



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

**"SÍNTESIS DE PELÍCULAS DE Bi_2S_3 POR BAÑO QUÍMICO Y
SU CARACTERIZACIÓN CON LA PERSPECTIVA DE
INCORPORARLO A UN MATERIAL TERNARIO Cu_3BiS_3
COMO CAPA ABSORBENTE PARA CELDAS SOLARES"**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE MATERIALES)

PRESENTA:

ING. DENISSE LOEZA DÍAZ

ASESORA:

DRA. MOU PAL

CVU: 861218

OCTUBRE 2019

©2019 – Denisse Loeza Díaz
Derechos Reservados

Dedicado a:

Mis padres Maru y Rafael

Mis hermanos Eder y Michel

Mis sobrinos Iker y Gael

A mi compañero de vida Ricardo

y en especial a Dios...

Gracias por el inmenso amor que prevalece en nuestras vidas,

siendo la razón para alcanzar nuestros sueños.

QDBNA

Agradecimientos

Quiero expresar mis más sinceros agradecimientos a mi asesora de tesis la Dra. Mou Pal, por aceptar ser parte de mi formación profesional durante estos meses de trabajo. Gracias por compartir sus conocimientos y experiencias que han hecho posible alcanzar la culminación de mis estudios...¡Dra. Mou Pal, gracias por esa calidad de persona que tiene y que sin lugar a duda también ha contribuido en mi formación personal!

También quiero agradecer al Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas”, por darme la oportunidad de continuar con mi preparación profesional y proporcionarme el apoyo necesario para hacer posible mi proyecto de tesis.

A la Dra. Carolina Janani Diliegros Godines, por apoyarme en todo momento compartiendo su tiempo, conocimiento y paciencia en este proyecto de investigación.

Extiendo mis agradecimientos al Dr. Nicolás Rutilo Silva González por el apoyo brindado con el Microscopio Electrónico de Barrido y por ser parte de mi desarrollo profesional, y a la Dra. Laura Elvira Serrano de la Rosa por asesorarme en el manejo de los equipos del Laboratorio Central.

A Conacyt por el apoyo económico brindado durante mis estudios de maestría (CVU/Becario # 861218 / 629961), a VIEP-BUAP con el proyecto 100468355 - VIEP 2019, así como, a PAPIIT – IN104518.

Así mismo, extiendo mi agradecimiento a los miembros del comité examinador, Dr. Eduardo Jonathan Torres Herrera por sus aportaciones y observaciones en el presente proyecto de tesis. Y en particular a la Dra. Ma. Estela Calixto Rodríguez y al Dr. Enrique Quiroga González por las retroalimentaciones realizadas para enriquecer mi formación profesional... gracias por compartir su tiempo y conocimiento conmigo.

A mis amigos Alberto Polito, Emigdio Reyes, Edgar Rodríguez, Andrés Guzmán y David Mora, por su apoyo incondicional durante estos años de estudio. Gracias por su amistad y por ser parte de este logro.

No podría dejar de resaltar todo el apoyo que he recibido de mi hermosa familia. Gracias mamá por ese inmenso amor de madre que da fortaleza para seguir adelante, eres un gran ejemplo en mi vida... recuerda que siempre estaremos juntas. A mi papá por confiar en mí y por estar presente en cada etapa de mi vida dando su mayor esfuerzo para hacer posible este momento. A mis hermanos por todo el apoyo incondicional que me han dado y por llenar mi vida de momentos increíbles en familia. A mi esposo, el gran ser humano que ha formado parte de mi vida y que con su amor incondicional me ha motivado para lograr mis sueños.

¡Gracias Dios por acompañarme en todo momento... gracias a tí todo es posible en mi vida!

Resumen

En este trabajo se realizó la preparación de películas delgadas de Bi_2S_3 y Cu_3BiS_3 por la técnica de depósito por baño químico (CBD). Debido al bajo producto de solubilidad del Bi_2S_3 ($K_{\text{SP}} = 1.6 \times 10^{-62}$), es un gran reto obtener películas de Bi_2S_3 de buena calidad y con un espesor considerable por CBD. Por esa razón, uno de los objetivos del presente trabajo era lograr películas delgadas de Bi_2S_3 uniformes y con buena adherencia que alcanzaran un espesor de ~ 500 nm. Para la síntesis se empleó nitrato de bismuto y tioacetamida como fuente de iones de Bi^{+3} y S^{-2} , y trietanolamina como agente acomplejante en medio acuoso. Los resultados de difracción de rayos X y espectroscopía Raman mostraron la formación de la fase bismutinita con buena cristalinidad. Las películas presentaron una energía de banda prohibida (E_g) en el rango de 1.68 - 1.9 eV, con un máximo coeficiente de absorción del orden de 10^5 cm^{-1} en la región visible. Se obtuvo el máximo espesor de 521 nm estimado por perfilometría, las cuáles revelaron una mejora en las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas.

Posteriormente, el material ternario Cu_3BiS_3 se sintetizó a partir del tratamiento térmico de multicapas vidrio/ Bi_2S_3 / CuS , obteniendo espesores de ~ 675 a 850 nm. La formación de la fase wittichenita Cu_3BiS_3 se confirmó mediante la dispersión Raman. Las imágenes SEM de las películas mostraron una superficie uniforme, densa y con buena adhesión al sustrato; además, presentaron una composición química cercana a la estequiometría ideal. Las películas presentaron un E_g en el rango de 1.72 - 1.87 eV y absorben ópticamente en la región visible con un coeficiente de absorción que oscila de $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$.

Los resultados del Cu_3BiS_3 son muy prometedores y debido a su conductividad tipo-p (reportado en la literatura), es posible incorporar como material absorbente en una heteroestructura p-n.

Abstract

In this work the fabrication of thin films of Bi_2S_3 and Cu_3BiS_3 was carried out by chemical bath deposition technique (CBD). Due to the low solubility product of Bi_2S_3 ($K_{\text{SP}} = 1.6 \times 10^{-62}$), it is a big challenge to obtain good quality Bi_2S_3 films with a considerable thickness by CBD. For that reason, one of the objectives of the present work was to achieve uniform and well-adhered thin films of Bi_2S_3 with a thickness of ~ 500 nm. For the synthesis, bismuth nitrate and thioacetamide were used as sources of Bi^{+3} and S^{-2} and triethanolamine as complexing agent in aqueous medium. X-ray diffraction and Raman spectroscopy results showed the formation of the bismutinite phase with good crystallinity. The films had a band gap energy (E_g) in the range of 1.68 - 1.9 eV, with a maximum absorption coefficient of the order of 10^5 cm^{-1} in the visible region. The maximum thickness estimated by surface profilometer was approximately 520 nm which revealed an improvement in the structural, optical and electrical properties compared to the films with lower thickness of 285 nm.

Subsequently, Cu_3BiS_3 thin films were synthesized by annealing chemically deposited binary sulfide stacks of glass/ Bi_2S_3 / CuS . The thickness of ternary films were varied in the range of 675 to 850 nm depending on the thickness of multilayer. The formation of the wittichenite Cu_3BiS_3 phase was confirmed by Raman scattering analysis. SEM images revealed a uniform and dense surface with good adhesion to the substrate; In addition, the films presented a chemical composition close to the ideal stoichiometry. The films had an optical band gap in the range of 1.72-1.87 eV with absorption coefficient (α) ranging from 10^4 - 10^5 cm^{-1} .

Cu_3BiS_3 thin films showed promising results and due to its p-type conductivity (reported in the literature), it is possible to incorporate as absorber material in a p-n heterostructure.

Participación en eventos

- “Improved structural and electrical properties of chemically deposited Bi₂S₃ thin films by increasing thickness”. Denisse Loeza Díaz, Mou Pal, C.J. Diliegros Godines, Tenoch González Sánchez, N.R. Mathews y R. Silva González, *XXVIII International Materials Research Congress*, Cancún, Quintana Roo, México (2019).

Contenido

Capítulo 1 Introducción	1
Referencias	5
Capítulo 2 Fundamentos teóricos	7
2.1 Unión p-n	7
2.2 Semiconductores de transición directa e indirecta.....	8
2.3 Efecto fotovoltaico	9
2.4 Celdas solares de segunda generación (Tecnología de película delgada).....	10
2.5 Técnicas de depósito de película delgada	13
2.5.1 Depósito por baño químico.....	15
2.6 Antecedentes del material propuesto.....	18
2.6.1 Películas delgadas de Bi_2S_3	19
2.6.2 Películas delgadas de Cu_3BiS_3	20
2.7 Técnicas de caracterización de películas delgadas.....	22
2.7.1 Perfilometría.....	22
2.7.2 Difracción de rayos X (DRX).....	22
2.7.3 Espectroscopia Raman.....	24
2.7.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	27
2.7.5 Espectroscopia de Energía Dispersiva de rayos X (EDS).....	28
2.7.6 Espectroscopia UV – Vis.....	29
2.7.7 Efecto Hall.....	31
2.7.8 Foto respuesta.....	32
Referencias	33
Capítulo 3 Desarrollo experimental y técnicas de caracterización de películas delgadas de Bi_2S_3 y Cu_3BiS_3	36
3.1 Limpieza de sustratos.....	36
3.2 Películas delgadas de Bi_2S_3	37
3.2.1 Síntesis de películas delgadas de Bi_2S_3 por baño químico	37

3.2.2 Optimización de espesor.....	39
3.3 Película delgada de Cu_3BiS_3	41
3.3.1 Síntesis de multicapa $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CuS}$ empleando el baño de CuS sin amoniaco y pH neutro.....	43
3.3.2 Síntesis de multicapa $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CuS}$ empleando el baño de CuS con amoniaco y pH alcalino.....	44
3.4 Tratamiento térmico.....	45
3.4.1 Tratamiento térmico del Bi_2S_3	46
3.4.2 Tratamiento térmico de la multicapa de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CuS}$ para obtener el compuesto ternario de Cu_3BiS_3	47
3.5 Equipos de caracterización y condiciones de medición.....	48
Referencias.....	51
Capítulo 4 Resultados y discusión.....	52
4.1 Películas delgadas de Bi_2S_3	52
4.1.1 Optimización de espesor.....	52
4.1.2 Caracterización estructural.....	56
4.1.3 Caracterización morfológica mediante SEM.....	60
4.1.4 Caracterización de composición química mediante EDS.....	61
4.1.5 Caracterización óptica mediante espectroscopia UV - VIS.....	62
4.1.6 Caracterización eléctrica.....	65
4.2 Películas delgadas de Cu_3BiS_3 sintetizadas sin amoniaco con un pH neutro.....	67
4.2.1 Medición de espesor.....	67
4.2.2 Caracterización estructural por espectroscopia micro Raman.....	69
4.3 Películas delgadas de Cu_3BiS_3 sintetizadas con amoniaco con un pH alcalino.....	70
4.3.1 Medición de espesor.....	70
4.3.2 Caracterización estructural por espectroscopia micro Raman.....	71
4.3.3 Caracterización morfológica mediante SEM.....	73
4.3.4 Caracterización de composición química mediante EDS.....	75
4.3.5 Caracterización óptica mediante espectroscopia UV -VIS.....	76
Referencias.....	78
Capítulo 5 Conclusiones.....	80

Capítulo 1

Introducción

La economía energética de todo el mundo y en particular de los países industrializados, se basa en el uso de energía almacenada, principalmente en energía fósil en forma de carbón, petróleo y gas natural, así como, de energía nuclear en forma de isótopo de uranio ^{235}U [1]. Sin embargo, éstas reservas que utilizamos para satisfacer nuestras necesidades energéticas se vuelven cada vez más escasas y solo se podrán utilizar hasta que se agoten, por otro lado, la contaminación que se genera por la quema de combustibles fósiles ha llegado a convertirse en un grave problema ambiental.

En consecuencia, las fuentes de energía renovable han sido objeto de estudio por ser un recurso natural inagotable, ya sea por la gran cantidad de energía que contienen o porque son capaces de regenerarse por medios naturales. Adicionalmente, pueden producirse con un mínimo de perjuicios sociales, culturales, para la salud y el medio ambiente, siendo así, un recurso cuyo uso ha ido en aumento y por lo tanto, se ha convertido en una alternativa redituable en el sector energético [2].

Existen varias fuentes de energía renovable (como la luz del sol, el viento, las corrientes del océano, las olas), sin embargo, la luz solar es una de las más atractivas. Para darse una idea, cerca de 174,000TW de energía del sol son recibidos por la atmosfera superior de la tierra, y después de las pérdidas, 94,800TW están disponibles sobre la superficie de la tierra para poder disponer de ellas. La demanda mundial de energía se estima actualmente alrededor de 18TW, que es una pequeña fracción de energía recibida en la superficie de la tierra [3].

Una forma de aprovechar este recurso natural es haciendo uso de la tecnología fotovoltaica, donde los semiconductores se han convertido en la clase más prometedora de materiales que pueden convertir la radiación solar directamente en electricidad. De hecho, la Agencia Internacional de Energía (AIE), pronostica que la tecnología solar fotovoltaica se convertirá en la mayor fuente de energía en el periodo comprendido de 2017 al 2040 [4].

Existen diferentes generaciones en la tecnología fotovoltaica: La de primera generación se basa en silicio monocristalino y policristalino; la segunda generación consiste en el empleo de tecnologías de película delgada basadas en silicio amorfo (a-Si), telurio de cadmio (CdTe), selenuro de cobre indio (CIS), selenuro de cobre indio galio (CIGS) y otros compuestos calcogenuros relacionados; y la tercera generación (tecnología híbrida orgánica - inorgánica)

considera celdas solares basadas en nanocristales, perovskitas, polímeros, sensibilizadas por tinte y concentradas [5].

Históricamente, el silicio fue el primer material semiconductor empleado en celdas solares y actualmente domina en el mercado (representan el 90% de los módulos vendidos) [6]. Sus procesos de fabricación se encuentran bien desarrollados debido a su alta eficiencia de conversión de energía a nivel laboratorio, del 22 al 27% [7], es abundante en la corteza terrestre y no es tóxico, lo cual es importante para el medio ambiente. No obstante, los procesos de fabricación son de alto costo a escala industrial y es difícil que la energía fotovoltaica compita con la electricidad convencional que utiliza fuentes de energía no renovables.

En este contexto la tecnología de película delgada ofrece una mayor ventaja comparada con la tecnología fotovoltaica de silicio, ya que se reduce la cantidad de material utilizado y los métodos de fabricación que se requieren son de menor costo. Esto se debe principalmente a que el espesor de películas delgadas se encuentra alrededor de 1-2 μm para su uso como capa absorbente [8], en contraste con las celdas de silicio donde su espesor oscila de 300 – 400 μm [9].

La máxima eficiencia reportada para celdas solares fabricadas con tecnología de película delgada basados en compuestos calcogenuros de CdTe y CIGS es de $\sim 22.5\%$ a nivel laboratorio [7], mientras que para módulos la máxima eficiencia de conversión fue reportada de $\sim 19\%$ [10]. El éxito de estos compuestos se debe principalmente al hecho de que los materiales son semiconductores de banda prohibida directa con un alto coeficiente de absorción. Sin embargo, se cuestiona si su producción a gran escala podrá continuar debido a la disponibilidad limitada de los elementos galio (Ga: 180 t/año), indio (In: 720 t/año), telurio (Te: 420 t/año) y a la toxicidad del Cd. Por lo tanto, se han estado haciendo investigaciones para buscar materiales alternos, constituidos por elementos de baja toxicidad y abundantes en la corteza terrestre tales como azufre (S: 83,000 t/año), bismuto (Bi: 14,000 t/año), cobre (Cu: 19,700 t/año), estaño (Sn: 290,000 t/año), zinc (Zn: 13,200 t/año) [11], etc. que puedan ser empleados en celdas solares eficientes. Cabe destacar que en la actualidad, México ocupa el segundo lugar en producción de bismuto [12] y se obtiene principalmente como subproducto del proceso de refinamiento de la plata. El principal estado minero de bismuto es Coahuila [13] y la empresa Peñoles ocupa los primeros lugares a nivel mundial en la exportación de bismuto [14].

Por esa razón, la investigación actual se ha centrado en el desarrollo de materiales base Cu-Zn-Sn-S, Cu-Bi-S entre otros para sustituir la capa absorbente del CIGS y CdTe.

En nuestra propuesta, hay un gran interés por trabajar con Bi_2S_3 , ya que dentro de sus diversas aplicaciones para el desarrollo de diodos Schottky, electrodos supercapacitores, sensores, fotodetectores y dispositivos termoeléctricos [15][16], también se puede utilizar en celdas solares mediante su incorporación en una heteroestructura de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CuS}$ con su posterior tratamiento térmico para obtener material ternario de Cu_3BiS_3 , siendo una posible estrategia para su uso como capa absorbente en celdas solares [17].

El Bi_2S_3 se produce naturalmente en forma de bismutinita, su fase cristalina es ortorrómbica y presenta una conductividad eléctrica tipo n [18]. Es un semiconductor binario del tipo A^V - B^VI con una energía de banda prohibida (E_g) de 1.3 eV (bulto) [19] y para películas delgadas se han reportado valores de E_g entre 1.4 a 2.0 eV dependiendo del método de depósito y un coeficiente de absorción del orden de 10^4 cm^{-1} [18]; estas características lo convierte en buen candidato para ser utilizado como material fotoactivo en el rango visible del espectro solar.

Existen varias técnicas de síntesis de películas delgadas de Bi_2S_3 : Evaporación térmica rápida [20] (*Rapid thermal evaporation*, por sus siglas en inglés), depósito por rocío pirolítico [21], electrodeposición [22], adsorción y reacción de capa iónica (SILAR) [15] y depósito por baño químico [23].

El Cu_3BiS_3 conocido como fase wittichenita, se encuentra como un mineral en la naturaleza, es un semiconductor tipo p con una estructura ortorrómbica y presenta propiedades excelentes como material absorbente con un coeficiente de absorción muy alto del orden de $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ y energía de banda prohibida entre 1.1 a 1.7 eV. Esto favorece la aplicación de este material en dispositivos fotovoltaicos, ya que es capaz de absorber eficientemente la luz en la región visible del espectro solar, incluso con capas muy delgadas [24]. Sus aplicaciones potenciales de éste material como película delgada es en recubrimientos ópticos en el control de la transmisión de energía solar a través de esmaltes y aplicación en estructuras de celdas solares de heterounión en una función similar a la de la capa absorbente de CuInSe_2 [17].

El Cu_3BiS_3 es uno de los materiales prometedores para la tecnología de celdas solares de película delgada de bajo costo. Los componentes del material ternario son abundantes en la naturaleza y no contribuyen a la contaminación durante el proceso de crecimiento de Cu_3BiS_3 .

Por esa razón, se planteó como objetivo general en nuestro trabajo de investigación sintetizar y caracterizar películas delgadas de Bi_2S_3 para su posible incorporación en el material ternario Cu_3BiS_3 que en un futuro se pueda emplear como capa absorbente en dispositivos fotovoltaicos.

Dentro de los objetivos particulares se propuso lo siguiente:

- Sintetizar películas delgadas de Bi_2S_3 sobre sustrato de vidrio por la técnica de baño químico.
- Optimizar el espesor de las películas de Bi_2S_3 para alcanzar un espesor mayor al reportado.
- Caracterizar las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de las películas delgadas de Bi_2S_3 .
- Correlacionar parámetros de síntesis e información estructural, óptica y eléctrica para establecer las condiciones experimentales óptimas.
- Realizar pruebas de depósito de películas de CuS sobre películas prefabricadas de Bi_2S_3 para formar multicapas de vidrio/ Bi_2S_3 / CuS .

- Aplicar diferentes tratamientos térmicos a las multicapas de vidrio/ Bi_2S_3 / CuS para obtener películas delgadas de Cu_3BiS_3 .
- Caracterizar las películas de Cu_3BiS_3 para determinar la fase cristalina del material ternario, además, de la caracterización morfológica, de composición química y óptica.

Tomando en cuenta lo anterior, en el presente trabajo se mostrará la ruta de síntesis para optimizar el espesor de las películas delgadas de Bi_2S_3 utilizando el método de depósito por baño químico y los resultados de caracterización de sus propiedades estructurales, de morfología, de composición química, óptica y eléctrica. La elección del método de depósito se debe a que es una técnica muy sencilla y de bajo costo que no requiere instrumentos sofisticados como sistemas de vacío, además, de que este método se puede adaptar fácilmente al procesamiento de grandes áreas.

