



ORIGINAL ARTICLE

Conducción hopping en películas nanocristalinas del compuesto CZTSe usado como capa absorbente en celdas solares

N. Sena[⊠], H. M. Mateus, A. Dussan

Hopping conduction in nanocrystalline composite films of CZTSe used as solar cell absorber layer

Abstract

Here, we present electronic and transport properties of quaternary $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe) nanocrystalline films fabricated by physical co-evaporation. The samples were grown on soda-lime glass substrates and synthesis parameter ranges, Cu mass and substrate temperature were varied. Using thermopower at room temperature and spectral transmittance we found that the material is characterized by n-type conductivity and forbidden energy bandwidth of 1.7 eV, respectively. Electrical conductivity means (low temperature region; 90-200 K) showed that conductivity processes occur via variable range hopping between extended states. We obtained the parameters characterizing this mechanism, activation energy (W_{hopp}), and range hopping (R_{hopp}), by employing the percolation theory and diffusion model. The density of defect states near the Fermi level of the material, N (E_F) of the CZTSe samples is about 3,403x10¹⁸ cm⁻³ eV⁻¹. We found a correlation between deposition parameters and electrical properties and observed a parameter influence on the formation of additional phases in the compound.

Keywords: Hopping; transport properties; semiconductors.

Edited by Beynor Paez⊠& Alberto Acosta

Departamento de Física, Grupo de Materiales Nanoestructurados, Universidad Nacional de Colombia - Bogotá, Colombia.

Received: 22-11-2013 **Accepted:** 01-04-2014 **Published on line:** 08-05-2014

Citation: Seña N, Mateus HM, Dussan A (2014) Conducción hopping en películas nanocristalinas del compuesto CZTSe usado como capa absorbente en celdas solares. *Universitas Scientiarum* 19(2): 147-152 doi: 10.11144/Javeriana.SC19-2.chpn

Funding: Universidad Nacional de Colombia - DIB.

Electronic supplementary material: NA

Introducción

Numerosos estudios han centrado su interés en el desarrollo de celdas solares (Islam et al. 2009, Rousset et al. 2011, Nerat 2012, Wei et al. 2013) basadas en los compuestos CdTe y Cu (InGa), (S, Se2), (CIGS). Para celdas tipo CIGS y CdTe en películas delgadas, se han reportado valores en la eficiencia de conversión, esto es alrededor del 20 y 15% para celdas CIGS y CdTe respectivamente (Repins et al. 2008, Kranz et al. 2012, Nerat 2012, Kranz et al. 2013, Powalla et al. 2013). Sin embargo, la búsqueda de nuevos materiales que actúen como capa absorbente se han centrado en precursores que sean abundantes en la naturaleza y sin incidencia con el medio ambiente (Tsega et al. 2013). Dentro de las propuestas para sustituir



Universitas Scientiarum, Journal of the Faculty of Sciences, Pontificia Universidad Javeriana, is licensed under the Creative Commons 2.5 of Colombia: Attribution - Noncommercial - No Derivative Works.

estos materiales sin comprometer la eficiencia se reportan los compuestos cuaternarios Cu₂ZnSnSe₄ (CZTSe) y Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) como materiales promisorios y potencialmente importantes en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos (Juškėnas et al. 2012, <u>Gurav</u> et al. 2014). En la actualidad los estudios alrededor de los compuestos CZT(S,Se) han enfatizado sobre la optimización en los parámetros de síntesis y el conocimiento de sus propiedades estructurales y morfológicas (<u>Chen</u> et al. 2013, <u>Mousel</u> et al. 2013, <u>Redinger</u> et al. 2013), así como también su implementación en celdas solares tipo laboratorio (Sun et al. 2011, Guo et al. 2012, Todorow et al. 2013).

