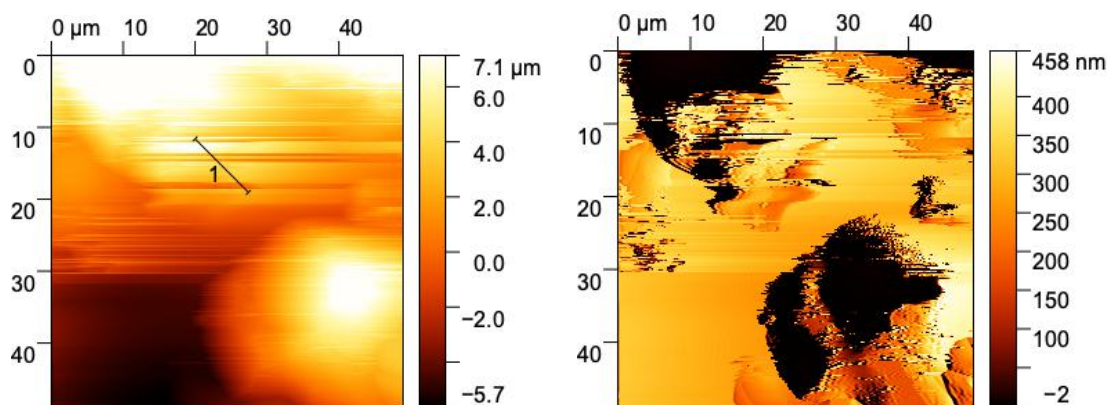
Figura 4.19: Imágenes de microscopía de fuerza atómica de CZTiS con tiempo de 24h, temperatura de síntesis de 200°C, Rugosidad promedio 1046.3nm





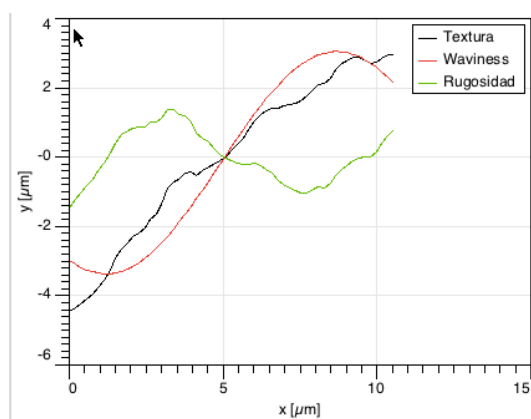
(a) AFM de CZTiS a 24h 225°C sin TT

(b) AFM de CZTiS a 24h 225°C sin TT



(c) AFM de CZTiS a 24h 225°C sin TT

(d) AFM de CZTiS a 24h 225°C sin TT



(e) AFM de CZTiS a 24h 225°C sin TT

Figura 4.20: Imágenes de microscopía de fuerza atómica de CZTiS con tiempo de 24h, temperatura de síntesis de 200°C, Rugosidad promedio 936.1nm

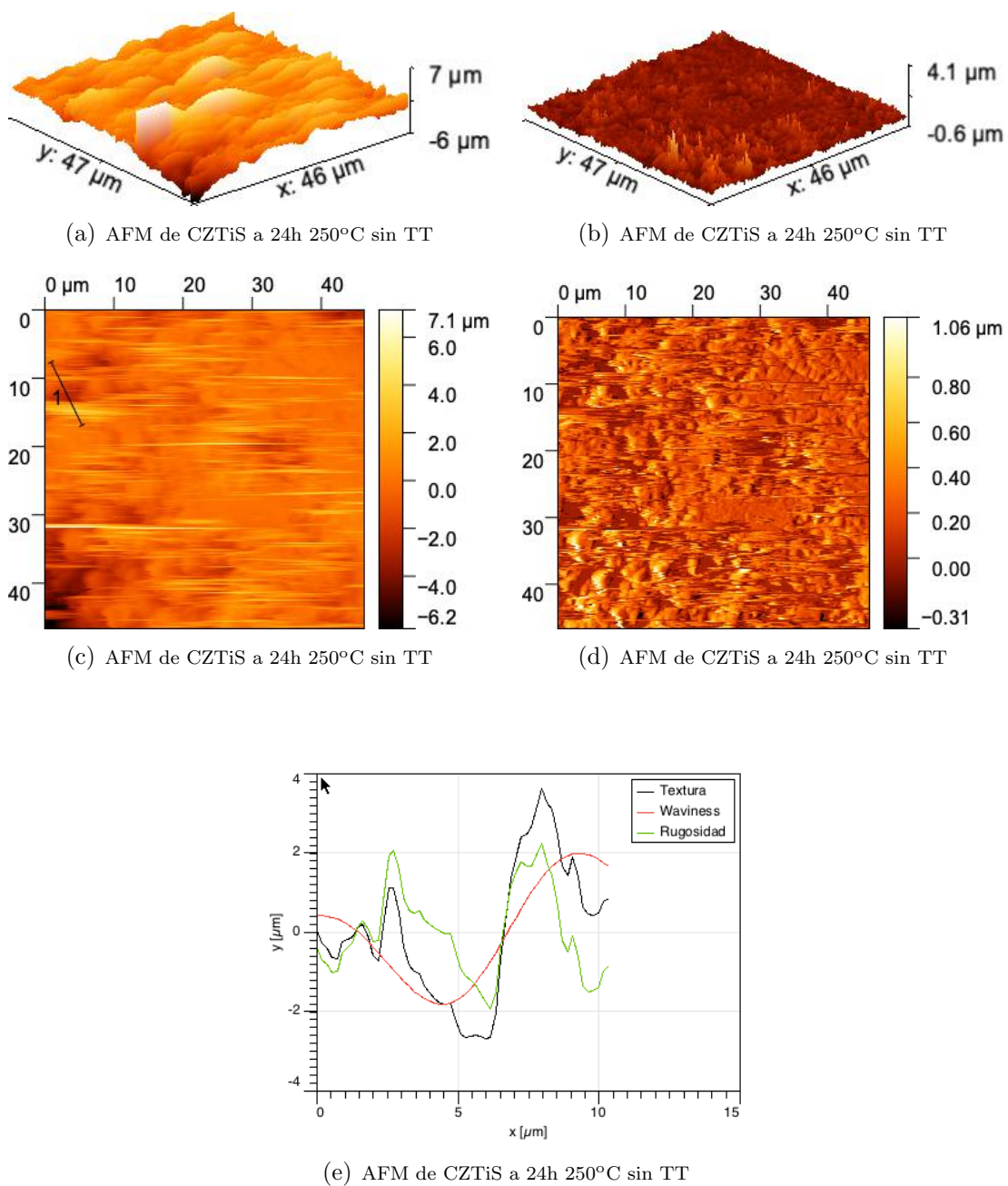


Figura 4.21: Imágenes de microscopía de fuerza atómica de CZTiS con tiempo de 24h, temperatura de síntesis de 200°C, Rugosidad promedio 911.9nm

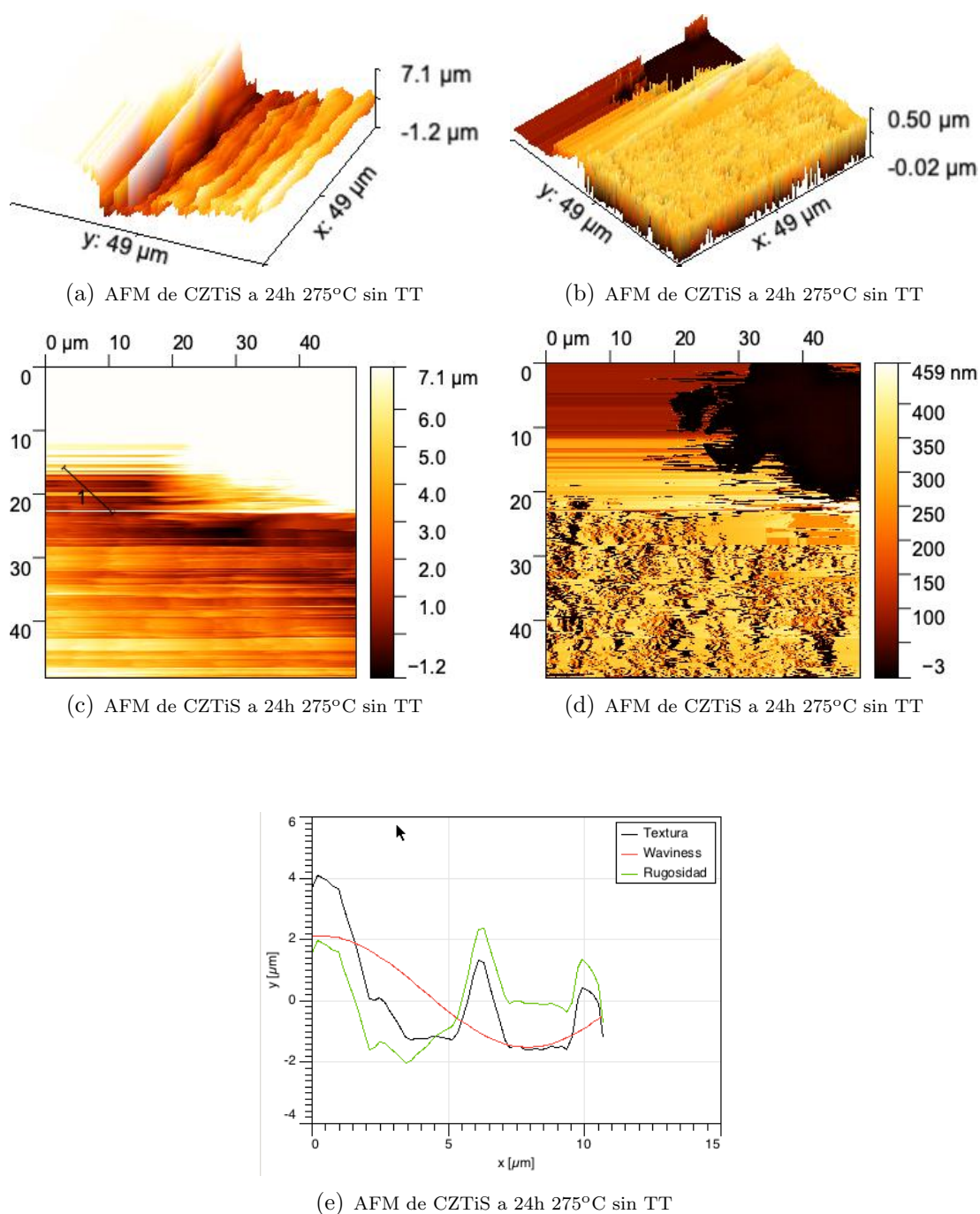


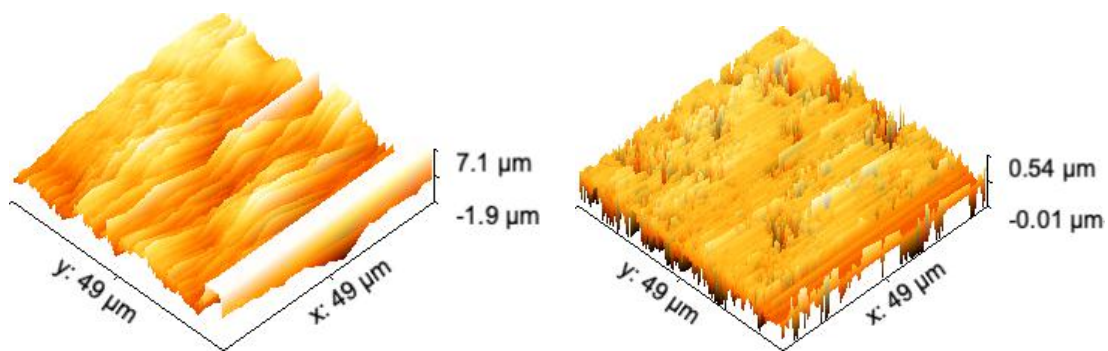
Figura 4.22: Imágenes de microscopía de fuerza atómica de CZTiS con tiempo de 24h, temperatura de síntesis de 200°C, Rugosidad promedio 1010.4nm

En la Tabla 4.16 y las Figuras 4.23, 4.24, 4.25, 4.26 y 4.27, se muestran los parámetros y las superficies de la rugosidad para el compuesto CZTiS a 48 horas y temperaturas de síntesis de 200°C, 225°C, 275°C y 300°C realizadas con el AFM. Se puede evidenciar que los promedios de la rugosidad que adquiere dicho compuesto durante el proceso de reacción térmica en los rangos estipulados, es menor cuando

la temperatura de síntesis es mayor; de igual forma disminuye: la rugosidad máxima en la profundidad del valle, el promedio de ondulación y en general los valores de los parámetros decrecen sustancialmente; se observa además que el tiempo de síntesis también influye en la rugosidad, pues al variar el tiempo de 48 a 72 horas con temperatura de 225°C, se evidencia un cambio en los parámetros, estos es a mayor tiempo en el proceso de síntesis, menor rugosidad en la muestra. Todas las mediciones se realizaron en la sección más rugosa sobre el rastreo superficial de la muestra.

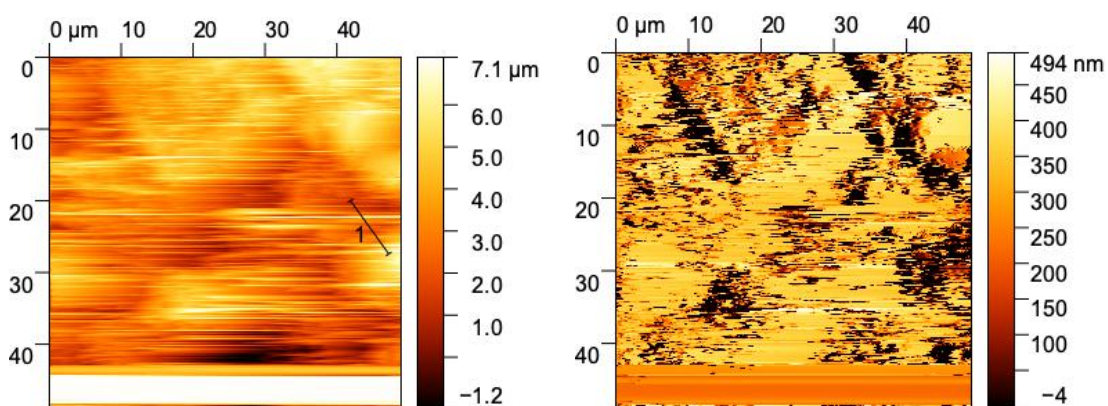
Parámetros de Rugosidad en materiales CZTiS sin TT					
Parámetros	CZTiS 48h				CZTiS 72h
	200°C	225°C	275°C	300°C	225°C
Rugosidad promedio (Ra) (nm)	908.7	1070.8	511.6	412.9	542.7
Altura máxima de la rugosidad (Rt) (nm)	4508.2	4573.4	3444.1	1984.1	2189.9
Rugosidad máxima en la profundidad del valle (Rv) (nm)	1664.4	2369.0	1545.6	843.8	872.7
Altura de pico de rugosidad máxima (Rp) (nm)	2843.8	2204.4	1898.5	1140.2	1317.1
Altura máxima promedio de la rugosidad (Rtm) (nm)	2694.3	2777.8	1818.8	1199.3	1600.9
Promedio de la rugosidad máxima en profundidad del valle (Rvm)	1039.2	1131.3	844.2	476.6	720.5
Altura promedio máximo del perfil (Rz) (nm)	4103.8	4150.4	3031.9	1395.0	2174.4
Promedio de ondulación (Wa) (nm)	1022.3	273.34	529.8	101.06	1036.8

Tabla 4.16: Parámetros de Rugosidad en el material CZTiS, con tiempo y temperatura de síntesis de 48h, 200°C, 225°C, 275°C, 300°C y 72h - 225°C



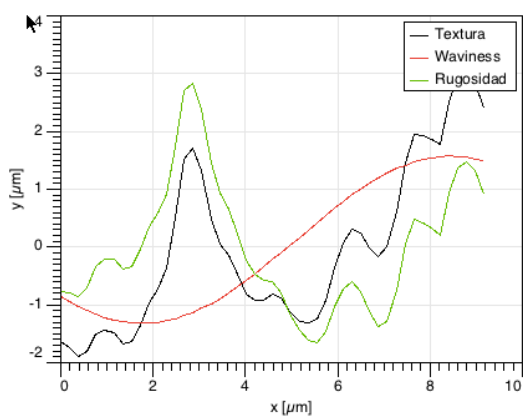
(a) AFM de CZTiS a 48h 200°C sin TT

(b) AFM de CZTiS a 48h 200°C sin TT



(c) AFM de CZTiS a 48h 200°C sin TT

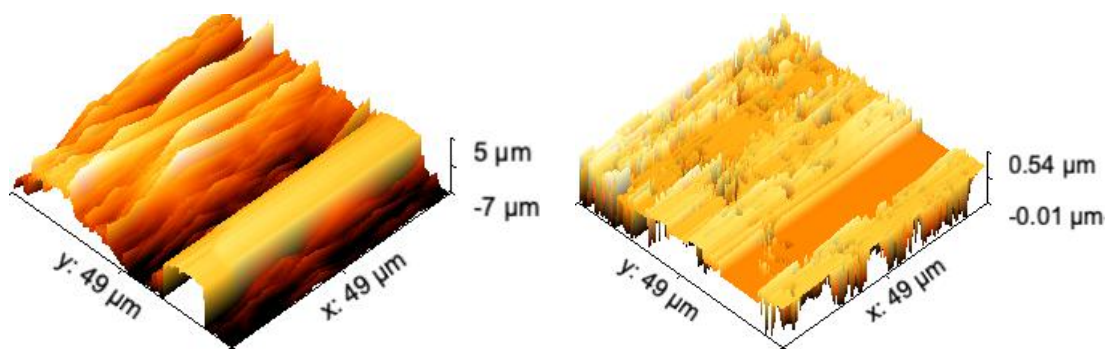
(d) AFM de CZTiS a 48h 200°C sin TT



(e) AFM de CZTiS a 48h 200°C sin TT

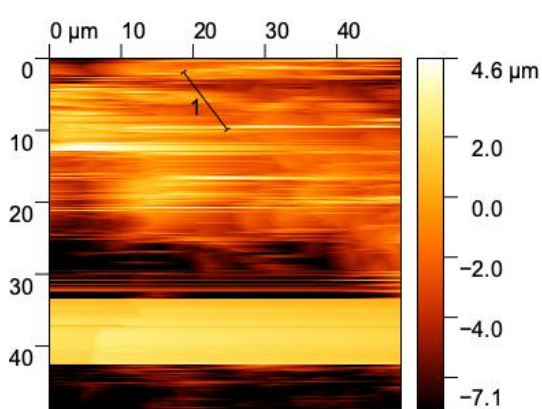
Figura 4.23: Imágenes de microscopía de fuerza atómica de CZTiS con tiempo de 48h, temperatura de síntesis de 200°C, Rugosidad promedio 908.7nm



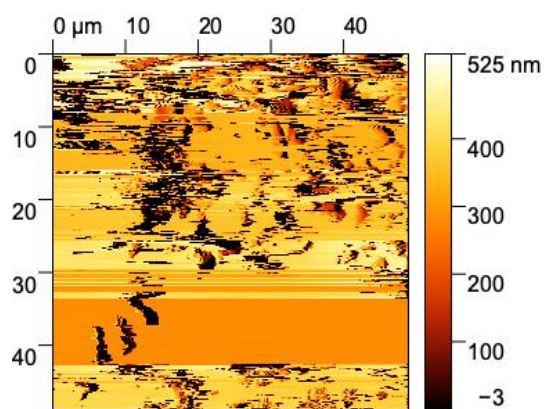


(a) AFM de CZTiS a 48h 225°C sin TT

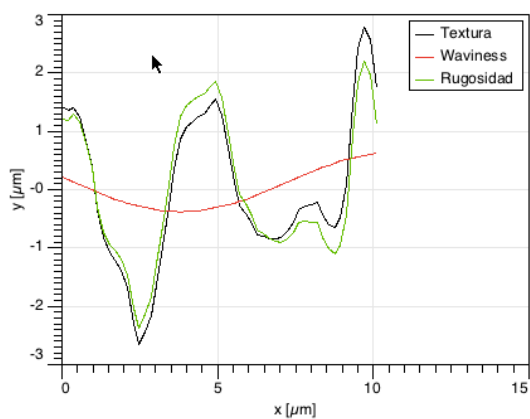
(b) AFM de CZTiS a 48h 225°C sin TT



(c) AFM de CZTiS a 48h 225°C sin TT

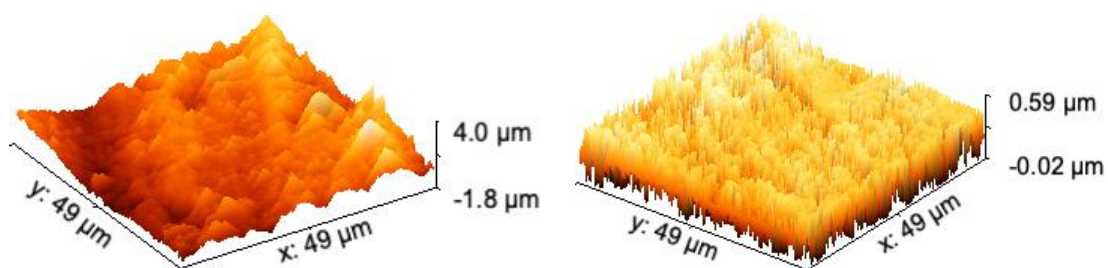


(d) AFM de CZTiS a 48h 225°C sin TT



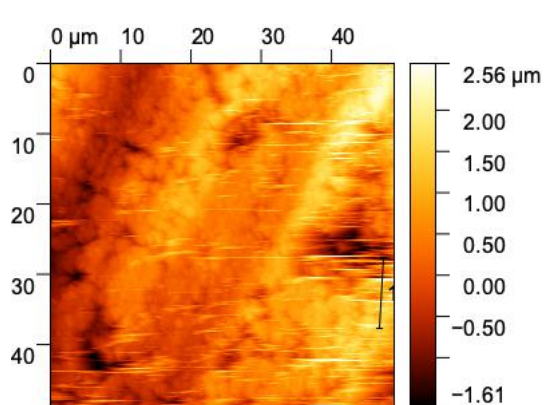
(e) AFM de CZTiS a 48h 225°C sin TT

Figura 4.24: Imágenes de microscopía de fuerza atómica de CZTiS con tiempo de 48h, temperatura de síntesis de 225°C, Rugosidad promedio 1070.8nm