También se presentará la síntesis para obtener el material ternario mediante la elaboración de multicapas Bi_2S_3 / CuS y con tratamiento térmico conseguir el material Cu_3BiS_3 . Finalmente, se mostrarán los resultados correspondientes a la caracterización del compuesto ternario de Cu_3BiS_3 .

Referencias

- [1] P. Würfel, U. Würfel, *Physics of Solar Cells*, Second, 2009.
- [2] S. Djørup, J.Z. Thellufsen, P. Sorknæs, The electricity market in a renewable energy system, *Energy*. 162 (2018) 148–157. doi:10.1016/j.energy.2018.07.100.
- [3] A.H. Munshi, N. Sasidharan, S. Pinkayan, K.L. Barth, W.S. Sampath, W. Ongsakul, Thin-film CdTe photovoltaics – The technology for utility scale sustainable energy generation, *Sol. Energy*. 173 (2018) 511–516. doi:10.1016/j.solener.2018.07.090.
- [4] *Economía de la Energía*, (n.d.). <http://www.economiadelaenergia.com.ar/resumen-del-world-energy-outlook-2017/>.
- [5] M.T. Kibria, A. Ahammed, S.M. Sony, F. Hossain, A Review : Comparative studies on different generation solar cells technology, *Int. Conf. Environ. Asp. Bangladesh*. (2014) 51–53.
- [6] Solar Photovoltaic Cell Basics, (n.d.). <https://www.energy.gov/eere/solar/articles/solar-photovoltaic-cell-basics>.
- [7] Best Research-Cell Efficiencies, (2019). <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- [8] D.B. Mitzi, O. Gunawan, T.K. Todorov, K. Wang, S. Guha, The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 95 (2011) 1421–1436. doi:10.1016/j.solmat.2010.11.028.
- [9] H.J. Möller, *Semiconductors for Solar Cells*, 1993.
- [10] M.A. Green, Y. Hishikawa, E.D. Dunlop, D.H. Levi, J. Hohl, E. Masahiro, Y. Anita, W.Y.H. Baillie, Solar cell efficiency tables (Version 53), *Prog. Photovoltaics*. 2 (2018) 3–12. doi:10.1002/pip.3102
- [11] U.S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries*, 2018. doi:10.3133/70194932.
- [12] Minería, (n.d.). <http://cuentame.inegi.org.mx/economia/secundario/mineria/default.aspx?tema=E>.
- [13] Bismuto, un metal con posibilidad de generar negocio para México, (n.d.). <http://www.conacytprensa.mx/index.php/ciencia/quimica/118-bismuto-un-metal-con-posibilidad-de-generar-negocio-para-mexico>.
- [14] Coahuila principal estado minero de bismuto, (n.d.). <https://www.elsiglodetorreon.com.mx/noticia/1496693.promocionan-a-coahuila.html>.
- [15] Y. Wang, J. Chen, L. Jiang, K. Sun, F. Liu, Y. Lai, Photoelectrochemical properties of Bi₂S₃ thin films deposited by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method, *J. Alloys Compd*. 686 (2016) 684–692. doi:10.1016/j.jallcom.2016.06.065.

- [16] Q. Yang, C. Hu, S. Wang, Y. Xi, K. Zhang, Tunable synthesis and thermoelectric property of Bi_2S_3 nanowires, *J. Phys. Chem. C*. 117 (2013) 5515–5520. doi:10.1021/jp307742s.
- [17] P.K. Nair, L. Huang, M.T.S. Nair, H. Hu, E.A. Meyers, R.A. Zingaro, I. Introduction, Formation of p - type Cu_3BiS_3 absorber thin films by annealing chemically deposited Bi_2S_3 -CuS thin films, *Microscope*. (1997) 651–656. doi:doi.org/10.1557/JMR.1997.0099.
- [18] H. Moreno-García, S. Messina, M. Calixto-Rodriguez, H. Martínez, Physical properties of chemically deposited Bi_2S_3 thin films using two post-deposition treatments, *Appl. Surf. Sci.* 311 (2014) 729–733. doi:10.1016/j.apsusc.2014.05.147.
- [19] O. Madelung, II-VI compounds, 2004. doi:10.1007/978-3-642-18865-7.
- [20] M.E. Rincón, M. Sánchez, P.J. George, A. Sánchez, P.K. Nair, Comparison of the Properties of Bismuth Sulfide Thin Films Prepared by Thermal Evaporation and Chemical Bath Deposition, *J. Solid State Chem.* 136 (1998) 167–174. doi:10.1006/jssc.1997.7670.
- [21] M. Medles, N. Benramdane, A. Bouzidi, A. Nakrela, H. Tabet-Derraz, Z. Kebbab, C. Mathieu, B. Khelifa, R. Desfeux, Optical and electrical properties of Bi_2S_3 films deposited by spray pyrolysis, *Thin Solid Films*. 497 (2006) 58–64. doi:10.1016/j.tsf.2005.09.186.
- [22] S. Subramanian, P. Chithra lekha, D. Pathinettam Padiyan, Inclusion of polyaniline in electrodeposited bismuth sulphide thin films: Synthesis and characterization, *Curr. Appl. Phys.* 9 (2009) 1140–1145. doi:10.1016/j.cap.2009.01.003.
- [23] C. Gao, H. Shen, L. Sun, Z. Shen, Chemical bath deposition of Bi_2S_3 films by a novel deposition system, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 7529–7533. doi:10.1016/j.apsusc.2011.03.080.
- [24] J. Hernández-Mota, M. Espíndola-Rodríguez, Y. Sánchez, I. López, Y. Peña, E. Saucedo, Thin film photovoltaic devices prepared with Cu_3BiS_3 ternary compound, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 87 (2018) 37–43. doi:10.1016/j.mssp.2018.07.008.

Capítulo 2

Fundamentos teóricos

Los materiales semiconductores son los componentes fundamentales en celdas solares. La unión entre semiconductores tipo n-p es la base para el funcionamiento del efecto fotovoltaico y se mencionará el principio involucrado en este proceso. Por otro lado, se explicarán las características de la celda solar de segunda generación mencionando sus diferentes componentes y sus respectivas funciones. En seguida, se presentarán los métodos que existen para obtener películas delgadas enfatizando el proceso de baño químico, el cual se utilizó en este trabajo para obtener películas de Bi_2S_3 y Cu_3BiS_3 .

Por último, se darán a conocer los trabajos más relevantes acerca de los materiales Bi_2S_3 y Cu_3BiS_3 como película delgada, además de, los principios involucrados en el funcionamiento de las técnicas de caracterización.

2.1 Unión p-n

Cuando un semiconductor tipo p y uno tipo n se ponen en contacto, se crea la unión p-n. Debido a una diferencia de concentración de electrones y huecos que existe entre los dos semiconductores, los electrones del semiconductor tipo n se difundirán hacia el semiconductor tipo p y los huecos del semiconductor tipo p hacia el semiconductor tipo n. En la unión p-n, cuando los electrones y huecos se difunden hacia el otro lado de la unión dejan atrás cargas espaciales, una carga espacial positiva del lado del tipo n y una carga espacial negativa del lado del tipo p (figura 2.1) [1]. Como resultado, se forma un campo eléctrico. La región de transición entre los semiconductores tipo n y tipo p es llamada zona de agotamiento.

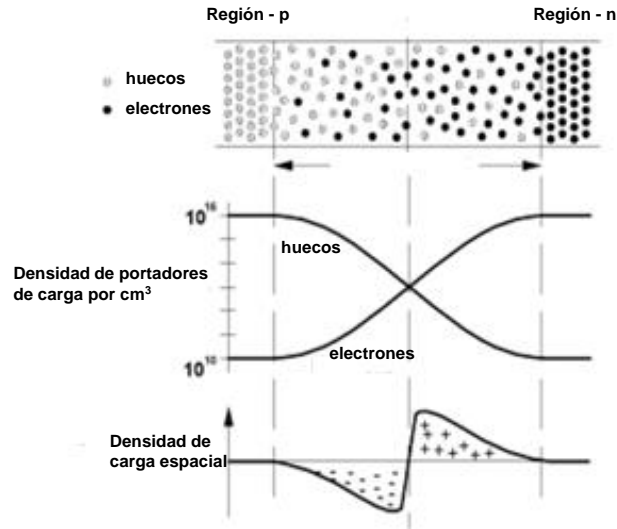


Figura 2.1. Creación de la zona de agotamiento en la unión p-n [2].

2.2 Semiconductores de transición directa e indirecta

La generación de electrones y huecos libres por medio de la absorción de fotones es esencial en una celda solar para producir corriente fotovoltaica. Para un semiconductor en el cuál el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia ocurren al mismo valor de k (vector de onda / momento de los portadores), la absorción comienza cuando $h\nu \geq E_g$ y el electrón es transferido verticalmente entre las dos bandas sin un cambio en el momento, como se muestra en la figura 2.2a. Transiciones no verticales son normalmente prohibidas en este caso [3], ver figura 2.2b.

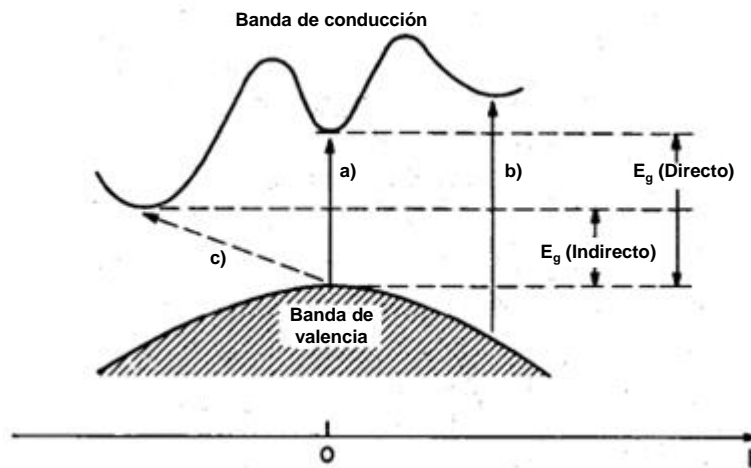


Figura 2.2. Transiciones ópticas: a) y b) transiciones directas; c) transición indirecta que involucra fonones [4].

En un semiconductor donde el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia ocurren a diferentes valores de k (figura 2.2c), las transiciones ópticas de este último al primero requieren la participación de los fonones para conservar el impulso debido al cambio en el vector de onda de electrones [3]. Un fonón aunque tiene muy baja energía (~ 0.01 eV) en comparación que un fotón, posee un gran momento; por lo tanto, la transición electrónica entre dos bandas es acompañada mediante la absorción de un fonón.

2.3 Efecto fotovoltaico

Cuando un semiconductor de unión p-n es iluminado por la luz, con la energía de los fotones mayor o igual a la banda prohibida, entonces el fotón será absorbido por el semiconductor y se generarán pares de electrón-hueco. Si el fotón es absorbido en la zona de agotamiento, el par electrón-hueco creado será separado por el campo eléctrico. Los electrones se moverán hacia el lado n y los huecos hacia el lado p. Si durante la absorción el par electrón-hueco es creado fuera de la zona de agotamiento, es decir, en la zona tipo p o tipo n; los portadores de carga podrían alcanzar la zona de agotamiento por difusión debido a movimientos térmicos. Los portadores minoritarios (electrones del lado p y huecos del lado n) son colectados por el campo eléctrico en la zona de agotamiento y son transferidos al lado opuesto para ser almacenados por los contactos eléctricos, y posteriormente pasan a través de un circuito externo para crear una corriente eléctrica. Los electrones minoritarios del lado p migrarán a lado n dejando cargas positivas en lado p y los huecos minoritarios del lado n migrarán a lado p dejando cargas negativas en lado n. Por lo tanto, habrá un incremento de cargas positivas del lado p y de cargas negativas del lado n. Esta acumulación de cargas positivas y negativas hace que aparezca una diferencia de potencial en la unión p-n debido a la iluminación, lo que genera un fotovoltaje. Este proceso es lo que se conoce como efecto fotovoltaico.

Cabe mencionar que no todos los portadores minoritarios generados fuera de la zona de agotamiento cruzarán la unión, algunos se recombinarán antes de atravesar la zona de agotamiento y otros viajarán a una distancia L_n (longitud de difusión de electrones) o L_p (longitud de difusión de huecos) antes de que se recombinen [2].

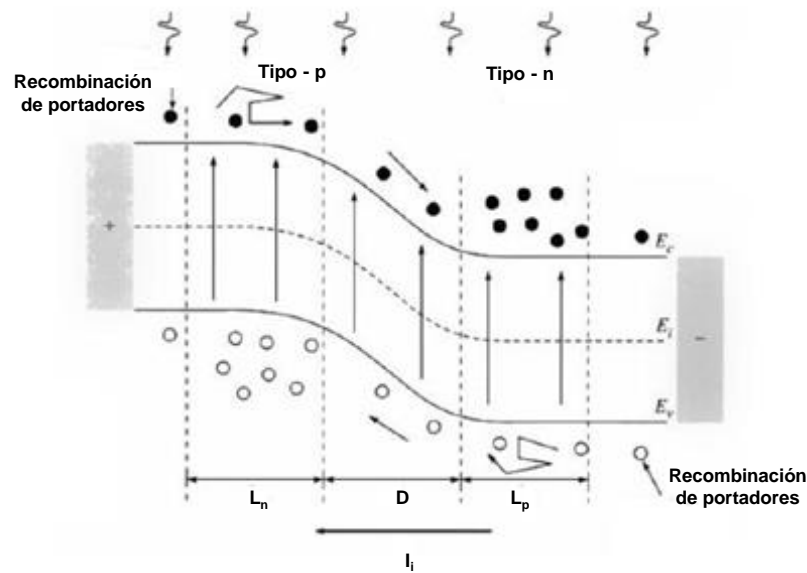


Figura 2.3. Efecto fotovoltaico [2].

2.4 Celdas solares de segunda generación (Tecnología de película delgada)

Como se mencionó anteriormente, la tecnología de película delgada representa una promesa en el sector industrial en el tema de reducción de costos. Debido al empleo de semiconductores con transición directa y alto coeficiente de absorción ($\sim 10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$) [5], es posible reducir el espesor de la película viéndose reflejado en la reducción de cantidad de material empleado y por consiguiente en los costos de producción.

Existen dos configuraciones de celda solar en ésta tecnología: Configuración sustrato y configuración superestrato [6]. En la configuración sustrato, la preparación de la celda se inicia con el depósito del contacto posterior, por lo general molibdeno debido a su alta conductividad eléctrica y reflectancia óptica alta, seguido por el depósito de la capa absorbente tipo p, después se deposita la capa buffer tipo n, posteriormente una capa de óxido metálico (por ejemplo, ZnO) y por último se deposita un óxido conductor transparente (TCO) que comúnmente es $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO) o $\text{ZnO}:\text{Al}$ (AZO) como contacto frontal. En la configuración superestrato, se deposita la capa ventana (tipo n) sobre el vidrio conductor, posteriormente la capa buffer tipo n, seguido por la capa absorbente (tipo p) y por último se deposita el contacto metálico que sirve como contacto trasero [7].

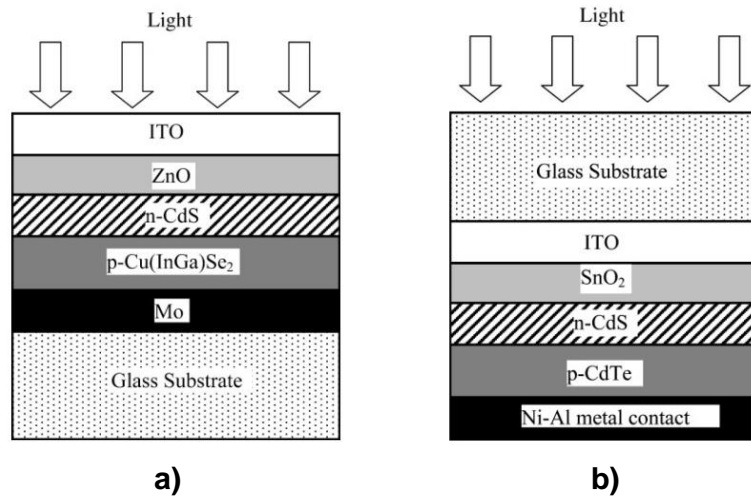


Figura 2.4. Estructuras típicas de celdas solares de película delgada: a) Celda solar de Cu(InGa)Se₂ en configuración sustrato y b) celda solar de CdTe en configuración superestrato [8].

- Sustrato

El sustrato en principio debe ser pasivo o inactivo en la estructura, es decir, durante el proceso de fabricación de las capas el sustrato no debe reaccionar químicamente con ellas; además, debe de ser estable mecánicamente.

En la configuración sustrato se utiliza un sustrato de vidrio o un polímero sobre el cuál se deposita una capa metálica que funcionará como contacto posterior [8]. Mientras que en la configuración superestrato el sustrato de vidrio conductor empleado debe ser transparente, ya que la radiación atraviesa por ese lado, por lo que debe tener una transmitancia óptica superior al 80% en el rango visible [9].

- Óxido conductor transparente

El óxido conductor transparente (TCO) generalmente es un semiconductor tipo n y es utilizado en aplicaciones fotovoltaicas como electrodos transparentes y su principal función es la de coleccionar los portadores de carga y conducirlos hacia el circuito externo [9].

Los TCO deben presentar ciertas características: una alta transparencia óptica > 80% en el rango de 300 nm hasta 1500 nm, una buena conductividad eléctrica cerca de $10^4 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, el coeficiente de absorción debe ser menor de 10^4 cm^{-1} cerca del rango del UV-Vis y también debe tener una brecha de banda prohibida mayor a 3.0 eV para que no absorba los fotones en

la región visible y permita que la mayor parte de la luz visible alcance la capa absorbente [10]. Algunos ejemplos de materiales de óxido conductor transparente son el ITO ($\text{In}_2\text{O}_3: \text{Sn}$), FTO ($\text{SnO}_2:\text{F}$) y el ZnO: In [1].

- Capa buffer

La capa buffer es un semiconductor tipo n y su principal función en una heterounión es crear el campo eléctrico por medio de la unión con la capa absorbente y ser el encargado de separar los pares electrón – hueco [9]. Por otro lado, debe ser capaz de transportar los portadores de carga fotogenerados con pérdidas mínimas por recombinación y mínima resistencia eléctrica.

Las características necesarias que debe reunir la capa buffer son: Una alta transparencia para permitir la máxima transmisión de luz incidente, baja resistividad eléctrica y una morfología uniforme para evitar el corto circuito. El coeficiente de absorción óptica debe ser menor que la capa absorbente. El espesor de la capa buffer debe ser lo más delgado posible para evitar las pérdidas por absorción y mantener baja la resistencia en serie. La brecha de banda prohibida debe ser mayor que la capa absorbente con un mínimo de desajuste en la red [11].

El material capa buffer más utilizado en celdas solares de película delgada es el CdS (para CdTe y CIGS), tiene una brecha de energía de transición directa entre 2.26 y 2.5 eV [12], por lo que lo convierte en un material adecuado para ser utilizado en aplicaciones fotovoltaicas. Otro material que recientemente ha sido investigado como capa buffer es el In_2S_3 que presenta una estructura cristalina cúbica o tetragonal dependiendo de la relación In/S. El material posee una brecha de energía asociada a transición directa aproximadamente 2.2 eV, conductividad eléctrica tipo n y resistividad $10^2\text{-}10^4 \Omega \cdot \text{cm}$.

- Capa absorbente

La capa absorbente es la parte más importante de una celda fotovoltaica, ya que debe ser capaz de absorber la mayor cantidad de luz visible del espectro solar y convertir la energía electromagnética en pares electrón – hueco, por lo que se dice que es la responsable de la fotogeneración de portadores.

Las propiedades ópticas y eléctricas son de suma importancia para considerarse como material absorbente en celdas solares de película delgada.

