



PELICULAS DELGADAS DE $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ OBTENIDAS POR ELECTRODEPOSICION

Matías H. Valdés^{(1)*}, Yesica Di Iorio⁽¹⁾, K. Castañeda⁽²⁾, Gonzalo M. Perelstein⁽¹⁾, Ricardo E. Marotti⁽³⁾ y Marcela V. Vázquez⁽¹⁾

⁽¹⁾División Electroquímica Aplicada, INTEMA, Facultad de Ingeniería, CONICET-Universidad Nacional de Mar del Plata Juan B. Justo 4302 – B7608FDQ Mar del Plata, Argentina.

⁽²⁾Grupo de Física de Materiales Orgánicos e Inorgánicos, Universidad del Quindío, Carrera 15 calle 12 norte, Armenia, Quindío, Colombia.

⁽³⁾Universidad de la República, Instituto de Física, Facultad de Ingeniería, Herrera y Reissig 565, C.C. 30, 11000 Montevideo, Uruguay.

*Correo electrónico: mvaldes@fi.mdp.edu.ar

RESUMEN

Se prepararon películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) sulfurizando precursores metálicos CuZnSn (CZT) previamente co-electrodepositados. Se emplearon tiempos de electrodeposición de entre 10 y 40 minutos para variar los espesores de la película y estudiar su influencia en la composición, estructura y morfología de las películas. Tanto los precursores CZT como las películas de CZTS se caracterizaron por DRX, EDS, espectroscopia Raman y microscopia electrónica. El tiempo de electrodeposición afecta significativamente la composición química del CZT, especialmente el contenido de Cu y Sn. Resultados de DRX muestran la formación de un compuesto bimetálico (Cu_5Zn_8) mientras que el estaño parece estar en estado amorfo. Se observa una morfología tipo coliflor en las películas precursoras, especialmente en tiempos de deposición largos. Esto está relacionado con un mecanismo de electrodeposición controlado por transferencia de masa. Después del sulfurizado la morfología cambia y se observan partículas redondeadas y una estructura bicapa con una capa interna compacta, de estructura más refinada (partículas de tamaño nanométrico), y una capa externa con partículas de tamaño micrométrico. Los ensayos de microscopía Raman, DRX y EDS confirman la formación de CZTS cristalino luego del sulfurizado. Además, se observa la formación de Cu_2S como fase secundaria que co-existe en la película. Los mapas Raman sugieren que el aumento del tiempo de electrodeposición del precursor aumenta la cantidad de fase secundaria en la película después del sulfurizado. Empleando espectros de transmitancia en el IR se estimaron valores de energía de bandgap de entre 1,47 y 1,51 eV. El espesor de la película precursora aumenta casi diez veces al variar el tiempo de deposición de 10 a 40 minutos. Esto sugiere una alta tasa de deposición cuando se compara con resultados previos en la literatura para métodos similares de co-electrodeposición, y es compatible con los requisitos de alto rendimiento de la industria.

ABSTRACT

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films were prepared by thermal sulfurization of previously co-electrodeposited CuZnSn (CZT) metal precursors. Electrodeposition times between 10 and 40 minutes were explored to vary the film thickness and to study the influence of this parameter on the composition, structure and morphology of the films. Both CZT precursors and CZTS films were characterized by XRD, XRF, EDS and Raman spectroscopy. The morphology of the metal precursors and CZTS has been evaluated by SEM microscopy. The electrodeposition time significantly affects the chemical composition of the metal precursor, especially the Cu and Sn content. Furthermore, the XRD results show the formation of a bimetallic compound of Cu_5Zn_8 formula while tin seems to be present in an amorphous state. A cauliflower-like morphology is observed in precursors, especially at long deposition times. This is related to an

electrodeposition mechanism controlled by mass transfer. After sulfurization the morphology changes to round particles and presents a bi-layered structure with an internal layer that is compact with a more refined structure (nanometer size particles) and an external layer formed by micrometer-size particles. Raman spectroscopy, XRD and EDS measurements confirm the formation of crystalline CZTS after sulfurization. In addition, a disperse Cu₂S secondary phase co-exists in the film and Raman maps suggest that increasing the precursor deposition time increases the amount of secondary phase in the film after sulfurization. Direct energy gap values between 1.47 – 1.50 eV were estimated for CZTS films using transmittance spectra in the IR region. The precursor's thickness increases almost ten times when the deposition time varies from 10 to 40 minutes. This suggests a high deposition rate when compared with previous results reported in the literature for similar co-electrodeposition routes, and is suitable for high-throughput industry requirements.

TÓPICO DEL CONGRESO O SIMPOSIO: T16

PRESENTACIÓN (ORAL O PÓSTER): P (poster)