

# Efecto del Na sobre células solares de kesterita de banda prohibida ancha

Andrea Ruiz Perona

Máster en Energía y Combustibles para el Futuro



MÁSTERES  
DE LA UAM  
2019 – 2020

Facultad de Ciencias

# Máster en Energía y Combustibles para el Futuro

## Efecto del Na sobre células solares de kesterita de banda prohibida ancha.

### Andrea Ruiz Perona

## **Abstract**

El desarrollo de la tecnología fotovoltaica permite ampliar cada vez más el rango de aplicaciones, por ejemplo, con las células semitransparentes, buscando nuevos semiconductores de energía de banda prohibida ancha. Se han depositado láminas delgadas de kesterita  $\text{Cu}_2\text{ZnGe}(\text{S},\text{Se})_4$  (CZGSSe) mediante la sulfurización de  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$  (CZGSe) coevaporado. Se ha estudiado el efecto del elemento alcalino Na sobre la composición y las propiedades estructurales del material absorbente kesterita y electroópticas de las células solares finales. Para ello, se han evaporado 15 nm de NaF antes y/o después de la coevaporación del  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ . El método utilizado para suministrar Na afecta fuertemente a la distribución de los elementos en profundidad, así como a la incorporación de S en la red cristalina de CZGSe y a la superficie del material absorbente. Se ha observado que el depósito de una capa de NaF en presencia de Se produce un gradiente acusado de S a través del espesor de la lámina de kesterita con una mayor concentración de este elemento en la superficie del material, dando lugar a una energía de la banda prohibida  $\geq 2$  eV y un voltaje de circuito abierto  $V_{oc}$  superior a 820 mV. Por otra parte, la evaporación de una capa de NaF antes y después del depósito de  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$  aumenta la eficiencia de los dispositivos, comparado con el depósito de una única capa de NaF sobre CZGSe. De esta forma, se obtienen por primera vez células solares basadas en CZGSSe de eficiencia 3.2% y con  $E_g$  tan altos de 1.98 eV.

## **1. Introducción**

Durante los últimos años se han producido grandes avances en el desarrollo de la energía fotovoltaica tanto a nivel tecnológico como económico. Las células solares de lámina delgada permiten obtener dispositivos con una alta eficiencia utilizando cantidades de material muy pequeñas (unos pocos micrómetros de espesor). Las células de lámina delgada más eficientes hoy en día son las basadas en CdTe y  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_4$  (CIGSe), presentando un inconveniente: en su composición cuentan con elementos como el In, el Ga o el Te, muy escasos en la corteza terrestre, lo que dificultaría su producción a gran escala. La kesterita  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_4$  (CZTSSe) surge como alternativa a la calcopirita CIGSe, sustituyendo el indio y el galio por elementos más abundantes como el zinc y el estaño. La kesterita es un semiconductor que presenta generalmente conductividad tipo p, buenas propiedades optoelectrónicas como un alto coeficiente de absorción, y energía de banda prohibida  $E_g$  directa y ajustable mediante la sustitución de Se por S. En los últimos años, ha surgido como alternativa para aumentar  $E_g$  del semiconductor la sustitución parcial o total de Sn por Ge [1], [2].

La eficiencia máxima alcanzada por una célula de kesterita es del 12.6% [3],[4] aún lejos de otras tecnologías de lámina delgada, mucho más maduras, como las basadas en CIGSe con un 23.3 % de eficiencia [5] o en CdTe con 22.1 % [6]. Los dispositivos de kesterita con mejores eficiencias se obtienen a partir de materiales no estequiométricos, es decir, con una composición pobre en cobre y rica en zinc, con una relación atómica  $[\text{Cu}]/([\text{Zn}]+[\text{Ge}]+[\text{Sn}]) \sim 0.8$  y  $[\text{Zn}]/([\text{Ge}]+[\text{Sn}]) \sim 1.0 - 1.2$ . Estas condiciones facilitan la aparición de fases secundarias, sobre todo de ZnS o ZnSe, lo que limita la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos. Uno de los principales factores limitantes de la eficiencia

de la kesterita es el voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ). Para cuantificar estas pérdidas se define el déficit de  $V_{oc}$  ( $V_{oc-def}$ ), que es la diferencia entre el  $V_{oc}$  teórico obtenido mediante la aproximación de Shockley-Queisser [7] (que generalmente se aproxima como  $E_g/q$ , siendo  $q$  la carga del electrón) y el  $V_{oc}$  real medido experimentalmente. Las causas del bajo  $V_{oc}$  aún son objeto de investigación, pero algunas de las explicaciones más probables parecen ser la presencia de defectos en la estructura, la aparición de fases secundarias o un corto tiempo de vida media de los portadores de carga [8].

Como ya se ha mencionado, la energía de la banda prohibida o gap de la kesterita varía al aumentar la relación atómica  $[Ge]/([Sn]+[Ge])$  ( $x$ ) desde 1.0 eV en compuestos  $Cu_2ZnSnSe_4$  (CZTSe,  $x=0$ ) hasta 1.4 eV en materiales  $Cu_2ZnGeSe_4$  (CZGSe,  $x=1$ ) [9]. Recientemente, se han alcanzado rendimientos de un 8.5 % y una mejora del  $V_{oc}$  para células basadas en CZGSe con  $E_g = 1.4$  eV [10], demostrando la eficiencia de la incorporación de Ge en la red de la kesterita. Para materiales con  $x=1$ , incrementando la relación atómica  $[S]/([S]+[Se])$ , la energía de la banda prohibida aumenta desde 1.4 eV para los compuestos CZGSe hasta 2.2 eV para  $Cu_2ZnGeS_4$  (CZGS) aproximadamente [11]. Sin embargo, se ha observado que el déficit de  $V_{oc}$  aumenta al aumentar  $E_g$  [9]. Por lo tanto, la fabricación de kesterita de banda prohibida ancha manteniendo una alta eficiencia es todo un reto. La optimización del contenido de azufre, así como su distribución a través del absorbente podría modificar las propiedades del material que mejoraran el rendimiento del dispositivo. Estudios anteriores han demostrado que la sulfurización de la superficie del absorbente conduce a una mayor  $E_g$  en la superficie aumentando la eficiencia y el  $V_{oc}$  de la célula [12]. Mejorar el rendimiento de las láminas delgadas de kesterita de banda prohibida ancha permite considerar este material como un buen candidato para utilizarlo como absorbente de la célula superior en dispositivos tándem o como célula semitransparente para aplicaciones de fotovoltaica integrada en edificios (BIPV) [13].

Mediante la adición de elementos alcalinos a estos materiales, se ha obtenido una mejora del déficit del  $V_{oc}$ , siendo el sodio el elemento más estudiado. Estudios anteriores han observado que la adición de Na tiene, en general, un efecto beneficioso sobre las propiedades del absorbente de kesterita y las células solares finales, como por ejemplo, un aumento del tamaño de grano o la prevención de la formación de defectos donde el Cu es sustituido por Sn ( $Sn_{Cu}$ ) o Ge ( $Ge_{Cu}$ ) en el caso de  $Cu_2ZnGeSe_4$ , que disminuyen la eficiencia de la célula [14]. También se ha observado que la incorporación de Na en los absorbentes de kesterita aumenta la concentración de portadores y desplaza el nivel de Fermi hacia la banda de valencia [15], lo que aumenta el  $V_{oc}$ . Sin embargo, también se ha detectado una disminución de la región de carga espacial, reduciendo la corriente de cortocircuito ( $J_{sc}$ ) al añadir sodio al material [15]. Se han formulado distintas hipótesis explicando el efecto de este elemento alcalino sobre las células basadas en kesterita. El efecto del sodio sobre las propiedades del material puede deberse a que el Na tiende a ocupar las posiciones del Cu, evitando así que se formen defectos donde otros elementos ocupan la posición del cobre. Otra posible explicación sería que durante la síntesis de la kesterita a alta temperatura el Na ocupase las posiciones del Cu, pero durante el

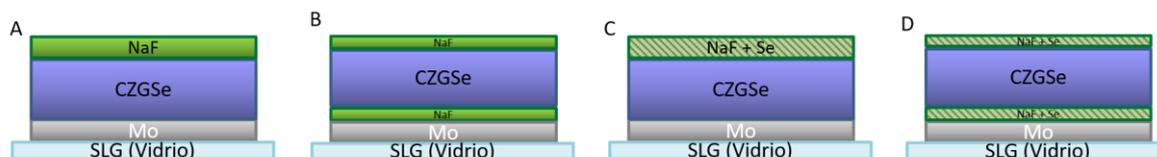
enfriamiento, el Na se difundiese hacia las fronteras de grano, dejando un gran número de vacantes de Cu, aumentando la conductividad tipo p del material [8].