- Debe tener un alto coeficiente de absorción.
- Semiconductor de transición directa.
- La brecha de banda prohibida debe encontrarse en el rango de 1.1 a 1.5 eV para absorber una mayor cantidad de radiación solar en el visible [3].

- La conductividad debe oscilar en el rango de 10^{-3} a 10^{-2} ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹ [9].

Además, el espesor de la capa absorbente debe ser más grande que el inverso del coeficiente de absorción para las longitudes de onda más grandes del espectro, de modo que la mayor parte de la luz pueda ser absorbida y que la longitud de difusión sea más grande que el espesor de la película de modo que la mayoría de los portadores generados por la luz puedan ser recolectados antes de recombinarse [13].

Generalmente los semiconductores utilizados para capa absorbente tienen un alto coeficiente de absorción para que la mayor parte de la luz pueda ser absorbida en un espesor cerca de 1 μm , sin embargo, en la práctica el CIGS tiene un espesor de $\sim 2\mu\text{m}$ [14] y el CdTe de 4 - 10 μm [15].

- Contacto metálico

El contacto metálico al igual que el óxido conductor transparente, se encarga de conducir los portadores de carga hacia el circuito externo. Para eso se necesita que la unión de la capa absorbente con el metal genere la formación de un contacto óhmico para que exista conducción de corriente del semiconductor hacia el metal y viceversa.

Para formar un buen contacto óhmico entre el semiconductor tipo p y metal, se requiere que la función trabajo del metal (ϕ_M) sea mayor o igual que la función trabajo del semiconductor tipo p (ϕ_S) [8]. También es posible generar un contacto óhmico entre un semiconductor tipo n y un metal, entonces $\phi_S > \phi_M$ [9].

2.5 Técnicas de depósito de película delgada

Una película delgada está formada por un material creado mediante procesos de nucleación y/o crecimiento aleatorio a partir de compuestos (en forma atómica, iónica o molecular) que condensan o reaccionan sobre un sustrato [3]. Las propiedades estructurales, químicas, metalúrgicas y físicas de las películas dependen de diversos parámetros de depósitos y también de su espesor. De hecho, el espesor de las películas delgadas pueden abarcar desde unos pocos nanómetros hasta decenas de micrómetros [5].

De manera general, el proceso de formación de películas delgadas se puede resumir en 5 pasos [16].

- 1) Llegada y acomodación de átomos sobre la superficie.
- 2) Adsorción / desorción de los átomos sobre la superficie.
- 3) Difusión superficial de los átomos adsorbidos sobre la superficie.
- 4) Nucleación, con formación de agregados atómicos.
- 5) Crecimiento de la película continúa.

En cuanto a la etapa de crecimiento se refiere, existen tres modelos básicos: El modelo de Volmer – Weber, el modelo de Frank van der Merwe y el modelo de Stranski – Krastanov [16].

En el modelo de Volmer – Weber (figura 2.5a), los átomos al difundirse sobre la superficie tienden a unirse debido a que la atracción entre los átomos es mayor entre ellas que hacia el sustrato, entonces el crecimiento se inicia a partir de éstos núcleos en forma de aglomerados o islas que coalescen para acabar formando una capa continua.

En el modelo de Frank van der Merwe (figura 2.5b), los átomos quedan adsorbidos en las posiciones de llegada, debido a que la energía de adsorción es mayor que la energía de enlace entre ellas; por lo tanto, los núcleos se extienden sobre toda la superficie en forma homogénea, dando lugar a la formación de una monocapa. El crecimiento continúa después de monocapa en monocapa.

Finalmente, el modelo de Stranski – Krastanov (un caso intermedio, figura 2.5 c), este comienza con la formación de una o varias monocapas y después se continúa con la formación de islas encima de las monocapas.

De los tres modelos que se describen, el crecimiento y la formación de materiales en película delgada depositados por métodos químicos, usualmente proceden de acuerdo al modelo de Volmer - Weber.

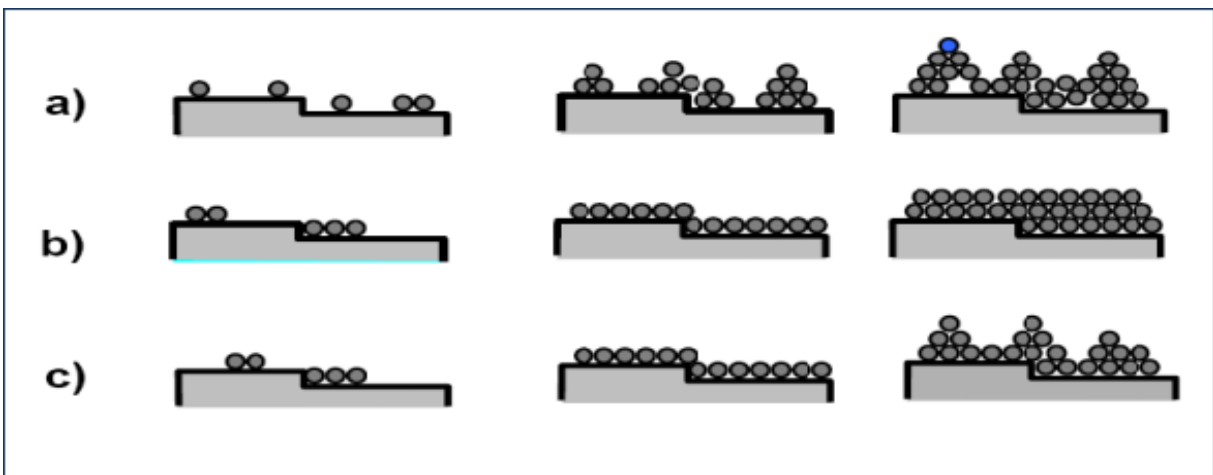


Figura 2.5. a) Modelo de nucleación de Volmer-Weber, b) modelo de Frank- van der Merwe y c) modelo mixto de Stranski – Krastanov [16].

Dependiendo de cómo las especies atómicas, iónicas o moleculares son creadas para condensar o reaccionar sobre el sustrato y formar la película delgada, existen técnicas de depósito que se clasifican de acuerdo a los métodos físicos o químicos involucrados, como se muestra en la figura 2.6.

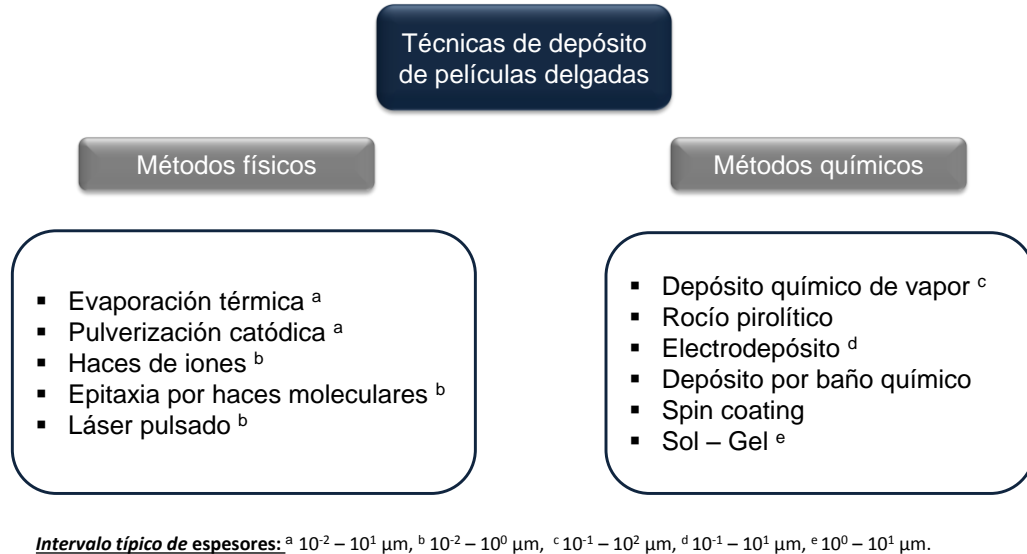


Figura 2.6. Técnicas de depósito de películas delgadas[3] [16].

La gran variedad de técnicas que existen para crear el material, le confiere cierta flexibilidad a la tecnología de películas delgadas para fabricar ciertos materiales con propiedades específicas, que dependiendo de los parámetros empleados es posible modular las propiedades físicas y químicas del material para una determinada aplicación.

A continuación se detallará la técnica de depósito por baño químico utilizada en este proyecto de investigación.

2.5.1 Depósito por baño químico

La técnica de depósito por baño químico (CBD por sus siglas en inglés) tiene la capacidad de producir películas delgadas a temperaturas menores a 100°C y presión atmosférica, por lo que no requiere de equipos sofisticados como sistemas de vacío. El proceso es simple, reproducible a gran escala y de bajo costo.

El depósito por baño químico consiste en la inmersión de sustratos previamente limpios en una solución precursora que contiene la fuente de calcogenuro (por lo general, el azufre), el ión metálico, algún ácido o base (para controlar el pH), agua como solvente en mayoría de los

casos y el agente acomplejante. Durante este proceso hay parámetros que pueden controlarse para asegurar la calidad y las propiedades deseadas de las películas, tales como [1]:

- La naturaleza de la sal: La fuente del ion metálico debe tener una alta solubilidad en el agua.
- Tipo de agente acomplejante: Para asegurar la liberación lenta del ion metálico y eliminar precipitaciones espontáneas y controlar la velocidad de formación del sólido.
- pH: Provoca variaciones en el depósito.
- Temperatura: Afecta la velocidad de reacción de la solución y también la adhesión de la película.
- Tiempo: Relacionada con el espesor de la película e incluso hay un tiempo donde se alcanza el máximo espesor de la película.
- Naturaleza del sustrato: Puede o no afectar la adhesión de la película dependiendo de sus características y limpieza de la misma.

El depósito de baño químico para formar el calcogenuro metálico ocurre en 4 pasos [17]:

- 1) Debe existir un equilibrio entre el agente acomplejante y el solvente.
- 2) Formación y disociación del iónico metálico – agente acomplejante.
- 3) Hidrólisis de la fuente del calcogenuro.
- 4) Formación del sólido.

El principio básico involucrado detrás de la formación de la película sólida deseada es la liberación lenta de los iones M^{n+} y X^{m-} en el medio acuoso. Estos iones luego se condensarán en el sustrato colocado dentro de la solución cuando su producto iónico $IP = [M^{n+}][X^{m-}]$ exceda el producto de solubilidad K_{SP} de M_mX_n , a este mecanismo se le conoce como “ion por ion” [18][19]. En este mecanismo, para que la nucleación se lleve de una manera homogénea se requiere de un alto grado de sobresaturación del medio de reacción. La presencia de una superficie (el sustrato o paredes de recipiente) proporciona un alto grado de heterogeneidad y se considera como catalizador, lo cual facilita la nucleación. Es por esto, que las reacciones de ion por ion tienden a ocurrir generalmente en el sustrato o en otras superficies en vez de involucrar una gran cantidad de precipitado típicas de otros mecanismos.

La reacción general de este mecanismo se muestra a continuación:



Una vez que los iones M^{n+} y X^{m-} son adsorbidos en el sustrato comienza la nucleación y se formarán núcleos de M_mX_n , los cuales crecerán debido a la adsorción de más iones y existirá la formación de más núcleos (figura 2.7). La tasa de crecimiento aumenta rápidamente hasta que la tasa de depósito es igual a la tasa de disolución, es decir, $IP = K_{SP}$. En consecuencia, la

película alcanza un espesor terminal. Por otro lado, si el producto iónico no excede el K_{SP} , la fase sólida no se formará.

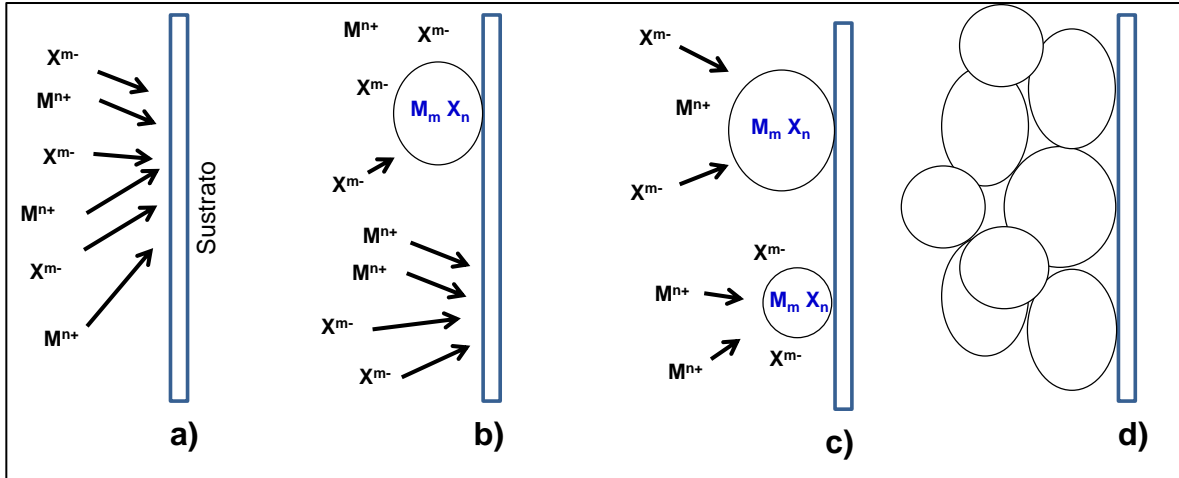
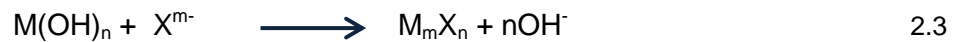
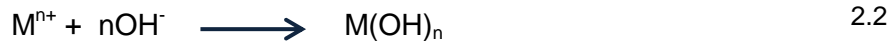


Figura 2.7. Esquema del mecanismo de crecimiento ion por ion de la película de M_mX_n : a) Difusión de los iones M^{n+} y X^{m-} hacia el sustrato, b) nucleación de los iones M^{n+} y X^{m-} facilitada por el sustrato para formar los núcleos M_mX_n , c) crecimiento de los núcleos de M_mX_n por adsorción de iones M^{n+} y X^{m-} de la solución y nucleación de nuevos cristales de M_mX_n y d) Crecimiento continuo de cristales de M_mX_n , que se adhieren entre sí mediante las fuerzas de Van der Waals [18].

Existe otro mecanismo involucrado en el depósito de películas delgadas que consiste en la formación de “hidróxidos metálicos” también conocido como “mecanismo de agrupación” (figura 2.8) [18]. Si la concentración del agente acomplejante no es lo suficientemente alta como para evitar la formación del hidróxido metálico, se puede formar una cantidad de $M(OH)_n$ en forma de coloide más que como un precipitado que posteriormente reaccionará con la especie no metálica para formar el calcogenuro, como se ilustra a continuación:



Existen diferencias entre los mecanismos ion por ion y por agrupación. En este último, el tamaño de grano es menor y la película crece muy uniforme; mientras que en el mecanismo de ion por ion, las películas presentan un tamaño de grano mayor y de menor uniformidad en cuanto a topografía [18].

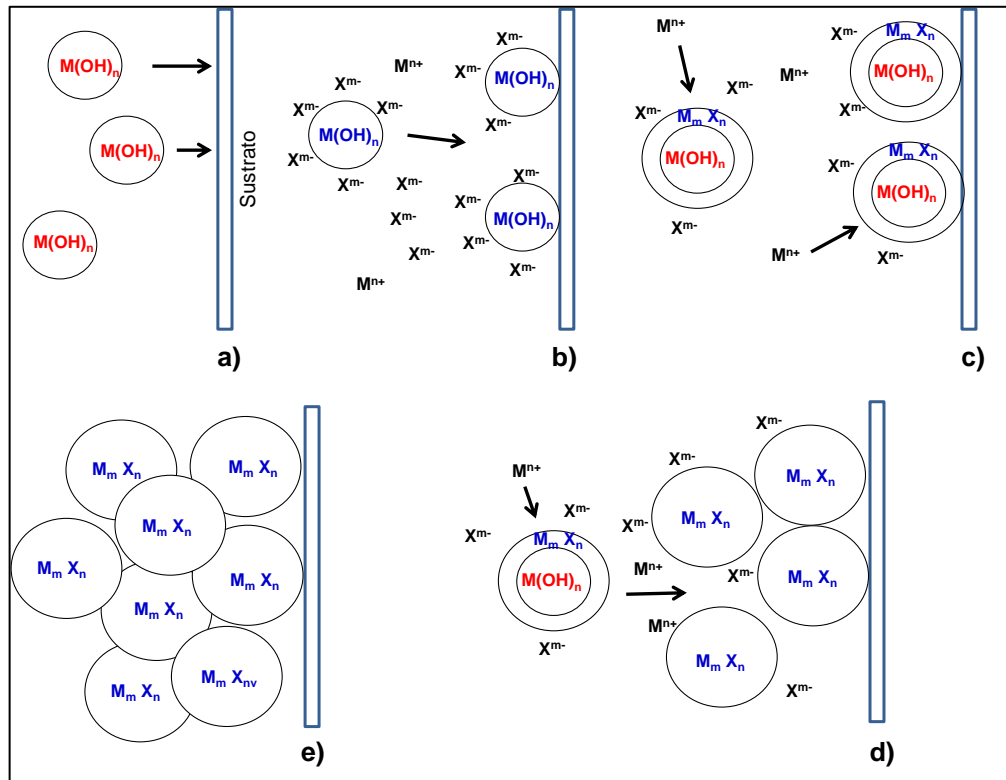


Figura 2.8. Esquema del mecanismo de crecimiento por agrupación de la película de M_mX_n : a) Difusión de las partículas de hidróxido hacia el sustrato, donde se adhieren y b) reaccionan con los iones X^{m-} . c) Esta reacción da como resultado el intercambio de hidróxido por X^{m-} , probablemente comenzando en la superficie del coloide y avanzando hacia adentro. d) La reacción continuará (mientras continúe el suministro de X^{m-}) hasta que la mayor parte del hidróxido sea convertido en X^{m-} . e) Finalmente las partículas M_mX_n se adhieren entre sí para formar la película, las partículas no adsorbidas precipitarán en la solución [18].

2.6 Antecedentes del material propuesto

En la siguiente sección se describen los antecedentes de los trabajos de alta relevancia en la obtención de los compuestos de Bi_2S_3 y Cu_3BiS_3 , además de, presentar una breve reseña sobre las propiedades de dichos materiales exhibiéndose la importancia del presente proyecto de investigación.

2.6.1 Películas delgadas de Bi_2S_3

El sulfuro de bismuto (Bi_2S_3) pertenece a la familia de calcogenuros metálicos y es un semiconductor con gran importancia en aplicaciones termoelectricas y fotovoltaicas. Debido a que sus propiedades ópticas y eléctricas son adecuadas para su incorporación en películas delgadas como capa fotoactiva se han empleado varias técnicas de depósito para explorar su comportamiento en esta aplicación.

En el año de 1995, Nair et al. reportaron el depósito químico de Bi_2S_3 sobre sustratos de vidrio pre-tratados con organosilanos con el fin de evitar el desprendimiento de la película y obtener un mayor espesor ($\sim 0.32 \mu\text{m}$). La conductividad eléctrica era de tipo n y el valor estaba en el rango de $0.1\text{-}1000 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ dependiendo el espesor entre $0.15 - 0.32 \mu\text{m}$. Esto se debe a que en películas de mayor espesor los tamaños de grano aumentan y disminuye el número de fronteras de grano, conduciendo a una mayor movilidad de los portadores de carga y por lo tanto, la conductividad es mayor en comparación con películas del mismo material sintetizadas por el mismo método pero con un menor espesor [20].

En 2006 Medles et al. reportaron la preparación de películas delgadas de Bi_2S_3 por rocío pirolítico teniendo un valor de $E_g = 1.69 \text{ eV}$, con una concentración de portadores libres de $3.51 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ y conductividad eléctrica de $1.087 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ a temperatura ambiente [21].