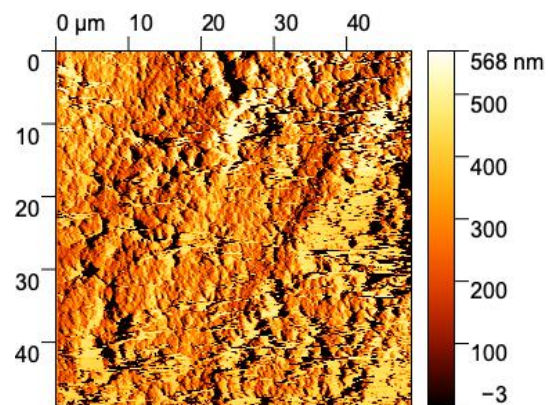


(a) AFM de CZTiS a 48h 275°C sin TT

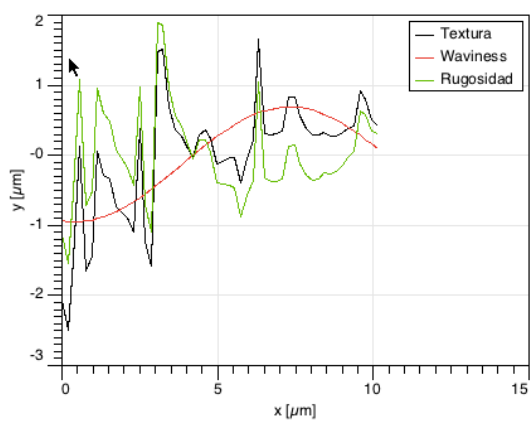
(b) AFM de CZTiS a 48h 275°C sin TT



(c) AFM de CZTiS a 48h 275°C sin TT

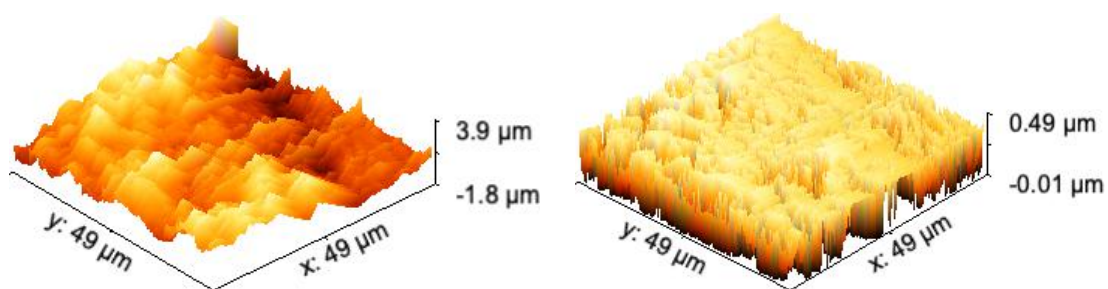


(d) AFM de CZTiS a 48h 275°C sin TT



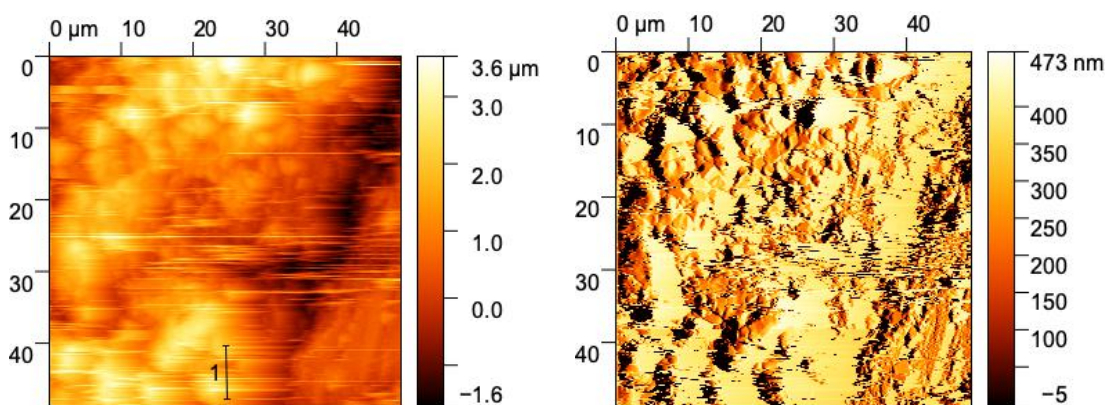
(e) AFM de CZTiS a 48h 275°C sin TT

Figura 4.25: Imágenes de microscopía de fuerza atómica de CZTiS con tiempo de 48h, temperatura de síntesis de 275°C, Rugosidad promedio 511.6nm



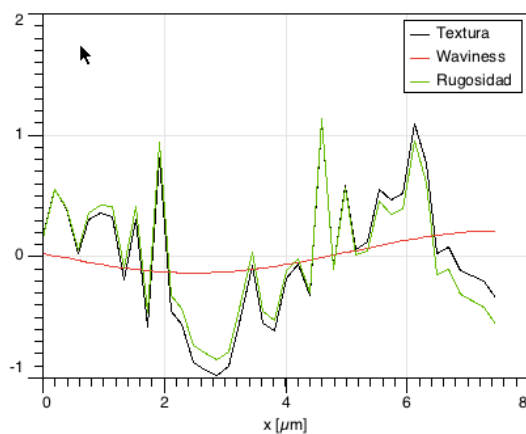
(a) AFM de CZTiS a 48h 300°C sin TT

(b) AFM de CZTiS a 48h 300°C sin TT



(c) AFM de CZTiS a 48h 300°C sin TT

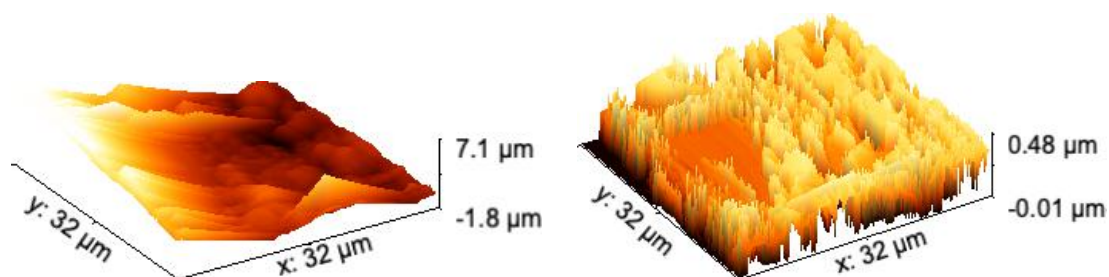
(d) AFM de CZTiS a 48h 300°C sin TT



(e) AFM de CZTiS a 48h 300°C sin TT

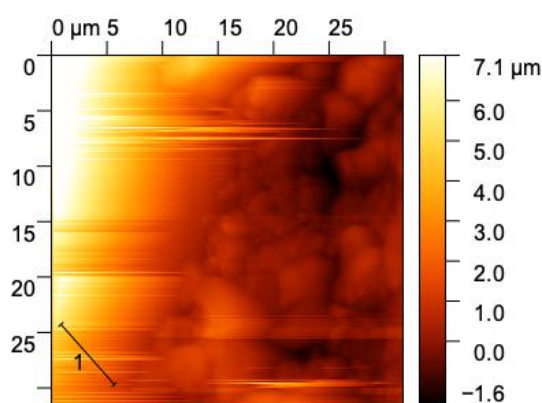
Figura 4.26: Imágenes de microscopía de fuerza atómica de CZTiS con tiempo de 48h, temperatura de síntesis de 300°C, Rugosidad promedio 412.9nm



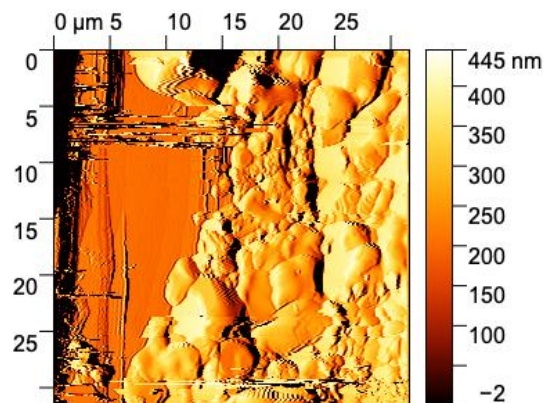


(a) AFM de CZTiS a 72h 225°C sin TT

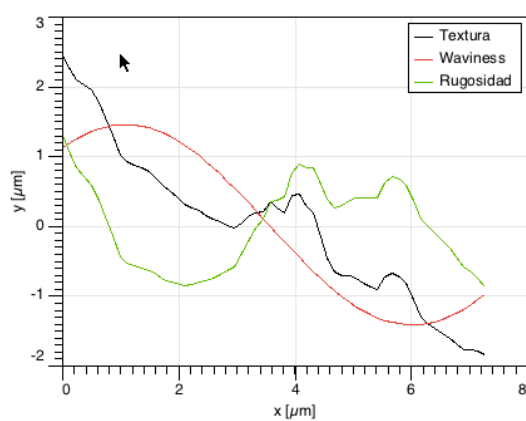
(b) AFM de CZTiS a 72h 225°C sin TT



(c) AFM de CZTiS a 72h 225°C sin TT



(d) AFM de CZTiS a 72h 225°C sin TT



(e) AFM de CZTiS a 72h 225°C sin TT

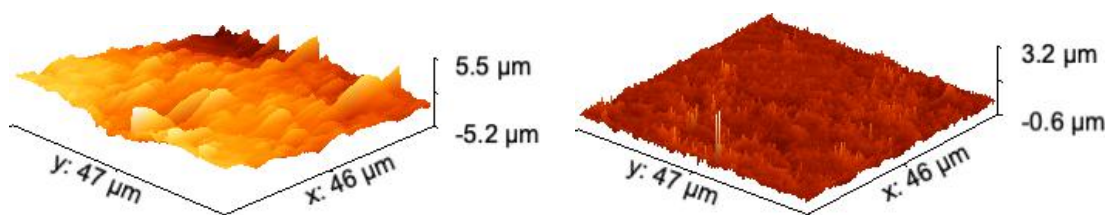
Figura 4.27: Imágenes de microscopía de fuerza atómica de CZTiS con tiempo de 72h, temperatura de síntesis de 225°C, Rugosidad promedio 542.7nm

En la Tabla 4.17 y las Figuras 4.28, 4.29, 4.30, 4.31, se muestran los parámetros y las superficies de la rugosidad para los compuestos CZSnS a 24 horas - 275°C, y a 48 horas con temperaturas de síntesis de 200°C, 250°C y 275°C realizadas con el AFM. Se puede evidenciar que los promedios de la rugosidad que adquiere el material elaborado a 48 horas durante el proceso de reacción térmica en los rangos

estipulados, es cada vez menor cuando la temperatura de síntesis aumenta; de igual forma disminuye: la rugosidad máxima en la profundidad del valle, la altura promedio del perfil y en general los valores de los parámetros decrecen sustancialmente. Por otra parte, al comparar los compuestos a la misma temperatura de 275°C con tiempos de 24 y 48 horas se puede determinar que el tiempo de síntesis también influye en los valores de la rugosidad del material, mostrando un decrecimiento en los parámetros dados en la tabla. Todas las mediciones se realizaron en la sección más rugosa sobre el rastreo superficial de la muestra.

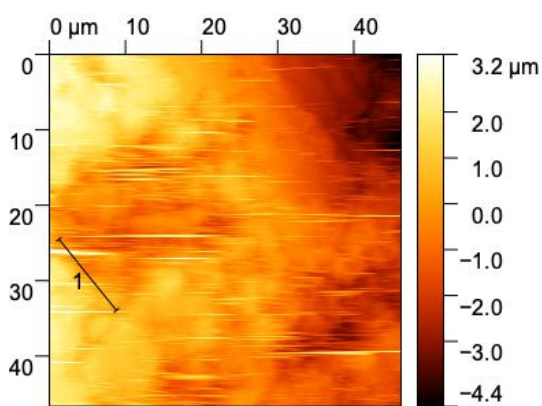
Parámetros de Rugosidad en materiales CZSnS sin TT				
Parámetros	CZSnS 24h	CZSnS 48h		
	275°C	200°C	250°C	275°C
Rugosidad promedio (Ra) (nm)	449.6	1845.9	756.9	264.2
Altura máxima de la rugosidad (Rt) (nm)	3347.3	8414.1	6615.5	1570.1
Rugosidad máxima en la profundidad del valle (Rv) (nm)	718.5	2366.7	1438.3	523.2
Altura de pico de rugosidad máxima (Rp) (nm)	2628.8	6047.4	5177.1	1046.8
Altura máxima promedio de la rugosidad (Rtm) (nm)	1845.7	5839.0	3066.3	848.4
Promedio de la rugosidad máxima en profundidad del valle (Rvm)	501.5	1833.7	803.4	366.1
Altura promedio máximo del perfil (Rz) (nm)	2362.8	7601.9	6615.5	1570.1
Promedio de ondulación (Wa) (nm)	258.4	394.3	530.8	165.4

Tabla 4.17: Parámetros de rugosidad en el material CZSnS, con tiempo y temperatura de síntesis de 24h - 275°C y 48h - 200°C, 250°C y 275°C

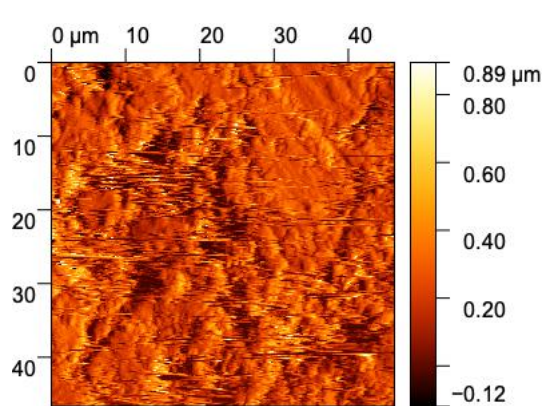


(a) AFM de CZSnS a 24h 275°C sin TT

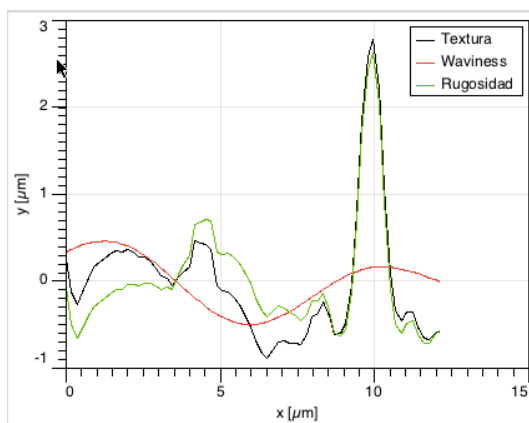
(b) AFM de CZSnS a 24h 275°C sin TT



(c) AFM de CZSnS a 24h 275°C sin TT



(d) AFM de CZSnS a 24h 275°C sin TT



(e) AFM de CZSnS a 24h 275°C sin TT

Figura 4.28: Imágenes de microscopía de fuerza atómica de CZSnS con tiempo de 24h, temperatura de síntesis de 275°C, Rugosidad promedio 449.6nm

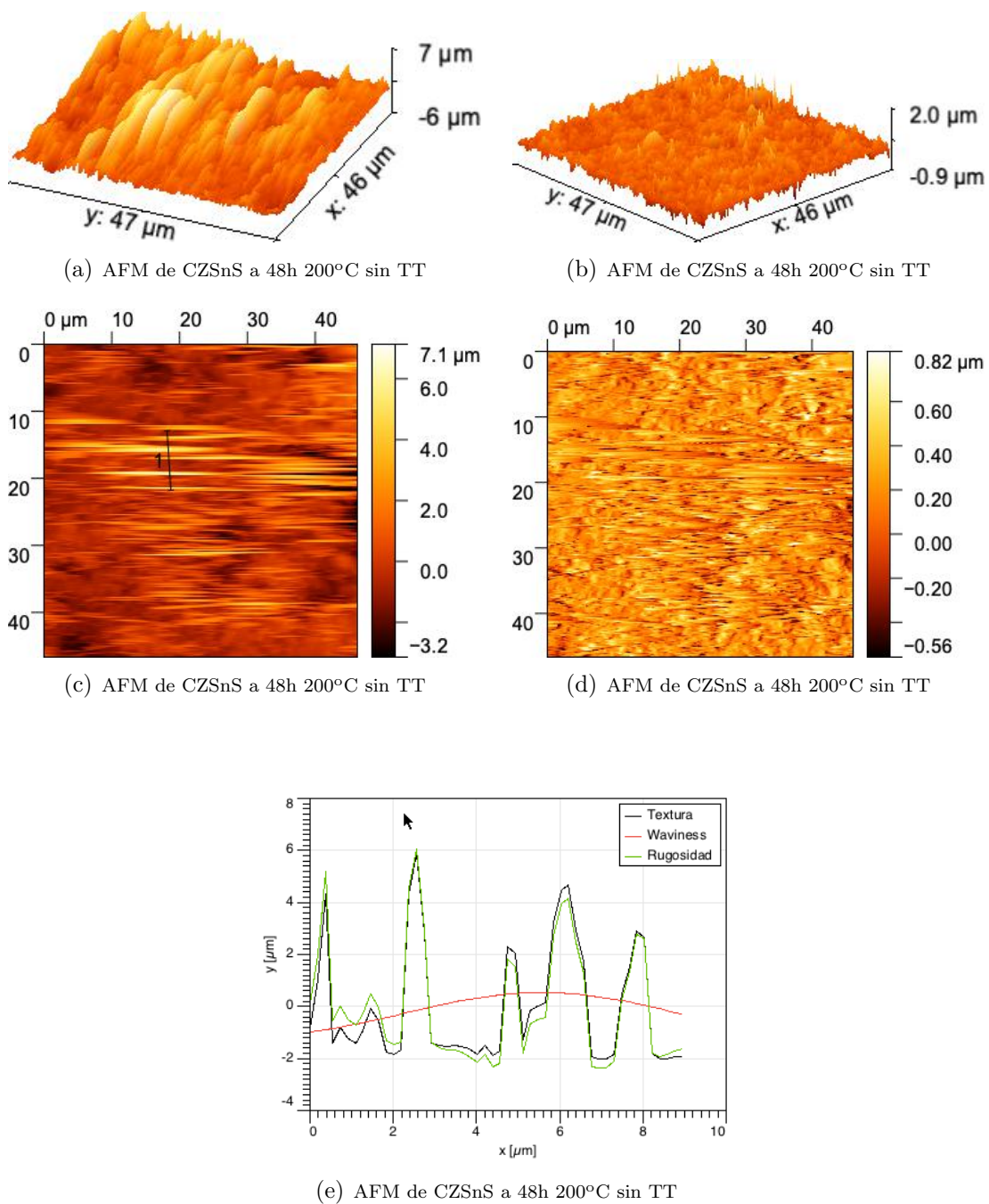
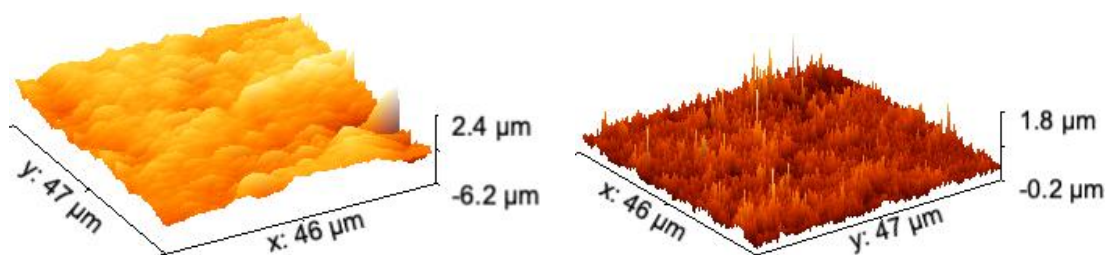
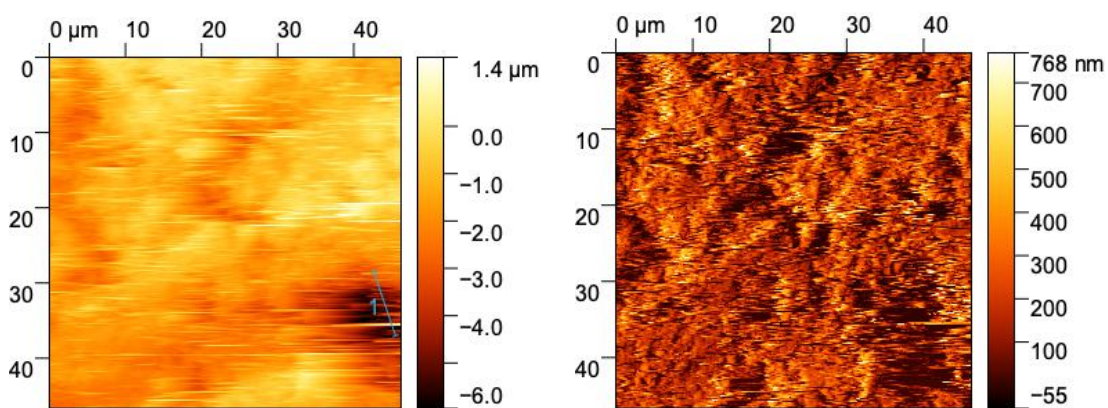


Figura 4.29: Imágenes de microscopía de fuerza atómica de CZSnS con tiempo de 48h, temperatura de síntesis de 200°C, Rugosidad promedio 1845.9nm



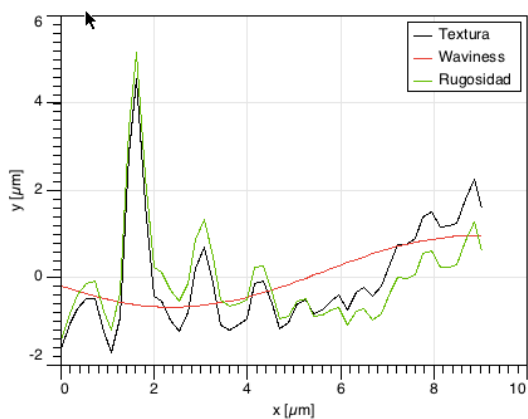
(a) AFM de CZSnS a 48h 250°C sin TT

(b) AFM de CZSnS a 48h 250°C sin TT



(c) AFM de CZSnS a 48h 250°C sin TT

(d) AFM de CZSnS a 48h 250°C sin TT



(e) AFM de CZSnS a 48h 250°C sin TT

Figura 4.30: Imágenes de microscopía de fuerza atómica de CZSnS con tiempo de 48h, temperatura de síntesis de 250°C, Rugosidad promedio 756.9nm