En este trabajo, se ha estudiado el efecto del sodio sobre las propiedades estructurales, distribución de los elementos y composición de las láminas delgadas de kesterita según la etapa del crecimiento en que se incorpora el elemento alcalino. Para ello, se han crecido muestras de  $\text{Cu}_2\text{ZnGe}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_4$  (CZGSSe) en las mismas condiciones cambiando únicamente el depósito de una lámina de NaF. La fabricación de las muestras de CZGSSe se ha llevado a cabo por coevaporación de CZGSe en una cámara de alto vacío, seguida de un tratamiento térmico en presencia de S y GeS para la sulfurización del material con el objetivo de aumentar  $E_g$ . Finalmente, se ha estudiado la influencia de sodio sobre los dispositivos fotovoltaicos.

## **2. Métodos experimentales**

### **2.1. Fabricación de las láminas de CZGSSe y dispositivos fotovoltaicos**

Las láminas de  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$  fueron fabricadas por un proceso de coevaporación de Cu, ZnSe, Ge y Se sobre sustratos de Mo/vidrio tipo soda-lime (SLG) a una temperatura nominal de 150 °C. El proceso tuvo lugar en una cámara de vacío a una presión base de  $10^{-7}$  mbar. Justo antes del proceso de coevaporación, se evaporó Se durante 3 minutos. Posteriormente, se llevó a cabo la coevaporación de CZGSe mediante un proceso en 3 etapas. En la primera etapa se evaporaron Cu, ZnSe, Ge y Se tratando de obtener una composición rica en Cu durante esta primera etapa para favorecer la formación de la kesterita en la primera fase. En la segunda etapa, se depositó ZnSe, Ge y Se con el objetivo de tener una composición final pobre en Cu, y, por último, en la tercera etapa se evaporó Ge y Se para evitar un exceso de Zn en la superficie. Para estudiar el efecto del Na en la kesterita, se crecieron distintas muestras utilizando las mismas condiciones durante la coevaporación de la kesterita, variando únicamente las condiciones del depósito del NaF. Se evaporó una capa de NaF de 15 nm de espesor total a una temperatura de 30-40 °C. En la figura 1 se muestran las distintas configuraciones del depósito de NaF. Para la muestra A se depositó una capa de NaF de 15 nm después del proceso de coevaporación de CZGSe (PDT); en la muestra B se depositaron 7.5 nm sobre el sustrato de Mo antes de la evaporación, lo que se conoce como capa precursora de NaF (pre), y otros 7.5 nm sobre la muestra ya depositada (PDT). La muestra C siguió el mismo procedimiento que la A, pero haciendo la evaporación del NaF en presencia de Se, y en la muestra D se siguió el mismo procedimiento que en la muestra B pero también en presencia de Se durante la evaporación de NaF. Además, también se tiene que tener en cuenta que se puede incorporar Na en la muestra de kesterita mediante la difusión desde el sustrato de vidrio SLG. Sin embargo, el proceso de coevaporación se llevó a cabo a temperatura nominal de solo 150 °C, por lo que dicha difusión pudo verse reducida.



**Figura 1:** Esquema del depósito de las capas de NaF en las diferentes muestras antes del proceso de sulfurización. El espesor de cada una de las capas no está a escala.

La coevaporación de la lámina de CZGSe se realizó a temperaturas relativamente bajas (150 °C en el sustrato), con el objetivo de evitar la re-evaporación de los elementos más volátiles (Ge y Se). Para mejorar las propiedades del absorbente es necesario un tratamiento térmico a alta temperatura que permita la cristalización del material y la difusión del Na al interior de la lámina. El tratamiento térmico se realiza en un horno tubular de cuarzo en atmósfera de Ar a presión atmosférica a una temperatura de 525 °C durante una hora. En la caja de grafito donde se coloca la muestra se añadió S y GeS para producir la incorporación de azufre en el material, sustituyendo a los átomos de Se presentes en el absorbente, incrementando así la energía de la banda prohibida.

La fabricación de los dispositivos fotovoltaicos con estructura ITO/i-ZnO/CdS/CZGSSe/Mo/SLG se llevó a cabo en el Institut de Recerca en Energí de Catalunya (IREC) de Barcelona. Sobre los absorbentes de kesterita fabricados siguiendo el método descrito anteriormente, se depositó una capa amortiguadora o buffer tipo n de CdS de 50 nm de espesor mediante baño químico. Posteriormente, se depositó un óxido conductor transparente (OCT) compuesto por una capa de i-ZnO de 50 nm y una capa de  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$  (ITO) de 350 nm mediante pulverización catódica. Las células solares no tenían ni rejillas metálicas, que podrían haber mejorado la colección de la corriente, ni capa antirreflectante.

## 2.2. Caracterización de los absorbentes y las células solares

Para analizar la composición, las propiedades estructurales y electroópticas de las distintas muestras se utilizaron distintas técnicas:

### *2.2.1 Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX):*

Es una técnica de caracterización no destructiva que permite analizar la composición química del material. Consiste en hacer incidir electrones de una fuente para arrancar los electrones de las capas internas de los átomos que componen la muestra, dejando lugares que son ocupados por los electrones de capas más externas, emitiendo un fotón. Analizando la energía de los fotones emitidos, característica de cada átomo, y su intensidad, es posible determinar la composición química del material. La profundidad de penetración de los electrones depende de su energía. La composición de la muestra en volumen fue realizada con un voltaje de 25 kV, mientras que el análisis más superficial se hizo a 10 kV. Las medidas de composición de las láminas delgadas de CZGSSe fueron realizadas utilizando un detector Oxford INCAx-sight acoplado a un microscopio electrónico de barrido Hitachi S-3000N.

### *2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM):*

La microscopía electrónica de barrido permite la obtención de imágenes de alta resolución al hacer incidir electrones sobre la muestra, que emite electrones secundarios. Una serie de detectores recogen estos electrones secundarios formando una imagen que da información de las características superficiales de la muestra. Para analizar las muestras se tomaron imágenes superficiales de CZGSSe y de la sección transversal de la estructura CZGSSe/Mo.

### *2.2.3 Difracción de Rayos X en incidencia rasante (GIXRD):*

La difracción de rayos X es una técnica que permite conocer la estructura de un material y las fases que lo componen mediante la emisión de rayos X sobre la muestra. Esta radiación se refleja en los planos cristalinos de la muestra siguiendo la Ley de Bragg, obteniéndose un espectro característico para cada material. Conociendo los espectros de referencia de diferentes compuestos, es posible identificar las fases presentes en el difractograma del material analizado. El ángulo de incidencia de la radiación sobre la muestra determina la profundidad a la que penetra la radiación y por tanto en qué punto se realizan las medidas. Las medidas fueron tomadas en un difractómetro PaNAlytical X'Pert Pro MPD con ángulos de incidencia de  $1^\circ$  para tener información superficial y de  $4^\circ$  para obtener información de toda la estructura CZGSSe/Mo. Los espectros de referencia para identificar las fases fueron tomados del International Centre for Diffraction Data.