En la actualidad no se encuentran reportes de las propiedades eléctricas ni de los mecanismos de transporte que gobiernan al material que soporten el uso de estos compuestos como capa absorbente en dispositivos fotovoltaicos. Recientemente, se ha mostrado que las eficiencias de conversión son prometedoras gracias a las propiedades eléctricas que favorecen el transporte (Ilari et al. 2012, Fella et al. 2013, Tsega et al. 2013).

Se presentan resultados experimentales de los posibles mecanismos de transporte eléctrico en el compuesto Cu₂ZnSnSe₄, preparado por la técnica PVD (Physical Vapor Deposition) en varias etapas. Se realizaron medidas de conductividad a oscuras en función de la temperatura. Se establece que el transporte para la región de alta temperatura se realiza vía activación térmica de los portadores, mientras que para la región de temperaturas por debajo de los 300K el transporte es gobernado por hopping de rango variable (VRH). Para completa caracterización eléctrica y teniendo en cuenta los fundamentos de la teoría de percolación, fue posible la determinación de los parámetros de hopping: energía de activación hopping (W_{hopp}) y rango hopping (R_{hopp}).

Materiales y métodos

Las películas delgadas de CZTSe fueron fabricadas por el método de co-evaporación en tres etapas en una cámara a alto vacío en atmósfera de selenio. Se variaron parámetros de síntesis: temperatura del sustrato durante la etapa de evaporación del Cu (Ts) entre 573 y 773 K y la masa del Cu (M) como material precursor en la proporción dada por la relación Cu/(ZnSe + Sn). Dicha proporción fue de 0,416 – 0,472 – 0,524 con una relación constante Zn/ Sn de 1.577. Se depositaron contactos eléctricos de plata según la geometría requerida y posteriormente aplicada una diferencia de potencial de 5 mV/cm durante los procesos de medición. Las medidas de conductividad a oscuras (σ_{OSC}) se realizaron en el rango de temperaturas entre 90 y 400 K, utilizando el método de las cuatro puntas según la geometría de Van Der Pauw. Las medidas fueron realizadas en un equipo PPMS Resistivity y la corriente fue medida con un electrómetro Keithley 617 conectado a un sistema de adquisición de datos.

Se realizaron medidas de termopotencia a presión atmosférica y se estableció que las muestras presentaron una conductividad tipo n. A partir de medidas de perfilometría se encontró que el espesor promedio de las películas fue de 700 nm.

Resultados

Las curvas de σ_{OSC} en función de T para las películas delgadas del compuesto Cu₂ZnSnSe₄ se obtuvieron para el conjunto de muestras de CZTSe variando T_s y M del cobre durante el depósito (**Figura 1a**) y se observa el comportamiento de la conductividad gobernado por dos regiones diferentes de transporte que no pueden ser ajustados por una misma función lineal en el marco de un gráfico Arrhenius.

Se presentan las medidas de conductividad a oscuras obtenidas, pero en esta ocasión, en función de $T^{1/4}$ (**Figura 1b**). Se observa que todas las curvas pueden ser ajustadas con una función lineal que identifican el mecanismo de transporte de portadores como hopping de rango variable (VRH).

Por otra parte, un aumento de la T_s (Cu) se traduce en una disminución de la conductividad en la región de bajas temperaturas asociada al incremento de los estados de defectos cerca del nivel de Fermi en el material (**Figura 3**).

Discusión

El aumento en σ_{OSC} (Figura 1a) es asociado a la presencia de portadores de carga en el material debido al incremento en la masa del Cu. Sin embargo, cuando se aumenta nuevamente la masa del Cu de 0,117 a

0,131 g no se observa mayor valor en la conductividad, el cual puede ser asociado a una disminución en la movilidad eléctrica por acomodación de los átomos de Cu en los intersticios de la red; generando defectos estructurales y posibles dislocaciones.