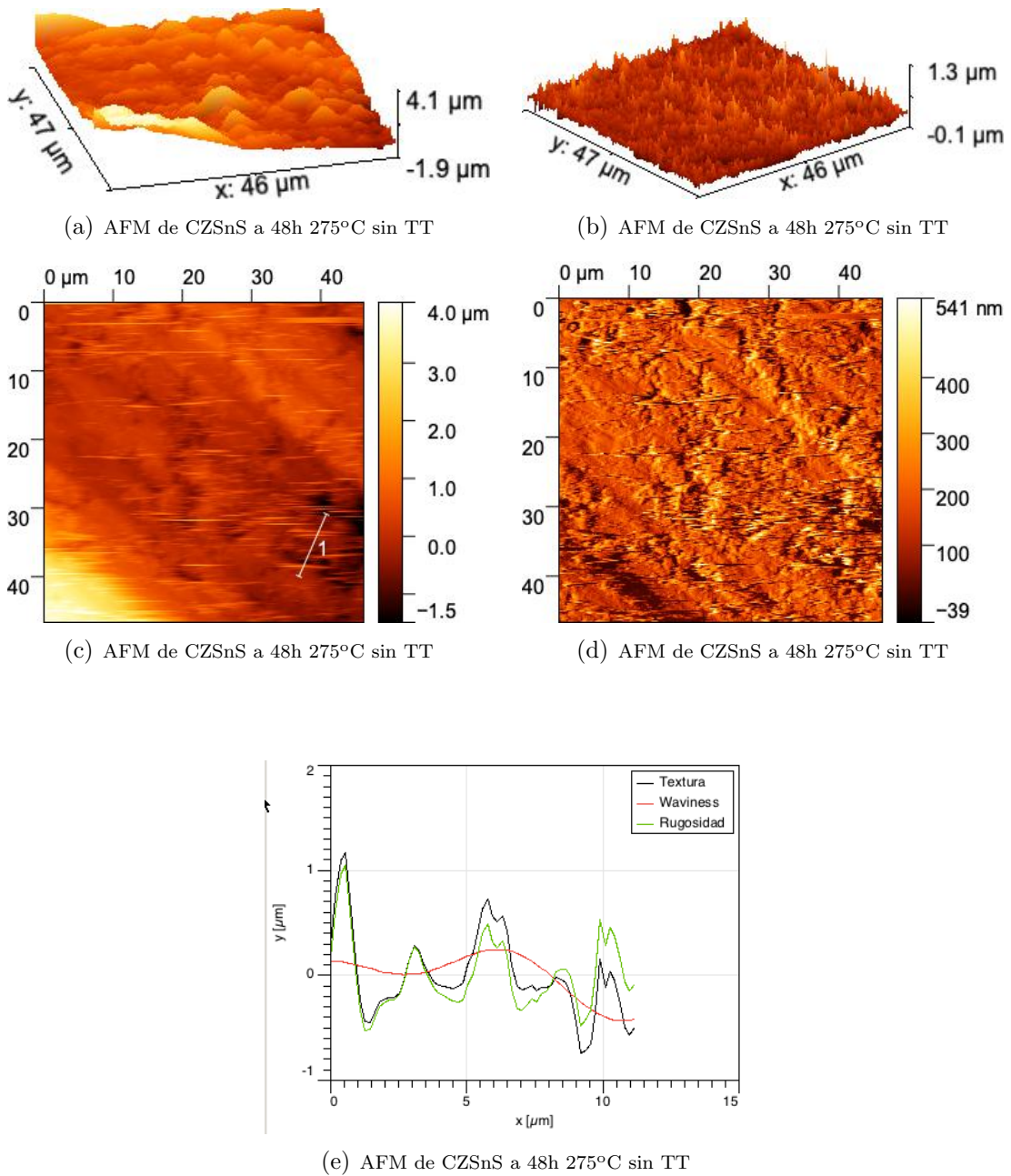


Figura 4.31: Imágenes de microscopía de fuerza atómica de CZSnS con tiempo de 48h, temperatura de síntesis de 275°C, Rugosidad promedio 264.2nm

## 4.2. Resultados de muestras seleccionadas CZ-TiS y CZSnS con tratamiento posterior

En esta sección se muestran los resultados de las muestras seleccionadas CZTiS y CZSnS a las que se les hizo un tratamiento posterior al tratamiento de síntesis; Una

vez realizadas las caracterizaciones con DRX, Raman, MEB, AFM e impedancia a las probetas sintetizadas con tiempos de 24, 48 y 72 horas y temperaturas de síntesis de 200, 225, 250, 275 y 300°C, se observó de esta gama de muestras, cuáles adquirirían mejores propiedades (estructurales, morfológicas y vibracionales), esto permitió seleccionar las muestras sintetizadas con tiempos de 72 horas y temperaturas de 250, 275 y 300°C, a las cuales se les realizó un tratamiento posterior de calcinado en un horno tubular a 550°C durante dos horas.

A las muestras seleccionadas se les realizó nuevamente, DRX, Raman, MEB, AFM, impedancia, adicional a esto se analizaron por medio de XPS. Todas las técnicas arrojaron mejores resultados sobre las condiciones óptimas de respuesta eléctrica, las cuales se describen en esta sección.

#### 4.2.1. Resultados DRX de los materiales CZTiS y CZSnS con tratamiento posterior en horno tubular

Una vez realizados los DRX para todos los materiales sintetizados, se eligieron tres de CZTiS y tres de CZSnS obtenidos a 72 horas y temperaturas de síntesis de 250°C, 275°C y 300°C a los cuales se les realizó un tratamiento adicional en un horno tubular bajo flujo de nitrógeno a 50 ml min<sup>-1</sup> y a una temperatura de 550°C durante dos horas, promoviendo la eliminación de las fases secundarias previamente encontradas, este proceso es importante para obtener un material cristalino de las características deseadas. [49]

Los patrones de difracción de rayos X de los materiales obtenidos a diferentes temperaturas (250 °C, 275 °C y 300 °C) y tratados durante 72 horas, se muestran en las Figuras 1, 2 y 3. Los principales planos de difracción (1 1 2) (1 0 3) (2 2 0/2 0 4) y (3 1 2) se observan, con un sistema cristalino tetragonal y cuyo grupo especial es I-42m (1 2 1) de acuerdo con el JCPDS 00-026-0575, característico de una estructura de kesterita [50].

Los datos indican que al aumentar la temperatura de síntesis disminuye la presencia de fases secundarias, lo que aumenta la cristalinidad del material que se refleja en la intensidad y el perfil de la señal de difracción de cada muestra analizada, [43, 49].

En la Tabla 4.18, se reportan los valores del tamaño del cristal que se determinaron mediante la ecuación de Debye-Scherrer (ecuación 4.3), la cual muestra que a medida que aumenta la temperatura de síntesis, el cristalito no tiene un tamaño mayor, similar a los valores informados en la literatura (aproximadamente 10 a 25 nm). Estos resultados son consistentes con los reportados por Yuh et al., Y Aruna et al. [51, 52], quienes detallaron que el tratamiento térmico de los materiales del material a bajas temperaturas produce pequeños tamaños de cristales, asociados con la presencia de fases secundarias de sulfuros de cobre y estaño (Cu<sub>2</sub>S y SnS).

Las principales reflexiones de los DRX indican una simetría tetragonal de la estructura debido al ordenamiento de cationes sin evidencia de otra estructura cris-

talina, lo que indica que los cationes están desordenados después de la síntesis de las nanopartículas, efecto que se ha reportado para las calcopiritas, que están estructuralmente cerca de las kesteritas debido a la densidad similar de electrones de los cationes. Los diferentes espectros de DRX para estas muestras se pueden ver en 4.32, *a* y *b*, 4.33 (*a*) hasta (*d*).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.3)$$

Donde:

*D*, es el tamaño promedio de cristal.

*k* es el factor de forma del cristal y su valor es de aproximadamente 1.0.

$\lambda$  es la Longitud de onda de la radiación utilizada.

$\theta$  es la posición del pico de difracción.

$\beta$  es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra.

<b>Tamaño de cristal obtenido para los materiales (CZTiS y CZSnS) después del tratamiento en horno tubular</b>		
Temperatura (°C)	Tamaño de cristal Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> (nm)	Tamaño de cristal Cu <sub>2</sub> ZnTiS <sub>4</sub> (nm)
250	6.383	26.040
275	19.147	20.829
300	24.583	15.775

Tabla 4.18: Tamaño de cristal obtenido para los materiales sintetizados CZTiS y CZSnS a temperaturas de síntesis de 250, 275, 300°C a 72 h y calcinados a 550°C en horno tubular.

A continuación se muestran los espectros de DRX de CZTiS y CZSnS con tiempo de 72h y temperatura de síntesis de 250 a 300°C, con tratamiento posterior a 550°C en horno tubular y la comparación de los patrones de XRD de la muestra de CZTiS sinterizada a 300°C por 72 h, con respecto a los patrones teóricos, Figuras 4.32, 4.33.

Los difractogramas de los materiales a 72 horas y temperaturas de 250 y 275 de CZTiS y CZSnS, con tratamiento posterior, en comparación con los espectros de los materiales sin tratamiento adicional, muestran mayor intensidad en sus picos, lo que indica que la cristalografía de las muestras mejora con el tratamiento posterior.



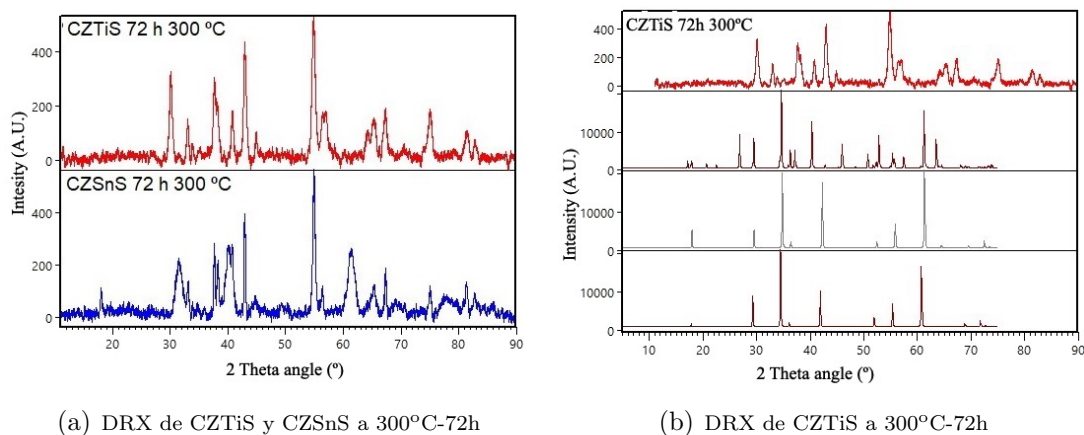


Figura 4.32: Espectros de DRX de CZTiS y CZSnS con tiempo de 72h y temperatura de síntesis de 250 a 300°C, con tratamiento posterior a 550°C en horno tubular

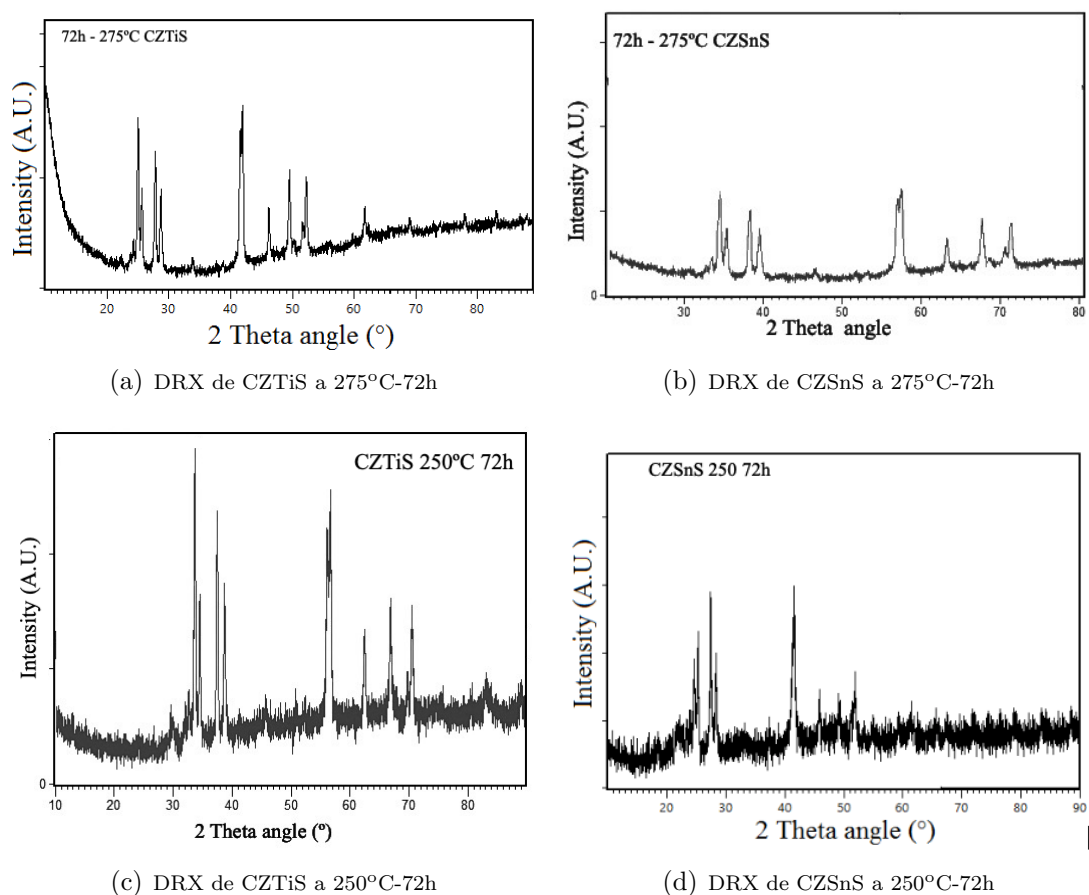


Figura 4.33: Espectros de DRX de CZTiS y CZSnS con tiempo de 72h y temperatura de síntesis de 250 a 300°C, con tratamiento posterior a 550°C en horno tubular

### 4.2.2. Resultados obtenidos con el Refinamiento Rietveld

Una vez obtenida la fase cristalina, se realizó un refinamiento Rietveld a los espectros de cada muestra por medio de los software X'pert HighScore Plus y GSAS, consiguiendo mejorar los parámetros estructurales del patrón de difracción, el análisis cuantitativo de las fases cristalinas y de su textura.

El refinamiento se realiza por mínimos cuadrados donde se minimiza una función compleja denominada residuo  $S_y$  la cual incluye todos los parámetros (parámetros de celda, posición de los átomos, factores Debye-Waller), los cuales dan lugar al patrón de difracción. Para ello se tiene en cuenta la intensidad del pico experimental ( $I^{exp}$ ) y la intensidad del pico calculado por el método ( $I^{cal}$ ), ecuación (4.4), [53].

$$S_y = \sum_{k=1}^n \frac{I_i^{exp} - I^{cal}}{I_i^{exp}} \quad (4.4)$$

Los resultados que se obtuvieron con el refinamiento Rietveld, mostraron que los dominios de dispersión coherentes de la fase principal tienen un alto nivel de consistencia entre las muestras sintetizadas, además confirman la efectividad de los procesos de síntesis en la elaboración de los dos sistemas propuestos.

El pequeño cambio de los parámetros estructurales que se muestran en la Tabla 4.19 a lo largo de los sistemas propuestos, puede atribuirse a la reordenación de cationes en la fase tetragonal, que se confirma mediante el estudio comparativo de datos cristalográficos y los archivos de datos cristalográficos correspondientes. Con el software utilizado se analizó los datos experimentales, basándose con un archivo .cif, que contiene información cristalográfica de los compuesto CZTiS y CZSnS a refinar.

Los datos cristalográficos con el refinamiento de estos compuestos, se muestran en la Tabla 4.19. Después de realizados los tratamientos en el horno tubular a 550°C a las muestras de 72 horas con temperatura de 250 a 300°C, se pudo presenciar que en todos los casos, no hay evidencia de fases secundarias asociadas con azufres de cobre o estaño.

<b>Parámetros de red, antes y después del refinamiento Rietveld en materiales CZTS a 72h, 300°C</b>				
Parámetros	Datos Cristalográficos de CZTiS	Datos Cristalográficos después del refinamiento Rietveld de CZTiS	Datos Cristalográficos de CZSnS	Datos Cristalográficos después del refinamiento Rietveld de CZSnS
Estructura Cristalina	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal
Grupo espacial	$I-42$ (121)	$I-42$ (121)	$I-42$ (121)	$I-42$ (121)
Parámetros de red	$a = b = 5.427 \text{ \AA}$ $c = 10.848 \text{ \AA}$	$a = b = 5.2874 \text{ \AA}$ $c = 10.4680 \text{ \AA}$	$a = b = 5.435 \text{ \AA}$ $c = 10.8464 \text{ \AA}$	$a = b = 5.2811 \text{ \AA}$ $c = 10.4644 \text{ \AA}$
Ángulo entre ejes	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Tabla 4.19: Parámetros de red, antes y después del refinamiento Rietveld, tiempo y temperatura de síntesis de 72h 300°C con posterior tratamiento en horno tubular a 550°C

La posición atómica y el volumen de celda del material CZSnS están dados en la tabla 4.20, calculados por medio del software GSAS.

<b>Posiciones atómicas del material CZSnS a 72h</b>				
	Cu	Zn	Sn	S
x	0.00000	0.00000	0.00000	0.24490
y	0.50000	0.00000	0.00000	0.24490
z	0.25000	0.00000	0.50000	0.12980
<b>Volumen de Celda 320.3 Å</b>				

Tabla 4.20: Posiciones atómicas del material CZSnS con tiempo de síntesis de 72h, con tratamiento posterior en horno tubular a 550°C

### 4.2.3. Resultados obtenidos por medio de MEB de CZTiS y CZSnS con tratamiento posterior en horno tubular

En concordancia con lo expuesto en los resultados del material analizados sin tratamiento posterior, el sistema CZTiS y CZSnS fueron sometido a un tratamiento térmico mayor, se observa que el material presenta una morfología más homogénea con una tendencia a la formación de esferas como se puede apreciar en la Figura 4.34, de ésta forma se evidencia que el aumento de temperatura favoreció la morfología del sistema, [47, 54]

La caracterización realizada por medio del MEB, se le aplicó nuevamente a varias muestras del material CZTiS y CZSnS, obteniendo imágenes con aumentos de 5.000X y 2.000X, en las cuales se pueden apreciar medidas de 2 y 10  $\mu\text{m}$ , con resolución espacial operando a 20.00 kV, y una distancia de trabajo mínima (WD) entre 8.5 y 9.5 mm, consiguiendo imágenes de alta resolución.

La morfología de la superficie de las imágenes de los materiales CZTiS y CZSnS con tratamiento posterior de 550°C en horno tubular, Figuras 4.34 obtenidas por el MEB, muestran una mejor distribución de los granos, una granulometría y tamaño uniforme, y una distancia menor entre éstos, observando que los tamaños del cristal corresponden al orden nanométrico.

Los resultados obtenidos en diferentes aumentos para el sistema CZSnS demuestran la formación de partículas con apariencia esférica irregular 4.34, también se evidencia que la sección transversal fue de 19  $\mu\text{m}$  y 10  $\mu\text{m}$  para las películas depositadas de CZSnS. Además, los análisis morfológicos permitieron encontrar que los tamaños del cristal se encuentran entre 5-6nm. De esta manera, se observa que los resultados obtenidos evidencian que la ruta de síntesis implementada le confiere a los sólidos características morfológicas, superficiales y texturales importantes para la construcción de dispositivos fotovoltaicos, [55].

Las propiedades estructurales del sólido y la información de la estructura cristalina, corroboran el tipo de material obtenido.

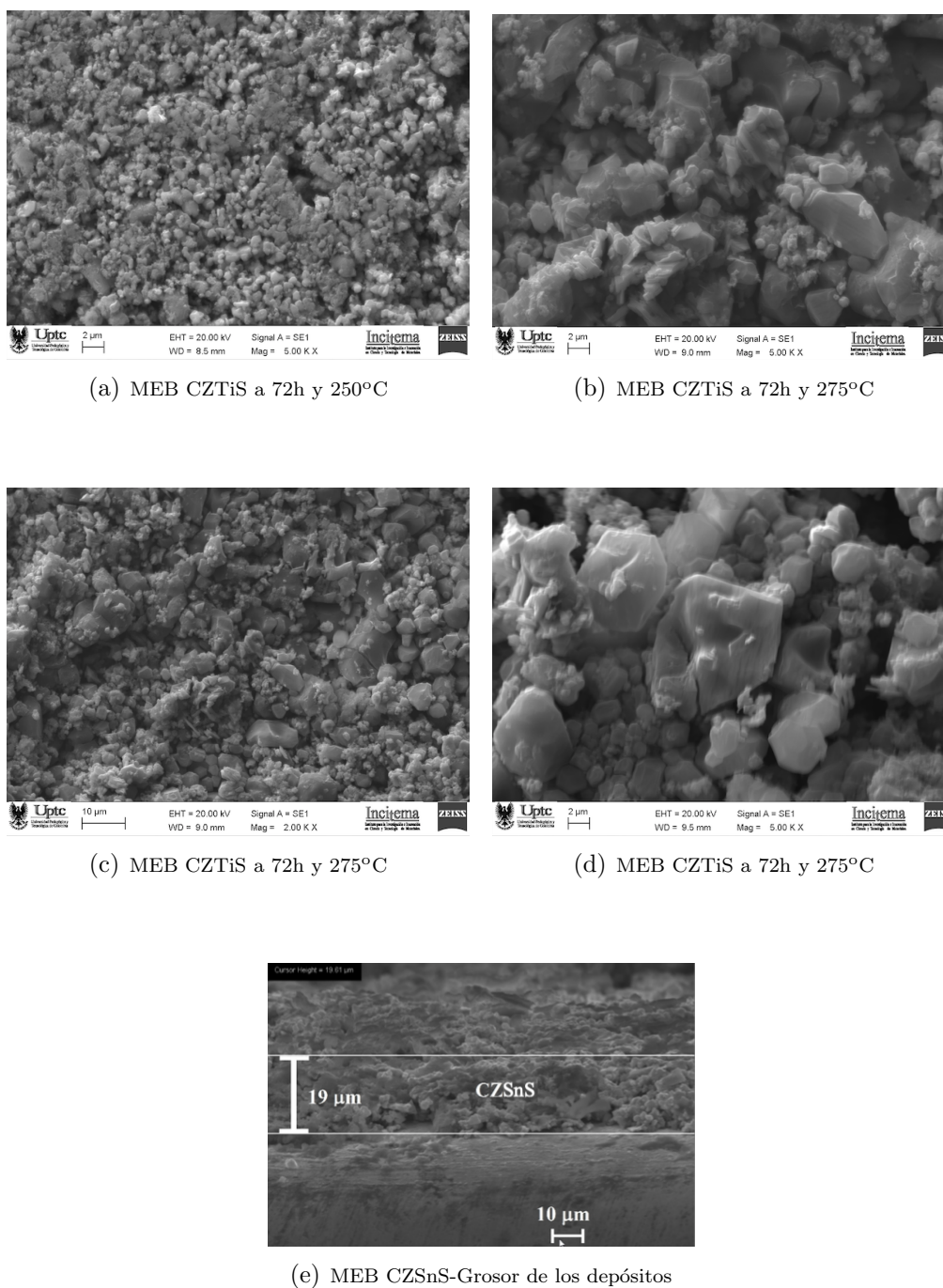


Figura 4.34: Microscopía electrónica de barrido para CZTiS y CZSnS a 72h, 250°C y 275°C respectivamente

#### 4.2.4. Resultados Raman de los materiales CZTiS y CZSnS con tratamiento posterior en horno tubular

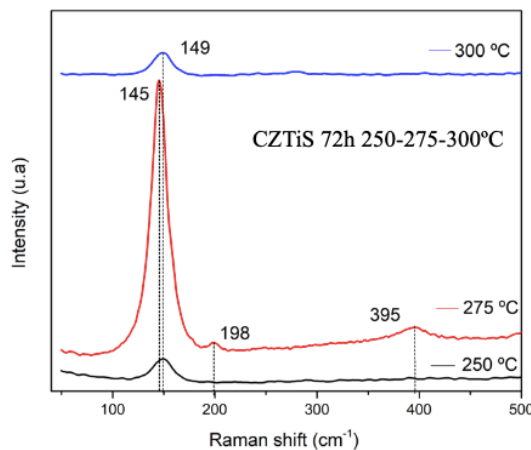
De acuerdo a lo descrito en la metodología seguida para el análisis estructural mediante DRX se realizó un tratamiento térmico posterior bajo un flujo de nitrógeno

a las condiciones dadas en la metodología experimental. Esto es, a los materiales CZTiS y CZSnS sintetizados con tiempo de 72 horas y temperatura de síntesis de 250°C, 275°C y 300°C, a los cuales se les realizó un tratamiento posterior de calcinación en un horno tubular bajo flujo de nitrógeno a 50ml min<sup>-1</sup> a 550°C durante dos horas, también se le realizó la caracterización por medio espectroscopia Raman.