### *2.2.4 Espectrometría de Emisión Óptica por Descarga Luminiscente (GD-OES):*

La espectrometría de emisión óptica por descarga luminiscente (GD-OES) es una técnica utilizada para el análisis del perfil en profundidad de la composición química. El equipo consiste en una fuente de descarga luminiscente (GD) y un espectrómetro. La muestra se coloca en la cámara de descarga, donde hay un ánodo y la muestra actúa como cátodo. Un flujo constante de argón atraviesa la cámara, y cuando se aplica el voltaje, el plasma de Ar incide sobre la muestra arrancando los átomos más superficiales del material. El flujo de Ar arrastra estos átomos hacia la cámara de detección. Por el camino, los átomos se excitan mediante colisiones con el plasma, y en la cámara de detección, los electrones vuelven a su estado fundamental, emitiendo fotones con una longitud de onda característica para cada elemento. Con cada descarga, se van retirando capas más profundas del material, obteniéndose un perfil de composición en profundidad [16]. Las medidas se realizaron en un equipo Spectrumba GDA 650 sin utilizar una muestra de referencia para la calibración, por lo que los resultados obtenidos son cualitativos, sin poder obtener los valores de la concentración de cada elemento.

### *2.2.5 Curvas intensidad - voltaje (I-V):*

El rendimiento del dispositivo se estudia midiendo las curvas de intensidad de corriente en función del voltaje. A partir de estas medidas, se puede obtener el voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ), la densidad de corriente de cortocircuito ( $J_{sc}$ ), el factor de forma (FF) y la eficiencia ( $\eta$ ). Para medir las curvas I-V de los dispositivos se utilizó un simulador solar

clase AAA Sun 3000 (Abet Technologies Inc., Milford, Connecticut, USA) en condiciones de AM1.5 con irradiancia de 100 mW/cm<sup>2</sup> a temperatura de 25 °C.

### 2.2.6 Eficiencia Cuántica Externa (EQE):

La eficiencia cuántica externa es un parámetro adimensional dado por el cociente entre el número de electrones que salen de la célula solar y el número de fotones incidentes sobre el dispositivo. A partir de estas medidas se puede determinar el valor de  $J_{sc}$  integrando la EQE multiplicada por el espectro solar [17]. Además, se puede obtener la energía de la banda prohibida del semiconductor kesterita utilizando diferentes métodos. Uno de estos métodos consiste en representar  $(E \cdot EQE)^2$  frente a  $E$ , siendo  $E$  la energía de los fotones incidentes. La  $E_g$  se obtiene mediante un ajuste lineal de la pendiente de la curva, donde el punto de corte con el eje X es el valor de  $E_g$ . Otro método es calculando el mínimo de la derivada de la EQE a largas longitudes de onda (punto de inflexión) [18]. Las medidas se realizaron utilizando un sistema Bentham PVE300 (Bentham Instruments Ltd., Berkshire, UK) calibrado con un fotodiodo de Si y Ge.

Las medidas de EDX, y GIXRD fueron realizadas en el Servicio Interdepartamental de Investigación (SIDI) de la UAM y las de GD-OES en el PVcomB-HZB (Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie) de Berlín. Las imágenes de SEM fueron tomadas en el laboratorio MINA del instituto IMN del CSIC. Los dispositivos fotovoltaicos fueron completados en el Institut de Recerca en Energía de Catalunya (IREC) de Barcelona, donde se realizaron las medidas de curvas IV y de EQE.

## 3. Resultados

Se creció una serie de absorbentes de kesterita con una capa de NaF de 15 nm depositada según se ha descrito anteriormente (ver figura 1).

La composición de cada muestra se midió utilizando EDX, y los resultados se muestran en las tablas 1 y 2. Para las medidas realizadas a 25 kV, se puede observar que las relaciones atómicas  $[Cu]/([Zn]+[Ge])$  y  $[Zn]/[Ge]$  son similares para todas las muestras y que la principal diferencia se da en la relación  $[S]/([S]+[Se])$ , donde la incorporación del S en CZGSe es menor para las muestras C y D en las que el NaF fue depositado en presencia de Se. Se observa un aumento de la concentración de S y de la relación atómica  $[S]/([S]+[Se])$  en la zona superficial (10 kV), especialmente significativo para las muestras C y D. Esto indica que se espera una distribución no uniforme de S en profundidad. También se observa una mayor cantidad de Cu en las medidas más superficiales en todas las muestras.

**Tabla 1:** Medidas de la composición en volumen de las muestras obtenida por EDX a 25kV expresadas en porcentaje atómico.

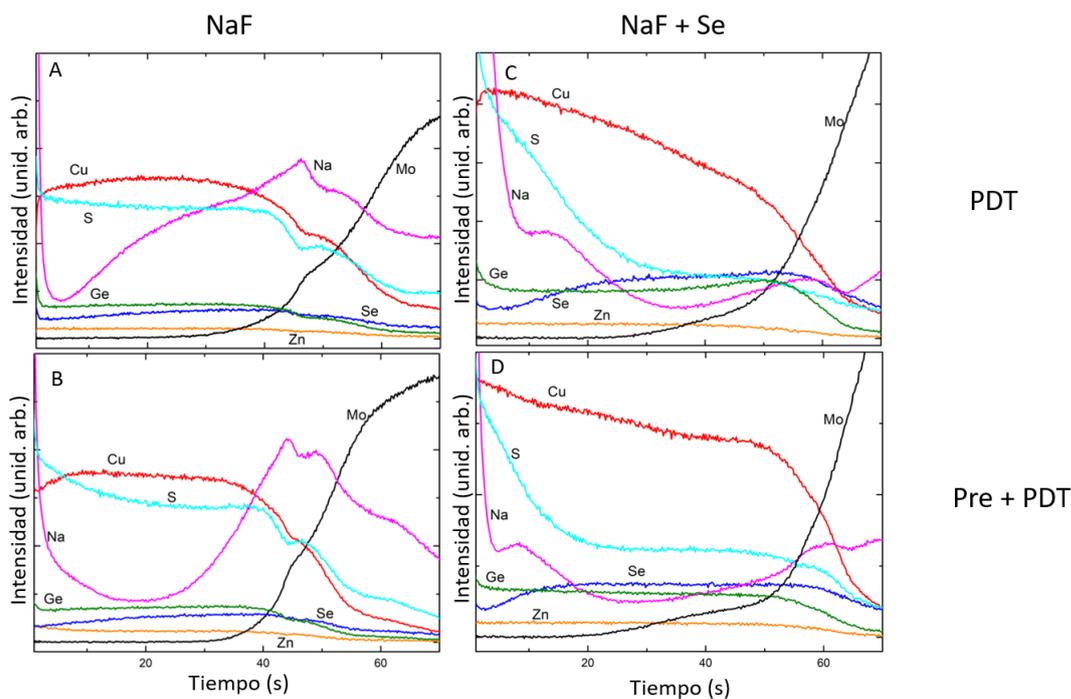
25 kV	%Cu	%Zn	%Ge	%S	%Se	$[Cu]/([Zn]+[Ge])$	$[Zn]/[Ge]$	$[S]/([S]+[Se])$
<b>A</b>	19.2	13.1	12.3	35.1	20.4	0.76	1.06	0.63
<b>B</b>	19.1	12.8	12.7	33.0	22.3	0.75	1.01	0.60
<b>C</b>	17.6	12.3	12.7	23.4	34.0	0.71	0.97	0.41
<b>D</b>	18.0	13.1	12.4	25.8	30.7	0.71	1.06	0.46