El comportamiento eléctrico descrito anteriormente se estudió en dos regiones de temperatura bien definidas, a altas temperaturas, esto es, por encima de temperatura ambiente y, la región de bajas temperaturas cercanas a los 100K. Se observa que para la región de T > 300 K las medidas de conductividad presentan un comportamiento tipo Arrhenius identificándose el transporte de portadores por activación térmica. A partir de la relación log σ_{OSC} vs 1000/T, se encontraron los valores para las energías de activación E_a (0,337 eV; 0,028 eV; 0,041 eV) para las muestras con M (Cu) de 0,118 g, 0,104 g y 0,131 g respectivamente. Si bien, se observa disminución en la energía de activación cuando la masa del Cu aumenta (M (Cu) = 0,131 g), la proporción de Se/ (Cu + Se) aumenta, con lo cual se enlaza con mayor facilidad con el Cu modificando los estados de valencia del Cu y favoreciendo la transferencia de carga entre estos estados de valencia (Liu et al. 2008, Wandekar et al. 2009).



Fig. 1. Conductividad a oscuras en función de la temperatura para muestras de Cu₂ZnSnSe₄ variando la M(Cu). **a.** Comportamiento Arrhenius par la región de T >300 K. **b.** Ajuste lineal Ecuación de Mott, evidencia Hopping de Rango Variable. (Δ M(Cu) = 0,104 g, O M(Cu) = 0,118 g, \Box M(Cu) = 0,131 g. Las líneas rectas representan los ajustes para el modelo de Arrhenius y VRH respectivamente).

El mecanismo de VRH, observado en la curva de conductividad para la región de bajas temperaturas (Figura 1b) se identifica por la posibilidad que tienen los portadores de ocupar estados energéticos más cercanos en comparación con aquellos cuya distancia entre estados sea pequeña. Para mayor confianza, que este mecanismo es el más apropiado, a través de la teoría de percolación, se calcularon los parámetros hopping (R_{hopp}: Rango hopping, W_{hopp}: Energía de activación hopping) que caracterizan el transporte VRH (**Tabla 1**).

Tabla 1. Valores de los parámetros hopping para el mecanismo VRH obtenidos para el compuesto CZTSe variando M(Cu) y la Ts usando la teoría de percolación.

Cu ₂ ZnSnSe ₄		Modelo Percolaión	
		W _{hopp} (cm)	R _{hopp} (eV)
T _s (Cu)(K)	573	6,03x10 ⁻⁷	0,0054
	673	2,29x10 ⁻⁶	0,0205
	773	1,24x10 ⁻⁶	0,0111
M(Cu)(g)	0,104	1,76x10 ⁻⁷	0,0432
	0,118	1,74x10 ⁻⁷	0,0429
	0,131	1,90x10 ⁻⁷	0,0468

A partir de los valores obtenidos para los parámetros hopping, se observa, que las energías obtenidas para W_{hopp} ratifican que el ancho de banda alrededor de E_{Fermi} , es responsable de la conducción para el mecanismo de VRH (angosto a bajas temperaturas; Tabla 1); lo cual es una condición dada por la teoría de percolación. Lo anterior se evidencia tanto para las muestras de CZTSe variando la masa como la temperatura de Cu.

Cuando se aumenta la masa del Cu pasando de 0,118 g a 0,131 g se encuentra que W_{hopp} disminuye aunque no en la misma proporción como para una disminución de la M (Cu) desde 0,118 a 0,104 g. En este caso la disminución de W_{hopp} es atribuida a la

redistribución del Cu en exceso en la estructura, esta reacomodación posiblemente facilite el transporte de saltos entre vecinos cercanos energéticamente.

Se reporta la energía de activación hopping observada para cada uno de los casos (**Figura 2**), variando la M (Cu) y TS (Cu).



Fig. 2. Energía de activación hopping como resultado de la variación en la masa de Cu y la temperatura del sustrato durante la evaporación del Cu (O representa la W_{hopp} Vs M(Cu), \Box representa la W_{hopp} Vs M(Cu) Las líneas continuas y punteadas son ayuda para la visualización de la tendencia de W_{hopp} en cada caso.