Los espectros Raman (Figuras 4.35 y 4.36 obtenidos evidencian que posterior al tratamiento térmico se obtiene una mayor resolución de picos, así como un ordenamiento de la estructura cristalina orientado hacia la fase principal (Kesterita) esperada, dando la disminución de las fases secundarias relacionadas al proceso de síntesis, así como un aumento en la intensidad de los modos vibracionales de la red policristalina del material cuando la temperatura de síntesis es 275°C.

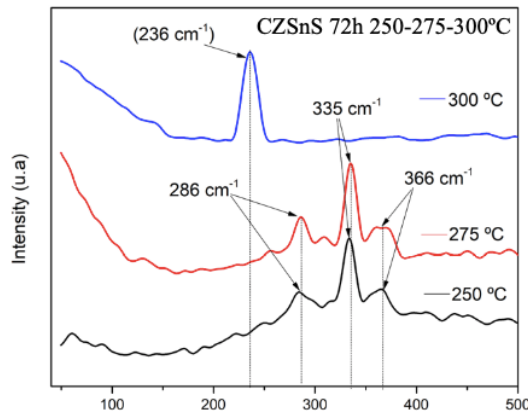
Se puede observar las señales de 144, 148 y 149 cm<sup>-1</sup> para el caso del material CZTiS, y para el caso del CZSnS, se tienen unas señales que se encuentran principalmente en 333 y 335 cm<sup>-1</sup> evidenciando en ambos casos que estos valores se asignan al modo vibratorio A1 de la estructura kesterite. [56].

Los resultados obtenidos son consistentes con la morfología no uniforme, que es difícil de detectar bajo las mediciones típicas de DRX y por la baja concentración de la misma producida para la segunda etapa térmica, donde se demuestra un control morfológico y estructural. Los resultados también muestran una evolución del orden de los cationes relacionados con el tratamiento térmico posterior a la síntesis del material, ya que proporcionan una respuesta mejorada de los materiales para producir una estructura cristalina óptima.



(a) Raman de CZTiS a 72h 250°C, 275°C y 300°C con TT

Figura 4.35: Ajuste de picos con funciones no lineales correspondientes a la caracterización por espectroscopia Raman de CZTiS con tiempo de 72h, temperatura de síntesis de 250, 275, 300°C y tratamiento posterior a 550°C



(a) Raman de CZSnS a 72h 250°C, 275°C y 300°C con TT

Figura 4.36: Ajuste de picos con funciones no lineales correspondientes a la caracterización por espectroscopia Raman de CZSnS con tiempo de 72h, temperatura de síntesis de 250, 275 y 300°C con tratamiento posterior a 550°C

De igual manera con los resultados se pudo observar la presencia de fases secundarias de  $(\text{Cu}_2\text{SnS}_3)$ ,  $(\text{ZnS})$  y  $(\text{Cu}_{2-x}\text{S})$ , alrededor de  $298\text{ cm}^{-1}$  y  $343\text{ cm}^{-1}$  de acuerdo con las señales vibratorias A1, [57].

Es de mencionar que todos los materiales elaborados bajo las condiciones de síntesis estipuladas, conservan una estructura compleja relacionada con un anión calcogenuro, que puede volatilizarse y reaccionar químicamente a altas temperaturas moderadas en presencia de oxígeno, por lo tanto, se hace necesario el control en la atmósfera durante el procesamiento, con fines de optimizar el rendimiento de estos materiales tipo CZTS en la comprensión de transformaciones de fase complejas inherentes a dichos materiales.

Con estos resultados se puede confirmar la efectividad para el desarrollo de dominios de cristal de largo alcance en una fase cristalina de alta pureza de CZTiS y CZSnS mediante el desarrollo de un recocido de temperatura secundaria. Para nuestros propósitos esto significa que un factor importante para la ordenación de cationes en materiales de grano grande obtenidos bajo las dos etapas de reacción, ya que producen también una homogeneización de polvos cerámicos, resultados que no se habían observado en las condiciones de reacción actuales.

#### 4.2.5. Resultados del proceso de deconvolución de los materiales CZTiS y CZSnS con tratamiento posterior en horno tubular

A los análisis de espectroscopia Raman de cada muestra sintetizada con tiempos de 72 horas y temperaturas de síntesis de 250, 275 y 300°C, se les realizó un proceso de deconvolución, Figura 4.37 a), b), c) y 4.38 a), b), c), verificando la presencia

de señales correspondientes a las fases secundarias, Tabla 4.21.

El proceso de deconvolución es un procedimiento matemático que se realiza a los planos (secciones ópticas) a través de una imagen digital, con el fin de remover o reasignar lo que está borroso fuera de foco. La deconvolución realizada en las imágenes fluorescentes, ayuda a evidenciar resultados comparables de las imágenes de técnicas confocales; es decir, la técnica se usa para mejorar las secciones ópticas adquiridas por un microscopio confocal, siendo importante para mejorar la claridad de la imagen y su interpretación.

Mediante el análisis de la estructura cristalina propia de la fase Kesterita obtenida mediante DRX, se obtiene una geometría tetragonal con un grupo espacial (I-4) el cual, de acuerdo a la notación de Shönflies se relaciona con el grupo puntual S4 [58], [59], dando así un tensor de polarización propio para la estructura Kesterita del tipo  $\Gamma=3A\oplus 6B (LO/TO)\oplus 6E (LO/TO)$  siendo estos los principales modos vibracionales esperados para la fase principal deseada. El análisis vibracional mediante el ajuste de picos gaussianos en la Figuras 4.37 y 4.38 de CZTiS y CZSnS, permitió la identificación de los principales modos atribuidos a la fase kesterita, confirmando así los datos experimentales obtenidos mediante DRX.



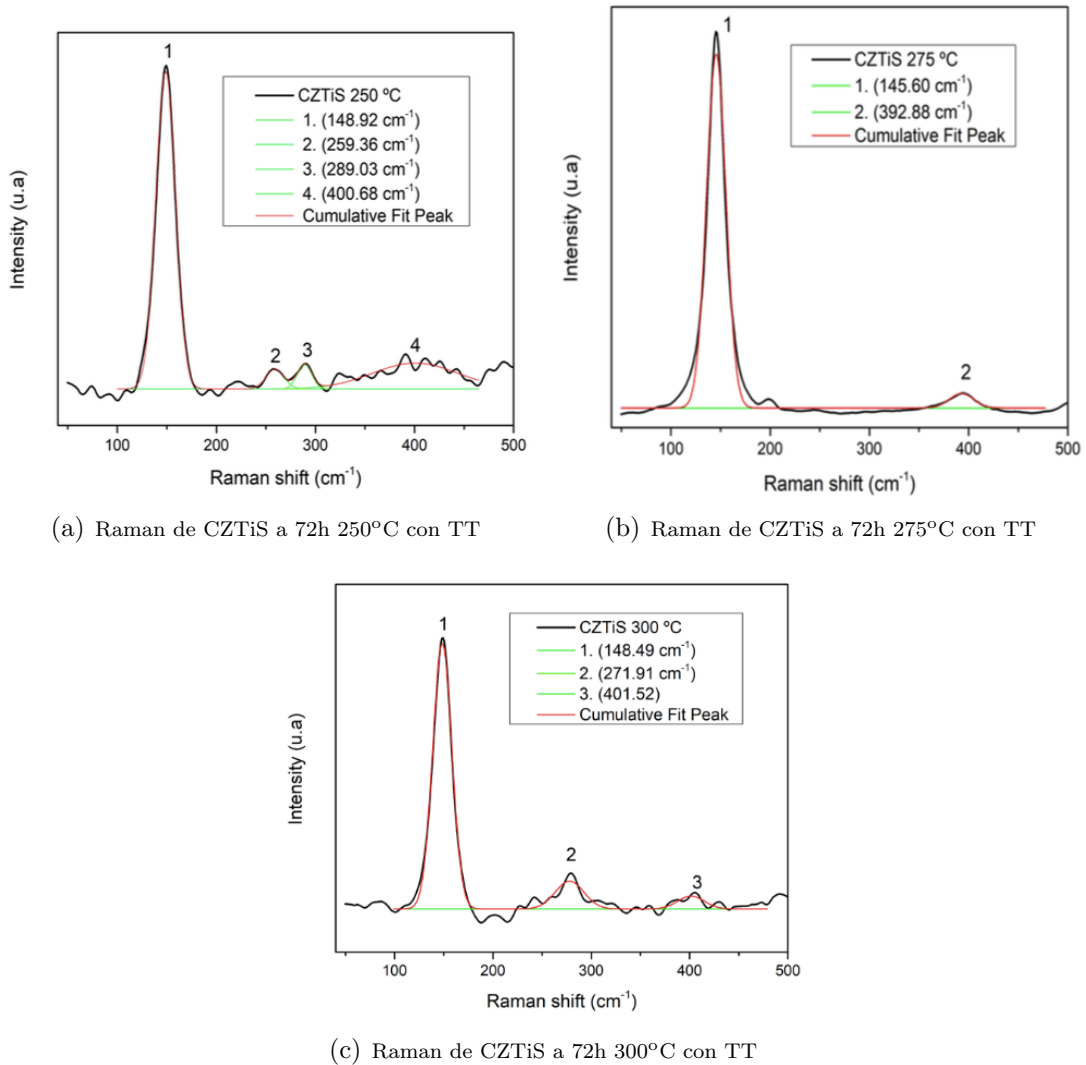
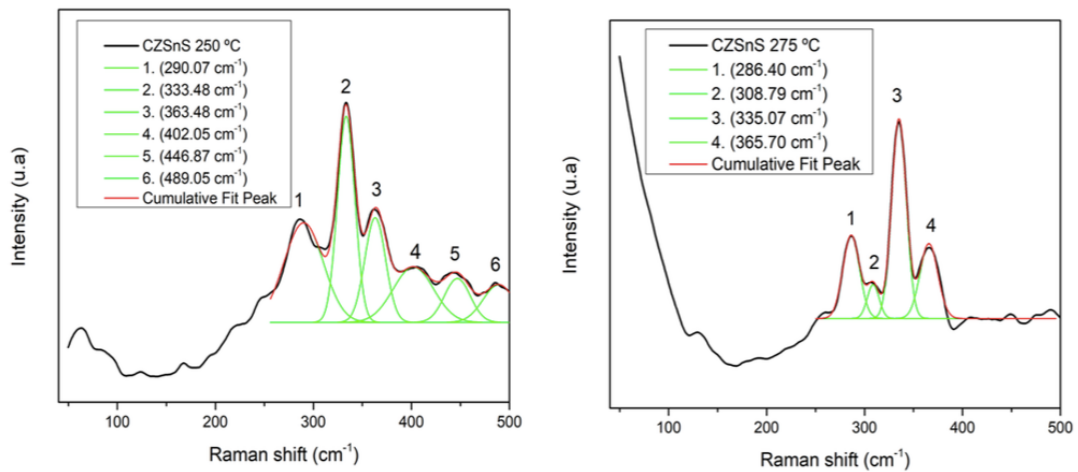


Figura 4.37: Caracterización estructural por Espectroscopia Raman de CZTiS con proceso de deconvolución, tiempo de 72h, temperatura de síntesis de 250, 275 y 300°C y tratamiento posterior a 550°C

Las contribuciones entre  $145\text{-}149\text{ cm}^{-1}$  son atribuidos al movimiento doblemente degenerado de toda la red reticular de la estructura cristalina respecto al eje de simetría principal, confirmando de esta manera la presencia de modos vibracionales tipo E(LO/TO) [58].

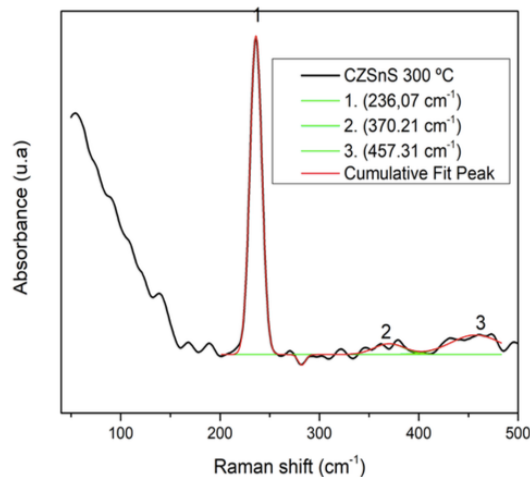
De igual manera el ajuste de funciones no lineales permitió la identificación de fases secundarias del tipo  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{ZnS}$  y  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  entre  $298$  y  $343\text{ cm}^{-1}$  mediante modos vibracionales del tipo A donde los iones de  $\text{Cu}^{2+}$  se mueven de una manera simétrica respecto al eje de simetría principal,  $A_1$  donde los átomos Zn-S se mueven simétricamente respecto al eje x y  $A_{1g}$  donde los átomos de Cu-Sn se mueven de una manera simétrica al eje de inversión respecto a la horizontal de la molécula, [57].

El análisis vibracional permitió evidenciar la efectividad del tratamiento térmico adicional, siendo este el precursor del reordenamiento de la red reticular de las estructuras o fases cristalinas adicionales, las cuales mediante el aumento de la temperatura generan el reordenamiento de los átomos desplazándolos la orientación preferencial dada por la estructura tipo Kesterita, disminuyendo de manera significativa la cantidad de fases adicionales como lo confirma el análisis previo mediante difracción de Rayos X y los modos vibracionales presentes en los materiales obtenidos. Si bien los análisis Raman permiten evidenciar que el tratamiento térmico posterior disminuye la cantidad de fases adicionales dadas por el proceso de síntesis, estas no se eliminan completamente, tal como lo demuestra el ajuste de picos con funciones no lineales.



(a) Raman de CZSnS a 72h 250°C con TT

(b) Raman de CZSnS a 72h 275°C con TT



(c) Raman de CZSnS a 72h 300°C con TT

Figura 4.38: Caracterización estructural por Espectroscopia Raman de CZSnS con proceso de deconvolución, tiempo de 72h, temperatura de síntesis de 250, 275 y 300°C y tratamiento posterior a 550°C

Señales Raman de deconvolución para las muestras CZTiS y CZSnS							
Modelo: Gaussiano				Modelo: Gauss			
$y = y_0 + \frac{A}{\left(W * \text{sqrt}\left(\frac{PI}{4 * \ln(2)}\right)\right)} * \exp(-4 * \ln(2) * \frac{(x-xc)^2}{W^2})$				$y = y_0 + \left(\frac{A}{W} * \text{sqrt}\left(\frac{PI}{2}\right)\right) * \exp(-2(x-xc)/W^2)$			
Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> 72h				Cu <sub>2</sub> ZnTiS <sub>4</sub> 72h			
Temperatura de Síntesis en °C	Valor R <sup>2</sup>	Picos encontrados cm <sup>-1</sup>		Temperatura de Síntesis en °C	Valor R <sup>2</sup>	Picos encontrados cm <sup>-1</sup>	
250	R <sup>2</sup> = 0.994	(1) 290.07 cm <sup>-1</sup>	(4) 402.05 cm <sup>-1</sup>	250	R <sup>2</sup> = 0.995	(1) 148.92 cm <sup>-1</sup>	(3) 400.68 cm <sup>-1</sup>
		(2) 333.48 cm <sup>-1</sup>	(5) 446.87 cm <sup>-1</sup>			(2) 289.03 cm <sup>-1</sup>	(4) 259.36 cm <sup>-1</sup>
		(3) 363.05 cm <sup>-1</sup>	(6) 489.05 cm <sup>-1</sup>				
275	R <sup>2</sup> = 0.992	(1) 286.40 cm <sup>-1</sup>	(3) 335.07 cm <sup>-1</sup>	275	R <sup>2</sup> = 0.988	(1) 145.60 cm <sup>-1</sup>	
		(2) 308.79 cm <sup>-1</sup>	(4) 365.70 cm <sup>-1</sup>			(2) 392.88 cm <sup>-1</sup>	
300	R <sup>2</sup> = 0.996	(1) 236.07 cm <sup>-1</sup>		300	R <sup>2</sup> = 0.998	(1) 148.49 cm <sup>-1</sup>	
		(2) 370.21 cm <sup>-1</sup>				(2) 277.91 cm <sup>-1</sup>	
		(3) 457.31 cm <sup>-1</sup>				(3) 401.52 cm <sup>-1</sup>	

Tabla 4.21: Datos obtenidos de señales Raman de deconvolución para las muestras CZTiS y CZSnS a 72h, 250°C, 275°C y 300°C

#### 4.2.6. Resultados obtenidos por medio de XPS

La selección de los materiales CZTiS y CZSnS con tiempo de 72 horas y temperaturas síntesis de 250, 275 y 300 permitió realizar la espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) específicamente a los materiales tratados con nitrógeno para observar características que con el DRX, posiblemente no se pueden lograr, como: la composición elemental (cualitativa y cuantitativa), los estados de oxidación del material y composición química [60].

Los resultados permitieron evidenciar la presencia de todos los precursores utilizados (cobre, cinc, titanio (estaño), azufre), confirmando en el material seleccionado las características propias del material, como se observa en las Figuras 4.39 (a) hasta (d) proporcionando información sobre la composición atómica de los materiales CZTS, su estructura y el grado de oxidación de los elementos precursores.

También se pudo observar con las señales emitidas en los espectros, que existe una oxidación Cu<sup>2+</sup> para el caso del cobre y una oxidación de Zn<sup>2+</sup> asociadas con el Cinc, con energías de unión características de 1046 y 1023eV. Por otra parte, los espectros emitidos con el precursor de titanio evidencian señales de 459 y 468eV, asociadas a un estado de oxidación 4<sup>+</sup>, mientras que para el azufre, se observan señales de 163 y 168 eV, lo cual confirma la presencia de azufre en forma de S<sup>2-</sup>.

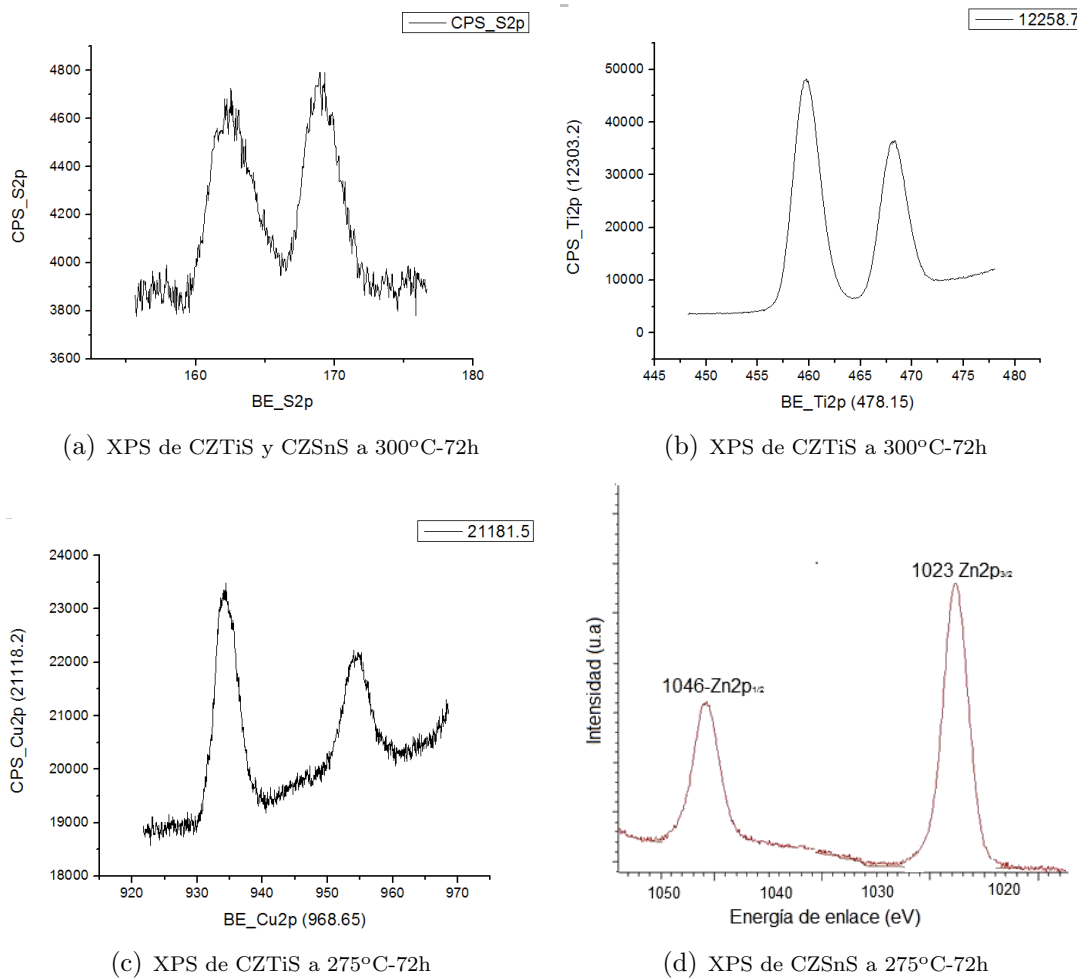


Figura 4.39: Caracterización estructural por XPS de CZTiS con tiempo de 72h y temperatura de síntesis de 300°C

#### 4.2.7. Resultados obtenidos por medio de la espectroscopía ultravioleta UV-VIS

Continuando con la metodología propuesta, se procedió con el análisis por medio de la espectroscopia ultravioleta UV-VIS de los materiales seleccionados, CZTiS y CZSnS con tiempo y temperatura de síntesis 72h - 250C, 275C y 300°C, y calcinación posterior a 550°C en un horno tubular.