**Tabla 2:** Medidas de la composición de las muestras obtenida por EDX a 10kV expresadas en porcentaje atómico.

10 kV	%Cu	%Zn	%Ge	%S	%Se	[Cu]/ ([Zn]+[Ge])	[Zn]/ [Ge]	[S]/ ([S]+[Se])
<b>A</b>	22.5	12.8	12.6	36.3	15.7	0.89	1.02	0.70
<b>B</b>	22.3	11.8	11.7	39.3	14.7	0.94	1.01	0.69
<b>C</b>	21.3	13.3	14.0	33.4	18.0	0.78	0.97	0.65
<b>D</b>	21.9	14.4	12.5	30.5	20.7	0.82	1.17	0.60

Para estudiar la distribución de los elementos a través de las láminas de CZGSSe se realizaron medidas de GD-OES. La figura 2 muestra la distribución de Cu, Zn, Ge, Se, S, Mo y Na en profundidad. El eje horizontal está medido en tiempo de irradiación, que es equivalente a la penetración en profundidad de la muestra. Al no tener una muestra de referencia para realizar la calibración, las medidas se dan en unidades arbitrarias, ya que no se pueden obtener los valores absolutos de la composición. Las medidas a tiempo 0 s proporcionan la información relativa de la superficie de la muestra, y alrededor de los 50 s la de la intercara CZGSSe/Mo. En general, las muestras A y B presentan una distribución más uniforme de los elementos a través del espesor del absorbente. Cabe destacar diferentes aspectos a partir de la figura 2. En primer lugar, en todos los casos existe una mayor concentración de S en superficie; sin embargo, su distribución es muy diferente según el método utilizado para la incorporación de NaF y la presencia o no de Se durante dicho suministro. Para las muestras C y D existe un gradiente muy pronunciado de S a través de la capa de CZGSSe, siendo mucho mayor el contenido de S en superficie, de acuerdo con las medidas de EDX. También se observa un mayor gradiente de S en la región más superficial de la muestra B comparada con la A. Como se ha mencionado anteriormente, la distribución de azufre a través del absorbente tiene un papel determinante en las propiedades del material kesterita, sobre todo en la energía de la banda prohibida, afectando también a los parámetros fotovoltaicos [8], [12], [19]. La presencia de Se durante la evaporación de NaF evita una mayor incorporación de S en profundidad, teniendo una relación atómica  $[S]/([S]+[Se])$  menor, y, además, se detecta un aumento significativo de S cerca de la superficie del absorbente, mientras que en las muestras A y B, el azufre incorporado presenta una distribución más uniforme en todo el espesor de la lámina de CZGSSe. La señal de GD-OES de Se presenta un comportamiento opuesto al del S, indicando la sustitución de los átomos de Se por los de S. Por otro lado, también se observa la variación de la distribución en profundidad de Cu con la presencia o no de Se durante la evaporación de NaF. En las muestras A y B, en las que se depositó la capa de NaF sin presencia de Se, se observa que cerca de la superficie el contenido en Cu es menor, pero luego se mantiene constante en el volumen de la muestra, mientras que, los absorbentes C y D tienen un mayor contenido de Cu en la superficie que va disminuyendo hacia el interior del material. Por último, también se observan diferencias en la distribución del Na en profundidad. Mientras que en las muestras A y B se observa un doble gradiente de Na, con mayor contenido en la superficie y en la región cercana al contacto posterior de Mo, en las muestras C y D, el sodio se

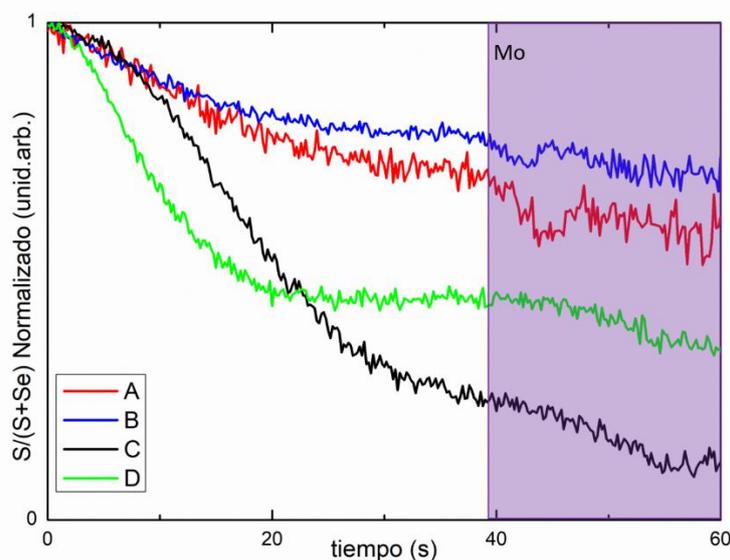
acumula principalmente en la superficie, con una señal de GD-OES más intensa que va disminuyendo hacia el interior, aumentando ligeramente de nuevo en el contacto posterior. Merece la pena mencionar que a diferencia de la muestra B, en la muestra A, la señal de GD-OES del Na es mayor en el interior de la lámina CZGSSe, presentando una distribución en la que la cantidad de sodio aumenta desde una región más próxima a la superficie. Es decir, las variaciones realizadas durante el proceso de incorporación de NaF afectan fuertemente a la distribución de los elementos, especialmente al Na, S, Se y Cu.



**Figura 2:** Distribución de los elementos en profundidad a través de la estructura CZGSSe/Mo medidos por GD-OES.

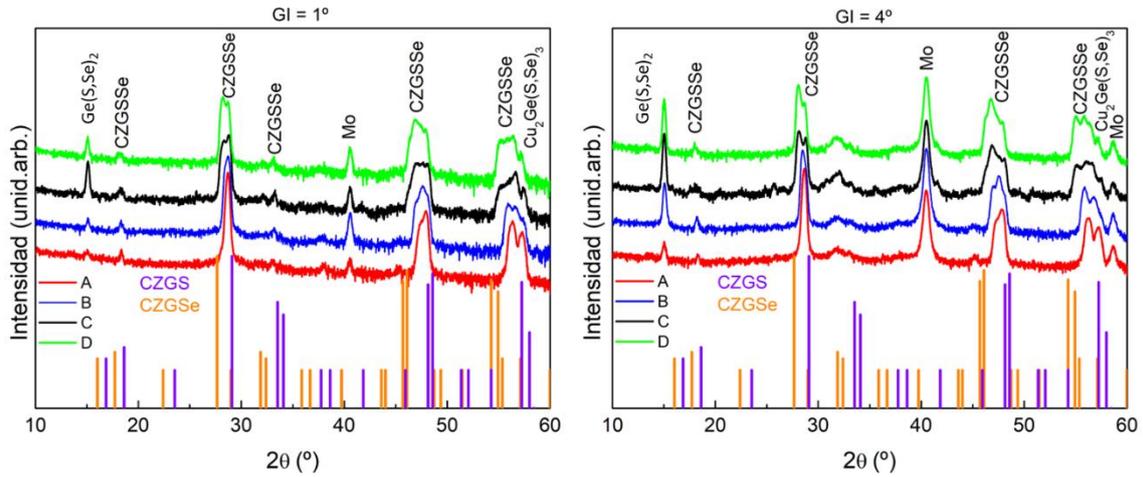
En la figura 3 se han representado los perfiles en profundidad de la relación atómica  $[S]/([S]+[Se])$  normalizada para todas las muestras, señalando la profundidad aproximada a la que se encuentra el contacto posterior de Mo. Se puede ver que en las muestras A y B, la relación  $[S]/([S]+[Se])$  se mantiene más uniforme, disminuyendo ligeramente a medida que se aproxima al contacto posterior, mientras que en las muestras C y D, en las que se depositó el NaF en presencia de Se, se observa que existe una mayor diferencia en la cantidad de azufre incorporado entre la superficie y el volumen, siendo más significativa para la muestra C. Estas diferencias en la incorporación del S en el interior del material podrían tener diversas explicaciones. En el caso de las muestras C y D, una posibilidad sería que los átomos de Se depositados junto a la capa de NaF bloquearan la incorporación de los átomos de S en el volumen de la muestra, ya que al haber una mayor cantidad de Se en la superficie, los átomos de azufre ocuparían esas posiciones. Otra posible explicación es que la difusión de los elementos desde la superficie se vea incrementada por el Na de la capa PDT, y en las muestras C y D estos canales de difusión se vean ocupados por los átomos de Se depositados junto a la capa de NaF, quedando el S en la superficie. Sin embargo, para poder saber de una forma más concreta las causas

de estas diferencias en la distribución de los elementos en la muestra, sería necesario hacer experimentos que permitiesen estudiar la difusión de los elementos en el material y los efectos dinámicos durante la formación del cristal.