Un aumento de la W_{hopp} seguido de una disminución en dicho valor con el aumento tanto de la masa como la temperatura del sustrato durante la evaporación del Cu se pudo observar en las medidas obtenidas para los parámetros hopping (Figura 2). Este hecho es indicativo que ratifica el VRH como mecanismo de transporte para la región de bajas temperaturas en el compuesto CZTSe.

Otra manera de corroborar el VRH como mecanismo de transporte en nuestro material, es obteniendo una tendencia lineal en las curvas de resistencia en función de T^{1/4} (Taele et al. 2008, <u>Shi</u> et al. 2014). Lo anterior fue evidenciado con las muestras del cuaternario CZTSe cuando se varió la T_S (Cu). Se presenta el logaritmo natural de la resistencia de las muestras cuaternarias en función de T^{1/4} (Figura 3), cuando variamos la T_S (Cu). El comportamiento lineal del Ln(R) Vs 1/T^{1/4} para el compuesto CZTSe (Figura 3) demuestra que la posibilidad de transporte eléctrico en esta región de T ocurre mediante saltos entre estados ubicados cerca del nivel de Fermi y con una densidad constante para la misma región. Lo anterior se traduce en transporte vía hopping de rango variable.



Fig. 3. Ln(R) Vs $1/T^{1/4}$ para el compuesto CZTSe cuando se varío la T_s(Cu). Las líneas rectas continuas representan el ajuste lineal para un amplio rango de T. (\blacksquare T_s(Cu)= 573 K, \blacktriangle T_s(Cu)= 673 K, \bullet T_s(Cu)= 773 K).

Conclusión

A partir de medidas de conductividad en función de la temperatura, se encontró que el compuesto cuaternario Cu₂ZnSnSe₄ es gobernado por dos mecanismos de transporte eléctrico dependiendo de la región de T analizada. Para la región de T \geq 300 K, se encontró que el mecanismo de transporte predominante es el de portadores térmicamente activados mientras que, para temperaturas menores, el transporte es gobernado por hopping de rango variable, VRH. La variación de los parámetros que caracterizan el transporte hopping presentan una tendencia similar con el aumento tanto de la masa como la temperatura del sustrato para el Cu; siendo aún más probable el VRH para el transporte de portadores a T< 100 K.

Agradecimientos

Este trabajo fue soportado por proyectos de la Universidad Nacional de Colombia – DIB. Agradecimiento al Grupo de Materiales Semiconductores y Energía Solar, por el apoyo en el laboratorio para preparación de las muestras.

Conflicto de intereses

Este trabajo no presenta conflicto de intereses.

Referencias

- Chen S, Walsh A, Gong XG, Wei SH (2013) Classification of Lattice Defects in the Kesterite Cu₂ZnSnS₄ and Cu₂ZnSnSe₄ Earth-Abundant Solar Cell Absorbers. *Advanced Materials* 25:1522-1539 doi: 10.1002/ adma.201203146
- Fella CM, Romanyuk YE, Tiwari AN (2013) Technological status of Cu₂ZnSn(S,Se)₄ thin film solar cells. Solar *Energy Materials & Solar Cells* 119:276-277 doi: 10.1016/j. solmat.2013.08.027
- Guo Q, Ford GM, Yanga WC, Hagesa CJ, Hillhouse HW et al. (2012) Enhancing the performance of CZTSSe solar cells with Ge alloying. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 105:132-136 doi: 10.1016/j.solmat.2012.05.039
- Gurav KV, Shin SW, Patil UM, Deshmukh PR, Suryawanshi MP et al. (2014) Cu₂ZnSnS₄ (CZTS)-based room temperature liquefied petroleum gas (LPG) sensor. Sensors and Actuators B: Chemical 190:408-413 doi: 10.1016/j.snb.2013.08.064
- Ilari GM, Fella CM, Ziegler C, Uhl AR, Romaniuk YE et al. (2012) Cu₂ZnSnSe₄ solar cell absorbers spin-coated from amine-containing ether solutions. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 104:125-130 doi: 10.1016/j. solmat.2012.05.004
- Islam MM, Ishizuka S, Yamada A, Sakurai K, Niki S et al. (2009) CIGS solar cell with MBE-grown ZnS buffer layer. *Materials and Solar Cells* 93:970-972 doi: 10.1016/j. solmat.2008.11.047
- Juškėnas R, Kanapeckaitė S, Karpavičienė V, Mockus Z, Pakštas V et al. (2012) A two-step approach for electrochemical deposition of Cu–Zn–Sn and Se precursors for CZTSe solar cell. Solar Energy Materials & Solar Cells 101:277-282 doi: 10.1016/j.solmat.2012.02.007
- Kranz L, Buecheler S, Tiwari AN (2013) Technological status of CdTe photovoltaics. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 119:278-280 doi: 10.1016/j.solmat.2013.08.028
- Kranz L, Perrenoud J, Pianezzi F, Gretener C, Rossbach P et al. (2012) Effect of sodium on recrystallization and photovoltaic properties of CdTe solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 105:213-219 doi: 10.1016/j. solmat.2012.06.019