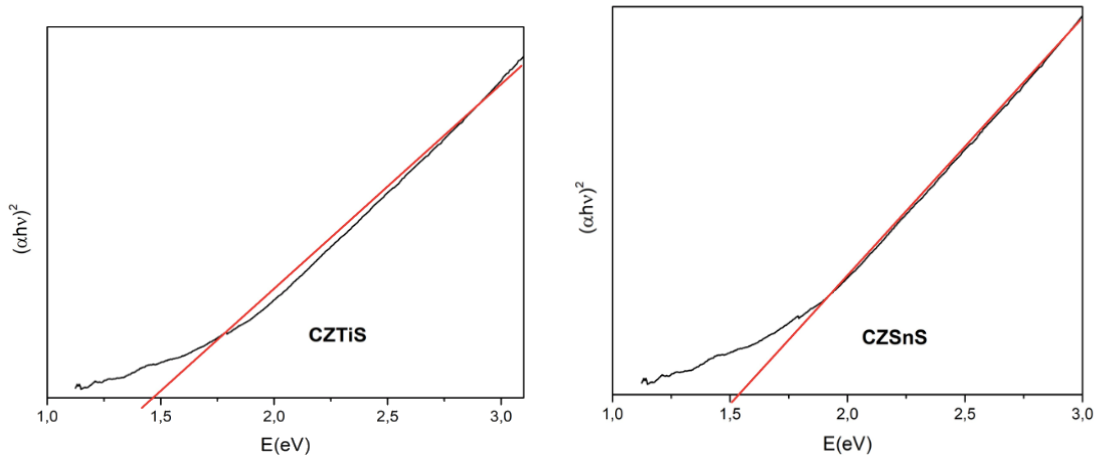
Para la determinación de la energía de separación de los materiales sintetizados (CZTiS y CZSnS), se hizo uso de la ecuación TAUC (4.5), que permite evaluar la respuesta optoelectrónica de cada material elaborado, extrapolando la parte lineal de la porción del espectro de absorción.

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^m \quad (4.5)$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción óptica,  $A$  es una constante de proporcionalidad,  $E_g$  es el intervalo de banda (band gap) y  $m$  varía con respecto al material analizado ( $m=2$  si el intervalo de banda es directo y  $\frac{1}{2}$  si es indirecto), en este caso, el sólido, tiene un intervalo de banda directo para el cual  $m$  corresponde a 2, valor que se toma para materiales semiconductores. Para encontrar este valor se grafica  $hv$  en el eje de las abscisas y  $\sqrt{\alpha hv}$  en el eje de las ordenadas, luego se halla el punto de corte de las rectas tangentes a las curvas del espectro UV-VIS donde hay inflexión con respecto al eje  $x$ . Este método se ha usado ampliamente para estimar la energía de banda prohibida de los semiconductores policristalinos y amorfos.

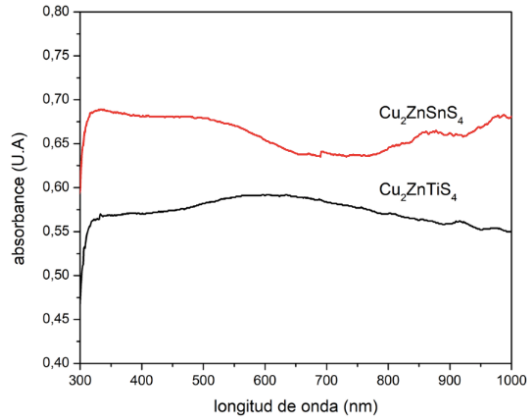
La energía de la brecha de banda se estimó en 1.47 eV para  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  y 1.55 eV para  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , estos tienen un ligero desplazamiento hacia el rojo respecto a la energía de brecha de banda para CZTS ideal que es de 1.5 eV [61], apreciable en la figura 4.40, *a* y *b*.

Estos datos son consistentes con los reportados en la literatura [50, 62, 63], donde Liu et. al., y Olgar et. al., han determinado que para estos semiconductores, el valor óptimo de banda prohibida está en un intervalo de 1.45 a 1.55 eV. Éstas variaciones de los materiales CZTiS y CZSnS se han relacionado directamente con el método de síntesis aplicado, así como con la temperatura y el tipo de cationes utilizados en el material, [64–66].



(a) UV-VIS CZTiS a 72h 300°C con TT

(b) UV-VIS CZSnS a 72h 300°C con TT



(c) Absorbancia CZTiS y CZSnS a 72h 300°C con TT

Figura 4.40: Caracterización por Espectroscopia UV-VIS de CZTiS y CZSnS, tiempo de 72h, temperatura de síntesis de 300°C y tratamiento posterior a 550°C

Los desplazamientos en estas brechas energéticas, es producto de posibles transiciones electrónicas de tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ , esto debido a que la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  ocurrirá a mayores longitudes de onda. Este desplazamiento hacia el rojo del espectro visible se conoce como efecto batocrómico [67].

La figura 4.40, muestra el espectro Uv-vis de los semiconductores  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  y  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ , en este se representa la respuesta óptica lineal de las bandas de valencia a las bandas conductoras más bajas. Los dos compuestos tienen una absorción comparable, aunque con una energía fotónica diferente para el inicio de la absorción (es decir, la energía de banda prohibida) Figura 4.40 c.

Los análisis muestran que el CZSnS tiene un gran coeficiente de absorción de borde de banda ya que notablemente, los valores de band gap calculados son mayores que los de CZTiS. Eso implica que los compuestos de Ti podrían tener una mayor transformación de la luz que los compuestos de Sn para energías más altas (apro-

ximadamente 2.5 - 4.0 eV) [68]. A su vez nos indica que la sustitución de Ti por Sn en la fase kesterita produce una disminución en la conductividad del material, viéndose reflejado en el transporte de electrones [69,70].

También se puede decir que este cambio en el valor del band gap está asociado a la presencia de fases secundarias (ZnS) producto del método de síntesis hidrotermal o de tratamientos térmicos posteriores [71]. Según la literatura se recomiendan muestras deficientes en Cu y con exceso de Zn ya que presentan colas de banda que promueve la formación de impurezas (fases secundarias) aceptoras y donoras que se ubican cerca de la banda de valencia y conducción, respectivamente [72]. Las propiedades ópticas y eléctricas indican que  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  y  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ , tienen potencial para aplicarse como material absorbente en dispositivos fotovoltaicos.

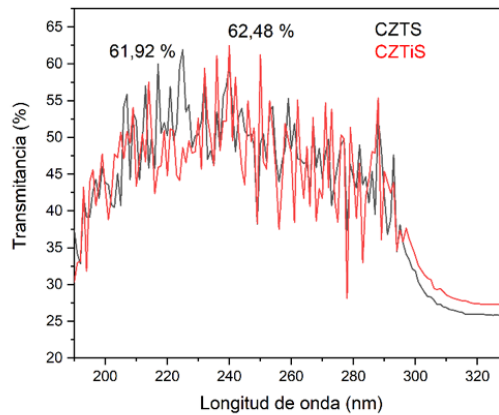


Figura 4.41: Longitud de onda de CZTiS y CZSnS

Como se observa en la Figura 4.41, existe un ligero aumento en la pendiente de la curva de transmitancia, para el material CZTiS (62,48%) respecto al material CZSnS (61,92%), lo cual indica un aumento en la cristalinidad del material [31]. Lo que también permite ver que dichos materiales tienen una fuerte absorción por debajo aproximadamente de los 300 nm.

Los valores alcanzados a un 62% en transmitancia, indican que la absorción de fotones ocurre preferencialmente a través de transición fundamental (transición banda a banda), lo cual significa que en este tipo de muestras los estados dentro del gap, serán asociados a defectos nativos (vacancias, posiciones, antisitio, etc), y a defectos estructurales (dislocaciones) participan en el proceso de absorción de fotones [77]. Este comportamiento es altamente deseable para materiales usados como capa absorbente en celdas solares.

Band Gap hallado en los materiales CZTiS y CZSnS	
Material	$E_g$ (eV)
$\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$	1.47
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	1.55

Tabla 4.22: Brecha energética obtenida para cada uno de los materiales sintetizados de CZTiS y CZSnS a 72h y 300°C

#### 4.2.8. Impedancias en estado sólido en CZTiS y CZSnS con tratamiento Posterior a 550°C

Después de realizados los respectivos análisis a los materiales CZTiS y CZSnS seleccionados y elaborados bajo las condiciones de temperatura y tiempos de síntesis estipulados y tratados por calcinación, se hizo nuevamente una medición por espectroscopia de impedancia a estos materiales, la información también se analizó teniendo en cuenta las variables propuestas, registrando los valores máximos de los módulos de impedancia en cada medición, observando mejores propiedades ópticas y eléctricas de las muestras CZTiS y CZSnS.

Cabe recordar que que en la sección de clasificación de los materiales, en la parte de semiconductores se da a conocer que los semiconductores puros tienen valores con potencia de  $10^{-8}$  y los semiconductores dopados  $10^{-8} - 10^{-6}$ . En este trabajo se pudo determinar que los valores encontrados oscilan con potencias entre  $10^{-5}$  y  $10^{-4}$ , esto se debe a que cuando se aumenta la temperatura en materiales que son semiconductores, la resistencia eléctrica interna disminuye [13], permitiendo así clasificar los materiales elaborados en este trabajo como buenos semiconductores.

Los resultados se muestran en la Tablas 4.23, 4.24 y en la figuras 4.42, 4.43, evidenciando una alternativa que mejora la fabricación de celdas fotovoltaicas de bajo costo.

Impedancias de CZTiS con tiempo de síntesis de 72h y calcinación de 550°C.						
T °C	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Medida 4	Medida 5	promedio
250 + calcinado	6193.04	9127.85	8879.96	9113.54	7379.70	<b>8138.82</b>
250	13036.76	5642.73	19903.71	18164.14	14678.25	14285.11
275 + calcinado	11601.18	11900.73	11511.70	6320.24	10178.41	<b>10302.45</b>
275	1785.34	8421.64	11432.14	16941.37	19802.21	11676.54
300 + calcinado	6828.62	7819.70	9464.79	8632.81	5665.79	<b>7682.34</b>
300	3938.44	19864.94	8765.01	6431.26	9166.45	9633.22

Tabla 4.23: Espectroscopía de impedancia (CZTiS) con tiempo de síntesis de 72h y calcinación de 550°C.

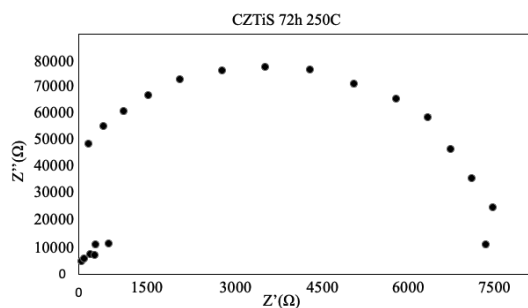


Impedancias de CZSnS con tiempo de síntesis de 72h y calcinación de 550°C.						
T °C	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Medida 4	Medida 5	promedio
250 + calcined	5680.05	4518.62	5685.34	6767.74	9298.28	<b>6390</b>
250	10413.87	9497.05	10198.98	4152.43	12471.11	9346.68
275 + calcined	11376,30	7129.71	12904.49	12433.40	9955.62	<b>10759.91</b>
275	15607.10	12164.28	16310.33	7160.95	7149.81	11678.81
300 + calcined	10450.39	10442.56	9449.21	10286.75	11101.02	<b>10345.98</b>
300	16792.04	27022.45	4617.92	5364.63	9742.29	12707.86

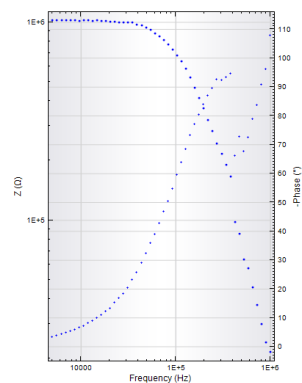
Tabla 4.24: Espectroscopía de impedancia (CZSnS) con tiempo de síntesis de 72h y calcinación de 550°C.

La toma de impedancias de materiales con propiedades eléctricas varía con la frecuencia del potencial aplicado, lo que significa que dicha frecuencia esta relacionada con las propiedades de tales materiales; estas propiedades se deben a la estructura física del material, a los procesos electroquímicos, o tal vez a la combinación de ambos. [28]

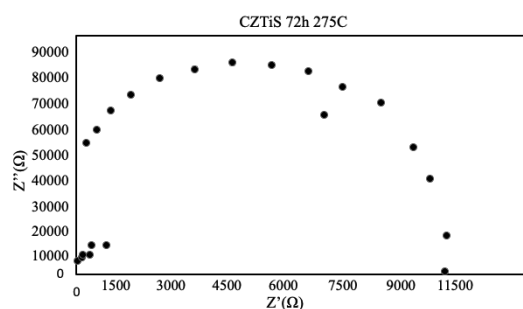
Inicialmente la frecuencia utilizada para todas las tomas de impedancia fue de 1 Mega hertz de salida a 5k de llegada. La frecuencia con la que mejores resultados se observaron en la toma de impedancias en el presente trabajo fue de 200 mil hertz de caída a 1000 hertz de llegada para el material con titanio y 300 mil hertz de caída a 1000 hertz de llegada.



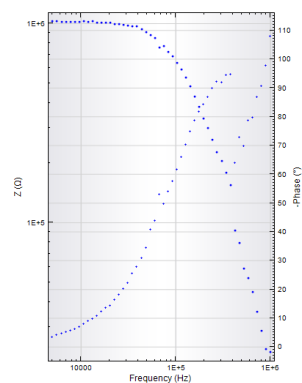
(a) Nyquist de CZTiS a 72h 250°C con TT



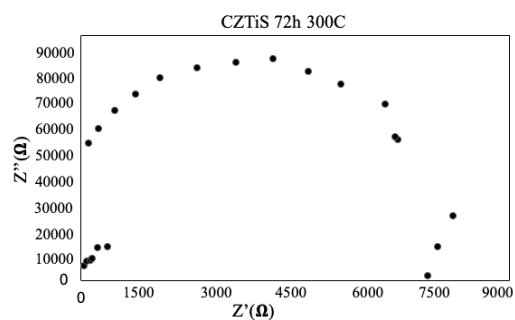
(b) Bode de CZTiS a 72h 250°C con TT



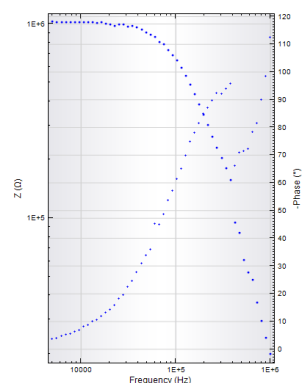
(c) Nyquist de CZTiS a 72h 275°C con TT



(d) Bode de CZTiS a 72h 275°C con TT

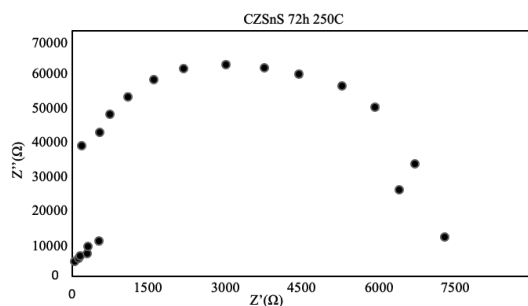


(e) Nyquist de CZTiS a 72h 300°C con TT

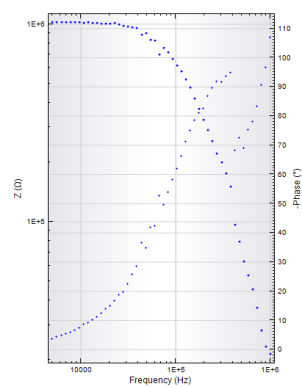


(f) Bode de CZTiS a 72h 300°C con TT

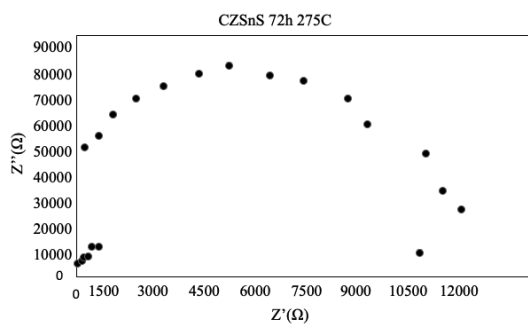
Figura 4.42: Imágenes de espectroscopia de impedancia de CZTiS con tiempo de 72h, temperatura de síntesis de 250°C y con tratamiento posterior a 550°C



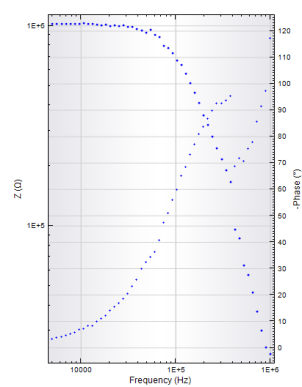
(a) Nyquist de CZSnS a 72h 250°C con TT



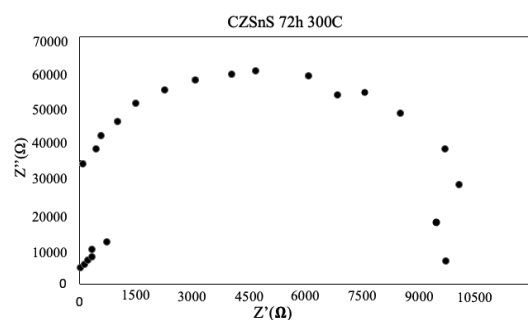
(b) Bode de CZSnS a 72h 250°C con TT



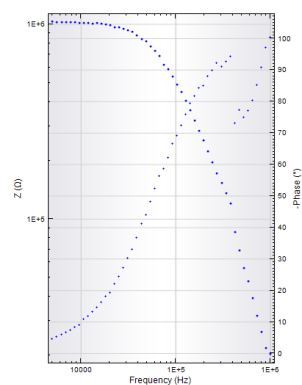
(c) Nyquist de CZSnS a 72h 275°C con TT



(d) Bode de CZSnS a 72h 275°C con TT



(e) Nyquist de CZSnS a 72h 300°C con TT



(f) Bode de CZSnS a 72h 300°C con TT

Figura 4.43: Imágenes de espectroscopia de impedancia de CZSnS con tiempo de 72h, temperatura de síntesis de 250°C y con tratamiento posterior a 550°C

La conductividad del material se obtuvo mediante la inversa de los valores máximos de los módulos de la impedancia de cada medición, como se indica en las Tablas 4.25 y 4.26, que se analizaron estadísticamente por medio del análisis de la varianza, obteniendo un factor de correlación favorable para la temperatura.

Conductividad de CZTiS con tiempo de síntesis de 72h y calcinación de 550°C.						
T °C	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Medida 4	Medida 5	promedio
250	$1.62 \times 10^{-4}$	$1.10 \times 10^{-4}$	$1.13 \times 10^{-4}$	$1.10 \times 10^{-4}$	$1.36 \times 10^{-4}$	$1.26 \times 10^{-4}$
275	$8.62 \times 10^{-5}$	$8.40 \times 10^{-5}$	$8.68 \times 10^{-5}$	$1.58 \times 10^{-4}$	$9.82 \times 10^{-5}$	$1.03 \times 10^{-4}$
300	$1.46 \times 10^{-4}$	$1.28 \times 10^{-4}$	$1.06 \times 10^{-4}$	$1.16 \times 10^{-4}$	$1.76 \times 10^{-4}$	$1.35 \times 10^{-4}$

Tabla 4.25: Conductividad del material CZTiS con tiempo de síntesis de 72h y calcinación de 550°C.

Conductividad de CZSnS con tiempo de síntesis de 72h y calcinación de 550°C.						
T °C	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Medida 4	Medida 5	promedio
250	$1.76 \times 10^{-4}$	$2.21 \times 10^{-4}$	$1.75 \times 10^{-4}$	$1.47 \times 10^{-4}$	$1.08 \times 10^{-4}$	$1.66 \times 10^{-4}$
275	$8.79 \times 10^{-5}$	$1.40 \times 10^{-4}$	$7.75 \times 10^{-5}$	$8.04 \times 10^{-5}$	$1.00 \times 10^{-4}$	$9.73 \times 10^{-5}$
300	$9.57 \times 10^{-5}$	$9.57 \times 10^{-5}$	$1.06 \times 10^{-4}$	$9.72 \times 10^{-5}$	$9.01 \times 10^{-5}$	$9.69 \times 10^{-5}$

Tabla 4.26: Conductividad del material CZSnS con tiempo de síntesis de 72h y calcinación de 550°C.

La información registrada en las Tablas 4.25, 4.26, confirman que los materiales CZTiS y CZSnS adquieren un comportamiento de semiconductores, debido a que los valores de conductividad varían entre  $10^{-5}$  y  $10^{-4}$  Siemens, en comparación con un semiconductor puro que exhibe valores de  $10^{-8}$  Siemens y semiconductores dopados con valores alrededor de  $10^{-8}$  y  $10^{-6}$  Siemens. Con esto se puede concluir que la ruta de síntesis estipulada y el tratamiento posterior a 550 °C bajo flujo de nitrógeno, proporcionan una mejor etapa de consolidación para la estructura cristalina de las kesteritas, información que es consistente con los resultados derivados del análisis de banda prohibida (band gap) de los materiales evaluados.

#### 4.2.9. Resultados AFM de los materiales CZTiS y CZSnS con tratamiento posterior en horno tubular

De igual forma como en los demás técnicas de caracterización, se seleccionaron los materiales CZTiS y CZSnS sintetizados a 72 horas y a temperaturas de síntesis de 250, 275 y 300°C; materiales que fueron posteriormente calcinados a 550°C en un horno tubular, para analizar la rugosidad y su relación con la temperatura y el tiempo de síntesis. Los análisis de AFM se realizaron en la sección más áspera de estas muestras, de donde se pudo encontrar los resultados mostrados en la Tabla 4.27.

Parámetros de Rugosidad en materiales CZTiS y CZSnS con TT						
Parámetros	CZTiS			CZSnS		
	250°C	275°C	300°C	250°C	275°C	300°C
Rugosidad promedio (Ra) (nm)	172.6	753.8	813.4	287.16	434.2	689.9
Altura máxima de la rugosidad (Rt) (nm)	752.2	4272.3	1937.2	1667.8	2803.3	3845.2
Rugosidad máxima en la profundidad del valle (Rv) (nm)	351.0	2130.4	757.3	714.2	1008.6	1218.8
Altura de pico de rugosidad máxima (Rp) (nm)	401.2	2141.8	1180.2	953.5	1794.7	2626.4
Altura máxima promedio de la rugosidad (Rtm) (nm)	443.0	1744.8	1211.1	829.5	1998.4	2633.2
Promedio de la rugosidad máxima en profundidad del valle (Rvm)	210.6	853.1	507.5	379.0	704.3	810.0
Altura promedio máximo del perfil (Rz) (nm)	752.2	3681.2	1155.2	1667.8	2005.5	3170.0
Promedio de ondulación (Wa) (nm)	332.0	1524.4	665.3	449.3	247.45	716.4

Tabla 4.27: Parámetros de Rugosidad en materiales CZTiS y CZSnS con tratamiento posterior en horno tubular a 550°C

El análisis superficial que se les realizó a los materiales CZTiS y CZSnS con el AFM, logró rastrear áreas continuas de la muestra, con lo cual se pudo registrar las características superficiales a escala nanométrica, y se determinó la correlación que existe entre la rugosidad de los materiales y la conductividad de los mismos. Con el análisis se logró revelar que la conductividad mejora para el material CZTiS cuando la rugosidad es de alrededor de 800 nm con temperatura de síntesis de 250 y 300°C, mientras que para el material CZSnS, la conductividad aumenta cuando la rugosidad es inferior a 300 nm y temperatura de síntesis de 250°C; ambos compuestos a tiempos de síntesis de 72 horas.