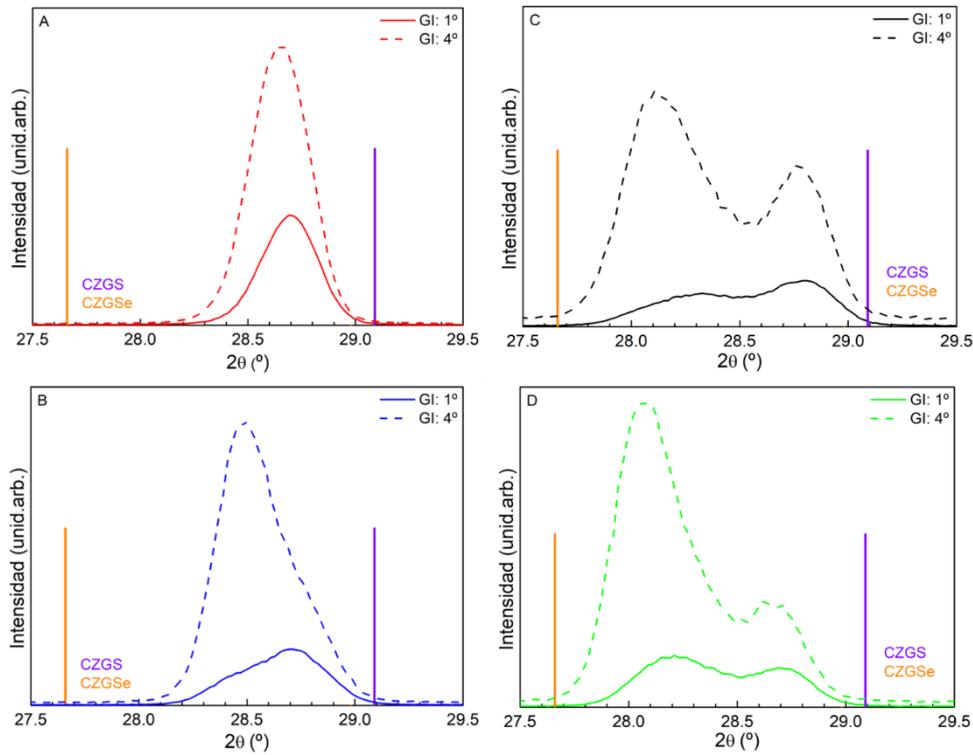


**Figura 3:** Perfiles en profundidad de la relación atómica normalizada  $[S]/([S]+[Se])$  medidos por GD-OES.

En la figura 4 se muestran los difractogramas de rayos X medidos a ángulos de incidencia de  $1^\circ$  y  $4^\circ$ . Se puede observar que la mayoría de los picos de difracción pertenecen a las fases de kesterita y al contacto posterior de Mo (04-014-7439) sobre el que se ha depositado el material absorbente. Los picos principales del CZGSSe se sitúan entre los del CZGS (04-012-7580) y el CZGSe (01-070-7623) ya que el absorbente contiene tanto S como Se. En la figura se adjunta las fichas PDF correspondientes a CZGS y CZGSe para identificar las distintas fases. Además, existen otros picos de difracción a  $15.1^\circ$  y  $57.4^\circ$ , que en base a las medidas realizadas, podrían corresponder a las fases secundarias de  $Ge(S,Se)_2$  ó  $Cu_2Ge(S,Se)_3$ . La figura 5 muestra el pico principal de la kesterita de todas las muestras, correspondiente al plano (112) para ángulos de incidencia de  $1^\circ$  y  $4^\circ$ . El desplazamiento de los picos hacia ángulos mayores en las medidas tomadas a ángulo de incidencia de  $1^\circ$  indica que la cantidad de azufre incorporada es mayor en la superficie que en el volumen, ya que el parámetro de red del cristal disminuye debido al menor tamaño de los átomos de S, lo que coincide con las medidas de EDX y los perfiles en profundidad de GD-OES. Además, la distribución mucho más uniforme de S y Se en profundidad de la muestra A queda corroborada en la figura 5. A diferencia de la muestra A, en las otras muestras se observan la contribución de dos picos que se pueden corresponder con dos fases de CZGSSe con distinta relación atómica  $[S]/([S]+[Se])$ .



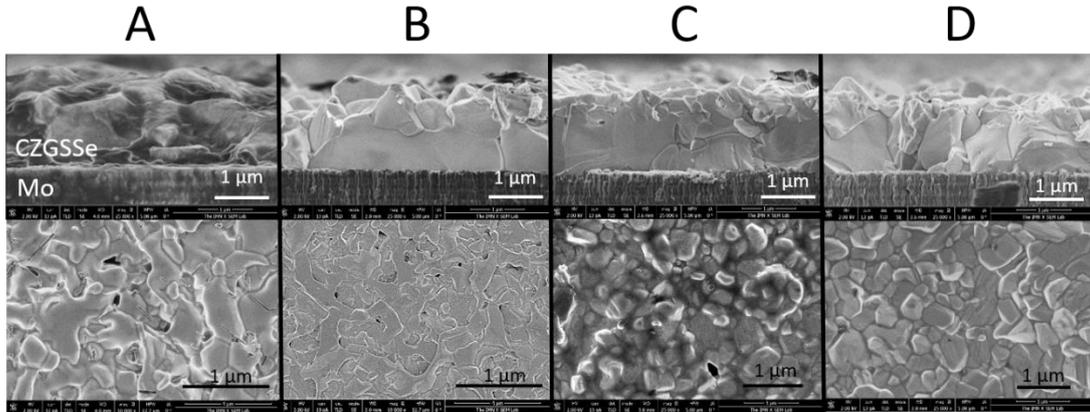
**Figura 4:** Espectros de difracción de rayos X de las muestras A (rojo), B (azul), C (negro) y D (verde) medidos a ángulos de incidencia de  $1^\circ$  y  $4^\circ$ .



**Figura 5:** Ampliación del espectro de difracción de rayos X del pico principal de Bragg (112) de la kesterita medido a ángulos de incidencia de  $1^\circ$  (línea continua) y  $4^\circ$  (línea discontinua).

En la figura 6 se muestran las imágenes del corte transversal de la estructura CZGSSe/Mo (fila superior) y la superficie del material absorbente (fila inferior) obtenidas por SEM. Estudios anteriores demuestran que existe una relación entre la incorporación de Na y el tamaño de grano, siendo mayor a medida que aumenta la cantidad de sodio en el material [20]. El espesor de todas las láminas es similar, de alrededor de  $1.3 \mu\text{m}$ . Las muestras B y C presentan granos de gran tamaño ( $> 1 \mu\text{m}$ ), lo que podría tener un efecto beneficioso sobre el dispositivo final, ya que el reducido número de fronteras de grano, que pueden actuar como centros de recombinación de portadores, puede mejorar las propiedades del absorbente. Sin embargo, se ha observado que un mayor tamaño de grano no tiene por qué conducir a una célula solar más eficiente. En las imágenes de superficie se observa

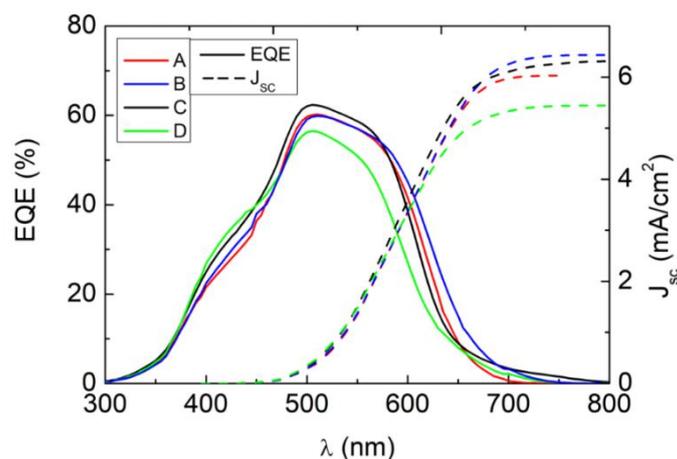
una diferencia de morfología en los granos entre las muestras A-B y C-D, donde las primeras presentan unos granos de formas variables e inhomogéneas, mientras que las muestras C y D presentan granos con forma más regular y geométrica. Además, en superficie no se observan otros granos que puedan indicar la presencia de otras fases secundarias.