En el año 2010 Ubale et al. realizaron varias pruebas para analizar el efecto del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) como agente acomplejante en la síntesis de películas delgadas de Bi_2S_3 mediante la técnica de depósito por baño químico, ya que para depositar la película de Bi_2S_3 se requiere una liberación lenta de iones Bi^{3+} y S^{2-} en un medio acuoso. De acuerdo a este reporte, sin EDTA la formación de película del Bi_2S_3 procede mediante el mecanismo de clúster por clúster, por lo tanto, la velocidad de disociación del $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ es alta y eso causa una precipitación rápida de Bi_2S_3 en la solución obteniendo un espesor menor sobre el sustrato. Al agregar el EDTA la formación procede mediante el mecanismo de ion por ion, esto causa que la velocidad de disociación del $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ se reduzca permitiendo la mayor adsorción de los iones metálicos sobre la superficie del sustrato, entonces, favorece la formación de núcleos y el crecimiento de la película de Bi_2S_3 lo que da un mayor espesor de la película [22].

Ubale et al. reportaron que la resistividad de películas de Bi_2S_3 se disminuyó de 24.08×10^4 a $4.33 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$ y la energía de banda prohibida disminuye de 2.66 eV a 1.84 eV conforme el grosor de la película se aumentó de 45 a 201 nm [22].

En 2011 Gao et al. sintetizaron películas delgadas de Bi_2S_3 por baño químico utilizando citrato de amonio como reactivo quelante y dos precursores diferentes para la obtención de los iones de azufre, la tioacetamida ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$; TA) y tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; TS). El valor de energía de banda prohibida fue de 1.4 eV y 1.5 eV para las películas de Bi_2S_3 preparadas por TA y las preparadas por TS respectivamente, manteniendo fijas otras condiciones experimentales. La resistividad eléctrica de las películas sin tratamiento térmico obtuvieron un valor de $7 \times 10^3 \Omega$

· cm en la oscuridad, que disminuyó alrededor de $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ con una iluminación halógena de tungsteno de 100 mW/cm^2 . Después del tratamiento térmico, la resistividad en oscuridad de las películas Bi_2S_3 preparadas por TA disminuyó en cuatro órdenes de magnitud. Por el contrario, la resistividad en oscuridad de las películas de Bi_2S_3 preparadas por TS solo disminuyó ligeramente [23].

En el año 2014 Moreno et al. prepararon películas delgadas de sulfuro de bismuto por depósito de baño químico y dieron tratamiento térmico en atmósfera de aire y con plasma de argón. El valor de energía de banda prohibida para las películas con tratamiento térmico en atmósfera de aire fue de 1.6 eV y para películas tratadas con plasma fue de 1.56 eV. La conductividad eléctrica para las películas con tratamiento térmico fue de $2.0 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ y para las películas tratadas con plasma se aumentó de un orden a $7.7 \times 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ [24].

2.6.2 Películas delgadas de Cu_3BiS_3

Considerando la abundancia de los elementos Cu, Bi y S, el material ternario wittichenita Cu_3BiS_3 (CBS) es un material fotovoltaico muy prometedor que tiene un coeficiente de absorción muy alto de $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ y un valor de E_g que oscila entre 1.4 y 1.7 eV. Sin embargo, a pesar de tener un alto potencial para ser utilizado como capa absorbente aún no hay suficientes trabajos sobre el desarrollo de este material en dispositivos fotovoltaicos.

El primer reporte que se obtuvo de película delgada de Cu_3BiS_3 por baño químico fue en 1997 por Nair et al. donde formaron el material ternario depositando CuS (variando el espesor de $0.3 - 0.6 \mu\text{m}$) sobre Bi_2S_3 ($\sim 0.1 \mu\text{m}$ de espesor sobre sustrato de vidrio) y a través de tratamiento térmico favorecieron la difusión interfacial de los iones entre capas de Bi_2S_3 y CuS para obtener el material Cu_3BiS_3 . Las películas presentaron un coeficiente de absorción de 10^4 cm^{-1} , brecha de energía de 2.48 eV, presentaron una conductividad eléctrica tipo p de $10^2 - 10^3 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ [25].

En 2003 Estrella et al. prepararon películas delgadas de Cu_3BiS_3 depositando película delgada del metal bismuto por evaporación térmica sobre una película delgada de CuS depositada por baño químico y posteriormente dieron tratamiento térmico a 300°C en una atmósfera de nitrógeno por una hora. Donde el coeficiente de absorción es de $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$, la absorción óptica es clasificada como transiciones directas prohibidas con un E_g de $1.2 \pm 0.1 \text{ eV}$ y absorción óptica débil relacionada a transiciones prohibidas indirectas con un E_g de 0.65 eV. Las películas Cu_3BiS_3 mostraron una conductividad tipo p de $0.03 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ [26].

En el año 2015 Liu et al. depositaron películas delgadas de Cu_3BiS_3 por el método de spray pirolisis variando la temperatura del sustrato de 250 a 400°C , con un tamaño de cristalito de 25.6 a 58.4 nm conforme aumentaba la temperatura y un E_g directo de $1.65 - 1.72 \text{ eV}$ [27].

En 2017 Deshmukh et al. emplearon el método de baño químico para obtener películas delgadas de Cu_3BiS_3 utilizando cloruro de cobre dihidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), nitrato de bismuto

pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y tiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$); como fuente de iones Cu^{2+} , Bi^{3+} y S^{2-} ; previamente los sustratos de vidrio fueron limpiados utilizando ácido crómico para asegurar la adherencia de la película. Realizaron pruebas variando las concentraciones de los precursores y sometieron las películas a tratamiento térmico a 300 y 400°C obteniendo espesores de 550, 316, 350 and 317 nm. Los espectros DRX y Raman indicaron la formación de la fase wittichenita pura con un E_g directo de 1.56 a 1.42 eV y un coeficiente de absorción de 10^5 cm^{-1} [28].

En el año 2018 Hernández et al. desarrollaron y caracterizaron por completo el primer dispositivo fotovoltaico de segunda generación con el material Cu_3BiS_3 (vidrio/ Mo/ Cu_3BiS_3 / CdS/ i-ZnO/ ITO). La capa absorbente se sintetizó mediante evaporación secuencial de los metales, seguido de una reacción que se llevó a cabo dando tratamiento térmico bajo una atmósfera de azufre. Realizaron pruebas de optimización variando la composición de Cu en Bi, cambiando el orden de las capas metálicas y dopando con Na, lograron una eficiencia de conversión record del 0.11% [29].

Recientemente, se ha reportado que las películas delgadas de Cu_3BiS_3 preparadas mediante la sulfurización de las capas precursoras de metales de Bi-Cu pueden alcanzar una eficiencia cuántica externa máxima del 10% [30]. En estudios mencionados anteriormente, las películas delgadas de Cu_3BiS_3 preparadas por diferentes técnicas también han mostrado propiedades estructurales y ópticas prometedoras como materiales absorbentes. Se ha informado que Cu_3BiS_3 tiene un intervalo de banda prohibida directa en el rango de 1.1 a 1.7 eV, coeficiente de absorción en el rango de 10^5 cm^{-1} y una conductividad tipo p con una concentración de portadores de $\sim 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$; estas son propiedades adecuadas para un material absorbente en dispositivos fotovoltaicos. El alto coeficiente de absorción permite realizar capas absorbentes muy delgadas, incluso con espesores de unos cientos de nanómetros probablemente pueda ser suficiente para absorber la luz incidente máxima, lo que lleva a una eficiente foto-generación de portadores [31]. A pesar de exhibir estas prometedoras características, las celdas solares de película delgada basadas en Cu_3BiS_3 aún no han alcanzado eficiencias competitivas a nivel de dispositivo. Esto se debe principalmente a que las propiedades físicas fundamentales del Cu_3BiS_3 aún no están bien entendidas y desarrolladas, además, de que aún falta mucho por trabajar en la optimización para asegurar la calidad de las películas.

Es por ello, que la meta planteada en este proyecto de tesis es obtener películas delgadas de Bi_2S_3 y su incorporación en el material ternario Cu_3BiS_3 para su uso en el diseño de celdas solares.

2.7 Técnicas de caracterización de películas delgadas

Para determinar las propiedades estructurales, morfológicas, de composición química, óptica y eléctrica de una película delgada, se requieren diversas técnicas que nos permitan caracterizar el material e ir perfeccionándolo para una aplicación específica.

A continuación se presentan los fundamentos teóricos de cada técnica empleada en la caracterización de las películas de Bi_2S_3 y Cu_3BiS_3 .

2.7.1 Perfilometría

Esta técnica permite medir el espesor de películas delgadas por diferencia de alturas y las rugosidades del material. El equipo utiliza una punta móvil que se pone en contacto con la muestra y la punta recorre la superficie de la muestra aplicando sobre ella una fuerza constante (la longitud de barrido como la fuerza móvil se modifican en función de las características de las muestras). Las variaciones de altura durante los desplazamientos verticales de la punta son registradas y el conjunto de datos da lugar a un perfil lineal. De esta forma se determina el espesor de la película.

2.7.2 Difracción de rayos X (DRX)

Los rayos-X fueron descubiertos en 1895 por el físico Alemán Roentgen debido a su naturaleza desconocida aquel tiempo. Hoy en día, se sabe que los rayos X son una radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz visible pero de una longitud de onda mucho más corta, los rayos X utilizados para difracción tiene longitudes de onda en el rango de 0.5 a 2.5 Å.

Mediante esta técnica se puede obtener información sobre la estructura del cristal, ya que el arreglo periódico de los átomos en las estructuras cristalinas puede funcionar como una rejilla de difracción para ondas con longitudes de onda del orden de la separación de los átomos (Å).

Cuando un haz de rayos X monocromático con determinada longitud de onda golpea un material cristalino, éste refleja especularmente las ondas incidentes debido a la interacción con los planos paralelos sucesivos de los átomos del cristal, donde cada plano refleja una pequeña fracción de la radiación incidente. Los haces difractados podrán verse solo cuando las reflexiones en planos paralelos interfieran constructivamente. El esquema de éste modelo se presenta en la figura 2.9.

De acuerdo a la ley de Bragg, los rayos dispersados estarán en fase si esa diferencia de fase es igual a un número entero de n longitudes de onda:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad 2.4$$

Donde d es la distancia interplanar y θ es el ángulo formado entre el rayo incidente y la muestra, ver figura 2.9

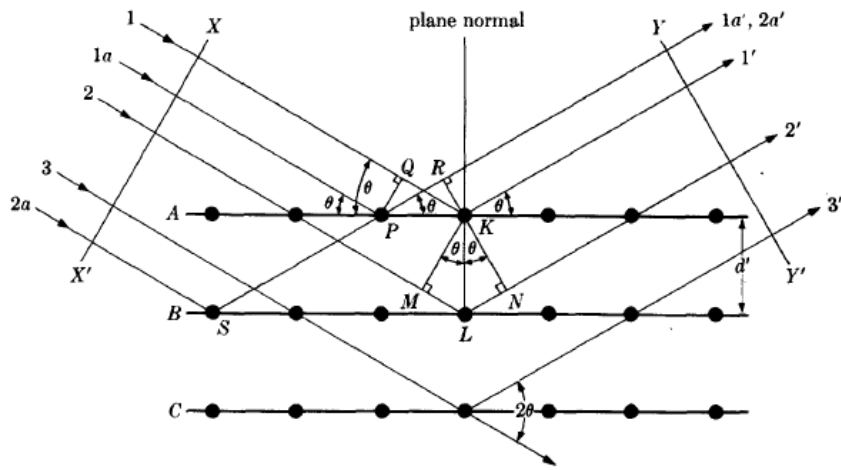


Figura 2.9. Difracción de rayos X por un cristal [32].

Mediante esta técnica es posible determinar el tamaño de cristal (D) mediante la fórmula de Scherrer:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad 2.5$$

Donde λ es la longitud de onda de la fuente de radiación, β es la anchura a la altura media del pico más intenso en radianes, θ es el ángulo de Bragg. Si β aumenta, el tamaño del cristalito disminuye.

Por otro lado, la anchura de los picos está relacionada con la distorsión de la estructura cristalina como la microtensión (ϵ) y la densidad de dislocación (δ) [33].

La forma de calcular la microtensión y la densidad de dislocación se muestra en la ecuación 2.6 y 2.7:

$$\varepsilon = \frac{\beta}{\tan\theta} \quad 2.6$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad 2.7$$

2.7.3 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica vibracional que proporciona Información estructural única a escala atómica en compuestos inorgánicos y orgánicos. Sus principales ventajas de ésta técnica es que la muestra no requiere de alguna preparación para ser analizada y además, es una técnica no destructiva.

El principio físico está basado en el efecto Raman que fue descubierto por el científico Indu, el Dr. Chandrasekhra Venkata Raman en 1928 y consiste en la dispersión inelástica de una fracción de la luz incidente sobre la muestra (aproximadamente 1 de 10^7 fotones), la cual al interaccionar con ella presenta un cambio en su frecuencia debido al intercambio de energía con la materia [34][35]. Cuando un fotón de luz Interactúa con una molécula, el fotón puede ser absorbido o dispersado. Los fotones que no son absorbidos serán dispersados y los fotones incidentes no necesariamente estarán en resonancia con los dos estados de la molécula para que se produzca la dispersión. En mecánica cuántica, esta interacción se describe como una excitación a un estado virtual más bajo en energía, que una transición electrónica real, como se muestra en el diagrama de nivel de energía de la figura 2.10.

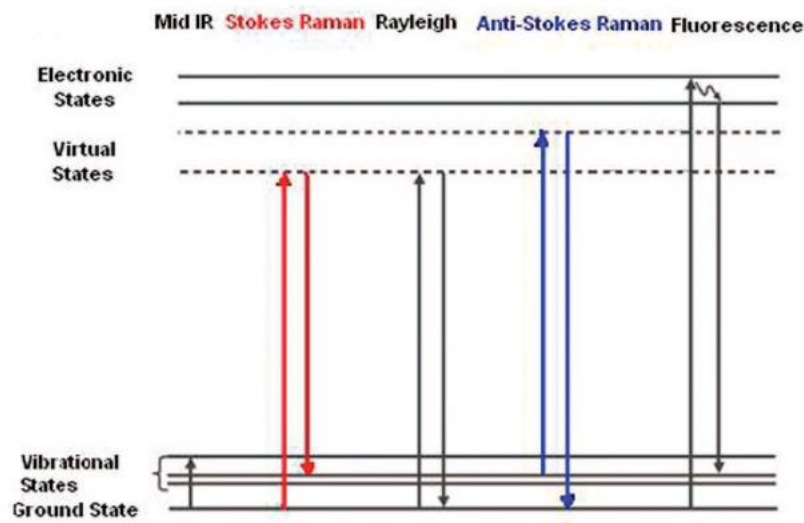


Figura 2.10. Diagrama de nivel de energía para los diferentes procesos [34].

En un espectrómetro Raman la muestra es irradiada por un haz de láser usualmente en la región visible (ν_i). El resultado de la interacción del láser con la muestra provoca la dispersión de la luz que puede darse de dos formas (ver figura 2.11):

Dispersión Rayleigh: Cuando la dispersión del fotón se produce sin ningún cambio en las coordenadas atómicas de la molécula, el fotón es elásticamente dispersado y tiene la misma frecuencia que el fotón incidente.

Dispersión Raman: Un cuanto de la energía vibratoria se transfiere entre la molécula y el fotón incidente, y la energía restante se dispersa inelásticamente, es decir, el fotón dispersado (ν_s) tiene una frecuencia diferente comparada con la frecuencia del fotón incidente (ν_i).

Si $\nu_s < \nu_i$, significa que hay una transferencia de energía del fotón incidente a la molécula. Lo que significa que la molécula estaba en un estado basal y al interactuar con el fotón incidente saltó a un estado virtual de mayor energía que es inestable y regresa a un estado mayor al que tenía inicialmente emitiendo un fotón con una frecuencia menor con respecto al fotón incidente. A esto se le conoce como dispersión Raman Stokes.

Cuando $\nu_s > \nu_i$, hay una transferencia de energía de la molécula al fotón. En este caso la molécula se encontraba en un estado excitado y al absorber la energía del fotón incidente salta a un estado virtual inestable de mayor energía y regresa a un estado basal emitiendo un fotón con una frecuencia mayor comparada con el fotón incidente. Los fotones dispersados dan origen al efecto Anti - Stokes.

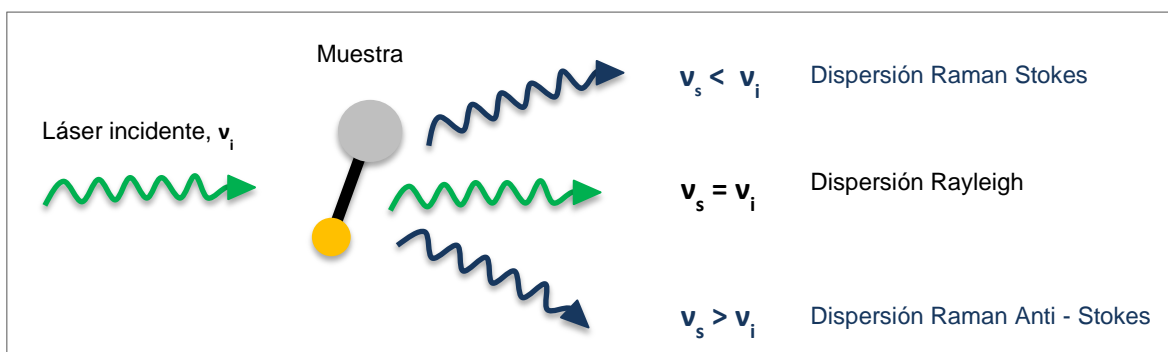


Figura 2.11. Dispersión de la luz por la muestra.

Estos cambios de frecuencia son característicos de cada material debido a las vibraciones de la red que la estructura molecular o cristalina permiten, haciendo posible su identificación.

Es importante mencionar, que la dispersión Raman se produce debido a una vibración molecular que induce un cambio en la polarizabilidad. La polarizabilidad se refiere a la facilidad con que la nube de electrones alrededor de la molécula puede ser distorsionada. Las

reglas de selección para vibraciones activas en Raman están vinculadas a la simetría molecular e identifican vibraciones que cambian la polarizabilidad molecular.

En la figura 2.12 se muestra la representación de un espectro Raman que contiene la señal de dispersión Rayleigh (la banda con mayor intensidad) y la dispersión Raman (Stokes y Anti - Stokes). En el espectro se puede observar que las bandas Stokes son más intensas que las bandas Anti - Stokes y esto se debe a que la población de moléculas que se encuentran en un estado basal es mayor que la población de moléculas que se encuentran en un estado excitado a condiciones normales [36]. Por lo tanto, la señal que es utilizada para los análisis corresponde a las bandas Stokes.

En general, en un espectro Raman vamos a encontrar la representación de la intensidad de radiación dispersada en función de su diferencia de frecuencia de la radiación incidente. Esta diferencia se llama corrimiento Raman. Debido a que es un valor diferencial, el corrimiento Raman es independiente de la frecuencia de la radiación incidente.

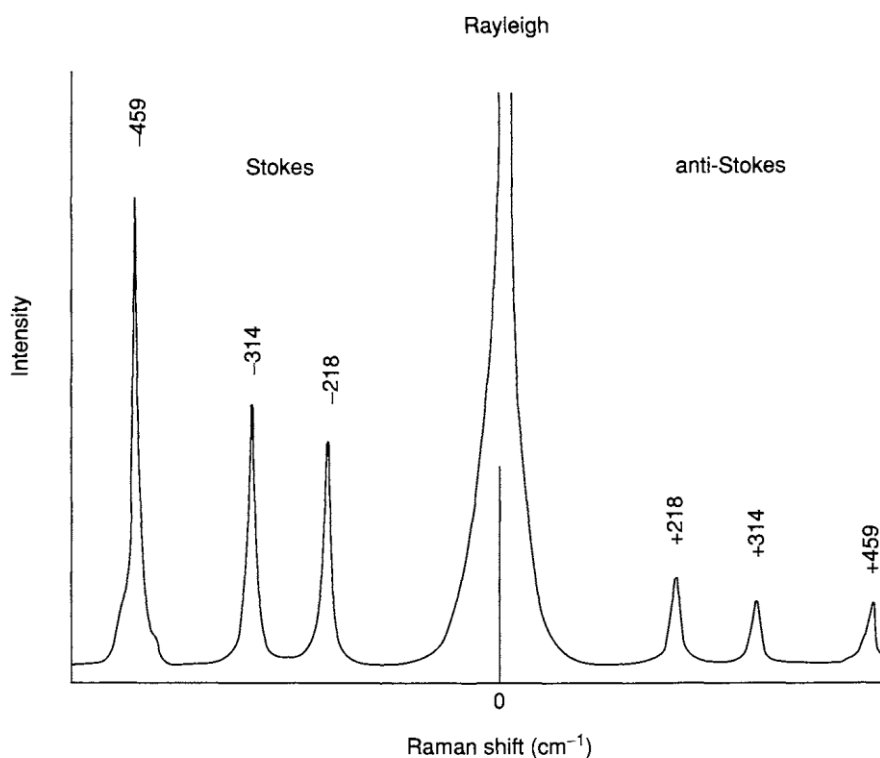


Figura 2.12. Espectro Raman del CCl_4 que muestra la dispersión Rayleigh en el centro y a los lados la dispersión Raman Stokes y Anti - Stokes [35].