Con esto se puede reafirmar que la conductividad de los compuestos depende de la rugosidad, la temperatura de síntesis y el tipo de mezcla, además, según el tipo de compuesto y la reacción que se produzca entre los precursores, se tendrá en algunos compuestos rugosidades máximas que mejoran la conductividad y en otros rugosidades mínimas que también optimizan ese comportamiento eléctrico, esto en contraste con otro tipo de muestra analizada en trabajos anteriores, [78, 79].

El análisis se realizó en la parte de mayor rugosidad de la superficie, lo que permitió encontrar parámetros de rugosidad que muestran el comportamiento eléctrico del material como se muestra en la Tabla 4.27. La información obtenida con el AFM, evidencia en la superficie de la muestra, partículas alargadas y homogéneas, con granos lisos y uniformes, además de un comportamiento eléctrico dependiente de la rugosidad del material, como se muestra en Tabla 4.28 y Figuras 4.44 (a), (b), (c), (d), (e), (f) y 4.45 (a), (b), (c), (d), (e), (f) [81].

Rugosidad Vs impedancia eléctrica en materiales CZTiS y CZSnS con TT						
Material	Temperatura de síntesis (°C)	Rugosidad promedio	Promedio módulos de impedancia con TT	Conductividad promedio con TT	Promedio módulo de impedancia sin TT	Conductividad promedio con TT
<b>CZTiS</b>	250°C	172.6	8138.82	$1.23 \times 10^{-4}$	14285.11	$7.00 \times 10^{-5}$
	275°C	753.8	10302.45	$9.70 \times 10^{-5}$	11676.54	$8.56 \times 10^{-5}$
	300°C	813.4	7682.34	$1.30 \times 10^{-4}$	9633.22	$1.03 \times 10^{-4}$
<b>CZSnS</b>	250°C	287.16	6390.01	$1.56 \times 10^{-4}$	9346.68	$1.06 \times 10^{-4}$
	275°C	434.2	10759.91	$9.29 \times 10^{-5}$	11678.81	$8.56 \times 10^{-5}$
	300°C	689.9	10345.98	$9.66 \times 10^{-5}$	12707.86	$7.86 \times 10^{-5}$

Tabla 4.28: Análisis de la Rugosidad Vs impedancia eléctrica de materiales CZTiS y CZSnS obtenidos a 72h

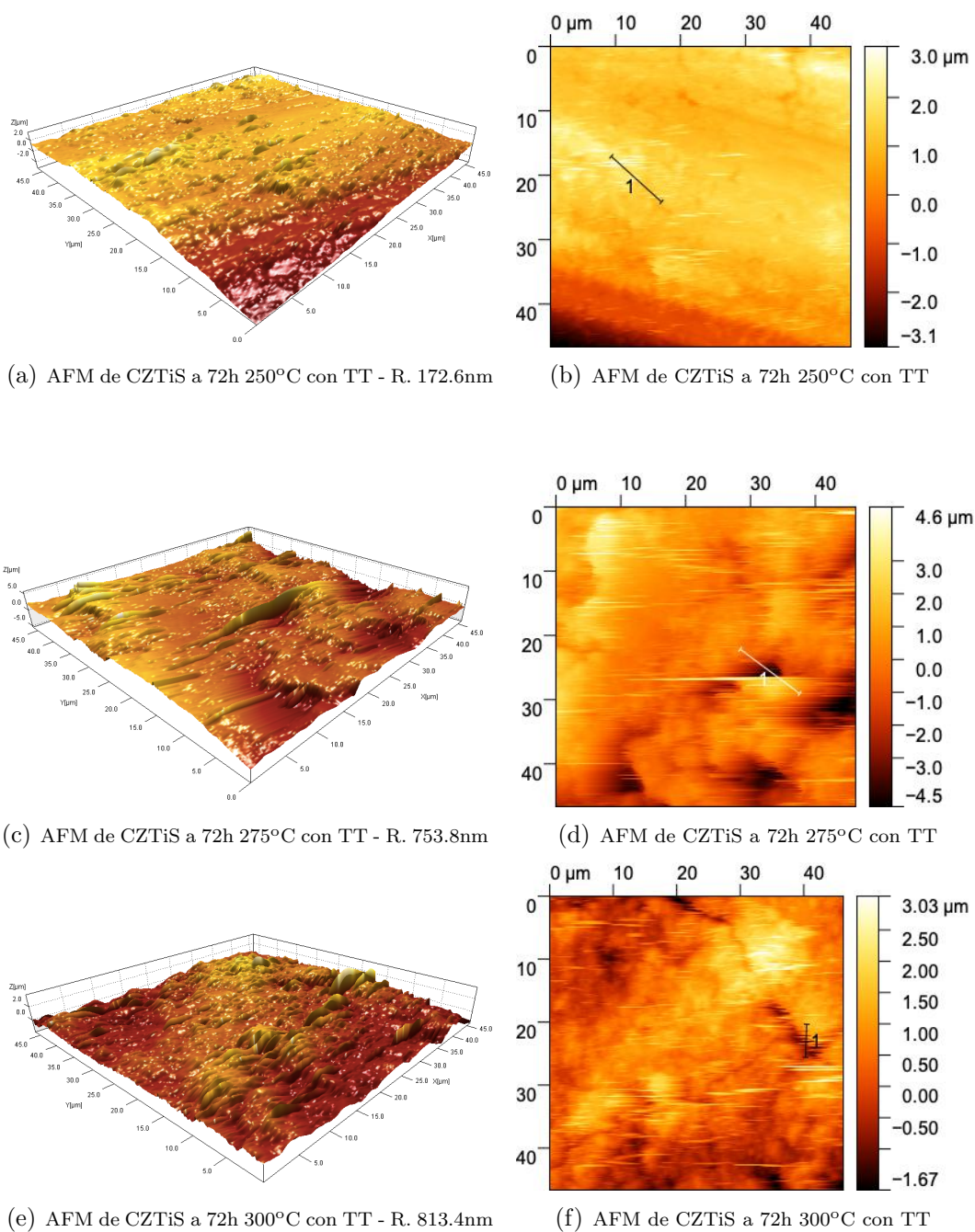


Figura 4.44: Imágenes de microscopía de fuerza atómica de CZTiS con tiempo de 72h, temperatura de síntesis de 250, 275 y 300°C y tratamiento posterior a 550°C

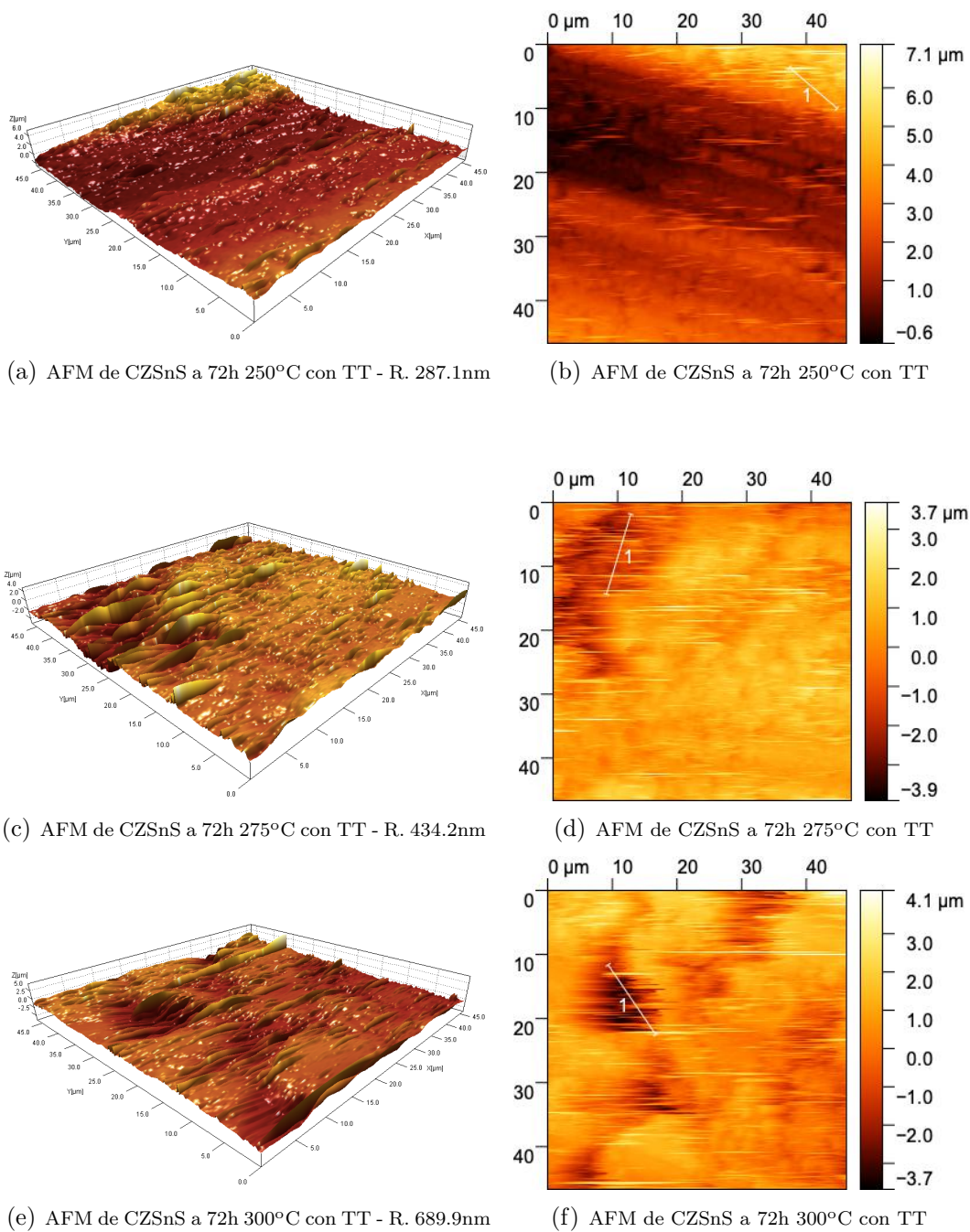


Figura 4.45: Imágenes de microscopía de fuerza atómica de CZSnS con tiempo de 72h, temperatura de síntesis de 250, 275 y 300°C y tratamiento posterior a 550°C



## 5

# Análisis estadístico y Modelos matemáticos

## 5.1. Análisis estadístico

La complejidad en investigaciones experimentales hace que, en algunos casos, exista duda de la veracidad de la información recopilada a través de los datos tomados en el laboratorio, sea por la forma como se obtuvo los datos, o porque estos son demasiado grandes y difíciles de manipular. Por ello, hoy en día en todas las ciencias se usan los análisis estadísticos como una solución a cualquier problema en particular; en este sentido, para garantizar que los datos son confiables y con los cuales se pueda llegar a unas respuestas claras, precisas y útiles, que además sirvan como base para futuras investigaciones de esta índole, se hará uso de las funciones de probabilidad y de métodos estadísticos como el de la varianza, con el propósito de garantizar una alta probabilidad de éxito en el diseño realizado, además de hacer uso de las transformadas de Kramers-Kronig (KK) para la verificación de los datos, herramienta importante en la toma de datos de impedancia, descritas anteriormente.

### 5.1.1. Análisis de la varianza en materiales CZTiS y CZSnS

Los valores de la conductividad obtenidos a partir de los datos de impedancia, se analizaron por medio del método de la varianza con el fin de verificar la probabilidad de éxito del experimento realizado. El factor de correlación  $F_0$  fue menor que uno ( $F_0 < 1$ ) para ambos materiales, lo que nos indica que los tratamientos proporcionados (Temperatura de síntesis) influyen en mínima proporción sobre la conductividad del material. Así mismo se observa que el factor de correlación (calculado  $F_0$ ) de la temperatura es menor que  $F$ , es decir,  $F > F_0(T)$ , por tanto, se puede afirmar la variable independiente es poco influyente sobre el valor de la

variable dependiente (conductividad) con probabilidad menor del 95 % ver Tablas 5.1 y 5.2

<b>Análisis de la varianza en materiales CZTiS.</b>					
Fuente de variación	Suma de cuadrados	grados de libertad	cuadrados medios	$F_0$	Valor P
Temperatura de síntesis	$2.89 \times 10^{-8}$	2	$1.44 \times 10^{-8}$	0.82	< 0.01
Error	$2.12 \times 10^{-7}$	12	$1.76 \times 10^{-8}$	$F_{0,05;2:12}=3.89$	
Total	$2.41 \times 10^{-7}$	14			

Tabla 5.1: Análisis estadístico de la conductividad eléctrica de los materiales CZTiS, con tiempo de síntesis de 72h

<b>Análisis de la varianza en materiales CZSnS.</b>					
Fuente de variación	Suma de cuadrados	grados de libertad	cuadrados medios	$F_0$	Valor P
Temperatura de síntesis	$2.08 \times 10^{-9}$	2	$1.04 \times 10^{-9}$	0.26	< 0.01
Error	$4.81 \times 10^{-8}$	12	$4.01 \times 10^{-9}$	$F_{0,05;2:12}=3.89$	
Total	$5.02 \times 10^{-8}$	14			

Tabla 5.2: Análisis estadístico de la conductividad eléctrica de los materiales CZSnS, con tiempo de síntesis de 72h

### 5.1.2. Análisis de la varianza en materiales CZTiS y CZSnS con tratamiento posterior

Como se puede observar en las tablas 5.3 y 5.4, el  $F_0 > 1$ , lo cual indica que la variable temperatura tiene influencia sobre la conductividad del material, asimismo se observa que el factor de correlación de la temperatura es menor para el CZTiS, ( $F_{0(T)} < F$ ) y mayor para el CZSnS ( $F_{0(T)} > F$ ) por tanto, la temperatura es un factor determinista, con mayor fuerza para el segundo caso.

<b>Análisis de la varianza en materiales CZTiS con TT.</b>					
Fuente de variación	Suma de cuadrados	grados de libertad	cuadrados medios	$F_0$	Valor P
Temperatura de síntesis	$2.69 \times 10^{-9}$	2	$1.34 \times 10^{-9}$	1.76	< 0.01
Error	$9.16 \times 10^{-9}$	12	$7.63 \times 10^{-10}$	$F_{0,05;2:12}=3.89$	
Total	$1.19 \times 10^{-8}$	14			

Tabla 5.3: Análisis estadístico de la conductividad eléctrica de los materiales CZTiS, con tiempo de síntesis de 72h y calcinación de 550°C.

<b>Análisis de la varianza en materiales CZSnS con TT</b>					
Fuente de variación	Suma de cuadrados	grados de libertad	cuadrados medios	$F_0$	Valor P
Temperatura de síntesis	$1.57 \times 10^{-8}$	2	$7.84 \times 10^{-9}$	9.65	< 0.01
Error	$9.75 \times 10^{-9}$	12	$8.13 \times 10^{-10}$	$F_{0,05;2:12}=3.89$	
Total	$2.54 \times 10^{-8}$	14			

Tabla 5.4: Análisis estadístico de la conductividad eléctrica de los materiales CZSnS, con tiempo de síntesis de 72h y calcinación de 550°C.

### 5.1.3. Análisis de la varianza para el material CZTiS con variables tiempo y temperatura

Como  $F_0 > 1$ , de los tratamientos proporcionados (tiempo y temperatura) el que mayor influencia tiene sobre la conductividad del material es la temperatura, asimismo se observa que el factor de correlación de la temperatura es mayor que  $F$ , es decir,  $F_{0(T)} > F$ , por tanto con esta variable el experimento tiene un 95% de éxito. El factor de correlación de la variable tiempo es cercano a 1, lo que indica que también influye en la conductividad del material pero con menor intensidad; el factor de correlación de la interacción de las dos variables es poco determinista en la respuesta eléctrica del material, 5.5.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	de grados de libertad	cuadrados medios	$F_0$	Valor P
tiempo de síntesis	$2.63 \times 10^{-7}$	2	$1.315 \times 10^{-7}$	0.766	$< 0.01$
Temperatura de síntesis	$2.19 \times 10^{-6}$	2	$1.095 \times 10^{-6}$	6.387	$< 0.01$
Interacción	$4.86 \times 10^{-7}$	4	$1.215 \times 10^{-7}$	0.709	$< 0.01$
Error	$4.63 \times 10^{-6}$	27	$1.714 \times 10^{-7}$	$F_{0,05:4:27}=2.73$ $F_{0,05:2:33}=3.27$	
Total	$7.57 \times 10^{-6}$	35			

Tabla 5.5: Análisis de la varianza del comportamiento eléctrico del material CZTiS con variables de tiempo y temperatura de síntesis.

## 5.2. Modelos matemáticos

### 5.2.1. Modelos matemáticos para los materiales CZTiS y CZSnS con tratamiento posterior

El ajuste de cada uno de los modelos matemáticos a los datos experimentales se realizó con base en la información obtenida de los valores de la conductividad de cada muestra de CZTiS y CZSnS, teniendo en cuenta las variables estipuladas de temperatura y tiempo, los ajuste de las curvas se realizaron mediante mínimos cuadrados con valores de temperatura de 250, 275 y 300 grados centígrados y tiempo de reacción de 72 horas, [80]. Estos modelos describen el comportamiento eléctrico de los dos tipos de materiales CZTiS y CZSnS en función de la temperatura de síntesis e infieren una respuesta eléctrica a una determinada temperatura, ya que al evaluar cada uno de ellos a diferentes temperaturas, proporciona un buen ajuste de la respuesta eléctrica, como se evidencia con las ecuaciones (5.1) y (5.2) que corresponde a la modelación matemática de la conductividad para los materiales CZTiS y CZSnS, respectivamente, y las gráficas 5.1 (a) y (b).

$$C_1(T) = 3,37 \times 10^{-3} - 2,39 \times 10^{-5}T + 4,38 \times 10^{-8}T^2 \quad (5.1)$$

$$C_2(T) = 4,59 \times 10^{-3} - 3,13 \times 10^{-5}T + 5,44 \times 10^{-8}T^2 \quad (5.2)$$

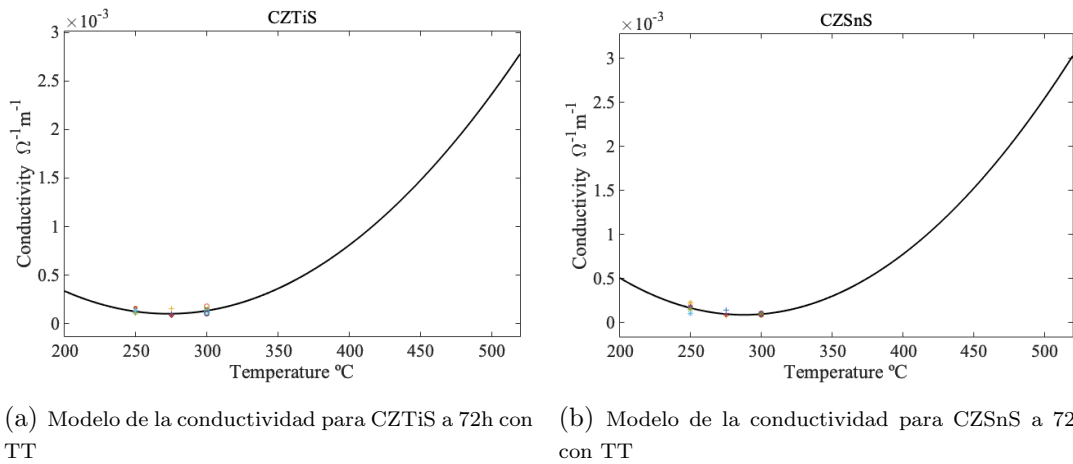


Figura 5.1: Modelamiento matemático de CZTiS y CZSnS con tiempo de 72h, temperatura de síntesis de 250, 275 y 300°C y tratamiento posterior a 550°C

Los gráficos proporcionan información sobre el comportamiento eléctrico de los materiales CZTiS y CZSnS, observando un crecimiento en el valor de la conductividad de los materiales, cuando estos están sujetos a un aumento de temperatura durante el proceso de síntesis; también, se puede inferir qué tipo de material adquiere mejores propiedades eléctricas en esos intervalos de temperatura.

### 5.2.2. Modelos matemáticos para el material CZTiS con dos variables (t,T)

Para el ajuste de este modelo se tuvo en cuenta las variables tiempo y temperatura de síntesis, con los datos experimentales de la impedancia se obtuvieron los valores de la conductividad de la muestra de CZTiS y teniendo en cuenta las variables estipuladas de temperatura y tiempo, se realizó el ajuste a la superficie mediante mínimos cuadrados [80], los valores tomados de temperatura fueron de 250, 275 y 300 grados centígrados y el tiempo de 24,48 y 72 horas de reacción. El modelo describe el comportamiento eléctrico del materiales CZTiS en función del tiempo y la temperatura de síntesis e inferen una respuesta eléctrica a una determinada temperatura y tiempo dado, como se evidencia con la ecuaciones (5.3) y la gráfica 5.2.

$$C(t, T) = -2,69 \times 10^{-3} - 1,48 \times 10^{-6}t + 1,11 \times 10^{-5}T \quad (5.3)$$

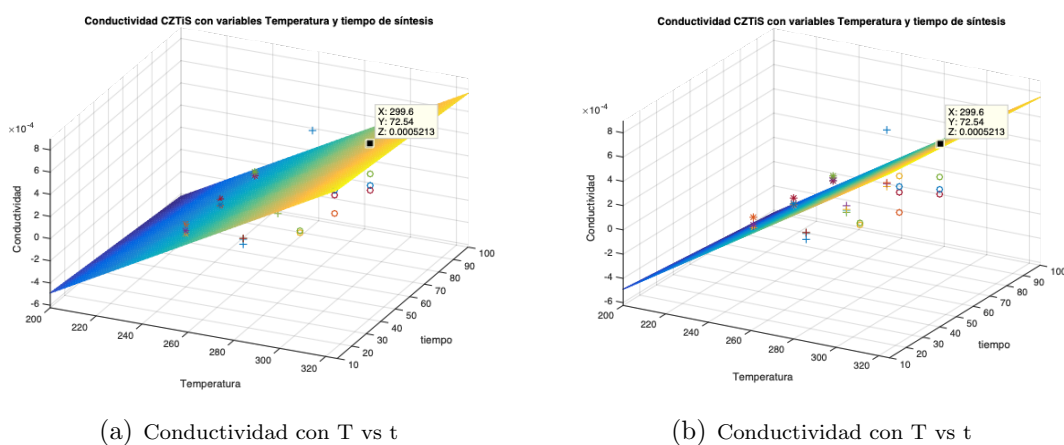


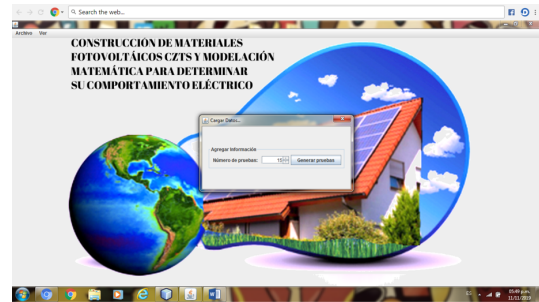
Figura 5.2: Análisis de la conductividad de CZTiS con variables temperatura y tiempo de síntesis (250, 275, 300°C y 24, 48, 72h)

### 5.3. Analizador de datos - algoritmo computacional

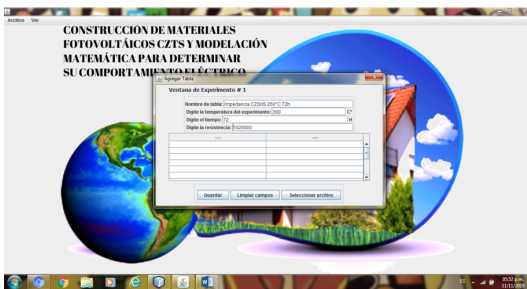
En esta sección se presenta la interfaz gráfica de un algoritmo computacional que permite analizar los datos tomados por espectroscopía de impedancia. En el software se deben cargar las tablas de la parte real e imaginaria y el programa calcula el módulo, realiza los diagramas de Nyquist, muestra las respectivas probabilidades por medio del análisis de la varianza, y la conductividad del material.