- Liu HQ, Song Y, Zhang SN, Zhao XB, Wang FP (2008) Thermoelectric Properties of Ca_{3-x}Y_xCo₄O₉₊₆ ceramics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 70:600-603 doi: 10.1007/s10853-008-2990-6
- Mousel M, Redinger A, Djemour R, Arasimowicz M, Valle V et al. (2013) HCl and Br₂-MeOH etching of Cu₂ZnSnSe₄ polycrystalline absorbers. *Thin Solid Films* 535:83-87 doi: 10.1016/j.tsf.2012.12.095
- Nerat M (2012) Copper-indium-gallium-selenide (CIGS) solar cells with localized back contacts for achieving high performance. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 104:152-158 doi: 10.1016/j.solmat.2012.05.020
- Powalla M, Jackson P, Witte W, Hariskos D, Paetel S et al. (2013) High-efficiency Cu(In,Ga)Se₂ cells and modules. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 119:51-58 doi: 10.1016/j.solmat.2013.05.002
- Redinger A, Mousel M, Djemour R, Gütay L, Valle N et al. (2013) Cu₂ZnSnSe₄ thin film solar cells produced via co-evaporation and annealing including a SnSe₂ capping layer. Prog. *Photovoltaics: Research and Applications* 22:51-57 doi: 10.1002/pip.2324
- Repins I, Contreras MA, Egaas B, DeHart C, Scharf J et al. (2008) 19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2% fill factor. *Progress in Photovoltaics* 16:235-239 doi: 10.1002/pip.822
- Rousset J, Donsanti F, Genevée P, Renou G, Lincot D (2011) High efficiency cadmium free Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells terminated by an electrodeposited front contact. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95:1544-1549 doi: 10.1016/j.solmat.2010.12.009
- Shi C, Qin H, Zhao M, Wang X, Li L et al. (2014) Investigation on electrical transport, CO sensing characteristics and mechanism for nanocrystalline La_{1-x} Ca_x FeO₃ sensors. *Sensors and Actuators* 190:25-31 doi: 10.1016/j.snb.2013.08.029
- Sun L, He J, Kong H, Yue F, Yang P et al. (2011) Structure, composition and optical properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films deposited by Pulsed Laser Deposition method. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95:2907-2913 doi: 10.1016/j.solmat.2011.06.026
- TaeleaBM, NarayanaH, MukaroR (2008)Hoppingphotoconductivityandthe effectiveness ofphonondetectioninGaAs:Znbolometers.Solid-StateElectronics52:782-786doi:10.1016/j.sse.2007.11.013
- Todorov TK, Tang J, Bag S, Gunawan O, Gokmen T et al. (2013) Beyond 11% Efficiency: Characteristics of State-of-the-Art Cu₂ZnSn(S,Se)₄ Solar Cells. *Adn. Energy Mater* 3:34-38 doi: 10.1002/aenm.201200348
- Tsega M, Kuo DH (2013) Characterization and electrical property of the Cu-deficient Cu₂ZnSn(S,Se)₄ bulks at different sulfur contents. *Journal of Alloys and Compounds* 557:142-146 doi: 10.1016/j.jallcom.2013.01.012