Mediante el acoplamiento de un microscopio óptico a un espectrómetro Raman convencional, la técnica se convierte en una micro espectrómetro con resolución espacial de menos de $1 \mu\text{m}$,

determinada por la longitud de onda de la radiación y la apertura numérica del microscopio objetivo.

2.7.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Es una técnica que nos proporciona información morfológica de la muestra y que utiliza un haz de electrones en vez de luz para producir imágenes de alta resolución de la superficie de la muestra.

El haz de electrones se genera mediante un proceso termoiónico el cual consiste en dar energía mediante calor haciendo pasar corriente al conductor (cátodo) para que los electrones venzan el enlace con el núcleo y la función trabajo [37]. Para que los electrones puedan interactuar con la muestra se necesitan que adquieran energía y para eso se cuenta con una contra parte que es el ánodo. Entre el cátodo y el ánodo se aplica una diferencia de potencial y como la distancia de separación entre los dos es fija entonces se produce el campo eléctrico quien es el responsable de acelerar las partículas. Posteriormente, el haz de electrones se concentra para que pueda incidir en la región de interés de la muestra y para concentrarlos se usa una lente condensadora que no es más que una bobina electromagnética. En la figura 2.13 muestra un esquema de las partes principales que conforman un microscopio electrónico de barrido.

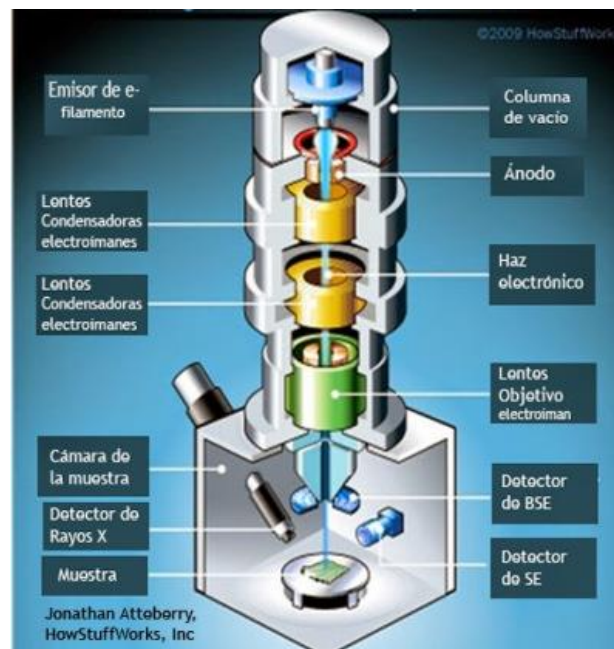


Figura 2.13. Esquema de un microscopio electrónico de barrido [38].

Cuando el haz de electrones primario interactúa con la muestra se generan diferentes señales (ver figura 2.14) que captadas por un detector adecuado nos proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra.

La señal más utilizada para obtener imágenes de la muestra es la señal de electrones secundarios y es el resultado de una interacción del tipo inelástico. Ésta señal se produce cuando el haz de electrones primarios al interactuar con la muestra produce la emisión de electrones de valencia de los átomos de la muestra. Debido a que los electrones secundarios tienen poca energía (< 50 eV) [37] solo logran salir los más superficiales y nos proporcionan información acerca de la topografía de la muestra con buena resolución.

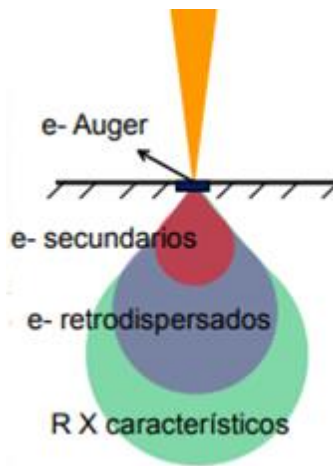


Figura 2.14. Señales que se originan como resultado de la interacción del haz de electrones primario con la muestra [39].

2.7.5 Espectroscopia de Energía Dispersiva de rayos X (EDS)

La espectroscopia de energía dispersiva de rayos X es una técnica analítica ampliamente utilizada en el SEM. Proporciona información química acerca de los elementos que conforman la muestra y sus proporciones relativas, por ejemplo el porcentaje atómico.

La señal empleada en esta técnica como efecto de la interacción del haz de electrones primarios con la muestra son los rayos X característicos, ésta señal es el resultado de una colisión inelástica. Si el electrón primario lleva suficiente energía, logrará arrancar un electrón de la capa interna (K) del átomo dejándolo en un estado ionizado inestable, por lo que un electrón de la capa externa (L) adyacente cubrirá la vacancia de la capa interna para restablecer el equilibrio mediante la emisión de un fotón de rayos X, ver figura 2.15 a. La energía de rayos X es característica del número atómico de la muestra del que se deriva.

Dependiendo de donde surja la transición se asignan letras griegas (α , β , γ , etc.) para nombrar a las líneas de rayos X características, es decir; si la vacancia se da en la capa K y el electrón que cubre la vacancia procede de la capa L, entonces el rayo $K\alpha$ es emitido. Por otro lado, si el electrón que sale expulsado proviene de la capa L y un electrón de la capa M cubre la vacancia, una radiación $L\alpha$ será emitida [37], ver figura 2.15 b.

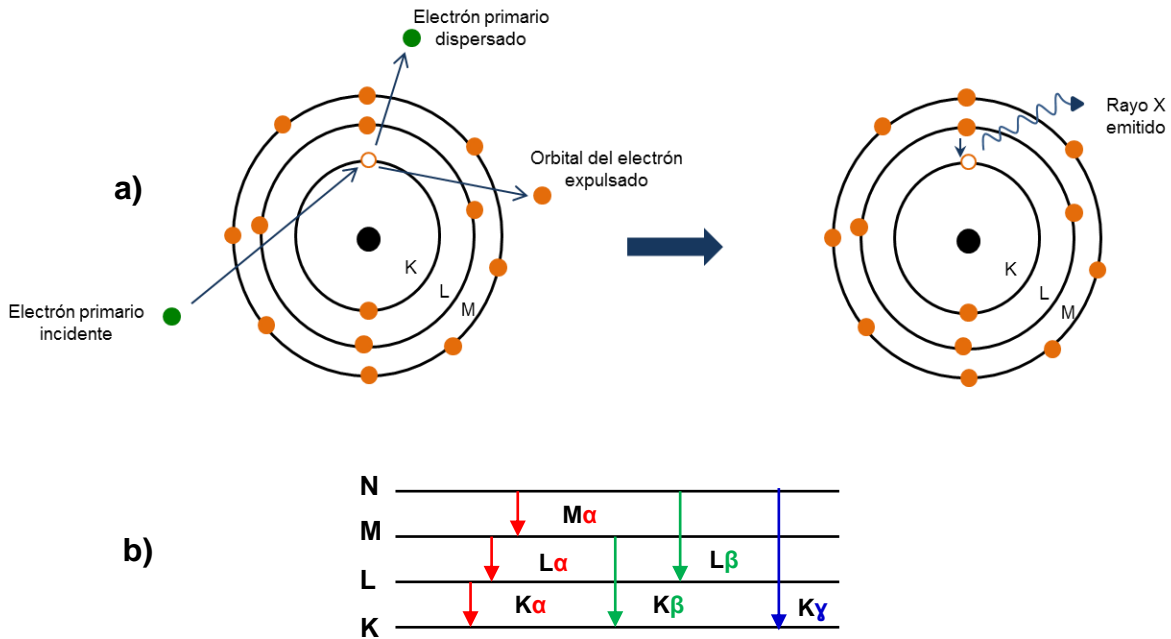


Figura 2.15. a) Representación de los pasos para obtener los rayos X característicos y b) emisión de rayos X característicos dependiendo del origen de la transición.

La energía que se necesita para que el haz de electrones primario logre la emisión de un fotón de rayos X característicos debe ser mayor a 1.5 veces la energía crítica de los elementos para ser examinados.

2.7.6 Espectroscopia UV – Vis

Para determinar las propiedades ópticas de las películas delgadas y ver su posible aplicación como capa absorbente, se utiliza la técnica de espectroscopia UV- visible para poder medir la transmitancia de la película y a partir de los datos obtenidos calcular el coeficiente de absorción (α) y la brecha de banda prohibida (E_g).

La transmitancia óptica (T) se define como la cantidad de luz que logra atravesar la muestra en una determinada longitud de onda y se puede determinar de la siguiente relación:

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad 2.8$$

Donde I es la intensidad de luz que logró atravesar la muestra e I_0 es la intensidad de la luz incidente. La dependencia de T con respecto a la longitud de onda se le conoce como espectro de transmisión.

La cantidad de luz que no fue transmitida fue absorbida por la muestra y la ley de Lambert Beer relaciona estas variables mediante la siguiente ecuación:

$$I = I_0 e^{-\alpha b} \quad 2.9$$

Donde α es el coeficiente de absorción que se relaciona con la energía absorbida por unidad de longitud y b el espesor.

Ahora bien, cuando se hace incidir una luz con longitudes de onda en el rango UV-Vis sobre un material semiconductor, pueden ocurrir ciertas transiciones electrónicas; esas transiciones de electrones van desde la banda de valencia de máxima energía hacia la banda de conducción de menor energía.

Usando el coeficiente de absorción óptico se puede calcular el E_g mediante el método de Tauc:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad 2.10$$

Donde A es una constante, $h\nu$ es la energía del fotón y n indica el tipo de transición ($n = 1/2, 2, 3/2$ y 3 para transición directa permitida, transición indirecta permitida, transición directa prohibida y transición indirecta prohibida, respectivamente) [40].

2.7.7 Efecto Hall

El efecto Hall determina el tipo de portadores de carga (n o p), su concentración y la movilidad en un material semiconductor. El efecto Hall fue descubierto por Edwin Herbert Hall en 1879 y el fundamento físico de ésta técnica consiste en hacer fluir corriente (I) en el material y someterlo a un campo magnético (B) perpendicular a la corriente [41]. Los portadores de carga en movimiento dentro de un campo magnético experimentarán una fuerza magnética la cual es proporcional al valor de la carga (q) y a su velocidad (v), mediante la ecuación de Lorentz:

$$F = qv_x \times B_z \quad 2.11$$

La fuerza magnética desviará y reagrupará a los portadores de carga a un lado del material semiconductor apareciendo así un campo eléctrico el cual se conoce como campo Hall (E_H), éste campo es perpendicular al campo magnético y a la corriente. El campo Hall producirá una diferencia de potencial transversal en el semiconductor, éste voltaje se llama voltaje Hall (V_H), ver figura 2.16.

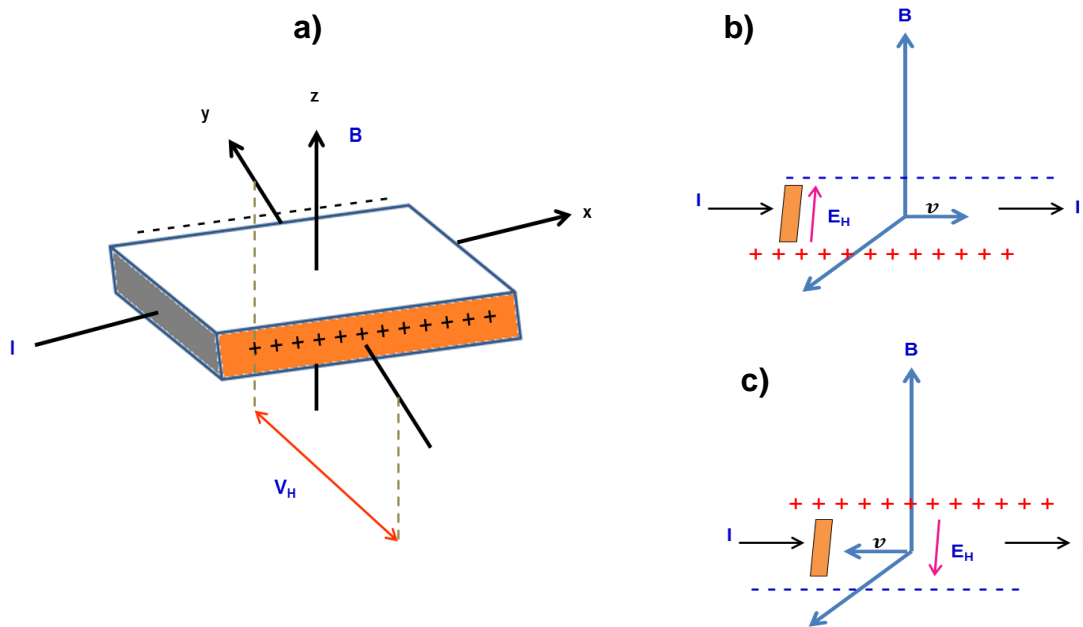


Figura 2.16. a) Esquema del efecto Hall y comportamiento del campo eléctrico en función de la carga de los portadores: b) portadores positivos y c) portadores negativos.

El voltaje Hall se utiliza para determinar el tipo de portadores de carga mayoritarios presentes en el material semiconductor. Si V_H es positivo indica que el semiconductor es tipo p y si V_H es negativo el semiconductor es tipo n.

2.7.8 Foto respuesta

Ésta técnica nos permite determinar la conductividad de un material semiconductor cuando éste es expuesto a una radiación luminosa como lo es la luz visible. Cuando el material semiconductor absorbe la radiación se generan pares electrón - hueco aumentando de ésta manera la conductividad eléctrica del semiconductor. Para que eso suceda los fotones incidentes deben tener una energía igual o mayor a la banda prohibida del semiconductor [3].

Una forma de determinar la conductividad del material es colocando dos contactos eléctricos sobre la película delgada, seleccionando un voltaje fijo y se mide la intensidad de la corriente en condiciones de oscuridad - iluminación - oscuridad en función del tiempo. De ésta manera se puede calcular la conductividad del material en condiciones de oscuridad e iluminación.

La conductividad (σ) es la capacidad de un material de permitir el flujo de la corriente eléctrica y se calcula de la siguiente manera:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad 2.12$$

Donde ρ es la resistividad del material y significa el grado de dificultad que encuentran los electrones en su paso, la expresión 2.13 define la resistividad de la siguiente manera:

$$\rho = \frac{Vbh}{Ix} \quad 2.13$$

Donde V es el voltaje aplicado, b es la longitud de los contactos, h el espesor de la película delgada, I es la corriente y x es la separación de los contactos.

Referencias

- [1] S.L. Loredo, Diseño de celda solares en película delgada usando CuInS_2 , CuInSe_2 y AgInS_2 como capas absorbedoras, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2014. doi:10.13200/j.cnki.cjb.000266.html.
- [2] O.A.R. Ernesto, Thin Films of Cu, In and Sb Chalcogenides as Photovoltaic Absorbers, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2015.
- [3] K. Chopra, S.R. Das, Thin Film Solar Cells, New York, 1983.
- [4] S.M.Sze, Physics of Semiconductor Devices, Second, John Wiley and Sons, Republic of Singapore, 1981.
- [5] P. Jef, A. Vladimir, Thin Film Solar Cells, Fabrication, Characterization and Applications, Wiley Series in Materials for Electronic and Optoelectronic Applications, 2006. doi:10.1002/0470091282.ch9.
- [6] B. Manzanares, José, Tecnologías Fotovoltaicas en Lámina Delgada, 2008. http://api.eoi.es/api_v1_dev.php/fedora/asset/eoi:45348/componente45346.pdf.
- [7] K.H. Kim, S. Kasout, E. V. Johnson, P. Roca I Cabarrocas, Substrate versus superstrate configuration for stable thin film silicon solar cells, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 119 (2013) 124–128. doi:10.1016/j.solmat.2013.05.045.
- [8] K.L. Chopra, P.D. Paulson, V. Dutta, Thin-Film Solar Cells: An Overview, Prog. Photovoltaics Res. Appl. 8 (2004) 69–92. doi:10.1002/pip.541.
- [9] J.O. González Garza, Desarrollo de estructuras fotovoltaicas tipo $\text{CdS}/\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ por medio de técnicas de baja toxicidad y costo, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2013. doi:10.1080/14759390600923600.
- [10] S. Calnan, A.N. Tiwari, High mobility transparent conducting oxides for thin film solar cells, Thin Solid Films. 518 (2010) 1839–1849. doi:10.1016/j.tsf.2009.09.044.
- [11] W. Mahmood, J. Ali, I. Zahid, A. Thomas, A. ul Haq, Optical and electrical studies of CdS thin films with thickness variation, Optik (Stuttg). 158 (2018) 1558–1566. doi:10.1016/j.ijleo.2018.01.045.
- [12] N.S. Priya, S.S.P. Kamala, V. Anbarasu, S.A. Azhagan, R. Saravanakumar, Characterization of CdS thin films and nanoparticles by a simple Chemical Bath Technique, Mater. Lett. 220 (2018) 161–164. doi:10.1016/j.matlet.2018.03.009.
- [13] H.J. Möller, Semiconductors for Solar Cells, 1993.
- [14] A. Kotbi, B. Hartiti, S. Fadili, H. Labrim, A. Ridah, P. Thevenin, Synthesis and characterization of sprayed CIGS thin films for photovoltaic application, Mater. Today Proc. (2019). doi:10.1016/j.matpr.2019.07.537.
- [15] A. Bosio, G. Rosa, N. Romeo, Past, present and future of the thin film CdTe/CdS solar

- cells, *Sol. Energy*. 175 (2018) 31–43. doi:10.1016/j.solener.2018.01.018.
- [16] J.M. Albella, Láminas delgadas y recubrimientos, España, 2003.
- [17] S.M. Pawar, B.S. Pawar, J.H. Kim, O.S. Joo, C.D. Lokhande, Recent status of chemical bath deposited metal chalcogenide and metal oxide thin films, *Curr. Appl. Phys.* 11 (2011) 117–161. doi:10.1016/j.cap.2010.07.007.
- [18] G. Hodes, Chemical solution deposition of semiconductor films, Marcel Dekker, Inc., New York, 2002.
- [19] B.A. Ezekoye, P.O. Offor, V.A. Ezekoye, F.I. Ezema, Chemical Bath Deposition Technique of Thin Films : A Review, (2013) 2–6.
- [20] L. Huang, P.K. Nair, M.T.S. Nair, R.A. Zingaro, E.A. Meyers, Chemical deposition of Bi_2S_3 thin films on glass substrates pretreated with organosilanes, *Thin Solid Films*. 268 (1995) 49–56. doi:10.1016/0040-6090(95)06685-3.
- [21] M. Medles, N. Benramdane, A. Bouzidi, A. Nakrela, H. Tabet-Derraz, Z. Kebbab, C. Mathieu, B. Khelifa, R. Desfeux, Optical and electrical properties of Bi_2S_3 films deposited by spray pyrolysis, *Thin Solid Films*. 497 (2006) 58–64. doi:10.1016/j.tsf.2005.09.186.
- [22] A.U. Ubale, Effect of complexing agent on growth process and properties of nanostructured Bi_2S_3 thin films deposited by chemical bath deposition method, *Mater. Chem. Phys.* 121 (2010) 555–560. doi:10.1016/j.matchemphys.2010.02.021.
- [23] C. Gao, H. Shen, L. Sun, Z. Shen, Chemical bath deposition of Bi_2S_3 films by a novel deposition system, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 7529–7533. doi:10.1016/j.apsusc.2011.03.080.
- [24] H. Moreno-García, S. Messina, M. Calixto-Rodríguez, H. Martínez, Physical properties of chemically deposited Bi_2S_3 thin films using two post-deposition treatments, *Appl. Surf. Sci.* 311 (2014) 729–733. doi:10.1016/j.apsusc.2014.05.147.
- [25] P.K. Nair, L. Huang, M.T.S. Nair, H. Hu, E.A. Meyers, R.A. Zingaro, I. Introduction, Formation of p - type Cu_3BiS_3 absorber thin films by annealing chemically deposited $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-CuS}$ thin films, *Microscope*. (1997) 651–656. doi:doi.org/10.1557/JMR.1997.0099.
- [26] V. Estrella, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Semiconducting Cu_3BiS_3 thin films formed by the solid-state reaction of CuS and bismuth thin films, *Semicond. Sci. Technol.* 4 (2003) 807–814.
- [27] S. Liu, X. Wang, L. Nie, L. Chen, R. Yuan, Spray pyrolysis deposition of Cu_3BiS_3 thin films, *Thin Solid Films*. 585 (2015) 72–75. doi:10.1016/j.tsf.2015.04.025.
- [28] S.G. Deshmukh, A.K. Panchal, V. Kheraj, Development of Cu_3BiS_3 thin films by chemical bath deposition route, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28 (2017) 11926–11933. doi:10.1007/s10854-017-7002-7.
- [29] J. Hernández-Mota, M. Espíndola-Rodríguez, Y. Sánchez, I. López, Y. Peña, E. Saucedo, Thin film photovoltaic devices prepared with Cu_3BiS_3 ternary compound, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 87 (2018) 37–43. doi:10.1016/j.mssp.2018.07.008.