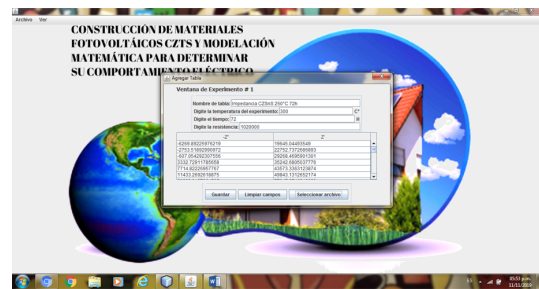
(a) Analizador de Datos - Conductividad



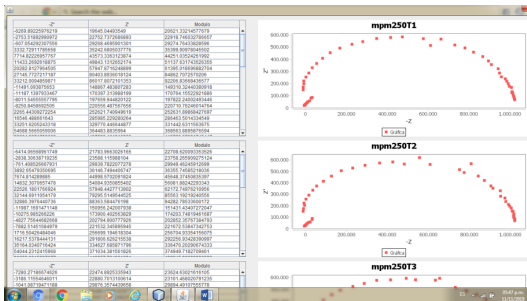
(b) Analizador de Datos - Conductividad



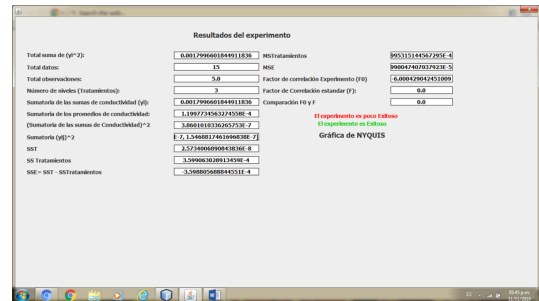
(c) Analizador de Datos - Conductividad



(d) Analizador de Datos - Conductividad



(e) Analizador de Datos - Conductividad



(f) Analizador de Datos - Conductividad

**Análisis de datos**

Tabla de impedancia						Tabla de conductividad al cuadrado (y(i)-2)					
Temperatura	Observación 1	Observación 2	Observación 3	Observación 4	Sumatoria	Temperatura	Observación 1	Observación 2	Observación 3	Observación 4	Sumatoria
25.0	880.00000	474.322100	265.265000	157.742070	1777.330000	25.0	880.00000	474.322100	265.265000	157.742070	1777.330000
25.5	1170.34448	725.761010	428.444480	244.144440	2568.700000	25.5	1170.34448	725.761010	428.444480	244.144440	2568.700000
26.0	1460.68896	977.200020	591.888960	331.088920	3460.866880	26.0	1460.68896	977.200020	591.888960	331.088920	3460.866880
26.5	1751.03344	1228.639030	755.333440	418.033400	4352.033360	26.5	1751.03344	1228.639030	755.333440	418.033400	4352.033360
27.0	2041.37792	1480.078040	918.777920	505.077880	5243.200000	27.0	2041.37792	1480.078040	918.777920	505.077880	5243.200000
27.5	2331.72240	1731.517050	1082.222400	592.122320	6134.366640	27.5	2331.72240	1731.517050	1082.222400	592.122320	6134.366640
28.0	2622.06688	1982.956060	1245.666880	679.166760	7025.533280	28.0	2622.06688	1982.956060	1245.666880	679.166760	7025.533280
28.5	2912.41136	2234.395070	1409.111360	766.211200	7916.700000	28.5	2912.41136	2234.395070	1409.111360	766.211200	7916.700000
29.0	3202.75584	2485.834080	1572.555840	853.255640	8807.866640	29.0	3202.75584	2485.834080	1572.555840	853.255640	8807.866640
29.5	3493.10032	2737.273090	1736.000320	940.300080	9699.033280	29.5	3493.10032	2737.273090	1736.000320	940.300080	9699.033280
30.0	3783.44480	2988.712100	1900.444800	1027.344520	10590.200000	30.0	3783.44480	2988.712100	1900.444800	1027.344520	10590.200000

Tabla de Conductividad						Modelo mínimos Cuadrados Temperatura vs conductividad					
Temperatura	Observación 1	Observación 2	Observación 3	Observación 4	Sumatoria	Temperatura	Observación 1	Observación 2	Observación 3	Observación 4	Sumatoria
25.0	1.762440	2.272640	3.782840	2.272640	10.190360	25.0	1.87119043	2.25287	3.802828	2.4747623	10.4036808
25.5	2.762440	4.272640	7.782840	4.272640	19.190360	25.5	2.762440	4.25287	7.782828	4.4747623	19.4036808
26.0	3.762440	6.272640	11.782840	6.272640	28.190360	26.0	3.762440	6.25287	11.782828	6.4747623	28.4036808
26.5	4.762440	8.272640	15.782840	8.272640	37.190360	26.5	4.762440	8.25287	15.782828	8.4747623	37.4036808
27.0	5.762440	10.272640	19.782840	10.272640	46.190360	27.0	5.762440	10.25287	19.782828	10.4747623	46.4036808
27.5	6.762440	12.272640	23.782840	12.272640	55.190360	27.5	6.762440	12.25287	23.782828	12.4747623	55.4036808
28.0	7.762440	14.272640	27.782840	14.272640	64.190360	28.0	7.762440	14.25287	27.782828	14.4747623	64.4036808
28.5	8.762440	16.272640	31.782840	16.272640	73.190360	28.5	8.762440	16.25287	31.782828	16.4747623	73.4036808
29.0	9.762440	18.272640	35.782840	18.272640	82.190360	29.0	9.762440	18.25287	35.782828	18.4747623	82.4036808
29.5	10.762440	20.272640	39.782840	20.272640	91.190360	29.5	10.762440	20.25287	39.782828	20.4747623	91.4036808
30.0	11.762440	22.272640	43.782840	22.272640	100.190360	30.0	11.762440	22.25287	43.782828	22.4747623	100.4036808

(g) Analizador de Datos - Conductividad

Figura 5.3: Interfaz del analizador de datos de conductividad

### **5.3.1. Investigaciones relacionadas con el proyecto**

En la Tabla 5.6 se muestran algunas de las investigaciones relacionadas con el tema de este trabajo, evidenciando la eficiencia que adquiere el dispositivo fotovoltaico fabricado, dependiendo de la técnica y el compuesto utilizado.

---



Celdas fotovoltaicas fabricadas a base de CZTS					
Título	Autor	Celda solar construidas a partir de una	Voltaje	Eficiencia o Band gap	Año
Electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin films	K. Ito, et al	heteroestructura con óxido de cadmio y estaño	165 mV	1.45 eV	1988
Preparation and evaluation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , thin films by sulfurization of E-B evaporated precursors, Sol. Energy Mater. Sol. Cells	H. Katagiri, et al.	estructura vidrio/MO/CZTS/CdS/ZnO:Al, la capa de CZTS se obtuvo por evaporación secuencial de precursores metálicos en atmósfera de azufre	400 mV	0.66 %	1997
Development of CZTS-based thin film solar cells, Thin Solid Films	H. Katagiri, et al.	estructura vidrio/MO/CZTS/CdS/ZnO:Al, la capa de CZTS se obtuvo por evaporación secuencial de precursores metálicos en atmósfera de azufre	400 mV	0.66 %	2009
Grupo de investigación de la Universidad de Stuttgart	Universidad Stuttgart	estructura vidrio/MO/CZTS/CdS/ZnO:Al		2.3 %	
Heterojunctions based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films	Th.M. Friedlmeier et al.	$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ depositadas por coevaporación		3.2 %	
Thermally evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells	K. Wang et al. IBM	Celda basada en $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ fabricadas por coevaporación de Cu, Zn, Sn y S, con temperatura de sustrato de $110^\circ\text{C}$ y un recocido reactivo a $540^\circ\text{C}$ por unos minutos		6.8 %	
Sol. Energy Mater. Sol. Cells	D.B. Mitzi, et al. IBM	estructura de vidrio soda lime/Mo/CZTSSe/CdS/ZnO/ITO con capas de CZTSe crecidas a través de una reacción química en solución con mezcla de aniones de azufre y selenio disueltos en hidracina		9.7 %	2011
Impedance spectroscopy in photovoltaic materials of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , (CZTS) and use of the KK transform	M. Patarroyo et al.	$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ usando una ruta hidrotérmica a temperaturas de síntesis 200 a $240^\circ\text{C}$ con intervalos de $20^\circ\text{C}$ con un posterior tratamiento a $400^\circ\text{C}$		1.50 eV	2017
Construction, study and mathematical modelling of the electrical behavior of CZTiS photovoltaic material as function of time and synthesis temperature	M. Patarroyo et al.	$\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ usando una ruta hidrotérmica a temperaturas de síntesis 200 a $300^\circ\text{C}$ con intervalos de $25^\circ\text{C}$ y tiempo de 72h		1.45 eV	2017
Hydrothermal synthesis and characterization of the semiconductor material $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ ,	H.G. Pérez et al.	$\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ usando una ruta hidrotérmica a temperaturas de síntesis 200 a $300^\circ\text{C}$ con intervalos de $25^\circ\text{C}$ y tiempo de 72h		1.45 eV	2017

Tabla 5.6: Eficiencia de celdas fabricadas a base de CZTS, parte de la información fue tomada de [117]

## 5.4. Conclusiones

- Las investigaciones en este trabajo confirman la efectividad en el desarrollo de una ruta de síntesis hidrotérmica en dos etapas, para obtener materiales CZTiS ( $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ ) y CZSnS ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ), con una fase de línea de cristal puro y una estructura de kesterita en correspondencia con los resultados de XRD y los correspondientes refinamientos Rietveld.
  - Los datos derivados de los refinamientos correspondientes permitieron corroborar la obtención de una estructura de kesterita en todos los casos, como característica independiente de la temperatura de síntesis acorde con una estructura tetragonal, con una face cristalina orientada a lo largo del plano (1 2 1) y una estructura cristalina  $I-42m$ .
  - La microscopía electrónica de barrido permitió analizar la morfología del material, por medio de imágenes microscópicas de la superficie consiguiendo información sobre la morfología y la distribución granular de las muestras obtenidas con distribuciones regulares del orden de 50-200 micrones.
  - La espectroscopía Raman proporcionó información química y estructural de los materiales, consistente con una fuerte señal de kesterita con modos de baja frecuencia de vibración, asociada a este tipo de conformaciones estructurales
  - El análisis UV- VIS en correspondencia con la ecuación TAUC, permitió definir un comportamiento semiconductor en todas las muestras obtenidas, se observó que la temperatura de síntesis y el efecto del segundo tratamiento térmico, tiene un efecto notable y proporcional en la consolidación de un band gap acorde con la necesidades propias de un semiconductor para aplicaciones en el campo de la fotovoltaica.
  - La espectroscopía de impedancias reveló un buen comportamiento conductor para los materiales de acuerdo con los resultados obtenidos, en el que fue posible obtener información numérica para clasificar los materiales semiconductores apropiados, pudiéndose observar que la capacitancia aumentó para el CZTiS y disminuyó para el CZSnS, además, la inflexión de los semicírculos en los diagramas de Nyquist es más consistente cuando se le realiza el tratamiento posterior en el horno tubular.
  - La inversa del módulo de impedancia máxima, muestra valores apreciables de la conductividad en ambos materiales CZTiS y CZSnS.
  - Se observa que la conductividad del material CZTiS fabricado con las características y proceso hidrotérmico descrito anteriormente, esta ligado con la temperatura y tiempo de síntesis, además la efectividad del segundo tratamiento térmico en la consolidación de la fase cristalina buscada, ayudó a mejorar los valores de la respuesta eléctrica de los materiales.
-

- Los resultados obtenidos por microscopía de fuerza atómica (AFM) realizados en las muestras seleccionadas, confirman que los valores de rugosidad dependen de la temperatura de síntesis y la temperatura de calcinación, que determinan un uso potencial como materiales fotovoltaicos, ya que la rugosidad aumenta el efecto de transporte de electrones.
- La información morfológica en 3D muestra que la rugosidad de las muestras depende de la temperatura de síntesis, observando que para el CZTiS el material con más rugosidad es más conductor, lo contrario para el CZSnS donde la superficie con menos rugosidad es la más conductora.
- Los resultados de la caracterización realizada sobre las muestras seleccionadas en cuanto a XPS, demostraron que después de la realización de la segunda etapa térmica, se logra la consolidación de una estructura kesterita cuya composición demuestra la conformación de una estructura estable y consistente con los estados de oxidación de cada elemento, demostrando al tiempo la pureza y estabilidad de la misma.
- La caracterización optoelectrónica por medio de mediciones UV, permitió determinar que el valor del intervalo de banda asociado a CZTiS, es menor que el del material CZSnS, lo que demuestra que la inserción de titanio en la estructura de kesterita tiene un efecto directo en la absorción de radiación y en la respuesta eléctrica del CZTiS.
- El análisis de varianza corrobora una fuerte influencia de la temperatura en la conductividad de los materiales, así mismo, el uso de ecuaciones KK permitieron verificar que los datos experimentales de la impedancia son correctos.
- La construcción de los modelos matemáticos en función de la temperatura de síntesis, permite interpolar y proporcionar aproximaciones matemáticas relevantes sobre la predicción del comportamiento eléctrico de los materiales CZTiS y CZSnS.
- El análisis estadístico de la varianza permitió detectar que el factor que predomina en la fabricación de este tipo de materiales es la temperatura de síntesis.
- El factor de correlación mejora notoriamente cuando el análisis de la varianza se realizó con las muestras calcinadas (tratamiento posterior en horno tubular a 550°C).

#### 5.4.1. Otros aportes

##### Artículos publicados sobre esta tesis

---

- Patarroyo M. M, Pérez H, Gómez J, Vera E. Construction, study and mathematical, modelling of the electrical behavior of CZTiS photovoltaic material as function of time and synthesis temperature. Revista IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series Conf. Ser. 935 012064. Online ISSN: 1742-6596 Print ISSN 1742-6588
- Patarroyo M. M, Vera E, Pineda Y, Gómez J. Impedance spectroscopy in photovoltaic materials of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) and use of the KK transform. Revista IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 786- 012014. Online ISSN: 1742-6596 Print ISSN 1742-6588
- H G Pérez Bustos, M Patarroyo-Mesa, J A Gómez-Cuaspud, Y Pineda-Triana and E Vera-López. Hydrothermal synthesis and characterization of the semiconductor material  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ . Revista IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series Conf. Ser. 935 012064. Online ISSN: 1742-6596 Print ISSN 1742-6588

#### Artículos en proceso de publicación

- Analysis and mathematical modelling of the conductivity in photovoltaic materials of CZTiS-CZSnS as a function of the synthesis temperature. M. Patarroyo, Y.T. Castellanos Báez, J. Gómez, W. Aperador, E. Vera

#### Ponencias realizadas sobre la temáticas de investigación

- Hydrothermal synthesis and characterization of semiconductor material  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ . - The chairman of Fourth International Meeting for Researchers in Materials and Plasma Technology (4th IMRMPT). Santa Marta Colombia 23 to 26 may 2017.
- Síntesis hidrotérmica y caracterización de un material semiconductor basado en el sistema  $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$  (CZTiS) para su uso como capas absorbentes en celdas solares. IX CONGRESO INTERNACIONAL DE MATERIALES CIM2017, realizado del 14 al 16 de Noviembre en barranquilla, Colombia.
- Caracterización, estudio y modelamiento matemático para medir y comparar la conductividad de los materiales fotovoltaicos CZTiS y CZSnS en función del tiempo y temperatura de síntesis. IX CONGRESO INTERNACIONAL DE MATERIALES CIM2017, realizado del 14 al 16 de Noviembre en Barranquilla, Colombia.
- Espectroscopía de impedancia en materiales fotovoltaicos CZTS ( $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ ), ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) y uso de la transformada de Kramers-Kronig. II Congreso Colombiano de Electroquímica, 2do Simposio en Nanociencia y Nanotecnología. Bucaramanga Colombia. 4-7 de octubre de 2016.

- Construction, study and mathematical modeling of the electrical behavior of CZTS photovoltaic materials as function of time and synthesis temperature. The chairman of Fourth International Meeting for Researchers in Materials and Plasma Technology (4th IMRMPT). Santa Marta Colombia 23 to 26 may 2017.
- Caracterización de materiales fotovoltaicos CZTiS-CZSnS, análisis y modelamiento matemáticos de conductividad en función de temperatura de síntesis. III Congreso Colombiano de Electroquímica, Universidad Santiago de Cali del 2 al 5 de octubre de 2018.
- Modelamiento matemático en la fabricación de materiales fotovoltaicos. XII Encuentro Facultad de Ciencias - Uptc IV Encuentro Nacional. Tunja Colombia 4 al 6 de octubre de 2017.

### Trabajos de Pregrado y Maestría ramificados de esta tesis

- Elaboración y caracterización de películas delgadas usando nanotintas de CZTS mediante la técnica de Dipcoating. Trabajo de maestría. Autor: Gustavo Hernando Álvarez Suárez.
- Síntesis y caracterización de materiales CZTS para el diseño de unidades fotovoltaicas. Trabajo de maestría. Autor: Helver Mauricio Muñoz Barajas.
- Síntesis y caracterización de nanopartículas basadas en el sistema  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , para el diseño de capas absorbentes en celdas solares. Trabajo de pregrado. Autor: Gina Yasmín Soracá Pérez.
- Obtención de un material tipo calcopirita, a base de  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  ( $x = 0,3$  y  $0,5$ ) para la aplicación como capas delgadas semiconductoras depositadas por técnicas de bajo costo. Trabajo de pregrado. Autor: Yeimy Tatiana Castellanos Báez.
- Síntesis hidrotérmica y caracterización de un material semiconductor basado en el sistema  $\text{Cu}_2\text{TiSnS}_4$  (CZTiS) para su posible uso como capas absorbentes en celdas solares. Trabajo de pregrado. Autor: Hellem Geraldíng Pérez Bustos.

### 5.4.2. Recomendaciones

- Realizar investigaciones sobre topología atómica basada en materiales CZTS para predecir desde el modelamiento matemático los valores óptimos de band-gap que pueden modularse desde las condiciones mismas de síntesis de los materiales, que han determinado tener una influencia notable en estas propiedades.
-

- Posible producción de hidrógeno a partir de los materiales CZTS elaborados bajo condiciones estipuladas en este trabajo
  - Elaboración de materiales CZTS en película delgada usando método de doctor Blade, suspensión de los materiales CZTS en una sustancia líquida para elaborar películas delgadas fotovoltaicas
-

# Bibliografía

- [1] Bastidas, D.M., Cano, E., López, J.A., Polo, J.L., and Bastidas, J.M. (2004). *Application of Kramers-Kronig relationships for titanium impedance data validation in a Ringer's solution*. Revista de Metalurgia. Madrid.
- [2] Leguizamón A. Helver A. (2015) *Síntesis y Caracterización De CZTSe en Forma de Kesterita para la Fabricación de Capa Tipo P en Dispositivos Fotovoltaicos*. Universidad Libre. Facultad de Ingeniería. Bogota.
- [3] Sánchez R. Juan Fco. (1998). *Preparación y Caracterización de capas delgadas de InSe/GaSe Crecidas por epitaxia van der Waals*. Universidad de Valencia. Departamento de Física Aplicada. España.
- [4] Cánovas D. Enrique. (2009). *Desarrollo de técnicas de caracterización para materiales de banda intermedia*. Universidad Politécnica de Madrid. Escuela técnica superior de ingenieros de telecomunicaciones. España.
- [5] ¿Qué es la energía Fotovoltaica? (2013). Consultado el 2 mayo de 2016. Recuperado de <http://www.amt-solar.com/index.php/es/fotovoltaica>.
- [6] Muñoz. B, H. M. (2018). *Síntesis y Caracterización de Materiales Tipo CZTS Para el Diseño de Unidades Fotovoltaicas*. (Tesis de maestría). Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Facultad de Ingeniería Tunja.
- [7] Kush, P., Ujjain, S. K., Mehra, N. C., Jha, P., Sharma, R. K., Deka, S. (2013). *Development and properties of surfactantfree waterdispersible  $Cu_2ZnSnS_4$  nanocrystals: a material for lowcost photovoltaics*, Chem. Phys. Chem. 14: 2793-2799.
- [8] Teoría de bandas. Consultado el 25 de septiembre de 2019. Recuperado de <https://francis.naukas.com/2015/07/22/una-explicacion-sencilla-de-la-teoria-de-bandas-en-los-solidos/>.
- [9] Wells Blake. (2015). *Bandgap measurements of nonspecular materials using a bifurcated fiber optic method of diffuse reflectance*. Oregon State University. Department of Physics.