**Figura 6:** Imágenes de SEM de las muestras A-D. Corte transversal de la estructura CZGSSe/Mo en la fila superior y superficie de CZGSSe en la fila inferior.

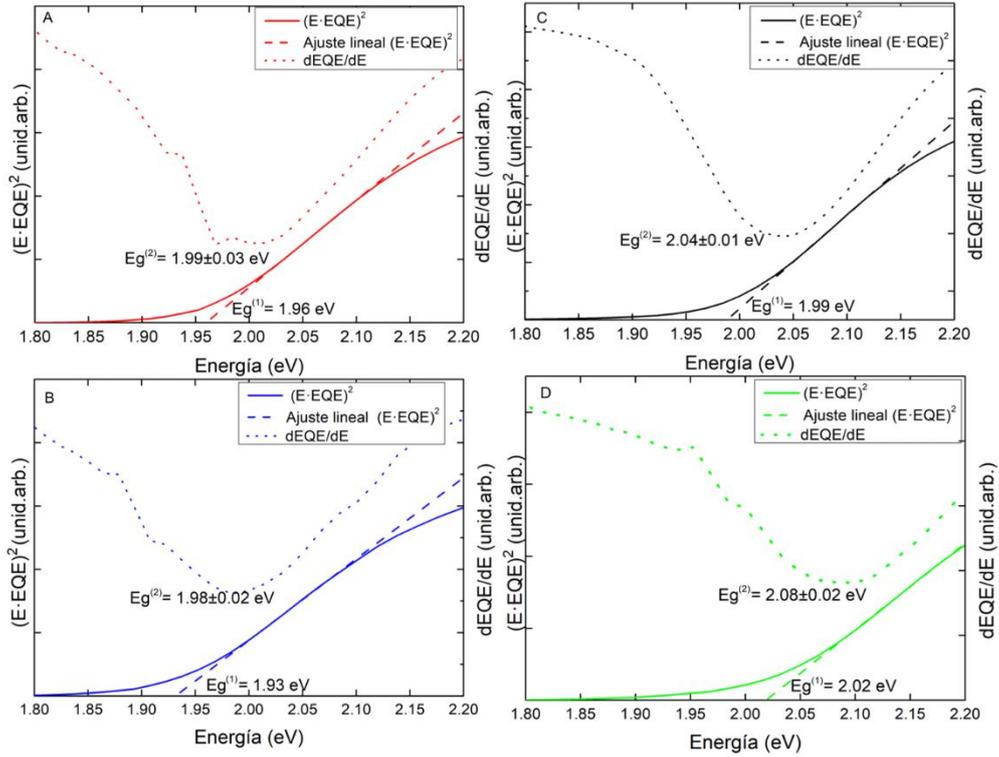
A partir de estos absorbentes se fabricaron dispositivos fotovoltaicos siguiendo la estructura ITO/i-ZnO/CdS/CZGSSe/Mo/SLG, tal como se describe en la sección 2. Para caracterizar las propiedades optoelectrónicas de estos materiales como absorbentes en las células solares completas, se llevaron a cabo medidas de las curvas IV y de EQE.

Las medidas de EQE de los mejores dispositivos se pueden ver en la figura 7. Se ha representado también en línea discontinua la densidad de corriente de cortocircuito integrada del dispositivo calculada a partir de las medidas de EQE. Se puede ver que la EQE de las muestras A y B son bastante similares, siendo la muestra B la que presenta absorción hasta una longitud de onda mayor que las demás, lo que indica que su energía de la banda prohibida será menor, esperando una mayor  $J_{sc}$  para la muestra B que para la A. Por otro lado, la muestra D es la que presenta una mayor energía de banda prohibida como se puede ver en la figura 7. Se puede observar una diferencia significativa entre los espectros de EQE a longitudes de onda cortas de las muestras A-B y C-D. Sin embargo, en todas ellas se ha depositado la misma capa buffer de CdS con el mismo espesor. Estas diferencias pueden estar relacionadas con la diferente superficie de la kesterita CZGSSe al evaporar Se junto con la capa de NaF, como se ha observado por SEM y el estudio de la distribución de los elementos en profundidad por GD-OES. Todo ello puede producir una heterounión CdS/CZGSSe diferente.

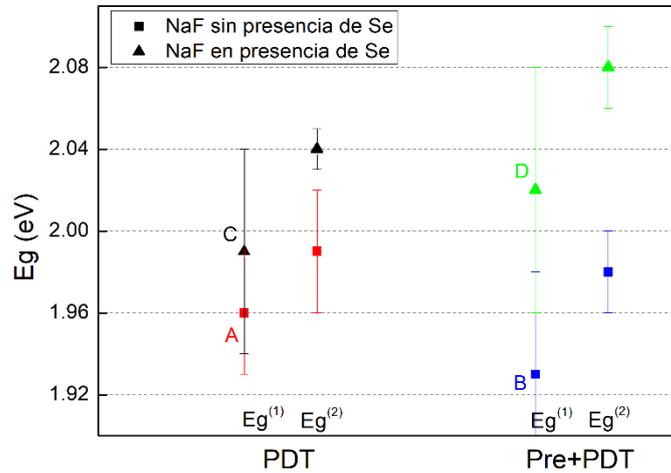


**Figura 7:** Espectros de EQE de las muestras A-D en línea continua (eje izquierdo) y cálculo de la densidad de corriente de cortocircuito  $J_{sc}$  integrada a partir de las medidas de EQE en línea discontinua (eje derecho).

El valor de  $E_g$  se ha determinado a partir de las medidas de EQE según se indica en la sección 2, obteniendo unos valores de alrededor de 2 eV para todas las muestras (figura 8). Se pueden observar algunas diferencias en los valores de las  $E_g$  según se hayan calculado utilizando el método del ajuste lineal de  $(E \cdot EQE)^2$  ( $E_g^{(1)}$ ) o el del mínimo de la derivada ( $E_g^{(2)}$ ). Como se ha visto en la literatura, utilizando el método de  $(E \cdot EQE)^2$  se obtienen valores inferiores respecto a los obtenidos a partir de la derivada  $dEQE/dE$  [21]. Mientras que el método de la derivada proporciona unos valores más similares a los que se obtienen con medidas de absorción óptica, el valor puede verse afectado por distorsiones en la medida de EQE debido a la morfología de la superficie de la muestra. Por otro lado, las medidas mediante el ajuste lineal son consistentes en todas las muestras, pero se obtiene un valor inferior al obtenido mediante absorción, y las medidas se ven más afectadas en muestras con gradientes de energía de banda prohibida. A pesar de estas pequeñas variaciones entre ambos métodos ( $< 0.06$  eV), se han obtenido unas energías de banda prohibida muy similares para todos los dispositivos. Estudios previos muestran como la energía de la banda prohibida aumenta de forma lineal con la cantidad de azufre incorporada en el material [9], pero aquí se han obtenido unos valores de  $E_g$  similares, a pesar de que las medidas de EDX determinan que el contenido de S en las muestras varía entre el 23 y el 35 % atómico ( $[S]/([S]+[Se]) \sim 0.4 - 0.6$ ). Esto se podría atribuir a la diferente distribución del azufre en las muestras, que es más homogéneo en las muestras A y B, mientras que las muestras C y D presentan un fuerte gradiente en la superficie, aumentando  $E_g$  [12]. En la figura 9 se puede ver representada la energía de la banda prohibida de todos los dispositivos calculada por los dos métodos. Se observa claramente que las muestras en las que la capa de NaF fue depositada en presencia de Se presentan una energía de banda prohibida mayor que si se depositó únicamente la capa de NaF.