- [30] M. Kumar, C. Persson, Cu_3BiS_3 as a potential photovoltaic absorber with high optical efficiency, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 1–5. doi:10.1063/1.4792751.
- [31] G.K. Gupta, R. Chaurasiya, A. Dixit, Thermodynamic stability and optoelectronic properties of $\text{Cu}(\text{Sb/Bi})(\text{S/Se})_2$ ternary chalcogenides: Promising ultrathin photoabsorber semiconductors, *Sol. Energy.* 177 (2019) 679–689. doi:10.1016/j.solener.2018.11.064.
- [32] M. Cohen, *Elements of X-Ray Diffraction*, Second, 1978.
- [33] A. Hussain, A. Begum, A. Rahman, Effects of annealing on nanocrystalline Bi_2S_3 thin films prepared by chemical bath deposition, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 21 (2014) 74–81. doi:10.1016/j.mssp.2014.01.029.
- [34] R. Baddour-Hadjean, J.P. Pereira-Ramos, Raman Microspectrometry Applied to the Study of Electrode Materials for Lithium Batteries.pdf, *Am. Chem. Soc.* (2010) 1278–1319. doi:10.1021/cr800344k.
- [35] K. Nakamoto, C.W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*, Second, 2003. doi:10.1016/b978-0-12-254105-6.x5000-8.
- [36] R.C. Lord, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Third, 1990. doi:10.1021/ja01083a063.
- [37] G.P. Thomson, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Second, New York, 1992. doi:10.1007/978-1-4612-7653-1.
- [38] <https://nanocienciainforma.wordpress.com/microscopio-de-efecto-tunel-scanning-tunneling-microscope-stm/>, (n.d.).
- [39] <https://www.slideshare.net/vicentz/clase-microscopio-electronico2>, (n.d.).
- [40] M. Riahi, C. Martínez-Tomás, S. Agouram, A. Boukhachem, H. Maghraoui-Meherzi, The effects of thermal treatment on structural, morphological and optical properties of electrochemically deposited Bi_2S_3 thin films, *Thin Solid Films.* 626 (2017) 9–16. doi:10.1016/j.tsf.2017.02.022.
- [41] R.S. Popović, *Hall effect devices*, Second, 2004. <https://www.crcpress.com/Hall-Effect-Devices/Popovic/p/book/9780750308557>.

Capítulo 3

Desarrollo experimental y técnicas de caracterización de películas delgadas de Bi_2S_3 y Cu_3BiS_3

En este capítulo se muestra el desarrollo de películas delgadas de Bi_2S_3 y Cu_3BiS_3 (mediante multicapas $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CuS}$) por el método de depósito por baño químico (*CBD* por sus siglas en inglés) y las condiciones de tratamiento térmico para promover la cristalinidad y obtener la fase deseada, además, de las condiciones empleadas en las técnicas de caracterización de las películas.

3.1 Limpieza de sustratos

La limpieza del sustrato es esencial para asegurar el depósito de materiales, ya que ayuda en gran medida a la adhesión adecuada del material y al depósito homogéneo del mismo sobre la superficie del sustrato [1].

Los sustratos que se utilizaron en la síntesis del material Bi_2S_3 y para el material ternario son sustratos de vidrio (*soda lime glass*), de dimensiones 25 mm x 75 mm x 1mm de la marca Corning y el procedimiento de limpieza de los sustratos se llevó a cabo de la siguiente manera:

1. Los sustratos se lavaron con jabón líquido (alconox, pH neutro).
2. Se enjuagaron los sustratos con corriente de agua e inmediatamente con agua desionizada.
3. Se limpiaron los sustratos en ultrasonido con acetona y etanol por 10 minutos cada uno.
4. Finalmente los sustratos fueron secados bajo flujo de gas N_2 .

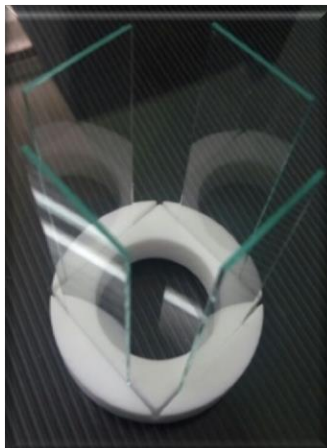


Figura 3.1. Sustratos de vidrio.

3.2 Películas delgadas de Bi_2S_3

Para la síntesis de este compuesto existen antecedentes sobre el proceso de fabricación de películas delgadas por el método de depósito por baño químico. Tomando como referencia las condiciones experimentales reportadas en la literatura [2] se realizaron modificaciones variando el tiempo en cada etapa de depósito y el número de baños con la finalidad de incrementar el espesor de la película (obtener un espesor de al menos 500 nm comparado con el espesor reportado en esa referencia que es de ~ 150 nm).

3.2.1 Síntesis de películas delgadas de Bi_2S_3 por baño químico

Los reactivos utilizados para la síntesis de este material se muestran a continuación:

- Nitrato de bismuto (III) pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) $\geq 98\%$, marca Sigma – Aldrich; como fuente de iones de Bi^{3+} .
- Tioacetamida ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$; TA) al 99%, marca Sigma – Aldrich; como fuente de iones de S^{2-} .
- Trietanolamina ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$; TEA) al 99.88%, marca J.T. Baker; como agente quelante/acomplejante.
- Agua desionizada (H_2O), como solvente.

La solución de reacción consistió en disolver en un vaso de precipitado 0.5 M (0.4948 g) de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ en 2 mL de TEA. Por separado, se preparó 1 M (0.3034 g) de TA en 4 mL de agua desionizada en un vial. En ambos casos se mantuvo en agitación la solución de 15 a 20 minutos. En seguida se agregó la solución de TA a la solución de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ manteniendo la agitación constante y finalmente se adicionó 44 mL de agua desionizada para aforar a 50 mL de volumen. Se retiró el agitador magnético y la solución resultante se colocó en un baño de aceite con una temperatura preestablecida de 45°C . Los sustratos de vidrio prelavados se colocaron de forma vertical dentro de la solución soportados por un anillo de teflón, ver figura 3.2a.

Después de transcurrir cierto tiempo de depósito (20, 30, 40, 50 y 60 minutos) a 45°C (primera etapa de depósito), se retiró el vaso junto con los sustratos y se dejó continuar con el depósito a temperatura ambiente por un determinado tiempo (0.5, 1, 2, 3, 4 y 5 horas (segunda etapa de depósito), ver figura 3.2b).

Una vez terminado el depósito, los sustratos fueron retirados de la solución y se enjuagaron con agua desionizada para remover el exceso de partículas que no fueron adheridas en el sustrato y secados bajo flujo de N_2 .

La película formada sobre el sustrato de vidrio que se situaba hacia la pared del vaso de precipitado se conservó para las caracterizaciones y se removió la capa del otro lado con HCl diluido al 10% como se observa en la figura 3.2c.

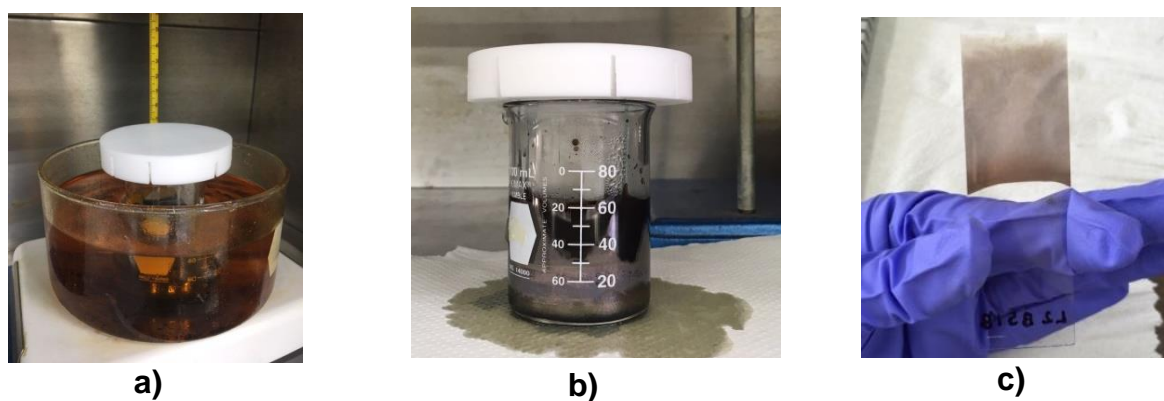
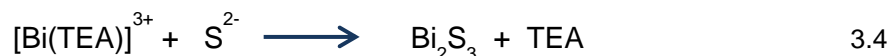
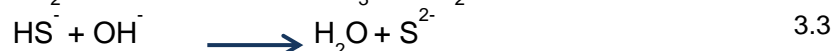
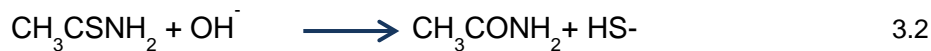
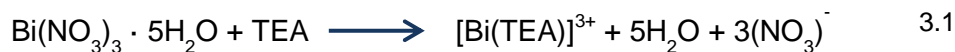


Figura 3.2. a) Sustratos dentro de la solución en la primera etapa de depósito, b) sustratos en la solución en la segunda etapa de depósito y c) película de Bi_2S_3 en una cara del sustrato.

- Mecanismo de reacción

Para depositar la película delgada de sulfuro de Bi_2S_3 se requiere una liberación lenta de los iones Bi^{3+} y S^{2-} en un medio acuoso, los cuáles luego condensarán sobre la superficie del sustrato. El depósito de película delgada de Bi_2S_3 ocurre cuando el producto iónico de Bi^{3+} y S^{2-} excede el producto de solubilidad de Bi_2S_3 [2].

Las reacciones químicas involucradas en la liberación de iones de Bi^{3+} y S^{2-} para la formación de Bi_2S_3 se muestran a continuación:



El $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ produce iones de Bi^{3+} a través de una reacción de disociación, sin embargo, en presencia de TEA los iones de Bi^{3+} forman un complejo y se controla la liberación lenta de los iones Bi^{3+} en la solución. Los iones OH^- que participan en la reacción con la tioacetamida provienen de la reacción del TEA con el agua, de tal forma que la tioacetamida al reaccionar con los iones OH^- libera los iones de S^{2-} a través de una reacción de hidrólisis y finalmente los iones Bi^{3+} reaccionan con los iones S^{2-} para formar partículas de Bi_2S_3 .

3.2.2 Optimización de espesor

- Variación del tiempo en la primera etapa de depósito a 45°C

Con el fin de obtener mayor espesor, se realizaron pruebas variando el tiempo de depósito a 20, 30, 40, 50 y 60 minutos. Posteriormente las películas fueron tratadas térmicamente para la medición de espesor.

Una vez identificado el máximo espesor alcanzado, se estableció el tiempo de depósito para la primera etapa.

- Variación del tiempo en la segunda etapa de depósito a temperatura ambiente

Transcurrida la primera etapa de depósito de acuerdo a los parámetros establecidos en función del máximo espesor encontrado, se continuó la optimización del tiempo de depósito para la segunda etapa a temperatura ambiente variando el tiempo a 0.5, 1, 2, 3, 4 y 5 horas. Las películas se sometieron a tratamiento térmico para su posterior evaluación de espesor.

- Variación del número de baños químicos

Partiendo de los experimentos anteriormente mencionados, donde se encontró que el máximo espesor alcanzado fue de ~ 320 nm (el cuál es menor que la meta propuesta), se decidió incrementar el espesor de la película delgada de Bi_2S_3 , empleando un segundo baño secuencial.

Para eso, se fabricaron nuevamente películas de Bi_2S_3 con un baño químico (BS1) utilizando los parámetros optimizados en la primera y segunda etapa de depósito, y se colocaron de nuevo dentro de una solución precursora recién preparada.

Las películas obtenidas del segundo baño secuencial (BS2) fueron comparadas con las películas BS1 en el capítulo 4.

3.3 Película delgada de Cu_3BiS_3

Para la síntesis del material ternario por multicapas vidrio/ Bi_2S_3 / CuS , se proponen dos rutas de síntesis para el depósito de CuS por baño químico. En la figura 3.3 se muestra el diagrama que resume los experimentos que conforman la presente sección.

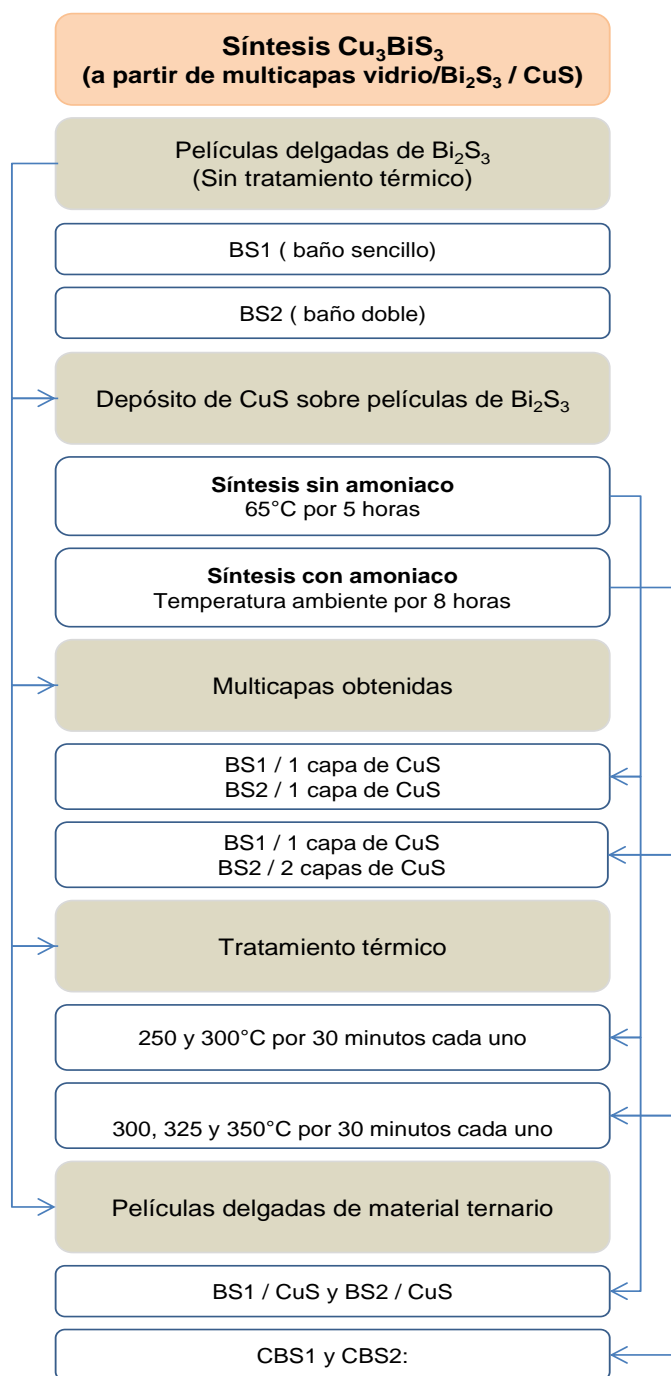
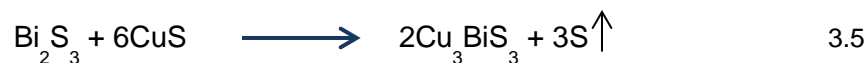


Figura 3.3. Esquema que muestra la secuencia de los experimentos realizados para obtener el material Cu_3BiS_3 .

Para obtener el material ternario Cu_3BiS_3 , se trabajó mediante la elaboración de multicapas $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CuS}$ y se analizó cuidadosamente la reacción química involucrada entre Bi_2S_3 y CuS como se observa en la ecuación 3.5.



Basándose en la reacción química en función de sus concentraciones molares se calculó el espesor requerido de cada multicapa partiendo de la expresión de la densidad (ρ):

$$\rho = \frac{n \times PM}{A \times h} \quad 3.6$$

Donde n es el número de moles, PM es el peso molecular, A y h es el área y el espesor de la película depositada respectivamente.

Utilizando las densidades de masa (Bi_2S_3 , 6.7 g/cm³; CuS , 4.76 g/cm³), el peso molecular (Bi_2S_3 , 514.15 g/mol; CuS , 95.60 g/mol) y el área de depósito de 2.5 cm x 3 cm en el caso de nuestro arreglo experimental, se estimó que la relación de espesores para tener una reacción completa según la estequiometría es Bi_2S_3 : CuS ; 1:1.5.

Una vez conociendo las relaciones de espesores se procedió a la elaboración de multicapas. Es importante mencionar que las condiciones experimentales del CBD para depositar película delgada de CuS no fueron optimizadas ni tampoco fueron caracterizadas tal como se hizo con las películas de Bi_2S_3 , ya que éstas películas se fabricaron por CBD siguiendo las condiciones de síntesis que fueron desarrolladas y caracterizadas previamente por el grupo de trabajo de la Dra. Pal y se encuentran ya publicados [3][4].

Se depositaron las películas de CuS por la técnica de CBD utilizando dos diferentes soluciones precursoras, la mayor diferencia entre ambas es el pH. Una sin amoníaco (pH neutro) y otra con amoníaco y NaOH (pH altamente alcalino). Cabe mencionar, que en el grupo de trabajo ya se tenían los resultados de la variación de espesor contra tiempo de depósito utilizando las dos diferentes soluciones.

3.3.1 Síntesis de multicapa $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CuS}$ empleando el baño de CuS sin amoníaco y pH neutro

Para el depósito de CuS se utilizaron los siguientes reactivos:

- Cloruro de cobre (II) dihidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) $\geq 99\%$, marca Sigma – Aldrich; como fuente de iones de Cu^{2+} .
- Tiosulfato de Sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) al 100%, marca J.T Baker; como fuente de iones de S^{2-} .
- Dimetiltiourea ($\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$) al 99%, marca Aldrich; como fuente de iones de S^{2-} .
- Agua desionizada (H_2O) como solvente.

La solución precursora se preparó mediante la adición secuencial de 5 mL de CuCl_2 0.5 M (0.4305 g), 9 mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1 M (2.2335g), 10 mL de dimetiltiourea 0.5 M (0.5261 g) y agua desionizada para obtener el volumen final de 100 mL (manteniendo agitación constante). Se retiró el agitador magnético y la solución se colocó en un baño de aceite con una temperatura preestablecida de 65°C e inmediatamente se colocaron las películas prefabricadas de BS1 y BS2 sin tratamiento térmico de forma vertical dentro de la solución utilizando el porta sustrato de teflón (ver figura 3.4a). Basándose en la relación del espesor relativo entre Bi_2S_3 y CuS obtenido por la ecuación 7 de la sección 3.3 y además de apoyarse en los resultados publicados sobre la variación del espesor contra tiempo en la referencia [3], se decidió proceder la reacción durante 5 h ya que a esa condición se obtiene la película de CuS con la fase hexagonal covelita pura.