- [10] Russell Joshua A. (2011). *Measurement of Optical Bandgap Energies of Semiconductors*. Oregon State University. Department of Physics.
- [11] González G. Jorge O. (2013). *Desarrollo de Estructuras Fotovoltáicas Tipo CdS/AgSb(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub> por Medio de Técnicas de baja Toxicidad y Costo*. Universidad Autónoma de Nuevo León. Facultad de Ingeniería Mecánica y Electrónica.
- [12] Materiales Semiconductores. Consultado el 15 Julio de 2017. Recuperado de <https://iesvillalbahervastecnologia.files.wordpress.com/2008/04/materiales-semiconductores.pdf>.
- [13] Seña G. Neyder J. (2013). *Caracterización Eléctrica y Estudio de las Propiedades de Transporte del Compuesto Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> para ser Usados como capa Absorbente en Celdas Solares*. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. Departamento de Física. Bogotá. Colombia.
- [14] Célula fotoeléctrica. (2016). Consultado el 24 de julio de 2016. Recuperado de [https://es.wikipedia.org/wiki/Célula\\_fotoeléctrica](https://es.wikipedia.org/wiki/Célula_fotoeléctrica).
- [15] Paneles solares monocristalinos vs policristalinos (2013). Consultado el 19 de Julio de 2016. Recuperado de [http://www.esco-tel.com/paneles\\_solares\\_monocristalinos\\_vs\\_policristalinos.html](http://www.esco-tel.com/paneles_solares_monocristalinos_vs_policristalinos.html).
- [16] González L. Nasly V. (2013). *Diseño Computacional Multiescala de Nanomateriales y su Integración en Dispositivos MEMS con funcionalidad Óptica*. Instituto de Física del Litoral (IFIS Litoral) y Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas. Facultad de ingeniería Química. Universidad Nacional de Litoral.
- [17] CZTS nanocrystals: a promising approach for next generation thin film photovoltaics. (2013). Consultado el 19 de agosto de 2016. Recuperado de <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/ee/c3ee41627edivCitation>.
- [18] Improved photoelectrochemical performance of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) thin films prepared using modified successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) sequence. (2015). Consultado 18 de agosto de 2016. Recuperado de [https://www.researchgate.net/figure/267983934\\_fig3-Fig-6-Band-position-diagram-of-ZnO-CdS-and-CZTS-semiconductors-in-electrolyte-with-Eu](https://www.researchgate.net/figure/267983934_fig3-Fig-6-Band-position-diagram-of-ZnO-CdS-and-CZTS-semiconductors-in-electrolyte-with-Eu).
- [19] Capítulo 3: Desarrollo Experimental.
-



- [20] Pecharsky Vitalij K. Zavalij Peter Y. (2003) *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. Springer. USA.
- [21] Ramón G, Luisa Ma. (2007). *Introducción al método de Rietveld*. Centro de Investigación en energía. Universidad Nacional Autónoma de México.
- [22] Poblete Victor, Pilleux Mauricio. (2001). *Seminario ID42A Ciencia de los materiales II - Microscopía electrónica de Barrido*. Universidad de Chile. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas.
- [23] Fundamentos de espectroscopia Raman Capítulo 1. Consultado el 29 de Agosto de 2019. Recuperado de <https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/6887/03Rpp03de11.pdf?sequence=3>.
- [24] Gutierrez C. V, Otero M, J. (2014). *Espectroscopía Raman: Fundamento y aplicaciones*.
- [25] Técnicas de Caracterización. Conceptos Generales. Conceptos generales, capítulo IV. Consultado el 15 de Febrero de 2019. Recuperado de [http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/IV\\_-\\_Técnicas\\_de\\_caracterización.\\_Conceptos\\_generales.pdf](http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/IV_-_Técnicas_de_caracterización._Conceptos_generales.pdf) sequence=8.
- [26] Goodall Josephine, Et al. (2014). *Optical and Photocatalytic Behaviours of Nanoparticles in the Ti-Zn-O Binary System*. Electronic Supplementary Material (ESI) for RSC Advances. The Royal Society of Chemistry.
- [27] Antaño L, Q. R. (1997). *Aplicación de un Algoritmo Basado en un Modelo de Medición para la Detección de errores en las Medidas Experimentales de Impedancia*. (Tesis de maestría). Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. División de Ciencias Básicas e Ingeniería.
- [28] Vázquez G, José L. (2007) *Empleo de la Técnica de Espectroscopía de Impedancias Electroquímicas para la Caracterización de Biomateriales. Aplicación A Una Aleación Biomédica de Co-Cr-Mo*. Universidad Politécnica de Valencia. España.
- [29] Cuervo F. Javier A. (2011). *Propiedades Estructurales Y Espectroscopía de Impedancia del Estanato Tipo Perovskita (Ba,Sr)SnO<sub>3</sub>*. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. Departamento de Física. Santafé de Bogotá D.C.
- [30] *NOVA Impedance spectroscopy tutorial*. (2013).
- [31] R. Swanepoel, Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 16 (12) (1983) 1214-1222.
-

- [32] Canestraro Carla D. (2010). *Dispositivos Fotovoltáicos Orgânicos: Estudo de Camadas Ativas e Electrodo*s. Universidad Federal Do Paraná. Programa de pós-Graduação em engenharia e Ciências dos Materiais.
- [33] Microscopía de efecto túnel y Microscopía de Fuerza Atómica Microscopía de Efecto Túnel. Consultado el 18 de septiembre de 2019. Recuperado de [http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/microscopia-de-fuerza-atmica/otros-recursos-1/Apuntes\\_STM\\_y\\_AFM\\_00.pdf](http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/microscopia-de-fuerza-atmica/otros-recursos-1/Apuntes_STM_y_AFM_00.pdf). y de <http://www.uco.es/iq2sagr1/TranspTema9.pdf>.
- [34] Jimenez, D, Homero. (1997). *Análisis de la Estructura de Espectros de Absorción y Dispersión Producidos en Presencia de Efectos Ensan- chados de Origen Aleatorio*. (Tesis Doctoral). Universidad Autónoma Metropolitana. División de Ciencias e Ingeniería.
- [35] Pinilla, P, Cea. (2002). *Corrosión del Cobre en Medio Ácido y su Inhi- bición Mediante Compuestos Cíclicos Nitrogenados*. (Tesis Doctoral). Universidad Complutense de Madrid. Facultad de CC. Químicas. De- partamento de Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. ISBN: 84-669-1841-8. Madrid.
- [36] Lasia, A. (1999). *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Appli- cations*. Université de Sherbrooke, Département de chimie, Sherbrooke Québec, J1K 2R1.
- [37] Fujiwara, H. (2007). *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Appli- cations*. Editorial John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 978-0-470-01608-4.
- [38] Urquidi-Macdonald, M. Real, S. Macdonald, D. D. (1986). *Application of Kramers-Kronig Transforms in the Analysis of Electrochemical Impe- dance Data. II. Transformations in the Complex Plane*. Journal of the Electrochemical Society,133 [10] 2019-2024.
- [39] Agarwal, P., Orazem, M. E., Garcia, R, L. H. (1995). *Application of Me- asurement Models to Impedance Spectroscopy - III. Evaluation of Con- sistency with the Kramers-Kronig*. The Electrochemical Society. Vol 142. No. 12. 4159-4168.
- [40] Boukamp, Bernard. A. (1995). *A linear Kronig-Kramers Transform Tes for Immitance Data Validation*. The Electrochemical Society, Inc. Vol. 142, No. 6,
- [41] Bayer, M. H., Schneider, I. A. (2013). *Application of the Kramers Kronig relations to locally resolved impedance data of polymer electrolyte fuel cells*. Journal of Electroanalytical Chemistry 689, 42-45.
-

- 
- [42] Luque A. Hegedus S. 2003. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. John Wiley & Sons, Ltd.
- [43] Xianfeng Zhang, Engang Fu, Yuehui Wang and Cheng Zhang. (2019). Fabrication of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) Nanoparticle Inks for Growth of CZTS Films for Solar Cells. *Nanomaterials*. 9, 336.
- [44] Fernades P.A. Salomé P.M.P. Cunha A.F. (2011). Study of polycrystalline  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  films by Raman scattering. Preprint submitted to *Journal of Alloys and Compounds*.
- [45] Boukamp, B. A. (1993) *Practical application of the Kramers-Kronig transformation on impedance measurements in solid state electrochemistry*. *Solid State Ionics* 62, 131-141. North Holland.
- [46] Martí Valls R, (2016). *Obtención de Estructuras Calcopirita (CIGS) y Kesterita (CZTS) como Absorbentes para Dispositivos Fotovoltáicos de Capa Fina Mediante Métodos de Síntesis de bajo Coste*. Universitat Jaume I. España.
- [47] Wang J, P Zhang, X Songa, L Gao. (2015). *RSC Adv*. 5 1220-1226.
- [48] Mendoza Carreño EF, Plata Gómez. A. 2015. Análisis de rugosidad y determinación de los desplazamientos en aleaciones de níquel-titanio mediante microscopía de fuerza atómica. *Innovaciencia facultad ciencias exactas fis. Naturales*. 3(1): 4-8.
- [49] Arslan Ashfaq. et al. (2019). A two step technique to remove the secondary phases in CZTS thin films grown by sol-gel method. Elsevier. *Ceramics International*.
- [50] Liu W, et al (2013) Facile synthesis of ultrafine  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanocrystals by hydrothermal method for use in solar cells. *Thin Solid Films*. 535 39-43.
- [51] Aruna D, et al (2018) Telescoping synthesis and goldilocks of CZTS nanocrystals. *Materials Re-search bulletin*. 18.
- [52] Yuh Ch, et al 2018 Preparation and characterization of CZTS target and thin film using multi-stage hot-pressing process and pulsed laser deposition. *Ceramics International*. 18.
- [53] Valle V. P, Correa J J. (2016). *Aplicación del método Rietveld en el refinamiento de difractograma con el programa Gsas*. Universidad del Valle. 1-18.
-

- 
- [54] W. Huang, C. Tseng, S. Chang, et al., (2012). Solvothermal Synthesis of Zincblende and Wurtzite  $\text{CuInS}_2$  Nanocrystals and Their Photovoltaic Application. *Langmuir*. (28):8496-501.
- [55] J. Zhou, et al., (2015). Solar Cell Material  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  Nanoparticles Synthesized Vias a facile Liquid Reflux Method. *Materials letters*. (112): 140119.
- [56] Jin X, et al 2016 Preparation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based thin film solar cells by a combustion method. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 146 16-24.
- [57] Long B, et al 2019 Mechanistic aspects of preheating effects of precursors on characteristics of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) thin films and solar cells. *Materials Research bulletin*.
- [58] S. Bhagavantam et al. (1969). *Theory of groups and its application to physical problems*. Academic Press, New York.
- [59] X. Fontané, et al. (2012). Vibrational properties of stannite and kesterite type compounds: Ramanscattering analysis of  $\text{Cu}_2(\text{Fe,Zn})\text{SnS}_4$ . *Journal of Alloys and Compounds*; 539 190-194.
- [60] P. Bartolo-Pérez, J.L. Peña. (1996). El análisis elemental de las superficies de los sólidos mediante las espectroscopias Auger y de fotoelectrones de rayos X. *Revista Mexicana de física*.
- [61] Cao, M., & Shen, Y. (2011). A mild solvothermal route to kesterite quaternary  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanoparticles. *Journal of Crystal Growth*, 318(1), 1117-1120.
- [62] Olgar M (2019) Optimization of sulfurization time and temperature for fabrication of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) thin film. *Superlattices and Microstructures*. 126 32-41.
- [63] Zhou H et al (2013) CZTS nanocrystals: a promising approach for next generation thin film photo-voltaics. *Energy Environ. Sci*. 6.
- [64] Hunge Y. et al (2019) Sonochemical synthesis of CZTS photocatalyst for photocatalytic degradation of phthalic acid. *Ultrasonics Sonochemistry*. 56 284-289.
- [65] Juguang H, et al (2018) Preparation of low roughness CZTS thin film and solar cell by SMPLD method. *Journal of Alloys and Compounds*. 765 888-893.
-

- 
- [66] Hlaing W, et al (2011). Grain Size and Texture of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Thin Films Synthesized by Cosputtering Binary Sulfides and Annealing: Effects of Processing Conditions and Sodium.
- [67] Zhou, Y. L., Zhou, W. H., Du, Y. F., Li, M., & Wu, S. X. (2011). Sphere-like kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanoparticles synthesized by a facile solvothermal method. *Materials Letters*, 65(11), 1535-1537.
- [68] Oyola Villegas, J. S. (2012) Desarrollo de celdas solares con estructura Mo/CuInS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/ZnO (Doctoral dissertation, Universidad Nacional de Colombia).
- [69] Pérez B H, Patarroyo M, Gómez j Y Pineda J, Triana Y, Vera E. (2017). X IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 935.
- [70] Sun, Y., Zong, K., Zheng, H., Wang, H., Liu, J., Yan, H., & Zhu, M. (2013). Ethylene glycol-based dip coating route for the synthesis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film. *Materials Letters*, 92, 195-197.
- [71] Ramírez Pérez, E. A. Fabricación de películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  crecidas por el método de spray pirolisis y optimización de sus propiedades para aplicaciones fotovoltaicas (Doctoral dissertation, Universidad Nacional de Colombia-Sede Bogotá).
- [72] G. Rey et al., (2017). On the origin of band-tails in kesterite, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, no. November, pp. 1-10.
- [73] Arce, R. (n.d.). *Advances in Materials Science Research*. Revista Científica.
- [74] Arce, R. (n.d.) *Thin Solid Films y Journal of Physic*. Revista Científica.
- [75] Serrano M, José L. *Instrumentación y Métodos de Análisis Químico - Espectroscopia Infraroja*. Ingeniería del Agua y del Terreno.
- [76] Maggi, S. (2013). *Modelamiento Térmico de un Panel Fotovoltaico con Disipador de Calor Bajo Condiciones Atmosféricas de Norte de Chile*. (Trabajo de pregrado) Universidad de Chile. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. Departamento de Ingeniería Mecánica. Chile.
- [77] E.R. Romero, (2008) Estudio de propiedades ópticas y estructurales de materiales usados en la fabricación de celdas solares basadas en  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  y  $\text{SnS}$ , Tesis de Doctorado en Ciencias - Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.
-

- [78] Morales Sánchez E, Prokhorov E.F, González-Hernández J, Mendoza-Galván A. (2002). Efecto de los contactos en películas delgadas de GeSbTe. *Superficies y vacío* 15, 26-29.
- [79] Bernal S. M E, Benavides P. V J, Arango Y C. (2013). Efecto de la temperatura en la estructura y morfología de recubrimientos de (Ti, Al)N. Universidad Nacional de Colombia sede Manizales-Colombia. *Revista elementos* Número 3.
- [80] Montgomery, D. C. (2004) *Diseño y análisis de experimentos*, Universidad Estatal de Arizona. Limusa Wiley. ISBN 968-18-6156-6.
- [81] Mkawi E.M, Ibrahim K, Ali M. K. M, Farrukh M.A. and Abdussalam Salhin Mohamed. (2013). ResearchGate. *Applied Mechanics and Materials* Vol. 343 pp 85-89.
- [82] Ordoñez. R, J. I. (2012) *Síntesis y Estudio de Propiedades de Películas Delgadas de  $Cu_2ZnSnS_4$*  (Tesis de maestría) Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias, Departamento de Física. Bogotá.
- [83] Krcho, D. (2012) *Kramers-Kronig Relations in Fourier Transform Infrared Spectroscopy of Semiconductors*. Photovoltaics Special Research Centre. The University of New South Wales. Sydney.
- [84] Kuzmenko, A. B. (n.d.) *Kramers-Kronig constrained variational analysis of optical spectra*. University of Geneva. Suiza. 1-10.
- [85] Tan, G.L., DeNoyer, L. K., French, R. H., Guittet, M., Gautier-Soyer. (2004). *Kramers-Kronig transform for the surface energy loss function*. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 142, 97-103.
- [86] Tanner, D. B. ( 2014) *Use of X-ray scattering functions in Kramers-Kronig analysis of reflectance*. Department of Physics, University of Florida, Gainesville, Florida 32611, USA.
- [87] Bruzzoni, P., Carranza, R. M., Collet, Lacoste, J. R., Crespo, E. A. (2002). *Kramers-Kronig transforms calculation with a fast convolution algorithm*. *Electrochimica Acta* 48, 341-347.
- [88] León, C., Martín J. M., Santamaría, J., Skarp, J., Gonzalez. D, G., Sánchez. Q, F. (1996). *Use of Kramers-Kronig transforms for the treatment of admittance spectroscopy data of p-n junctions containing traps*. American Institute of Physics. 7830-7837.
- [89] Matthew, E., Orazem, M., (1991). *On the Application of the Kramers-Kronig Relations to Evaluate the Consistency of Electrochemical Impedance Data*. Department of Chemical Engineering, University of Florida. Gainesville, Florida. 67-76.
-

- [90] Aperador, W., Bautista J. H., Pardo C. O. (2012). *Comportamiento Electroquímico de Las Películas Delgadas De CrN/Cr Obtenidas Variando el Potencial Bias*. Revista Mexicana de Ingeniería Química. Vol. 11 No. 1, 145-154.
- [91] Ogilvie, J. F., Fee, G. J. (2013). *Equivalence of Kramers-Kronig and Fourier Transforms to Convert between Optical Dispersion and Optical Spectra*. Math Communications in Mathematical and in Computer Chemistry. 69, 249-262. ISSN 0340 - 6253. San Pedro de Montes de Oca, Costa Rica.
- [92] Okamura, H. (2012). *A simple method for the Kramers-Kronig analysis of reflectance spectra measured with diamond anvil cell*. Department of Physics, Graduate School of Science, Kobe University, Kobe 657-8501. Japan.
- [93] Durmus, H., Safak, H. Karabiyik, H. (1999). *Determination of Optical Constant of Materials by two Different Methods: An Application to Single Crystals Si*. Selcuk University. Department of Physics. Faculty of Arts and Sciences. Kampus, Konya.
- [94] Dambrowski, J. (2013). *Validation of Impedance-Data and of Impedance-Based Modeling Approach of Electrochemical Cells by Means of Mathematical System Theory*. IECON - The 39Th Annual Conference Of The IEEE Industrial Electronics Society. Vienna, Austria.
- [95] Hirschorn, B., Orazem, M. E. (2009). *On the Sensitivity of the Kramers-Kronig Relations to Nonlinear Effects in Impedance Measurements* Journal of The Electrochemical Society. Department of Chemical Engineering, University of Florida, Gainesville, Florida 32611, USA.
- [96] Muccillo, R., Muccillo, E. N. S., Franca, Y. V., Fredericci, C. Prado, M. O., Zanotto, E. D. (2003). *Impedance spectroscopy of a soda-lime glass during sintering*. Materials Science y Engineering A352, 232-239. Brasil.
- [97] Huang, J. B., Urban, M. W. (1992). *Evaluation and Analysis of Attenuated Total Reflectance FT-IR Spectra Using Kramers-Kronig Transforms*. North Dakota State University. Department of Polymers and Coatings. Fargo, North Dakota 58105, Vol, 46 Number 11, 1666-1672.
- [98] Bohren, C. F. (2010). *What did Kramers and Kronig do and how did they do it?*. European Journal of Physics. 573-577.
- [99] Warwick, C.(2010). *Understanding the Kramers-Kronig Relation Using A Pictorial Proof*. Signal Integrity Product Manager, Agilent EEsof EDA. 1-9.
-

- [100] Bechhoefer, J. (2011). *Kramers-Kronig, Bode, and the meaning of zero*. Department of Physics, Simon Fraser University, Burnaby, British Columbia, 1053-1059. Canada V5A 1S6.
- [101] Lichvár, P., Liska, M., Galusek, D. (2002). *What Is the True Kramers-Kronig Transform?*. Joint Laboratory of Glass of the Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences and of the Trencin University, Studentska 2, 91150 Trencin, 25-27. Slovak Republic.
- [102] Graves, C. R., Hjelm, J. (2014). *Advanced impedance modeling of solid oxide electrochemical cells*. Proceedings of 11th European SOFC and SOE Forum. [B1203] European Fuel Cell Forum. 1-12.
- [103] Abdelraouf, O. A. M., Allam N. K. (2016). *Nanostructuring for enhanced absorption and carrier collection in CZTS- based solar cells: Coupled optical and electrical modeling*. Optical Materials 54, 84-88.
- [104] Kumar, M., Persson, C. (2013). *Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> as Potential Earth-Abundant Thin-Film Absorber Materials: A Density Functional Theory Study*. International Journal of Theoretical & Applied Sciences 5(1): 1-8. ISSN (Print): 0975-1718. ISSN (Online): 2249-3247.
- [105] Boukamp, B. A. (2004). *Impedance Spectroscopy, Strength and Limitations*. University of Twente (The Netherlands). Technisches Messen 71, 454-459.
- [106] Macdonald Ross. J. (1992). *Impedance Spectroscopy*. Annals of Biomedical Engineering, Vol. 20, 289-305. USA.
- [107] Ghosh, A. Thangavel, R. (2014). *Experimental and Theoretical Study of Structural and Optical Properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Nanocrystals for Solar Photovoltaic Applications*. American Scientific Publishers. Energy and Environment Focus vol. 3, 157-161. USA.
- [108] Leonide, A. (2010). *SOFC Modelling and Parameter Identification by means of Impedance Spectroscopy*. (Tesis doctoral). Universität Karlsruhe (TH). Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik.
- [109] Krivokhvost, O. (2014). *Conventional and non conventional Kramers-Kronig analysis in optical spectroscopy*. Lappeenranta University of Technology Faculty of Technology. Masters Degree Programme in Technomathematics and Technical Physics.
- [110] Giner-S, J. J., Ortega, V., Pérez-H. (2015). *Montecarlo based quantitative Kramers-Kronig test for PEMFC impedance spectrum validation*. international journal of hydrogen energy 40, 11279 - 11293.
-



- [111] Piratoba, M, U., Mariño, C, A., Olaya, F, J.J. (2010). *Impedancia Electroquímica - Interpretación de Diagramas Típicos con Circuitos Equivalentes*. Dyna, Año 77, Nro. 164, 69-75. ISSN 0012-7353. Medellín.
- [112] Hurtado, M, M. F. (2012). *Estado actual de las celdas solares basadas en capas absorbentes de bajo costo  $Cu_2ZnSnS_4$ , perspectivas y nuevos aportes realizados*. Universidad Nacional de Colombia. Grupo de Materiales Semiconductores y Energía Solar. Revista Elementos - Volumen 2. Número 1. Bogotá, Colombia.
- [113] Suryawanshi, M.P., Shin, S.W., Ghorpade, U.V., Gurav, K.V., Hong, C.W., Agawane, G.L, Vanalakar, S.A., et al. (2014). *Improved photoelectrochemical performance of  $Cu_2ZnSnS_4$  (CZTS) thin films prepared using modified successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) sequence*. Electrochimica Acta 150, 136-145.
- [114] Suryawanshi, M.P., Shin, S.W., Ghorpade, U.V., Gurav, K.V., Hong, C.W., Agawane, G.L., Yun, J. H. et al. (2014). *A chemical approach for synthesis of photoelectrochemically active  $Cu_2ZnSnS_4$  (CZTS) thin films*. Solar Energy 110, 221-230.
- [115] Suryawanshi, M.P., Shin, S.W., Agawane, G.L., Gurav, K.V., Ghorpade, U.V., Hong, C.W., Gaikwad, M. A. (2015). *A Promising Modified SILAR Sequence for the Synthesis of Photoelectrochemically Active  $Cu_2ZnSnS_4$  (CZTS) Thin Films*. Israel Journal of Chemistry (Online). 1-6.
- [116] Orjuela L. Natalia, Ramos P. Gerver. *Tutorial para el aprendizaje de la técnica de espectroscopia de infrarojo de transformada de Fourier (FTIR) para estudiantes de Biofísica: Estudio de membranas*. Universidad Distrital Francisco José de Caldas. Licenciatura en Física.
- [117] Ordoñez R. José I. (2012) *Síntesis y Estudio de Propiedades de Películas Delgadas de  $Cu_2ZnSnS_4$* . Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. Departamento de Física. Bogota Colombia.
- [118] Relaciones de Kramers-Kronig. (2015). Consultado el 20 de julio de 2016. Recuperado de [https://es.wikipedia.org/wiki/Relaciones\\_de\\_Kramers-Kronig](https://es.wikipedia.org/wiki/Relaciones_de_Kramers-Kronig).
- [119] Fasor. (2016). Consultado el 20 de julio de 2016. Recuperado de <https://es.wikipedia.org/wiki/Fasor>.
- [120] Impedancia. (2016). Consultado el 22 de Julio de 2016. Recuperado de <https://es.wikipedia.org/wiki/Impedancia>.
-