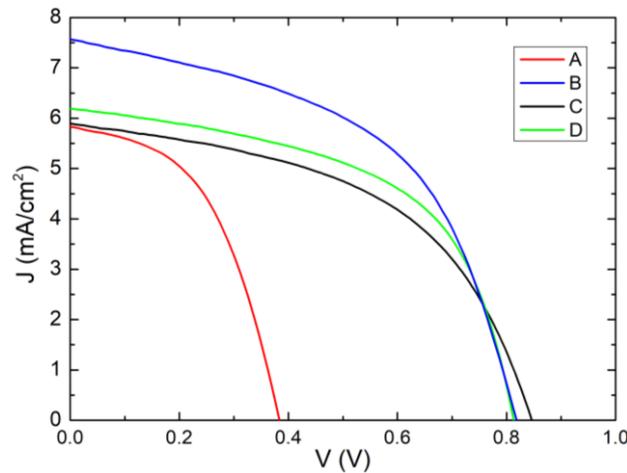
**Figura 8:** Cálculo de la energía de la banda prohibida de cada muestra a partir de las medidas de EQE utilizando el método del ajuste lineal de  $(E \cdot EQE)^2$ ,  $(E_g^{(1)})$  o el del mínimo de la derivada ( $E_g^{(2)}$ ).



**Figura 9:** Energía de la banda prohibida de los dispositivos A-D calculadas mediante el método del ajuste lineal de  $(E \cdot EQE)^2$  ( $E_g^{(1)}$ ) o el del mínimo de la derivada ( $E_g^{(2)}$ ).

La figura 10 muestra las curvas JV de las mejores células fabricadas utilizando los absorbentes A-D, a partir de las cuales se han obtenido los parámetros fotovoltaicos de  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF y eficiencia en área total, cuyos valores se han incluido en la tabla 3. Entre paréntesis aparece el valor  $J_{sc}$  obtenido a partir de las medidas de EQE, así como la eficiencia en área activa calculada a partir de esos valores. Se observa una discrepancia entre los valores de  $J_{sc}$  obtenidos de las curvas IV y los integrados de EQE, lo que según

la literatura puede deberse a la existencia de defectos en la intercara con el Mo que afectan a la colección de portadores, pero bajo iluminación más intensa pueden verse parcialmente neutralizados [22]. Se puede observar que la muestra A, con una capa de 15 nm de NaF depositada sobre CZGSe, presenta un  $V_{oc}$  muy bajo comparado con las demás, lo que puede estar relacionado con la distribución más uniforme de S en profundidad y con una menor concentración de S en superficie, como se ha detectado por las medidas de GD-OES. La muestra A, que presenta un  $V_{OC}$  muy inferior a los demás, junto con los valores de corriente y FF, alcanza una eficiencia de tan solo 1.1%. Las muestras B, C y D muestran un  $V_{OC}$  similar, siendo la muestra B la que presenta un valor más alto de corriente de cortocircuito, alcanzando el valor más alto de eficiencia de la serie, que es de 3.2 %. Las muestras C y D tienen una  $J_{sc}$  menor, obteniéndose eficiencias de entre 2.5 y 2.8 %. La baja densidad de corriente de cortocircuito en general se debe al valor tan alto de la energía de la banda prohibida. Un mayor contenido de S junto al contacto posterior permitiría aumentar la corriente de cortocircuito, ya que se reduciría la recombinación en la interfase posterior [23]. A la vista de los datos queda reflejada la importancia de optimizar el gradiente de S a través del espesor del absorbente de kesterita, siendo necesaria una mayor concentración de S en superficie para aumentar el  $V_{oc}$ , más que tener una distribución uniforme de S en profundidad. Por otro lado, la incorporación de una capa de NaF antes y después de la evaporación de CZGSe ha llevado a un aumento de  $J_{sc}$  y FF, manteniendo un alto  $V_{oc}$  superior a 800 mV. Además, la muestra D presenta el valor de resistencia en paralelo ( $R_{sh}$ ) más alto, y un valor de resistencia en serie ( $R_s$ ) mucho más bajo que los demás dispositivos. La alta resistencia en serie de las células solares también podría explicar la baja corriente de cortocircuito y el bajo factor de forma. Por primera vez, se obtienen células basadas en CZGSSe con eficiencias superiores al 3 % para  $E_g$  cercanos a 2 eV. Estos resultados ponen de manifiesto el futuro prometedor de este material para utilizarlo como absorbente de células (semi)transparentes.



**Figura 10:** Curvas densidad de corriente-voltaje de las muestras A-D medidas bajo iluminación AM1.5 con una irradiancia de  $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ .

**Tabla 3:** Parámetros fotovoltaicos de las muestras A-D.

	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	$\eta$ (%)	$R_{sh}$ ( $\Omega$ /cm <sup>2</sup> )	$R_s$ ( $\Omega$ /cm <sup>2</sup> )
<b>A</b>	382	5.8 (6.0)	49	1.1 (1.1)	466	12.37
<b>B</b>	817	7.5 (6.4)	51	3.2 (2.7)	546	14.05
<b>C</b>	854	5.9 (6.3)	50	2.5 (2.7)	680	15.75
<b>D</b>	821	6.2 (5.5)	55	2.8 (2.5)	747	5.76

#### 4. Conclusiones

Se ha llevado a cabo el depósito de láminas delgadas de kesterita de energía de banda prohibida ancha mediante la coevaporación de CZGSe seguida por un tratamiento térmico en presencia de S y GeS. Estas láminas de CZGSSe han sido posteriormente utilizadas como material absorbente de dispositivos fotovoltaicos. Se ha estudiado el efecto del Na sobre las propiedades morfológicas, estructurales y composicionales de las láminas de kesterita, así como sobre las propiedades electroópticas de los dispositivos fotovoltaicos finales. Para ello, se ha depositado una capa de NaF antes y/o después de la coevaporación de CZGSe y en presencia o no de Se.

La distribución de los elementos a través del espesor de la kesterita se ve afectada por el método seguido para el suministro de Na. Así, la incorporación de Na influye fuertemente sobre el contenido y la distribución en profundidad del azufre incorporado en CZGSe durante el proceso de sulfurización, estudiado mediante medidas de EDX y GD-OES. La evaporación de Se junto a la capa de NaF produce un mayor contenido de S en la superficie del material absorbente. Los desplazamientos de los picos de difracción para distintos ángulos de incidencia confirman el gradiente de S desarrollado a través del espesor de la lámina de kesterita, con una mayor concentración de este elemento en superficie. La presencia de Se junto con la evaporación de la capa de NaF también influye en la morfología superficial de las muestras de CZGSSe, lo que se manifiesta posteriormente en las medidas de EQE de las células solares. Las láminas de CZGSSe presentaron energías de la banda prohibida entre 1.98 y 2.08 eV, determinadas a partir del punto de inflexión a largas longitudes de onda de los espectros de EQE. Se detectó un aumento ligero de  $E_g$  en las muestras en las que se evaporó Se durante el depósito de la capa de NaF, probablemente relacionado con el aumento de S en superficie para dichos absorbentes.