Transcurrido el tiempo de depósito las multicapas de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CuS}$ se retiraron del baño, se enjuagaron con agua desionizada para remover el exceso de partículas no adheridas y se utilizó flujo de N_2 para secarlas, ver figura 3.4 b-c.

La película formada sobre la película de BS que se situaba hacia la pared del vaso de precipitado se conservó para las caracterizaciones y se removió la capa del otro lado con HCl diluido al 10%.

Las películas resultantes BS1/ CuS y BS2/ CuS se analizaron en el capítulo 4.

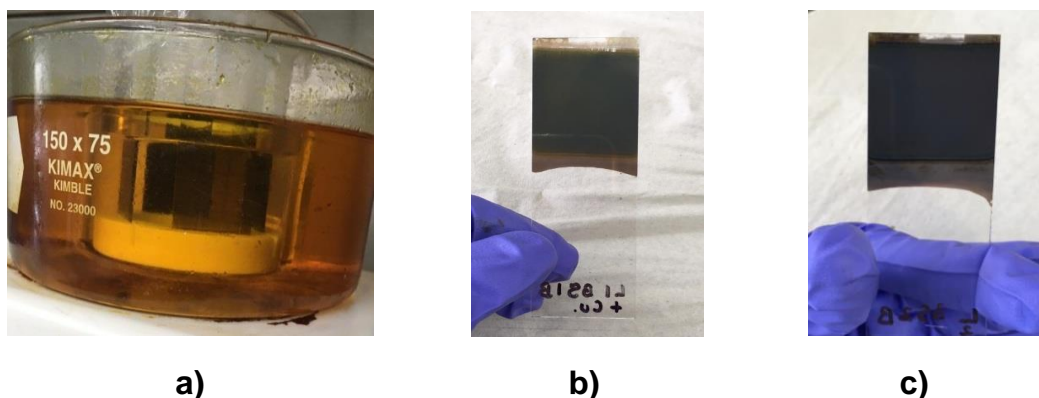


Figura 3.4. a) Películas prefabricadas BS1 y BS2 dentro de la solución precursora de CuS a 65°C, b) formación de multicapa BS1/CuS y c) multicapa BS2/CuS.

3.3.2 Síntesis de multicapa $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CuS}$ empleando el baño de CuS con amoníaco y pH alcalino

Los reactivos utilizados para depositar CuS se indican a continuación:

- Cloruro de cobre (II) dihidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) $\geq 99\%$, marca Sigma – Aldrich; como fuente de iones de Cu^{2+} .
- Tiourea ($(\text{NH}_2)_2\text{CS}$) al 99%, marca J.T. Baker; como fuente de iones de S^{2-} .
- Trietanolamina ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$ /TEA) al 99.88%, marca J.T. Baker; como agente quelante/acomplejante.
- Hidróxido de amonio (NH_4OH) al 29%, marca J.T. Baker, para ajustar el pH.
- Hidróxido de sodio (NaOH) $\geq 98\%$, marca Sigma – Aldrich, para ajustar el pH.
- Agua desionizada (H_2O), como solvente.

Al inicio se preparan las siguientes soluciones: 15 ml de 0.5 M de CuCl_2 , 10 mL de 1 M de NaOH y 15 mL de 0.5 M de $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$.

De forma secuencial y manteniendo en agitación constante se adicionó en un vaso de precipitado (de 100 mL de capacidad) la solución de CuCl_2 y 5 mL de TEA y se dejó agitar durante 15 min para la formación del complejo quelante entre Cu^{2+} y TEA, en seguida se agregó 10 mL de NH_4OH , la solución de NaOH , la solución de tiourea y agua desionizada para obtener un volumen de 100 mL.

Después de añadir todos los componentes, la solución se mantuvo en un baño de aceite a temperatura ambiente y se colocaron los sustratos recubiertos con BS1 y BS2 sin tratamiento térmico dentro de la solución de forma vertical. Tomando en cuenta la relación del espesor entre $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CuS}$ y analizando los resultados obtenidos por el grupo de trabajo, se decidió continuar el depósito durante 8h ya que a esa condición se obtiene la fase covelita del CuS y del espesor requerido. Finalizando el tiempo de depósito, se retiraron las películas BS1/CuS1 y BS2/CuS1 siguiendo los pasos como se mencionó en la sección anterior 3.3.2.

Las películas BS2/CuS1 (2 baños de Bi_2S_3 y 1 baño de CuS), se les depositó un segundo baño de CuS siguiendo los pasos mencionados en esta sección.

Finalmente, se obtuvieron las películas BS1/CuS1 y BS2/CuS2 identificadas como CBS1 y CBS2 respectivamente, que fueron caracterizadas y analizadas en el capítulo 4.

3.4 Tratamiento térmico

Las películas de Bi_2S_3 y $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CuS}$ fueron sometidas a tratamiento térmico para favorecer la cristalinidad y obtener la fase deseada. El tratamiento térmico se efectuó en un horno tubular de la marca MTI modelo OTF1200x (figura 3.5), utilizando una atmósfera inerte de gas nitrógeno.



Figura 3.5. Horno tubular utilizado para tratamiento post-depósito.

- Procedimiento previo antes de realizar el tratamiento térmico

Una vez que las muestras se introdujeron en la parte central del horno tubular, se sellaron ambos extremos y se realizó el siguiente procedimiento:

1. Se purgó la cámara hasta alcanzar una presión de $\sim 8.6 \times 10^{-2}$ torr.
2. En seguida, por uno de los extremos del tubo se introdujo un flujo de N_2 hasta conseguir una presión de $\sim 1.03 \times 10^3$ torr, inmediatamente se cerró el flujo de N_2 .

Este procedimiento se efectuó tres veces con el objetivo de eliminar el aire presente en la cámara y la posible oxidación de las muestras.

3. Finalizando el purgado, se alimentó el horno nuevamente con N_2 hasta lograr una presión cercana a la atmosférica (5.98×10^2 torr) y se llevó a cabo el tratamiento térmico.

3.4.1 Tratamiento térmico del Bi_2S_3

Las películas de Bi_2S_3 se trataron térmicamente a 200°C por 30 minutos siguiendo una rampa de calentamiento que se presenta en la figura 3.6.

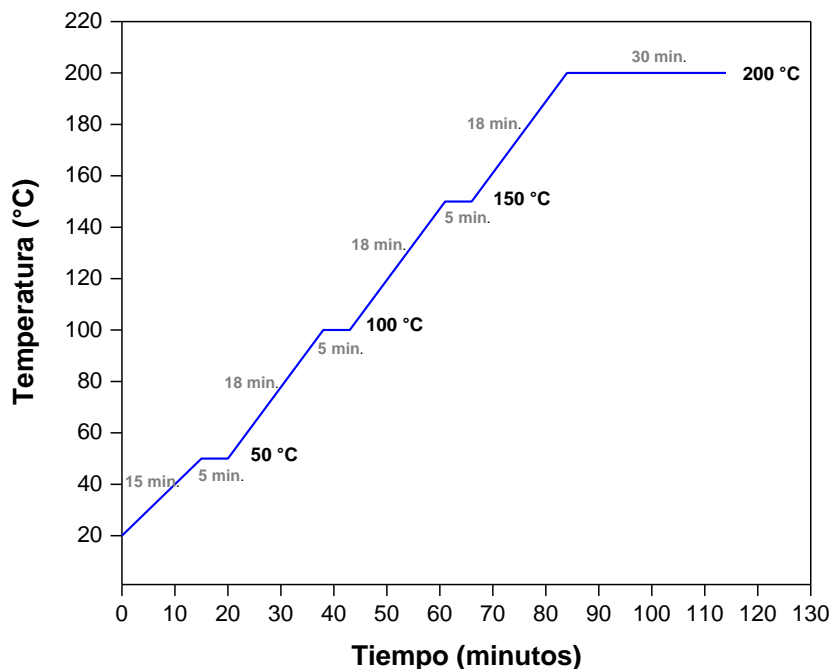


Figura 3.6. Rampa de temperatura para las películas de Bi_2S_3 .

3.4.2 Tratamiento térmico de la multicapa de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CuS}$ para obtener el compuesto ternario de Cu_3BiS_3

El tratamiento térmico de las multicapas de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CuS}$ sintetizadas sin amoníaco y pH neutro se sometieron a un temperatura de 250 y 300°C durante 30 minutos; mientras que las multicapas obtenidas con amoníaco y pH alcalino recibieron distintas temperaturas de tratamiento de 300, 325 y 350°C por 30 minutos, ver figura 3.7. La variación de la temperatura se debió a que los resultados estructurales donde se depositó CuS sin amoníaco, señalaron que la temperatura de 250°C no fue suficiente para la formación del ternario, por lo que se requirió una mayor temperatura para obtener la fase deseada.

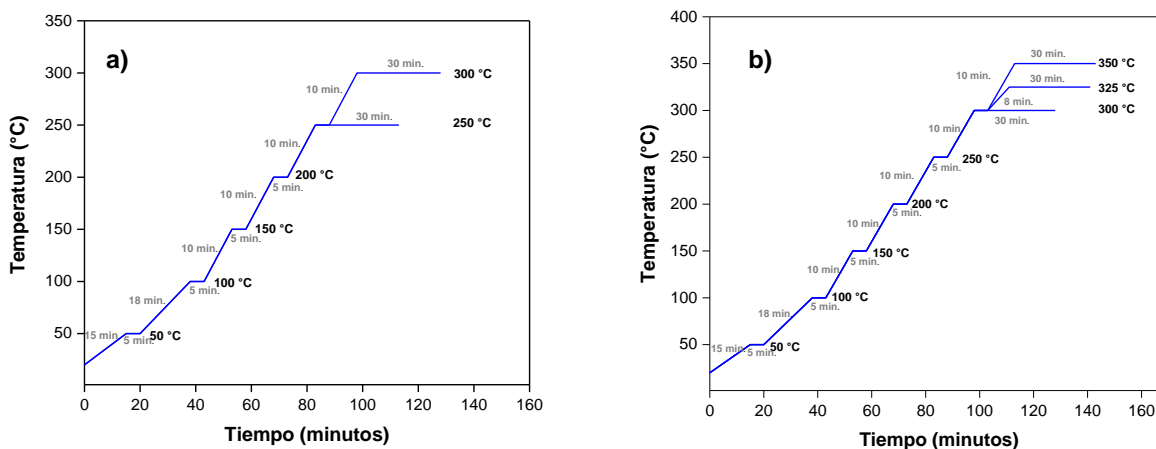


Figura 3.7. Rampa de tratamiento térmico de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CuS}$ sintetizadas a) sin amoníaco - pH neutro y b) con amoníaco - pH alcalino.

Finalmente, en la figura 3.8 se presenta un esquema donde se puede visualizar las multicapas de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CuS}$ depositadas sobre el sustrato de vidrio antes y después del tratamiento térmico. La formación del Cu_3BiS_3 a partir de apilamiento de capas binarias del CuS y Bi_2S_3 se debe a la difusión interfacial de los iones en estado sólido [5][6].

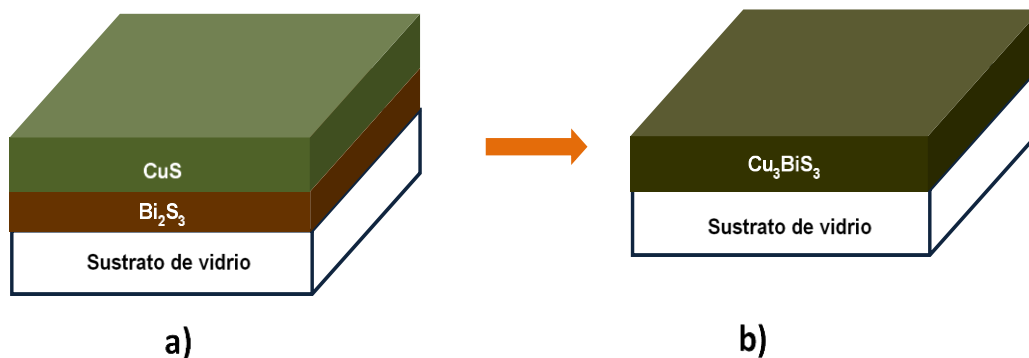


Figura 3.8. Esquema de multicapas $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CuS}$: a) Sin tratamiento térmico y b) después del tratamiento térmico.

3.5 Equipos de caracterización y condiciones de medición

A continuación se presentan los parámetros utilizados en las técnicas de caracterización empleadas para analizar las propiedades físicas de las películas delgadas con la finalidad de comprobar la naturaleza del material. La obtención de información consistió en la interacción de la muestra en estudio con una señal (radiación electromagnética, láser y señal eléctrica) y el resultado debido a la perturbación del material nos proporcionó información acerca de las propiedades estructurales, morfológicas, de composición química, óptica y eléctrica.

3.5.1 Perfilometría

Para determinar el espesor de las películas delgadas de Bi_2S_3 y multicapas $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CuS}$, previamente se hizo un escalón sobre las películas para medir la diferencia de altura de la capa con respecto al sustrato. Se utilizó un perfilómetro marca Dektak 150 con una punta de $12.5\ \mu\text{m}$ de diámetro, el recorrido fue de $2000\ \mu\text{m}$ a lo largo de la superficie de la muestra y se aplicó una fuerza de $3.00\ \text{mg}$ para la determinación de espesor.

3.5.2 Difracción de rayos X (DRX)

Los espectros de difracción de rayos X de las películas delgadas de Bi_2S_3 , se obtuvieron usando un difractor Rigaku D/Max – 2000 utilizando una radiación monocromática de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) en modalidad de haz rasante $\delta = 0.5^\circ$. La medición se realizó en un intervalo 2θ de 10 a 70° .

3.5.3 Espectroscopia Raman

En este trabajo, para el análisis estructural de las películas delgadas se realizaron las mediciones en un espectrómetro micro Raman Horiba Jobin Yvon HR800 equipado con un microscopio óptico Olympus BX41 y un láser He – Ne ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) como fuente de excitación en el rango de $90 - 1000 \text{ cm}^{-1}$.

Tanto para las películas delgadas de Bi_2S_3 y las multicapas $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CuS}$ se utilizó una lente objetiva de 50X y filtro D1 de densidad neutral para evitar cualquier cambio estructural del material provocado por el láser.

3.5.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Para la caracterización morfológica superficial de las películas delgadas de Bi_2S_3 y multicapas $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CuS}$, se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM por sus siglas en inglés) modelo HITACHI S-5500 con un voltaje de aceleración de 5kV a distintas ampliaciones de x500 a x50,000.

3.5.5 Espectroscopia de Energía Dispersiva de rayos X (EDS)

El análisis de composición química fue obtenido usando un detector de energía dispersiva de rayos X acoplado con el FESEM con un voltaje de aceleración de 20 kV.

3.5.6 Espectroscopia UV – Vis

Para las caracterizaciones ópticas de las películas delgadas de Bi_2S_3 y Cu_3BiS_3 se utilizó el espectro de transmitancia óptica obtenido mediante un espectrofotómetro UV-Vis –NIR Cary

5000 modelo marca Varian en el rango de longitud de onda de 350 a 1500 nm con el fin de calcular el coeficiente de absorción y la brecha de banda prohibida.

3.5.7 Efecto Hall

En este trabajo, las propiedades eléctricas se obtuvieron mediante el sistema de mediciones de efecto Hall (Ecopia HMS – 5300). Antes de realizar las mediciones de efecto Hall a cada película delgada de Bi_2S_3 , se colocaron cuatro electrodos de Ag como contactos con la configuración de van der Pauw para las mediciones eléctricas. Posteriormente, las mediciones de efecto Hall se realizaron a temperatura ambiente, empleando un campo magnético $B= 0.5\text{T}$ y una corriente de saturación adecuada para cada muestra.

3.5.8 Foto respuesta

Para las mediciones de las propiedades eléctricas, previamente se pintaron en la superficie de la película delgada BS2 dos contactos eléctricos de plata con configuración coplanar (5 mm de longitud y 5 mm de separación). Se utilizó una fuente de voltaje programable Keithley 230 y un electrómetro Keithley modelo 619, se realizaron 6 ciclos de medición (5 seg. en luz y 10 seg. en oscuridad) con intervalo de 0.5 seg. y aplicando un voltaje de 1 V bajo iluminación de 1000 W/m^2 .

Referencias

- [1] B.A. Ezekoye, P.O. Offor, V.A. Ezekoye, F.I. Ezema, Chemical Bath Deposition Technique of Thin Films : A Review, (2013) 2–6.
- [2] A. Hussain, A. Begum, A. Rahman, Effects of annealing on nanocrystalline Bi_2S_3 thin films prepared by chemical bath deposition, Mater. Sci. Semicond. Process. 21 (2014) 74–81. doi:10.1016/j.mssp.2014.01.029.
- [3] C.J. Diliégros-Godines, D.I. Lombardero-Juarez, R. Machorro-Mejía, R.S. González, M. Pal, Electrical properties and spectroscopic ellipsometry studies of covellite CuS thin films deposited from non ammoniacal chemical bath, Opt. Mater. (Amst). 91 (2019) 147–154. doi:10.1016/j.optmat.2019.03.022.
- [4] M. Pal, N.R. Mathews, E. Sanchez-Mora, U. Pal, F. Paraguay-Delgado, X. Mathew, Synthesis of CuS nanoparticles by a wet chemical route and their photocatalytic activity, J. Nanoparticle Res. 17 (2015). doi:10.1007/s11051-015-3103-5.
- [5] A. Hussain, R. Ahmed, N. Ali, N.M. Abdel-Salam, K. bin Deraman, Y.Q. Fu, Synthesis and characterization of thermally evaporated copper bismuth sulphide thin films, Surf. Coatings Technol. 320 (2017) 404–408. doi:10.1016/j.surfcoat.2016.12.012.
- [6] V. Estrella, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Semiconducting Cu_3BiS_3 thin films formed by the solid-state reaction of CuS and bismuth thin films, Semicond. Sci. Technol. 4 (2003) 807–814.

Capítulo 4

Resultados y discusión

Este capítulo proporciona una discusión completa sobre los resultados obtenidos en la caracterización de las propiedades estructurales, morfológicas, de composiciones químicas, ópticas y eléctricas de películas delgadas de Bi_2S_3 y Cu_3BiS_3 . Las películas fueron sintetizadas utilizando la técnica de depósito por baño químico como se describe en el capítulo anterior.

4.1 Películas delgadas de Bi_2S_3

4.1.1 Optimización de espesor

- Variación del espesor de la película con el tiempo en la primera etapa de depósito

En la figura 4.1 se puede observar la variación del espesor de las películas de BS1 (baño sencillo) a diferentes tiempos de depósito (20, 30, 40, 50 y 60 minutos) con una temperatura del baño a 45°C (1er etapa) sin tratamiento y tratadas térmicamente. Cabe mencionar que las películas no fueron sometidas en la segunda etapa de depósito.

En la figura 4.1 se observa que las películas sin tratamiento térmico alcanzan un máximo de espesor de ~ 310 nm a los 40 minutos de depósito y esto se debe a que la velocidad de formación de la película se iguala la velocidad de disolución de ésta ($\text{IP} = K_{\text{SP}}$). Posterior a ese tiempo el espesor de la película comienza a disminuir debido a que el IP es menor que el producto de solubilidad [1].

Cuando la película de BS1 es sometida a tratamiento térmico, los iones tienen suficiente energía para difundirse y ocupar los sitios favorables en la red cristalina y eventualmente debido al acomodo de los átomos la película se compacta/densifica provocando una disminución en el espesor.