- Wandekar RV, Wani BN, Bharadwaj SR (2009) Crystal Structure, Electrical Conductivity, Thermal Expansion and Compatibility Studies of Co-Substituted Lanthanum Strontium Manganite System. *Solid State Sciences* 11:240-250 doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2008.04.018
- Wei A, Zhao X, Liu J, Zhao Y (2013) Investigation on the structure and optical properties of chemically deposited ZnSe nanocrystalline thin films. *Physica* B 410:120-125 doi: 10.1016/j.physb.2012.10.031

Conducción hopping en películas nanocristalinas del compuesto CZTSe usado como capa absorbente en celdas solares

Resumen. Se presentan propiedades eléctricas y de transporte en películas nanocristalinas del compuesto cuaternario Cu₂ZnSnSe₄ (CZTSe) por método de co-evaporación física. Las muestras fueron crecidas sobre sustratos de vidrio sodalime y variando en rango los parámetros de síntesis: masa de Cu y temperatura de sustrato. A partir de termopotencia a temperatura ambiente y de transmitancia espectral, se encontró que el material está caracterizado por conductividad tipo n y ancho de banda de energía prohibida de 1.7 eV, respectivamente. Las medias de conductividad eléctrica (región de bajas temperaturas; 90-200 K) mostraron que los procesos de conducción se realizan vía hopping de rango de variable entre estados extendidos. Los parámetros que caracterizaron éste mecanismo, energía de activación (Whopp) y rango hopping (Rhopp), fueron obtenidos mediante teoría de percolación y modelo difusional. Se obtuvo, que para las muestras CZTSe la densidad de estados de defecto cerca del nivel de Fermi del material, N(E_F), está alrededor de 3,403x10¹⁸ cm-3 eV-1. Se presentó correlación entre parámetros de depósito y propiedades eléctricas. Se observó influencia de parámetros sobre formación de fases adicionales en el compuesto.

Palabras clave: Hoppingn; propiedades de transporte; semiconductores.

Condução hopping em películas nano-cristalinas do composto CZTSe utilizado como capa absorvente em painéis solares

Resumo. Apresentam-se propriedades elétricas e de transporte em películas nano-cristalinas do composto quaternário Cu₂ZnSnSe₄ (CZTSe) pelo método de co-evaporação física. As amostras foram crescidas sobre substratos de vidro soda-lime e variando a amplitude dos parâmetros de síntese: massa de Cu e temperatura do substrato. A partir de termo-potência a temperatura ambiente e de transmissão espectral, encontrou-se que o material está caracterizado pela condutividade tipo n e largura de banda de energia proibida de 1.7 eV, respetivamente. As medidas de condutividade elétrica (regiões de baixas temperaturas; 90-200 K) mostraram que os processos de condução se realizam via hopping de amplitude variável entre estados estendidos. Os parâmetros que caracterizaram este mecanismo, energia de ativação (Whopp) e amplitude hopping (Rhopp), foram obtidos mediante a teoria de percolação e o modelo de difusão. Obteve-se que, para as amostras CZTSe, a densidade de estados de defeito próximos do nível de Fermi do material, N(E_F), está ao redor de, 3,403x10¹⁸ cm⁻³ eV¹. Apresentou-se correlação entre parâmetros de depósito e propriedades elétricas. Observou-se influencia de parâmetros sobre a formação de fases no composto.

Palavras-chave: Hopping, propriedades de transporte; semicondutores.