Las eficiencias de los dispositivos se ven principalmente limitada por la baja  $J_{sc}$ . Se obtienen valores altos de  $V_{oc} > 800$  mV para las células caracterizadas por un claro aumento de S en superficie (muestras B, C y D). Estos resultados ponen de manifiesto la importancia de la creación de un gradiente de S a través del espesor del absorbente con un mayor contenido de S en la región superficial que lleve a un aumento del  $V_{oc}$ . La optimización de dicho gradiente de azufre es clave para mejorar el rendimiento de los dispositivos. En vista de los resultados obtenidos, las mayores eficiencias se obtuvieron

en las células con absorbentes fabricados con una capa precursora de NaF y otra depositada sobre la kesterita (muestras B y D). Se obtienen por primera vez eficiencias de 3.2 % en células basadas en CZGSSe con  $E_g$  de 2 eV aproximadamente.

## **5. Agradecimientos**

A la Dra. Raquel Caballero por supervisar el trabajo y por su ayuda, sus explicaciones y su apoyo durante todos estos meses. A la Dra. Yudenia Sánchez del IREC por la finalización de los dispositivos y la caracterización de las curvas IV y la EQE y al Dr. Tim Kodalle del HZB por las medidas de GD-OES. También al Laboratorio MiNa del IMN por las imágenes SEM. Por último, al proyecto nacional WINCOST (ENE2016-80788-C5-2-R), al proyecto europeo INFINITE CELL (H2020-MSCA-RISE-2017-777968), a la Comunidad de Madrid (S2018/NMT-4291 TEC2SPACE), al MINECO (CSIC13-4E-1794) y a la Unión Europea (FEDER, FSE) por la financiación para el desarrollo del trabajo.

## **6. Bibliografía**

- [1] G. M. Ford, Q. Guo, R. Agrawal, and H. W. Hillhouse, 'Earth Abundant Element  $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_4$  Nanocrystals for Tunable Band Gap Solar Cells: 6.8% Efficient Device Fabrication', *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 10, pp. 2626–2629, May 2011, doi: 10.1021/cm2002836.
- [2] Q. Guo, G. M. Ford, W.-C. Yang, C. J. Hages, H. W. Hillhouse, and R. Agrawal, 'Enhancing the performance of CZTSSe solar cells with Ge alloying', *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 105, pp. 132–136, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.solmat.2012.05.039.
- [3] W. Wang *et al.*, 'Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency', *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 7, p. 1301465, May 2014, doi: 10.1002/aenm.201301465.
- [4] D.-H. Son *et al.*, 'Effect of solid-H<sub>2</sub>S gas reactions on CZTSSe thin film growth and photovoltaic properties of a 12.62% efficiency device', *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 44, pp. 25279–25289, 2019, doi: 10.1039/C9TA08310C.
- [5] M. Nakamura, K. Yamaguchi, Y. Kimoto, Y. Yasaki, T. Kato, and H. Sugimoto, 'Cd-free  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{Se}, \text{S})_2$  thin-film solar cell with a new world record efficacy of 23.35%', presented at the 46th IEEE PVSC, Chicago IL, Jun. 2019.
- [6] M. A. Green, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, and A. W. Y. Ho-Baillie, 'Solar cell efficiency tables (version 54)', *Prog Photovolt Res Appl*, vol. 27, no. 7, pp. 565–575, Jul. 2019, doi: 10.1002/pip.3171.
- [7] W. Shockley and H. J. Queisser, 'Detailed Balance Limit of Efficiency of  $p$ - $n$  Junction Solar Cells', *Journal of Applied Physics*, vol. 32, no. 3, pp. 510–519, Mar. 1961, doi: 10.1063/1.1736034.
- [8] S. Giraldo, Z. Jehl, M. Placidi, V. Izquierdo-Roca, A. Pérez-Rodríguez, and E. Saucedo, 'Progress and Perspectives of Thin Film Kesterite Photovoltaic Technology: A Critical Review', *Adv. Mater.*, vol. 31, no. 16, p. 1806692, Apr. 2019, doi: 10.1002/adma.201806692.
- [9] S. Kim, K. M. Kim, H. Tampo, H. Shibata, K. Matsubara, and S. Niki, 'Ge-incorporated  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin-film solar cells with efficiency greater than 10%', *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 144, pp. 488–492, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2015.09.039.

- [10] L. Choubrac *et al.*, ‘Sn Substitution by Ge: Strategies to Overcome the Open-Circuit Voltage Deficit of Kesterite Solar Cells’, *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 3, no. 6, pp. 5830–5839, Jun. 2020, doi: 10.1021/acsaem.0c00763.
- [11] E. Garcia-Llamas *et al.*, ‘Wide band-gap tuning Cu<sub>2</sub>ZnSn<sub>1-x</sub>GexS<sub>4</sub> single crystals: Optical and vibrational properties’, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 158, pp. 147–153, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2015.12.021.
- [12] C.-H. Cai, S.-Y. Wei, W.-C. Huang, C.-H. Hsu, W.-H. Ho, and C.-H. Lai, ‘Efficiency enhancement of Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> solar cells by S-modified surface layer’, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 162, pp. 21–29, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.solmat.2016.12.033.
- [13] B. Vermang *et al.*, ‘Wide band gap kesterite absorbers for thin film solar cells: potential and challenges for their deployment in tandem devices’, *Sustainable Energy Fuels*, vol. 3, no. 9, pp. 2246–2259, 2019, doi: 10.1039/C9SE00266A.
- [14] M. Neuschitzer *et al.*, ‘Revealing the beneficial effects of Ge doping on Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> thin film solar cells’, *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 25, pp. 11759–11772, 2018, doi: 10.1039/C8TA02551G.
- [15] J. V. Li, D. Kuciauskas, M. R. Young, and I. L. Repins, ‘Effects of sodium incorporation in Co-evaporated Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> thin-film solar cells’, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 16, p. 163905, Apr. 2013, doi: 10.1063/1.4802972.
- [16] T. Nelis and R. Payling, ‘Glow Discharge Optical Emission Spectrometry’, in *Surface Analysis Methods in Materials Science*, vol. 23, D. J. O’Connor, B. A. Sexton, and R. St. C. Smart, Eds. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003, pp. 553–559.
- [17] A. Nakane *et al.*, ‘Quantitative determination of optical and recombination losses in thin-film photovoltaic devices based on external quantum efficiency analysis’, *Journal of Applied Physics*, vol. 120, no. 6, p. 064505, Aug. 2016, doi: 10.1063/1.4960698.
- [18] S. S. Hegedus and W. N. Shafarman, ‘Thin-film solar cells: device measurements and analysis’, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 12, no. 23, pp. 155–176, Mar. 2004, doi: 10.1002/pip.518.
- [19] L. de la Cueva *et al.*, ‘Sulfurization of co-evaporated Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> thin film solar cells: The role of Na’, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 186, pp. 115–123, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.solmat.2018.06.015.
- [20] Y. E. Romanyuk *et al.*, ‘Doping and alloying of kesterites’, *J. Phys. Energy*, vol. 1, no. 4, p. 044004, Aug. 2019, doi: 10.1088/2515-7655/ab23bc.
- [21] R. Carron *et al.*, ‘Bandgap of thin film solar cell absorbers: A comparison of various determination methods’, *Thin Solid Films*, vol. 669, pp. 482–486, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.tsf.2018.11.017.
- [22] I. Becerril-Romero *et al.*, ‘Transition-Metal Oxides for Kesterite Solar Cells Developed on Transparent Substrates’, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, p. acsami.0c06992, Jul. 2020, doi: 10.1021/acsaami.0c06992.
- [23] K.-J. Yang *et al.*, ‘A band-gap-graded CZTSSe solar cell with 12.3% efficiency’, *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 26, pp. 10151–10158, 2016, doi: 10.1039/C6TA01558A.