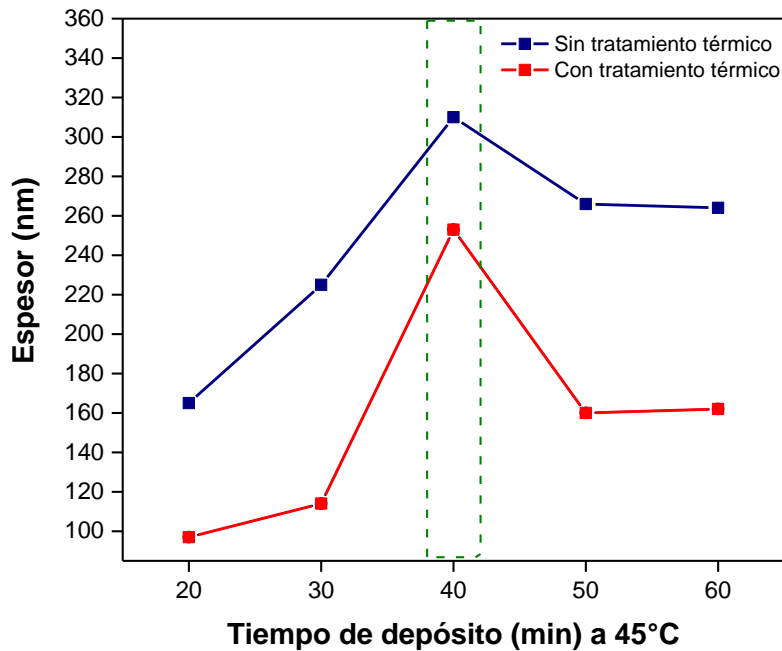


Figura 4.1. Variación del espesor de la película delgada de BS1 contra tiempo de depósito en la primera etapa de síntesis a 45°C antes y después del tratamiento térmico.

- Variación del espesor de la película con el tiempo en la segunda etapa de depósito

La figura 4.2 muestra la variación del espesor de las películas BS1 contra el tiempo de depósito antes y después del tratamiento térmico. Es importante mencionar que el depósito se llevó a cabo aplicando la primera etapa (45°C por 40 minutos) y continuando con la segunda etapa de depósito variando el tiempo de 0.5h, 1h, 2h, 3h, 4h y 5h.

En la gráfica se puede observar que conforme se aumenta el tiempo de depósito el espesor se va incrementando hasta alcanzar un máximo de ~ 324 nm a las 2 horas en las películas sin tratamiento térmico y posterior al tratamiento se obtiene un espesor de ~290 nm.

A pesar de que los resultados demostraron que al aplicar una segunda etapa de depósito a temperatura ambiente por 2 horas alcanza un espesor (~324 nm) casi similar a la primera etapa de depósito (~310 nm), se puede observar en la figura 4.3 que si hay una diferencia en la morfología de las películas en cada etapa. Como se puede apreciar en la figura 4.3b al aplicar una segunda etapa de depósito se favorece el crecimiento de los núcleos viéndose reflejado en el tamaño de grano, por otro lado, existe una mayor área cubierta de material sobre la superficie del sustrato.

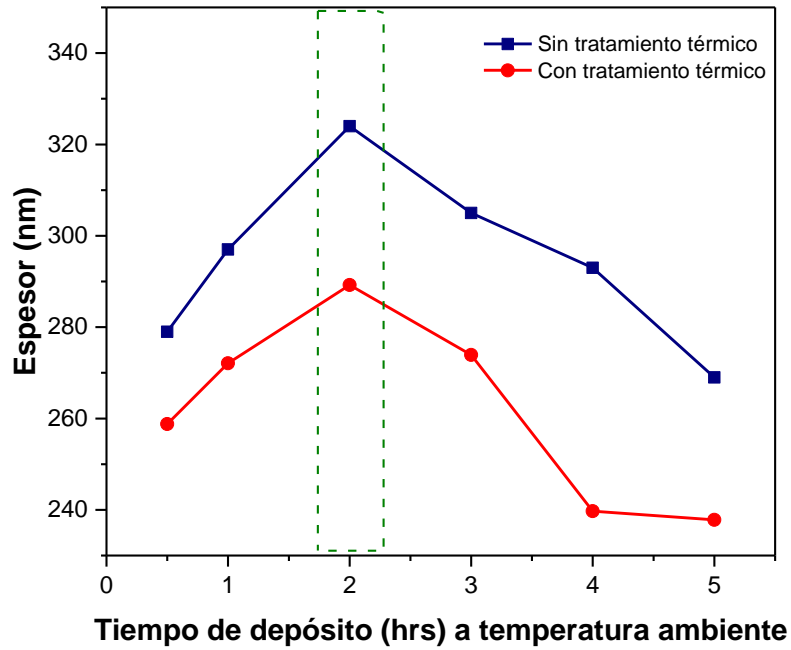


Figura 4.2. Variación del espesor de la película delgada de BS1 contra tiempo de depósito a temperatura ambiente antes y después del tratamiento térmico.

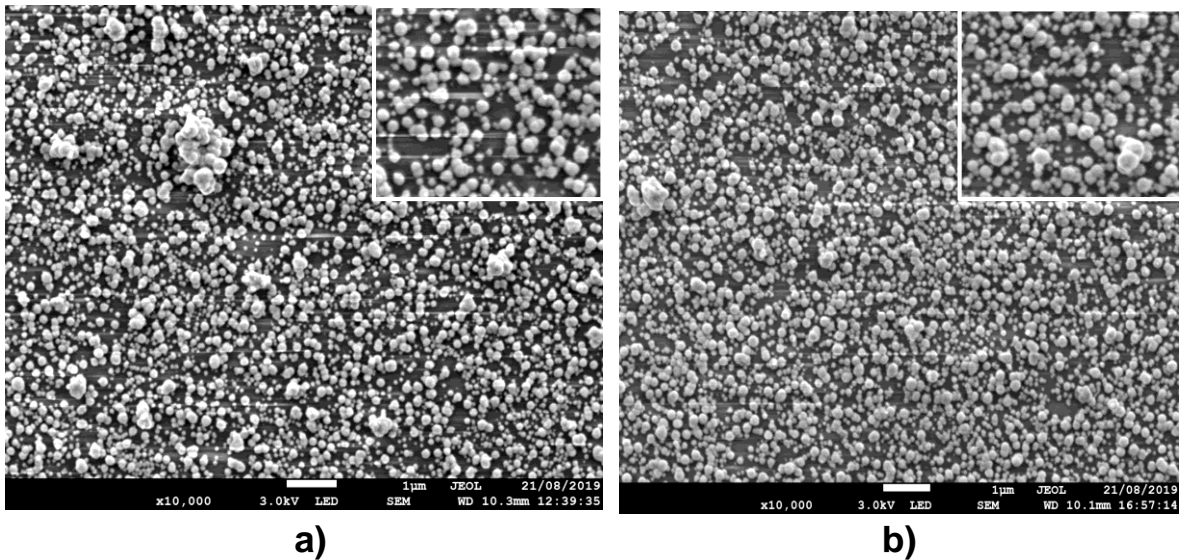


Figura 4.3. Micrográficas de películas delgadas de Bi_2S_3 antes del tratamiento térmico: a) Primera etapa de depósito a 45°C por 40 minutos y b) segunda etapa de depósito a temperatura ambiente por 2 horas (previa etapa de depósito a 45°C por 40 minutos).

Con los resultados obtenidos se establecieron los parámetros para el crecimiento de las películas: Primera etapa de depósito a 45°C por 40 minutos, seguido de la segunda etapa de depósito a temperatura ambiente por 2 horas.

- Variación del espesor de la película con el número de baños químicos

Con la finalidad de obtener un mayor espesor (aproximadamente de 500 nm o más), se realizó un segundo baño de depósito secuencial sobre la película prefabricada de BS1. La figura 4.4 muestra la variación de espesor con respecto al de un solo baño. Se puede apreciar que el segundo baño favorece el incremento de espesor más del doble, antes de tratar térmicamente con respecto al primer baño.

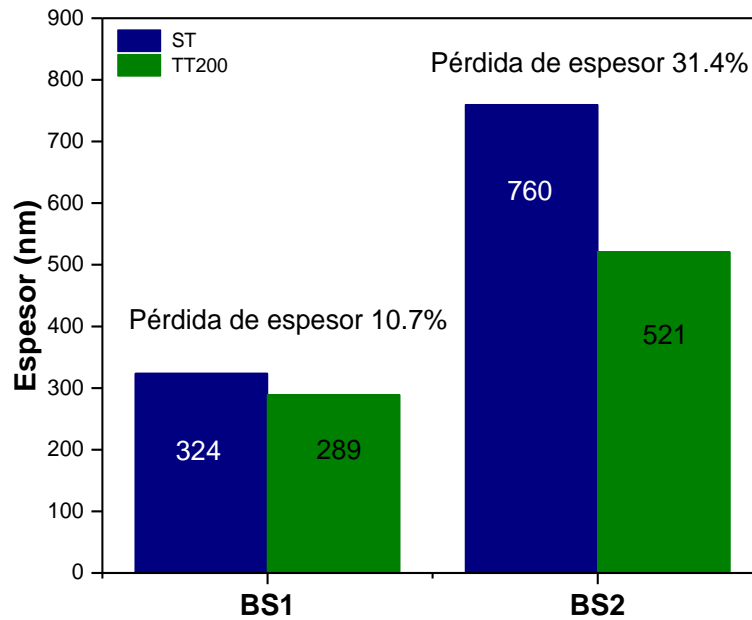


Figura 4.4. Variación del espesor de la película delgada de BS1 y BS2 antes y después del tratamiento térmico.

Por otro lado, la pérdida de espesor después del tratamiento térmico puede atribuirse a que el material se sublima. Si bien, la temperatura de fusión del Bi_2S_3 en bulto es de 685°C, al tener una película delgada las propiedades físicas cambian. Otro factor que también puede influir es el apilamiento de capas, ya que como se puede observar en la figura 4.4, conforme incrementa el número de capas el porcentaje de pérdida de espesor aumenta. Probablemente en la interface de las capas, el material no se encuentra adherido de forma compacta por lo que al dar tratamiento térmico la película se densifica debido al reacomodo de las partículas, por lo que el espesor disminuye.

En las siguientes secciones se presentan los resultados correspondientes a las muestras de BS1 y BS2 en cuanto a sus propiedades estructurales, de morfología, de composición química, óptica y eléctrica.

4.1.2 Caracterización estructural

4.1.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

En la figura 4.5 se muestra la difracción de rayos-X (DRX) en modalidad de haz rasante $\delta = 0.5^\circ$. En el difractograma se puede observar que la película Bi_2S_3 sin tratamiento térmico es amorfa y las películas tratadas térmicamente BS1 y BS2 muestran la formación de la fase bismutinita, al coincidir las posiciones y las intensidades relativas de los picos con el patrón de difracción del mineral Bi_2S_3 en su fase ortorrómbica (PDF #17-0320) y su pico principal corresponde al plano de difracción (130), por lo que se concluye que la fase deseada está presente. En la tabla 4.1 se resume la comparación de los valores de 2θ obtenidos en el presente trabajo con respecto a los reportados en fichas PDF y su correspondiente plano cristalino.

Cabe destacar que la película de BS2 muestra picos con mayor intensidad, más definidos y la anchura de los picos es más reducida comparada con la película de BS1, lo que indica una mejora en la cristalinidad.

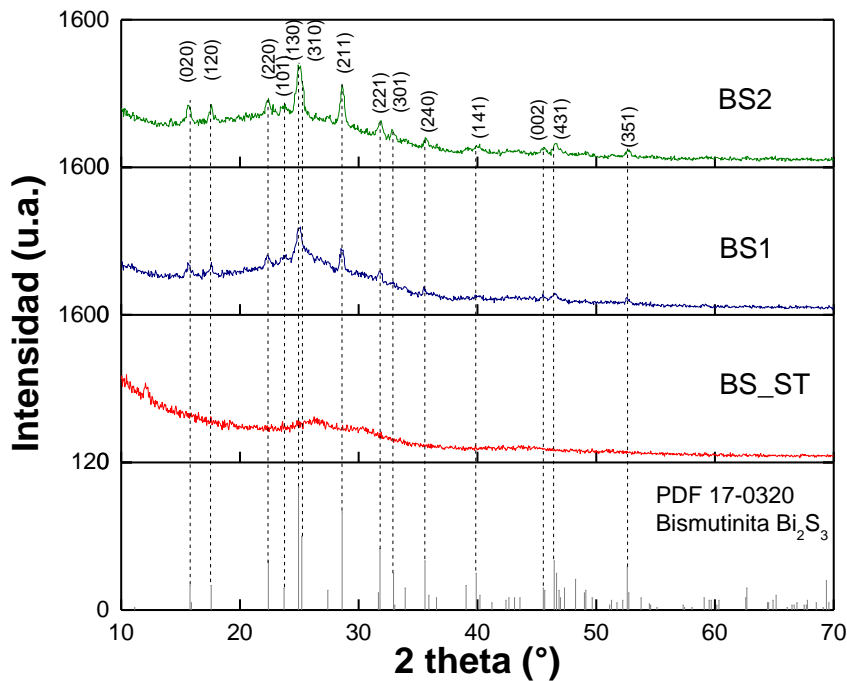


Figura 4.5. Difractograma de rayos - X de películas delgadas de Bi_2S_3 sin tratamiento térmico (BS_ST) y con tratamiento térmico (BS1 y BS2).

Tabla 4.1. Posición de los picos de DRX (2θ en grados) y correspondientes planos cristalinos de las películas delgadas de BS1 y BS2 con tratamiento térmico.

Plano	2 θ	
	PDF #17-0320	Obtenido
(0 2 0)	15.801	15.773
(1 2 0)	17.582	17.597
(2 2 0)	22.393	22.401
(1 3 0)	24.928	24.924
(3 1 0)	25.208	25.201
(2 1 1)	28.605	28.61
(2 2 1)	31.796	31.847
(3 0 1)	32.939	32.825
(2 4 0)	35.582	35.649
(0 0 2)	45.545	45.586
(4 3 1)	46.458	46.576
(3 5 1)	52.616	52.666

Con la información obtenida del difractograma se calculó el tamaño del cristalito (D) de acuerdo a la ecuación 2.5:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde λ (1.5406 Å) es la longitud de onda de la fuente de radiación ($\text{CuK}\alpha$), β es la anchura a la altura media del pico más intenso en radianes, θ es el ángulo de Bragg.

Se encontró que el tamaño de cristalito para ambas películas es de aproximadamente 20 nm.

Por otro lado, se calcularon los parámetros de red (tabla 4.2) haciendo uso de la ley de Bragg y de la ecuación para una estructura ortorrómbica, ecuación 4.1 y 4.2 respectivamente:

$$\frac{1}{d^2} = \left[\frac{2\text{sen}\theta}{n\lambda} \right]^2 \quad 4.1$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad 4.2$$

Donde d es la distancia interplanar en Å; h, k, l son los índices de Miller y a, b, c son los parámetros de red en Å.

Para una estructura ortorrómbica $a \neq b \neq c$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Se calculó la tensión de la red (ϵ) mediante la ecuación 2.6:

$$\epsilon = \frac{\beta}{\tan\theta}$$

Y la densidad de dislocación (δ) a partir de la expresión 2.7:

$$\delta = \frac{1}{D^2}$$

De la tabla 4.2, se encontró que la tensión de la red y la densidad de dislocación disminuyen conforme se aumenta el número de baños en la película. Esto puede atribuirse a la disminución de las imperfecciones y dislocaciones de las películas al aumentar el espesor [2].

Tabla 4.2. Parámetros estructurales calculados de películas delgadas de Bi₂S₃ con tratamiento térmico.

Muestra	Planos analizados	Parámetros de red			Planos analizados	Tensión de la red	Densidad de dislocación
		a (Å)	b (Å)	c (Å)		ϵ	δ (nm ⁻²)
PDF #17-0320	(020), (120), (211)	11.149	11.304	3.981	(211), (221)	2.6E-02	2.42E-03
BS1		11.156	11.2833	3.568			
BS2		11.092	11.295	3.573			

La desviación de los parámetros de la red indica la presencia de tensión intrínseca en las películas. La tensión es uno de los factores más importantes que afecta a las propiedades estructurales, provocando un desajuste en la geometría en los límites de la interface entre la red cristalina de la película y del sustrato [3].

4.1.2.2 Espectroscopia micro Raman

La espectroscopia Raman constituye una herramienta poderosa para obtener información más detallada acerca de las propiedades estructurales de materiales sólidos. La figura 4.6 muestra los espectros Raman de las películas de Bi_2S_3 .

Zhao y sus colaboradores realizaron un estudio profundo empleando cálculos de primeros principios para determinar los modos vibracionales de nanoestructuras Bi_2S_3 en su fase cristalina ortorrómbica y determinaron 60 modos fonónicos, de los cuáles 27 son activos en Raman (A_g , B_{1g} , B_{2g} y B_{3g}) [4].

En este trabajo se puede observar que la película BS2 presenta dos bandas intensas a 238 y 262 cm^{-1} que corresponden a modos vibracionales A_g y B_{1g} , y dos bandas de menor intensidad en las posiciones 99 y 187 cm^{-1} atribuidas a los modos vibracionales A_g ; mientras que la película BS1 presentó bandas no tan definidas ni pronunciadas. De acuerdo con Zhao et al., los modos vibracionales detectados en ambas películas corresponden al Bi_2S_3 en su estructura ortorrómbica.

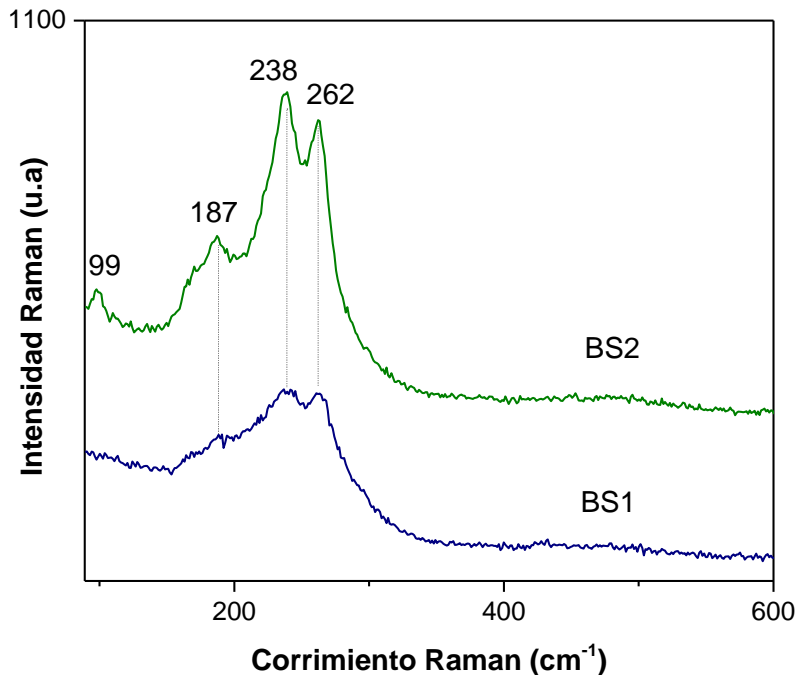


Figura 4.6. Espectro Raman de películas delgadas de Bi_2S_3 con tratamiento térmico.

Cabe mencionar que la intensidad de las bandas del Bi_2S_3 está fuertemente relacionada con la longitud de onda de excitación. En el estudio realizado por Zhao, detectaron que la intensidad Raman es más fuerte cuando se utiliza una fuente de excitación con $\lambda = 532 \text{ nm}$ en

comparación a una excitación de 632.8 nm y 785 nm. Incluso existen algunos modos vibracionales que exhiben una preferencia notable a la excitación de 532 nm, es decir, que solo son identificados cuando se aplica una excitación de 532 nm. Por lo anterior, se puede observar que los espectros de las películas BS1 y BS2 no son tan intensos, debido a que se utilizó una fuente de excitación de 632.8 nm, sin embargo, los resultados son coherentes con lo reportado en literatura.

Además, se puede concluir que la muestra de BS2 en comparación con la muestra BS1 presenta señales más intensas y definidas, lo que indica una mejora en la cristalinidad.

4.1.3 Caracterización morfológica mediante SEM

Se analizó la morfología de las películas mediante SEM y en la figura 4.7 se presentan las imágenes SEM y el histograma de distribución de tamaño de partícula de las películas BS1 y BS2.

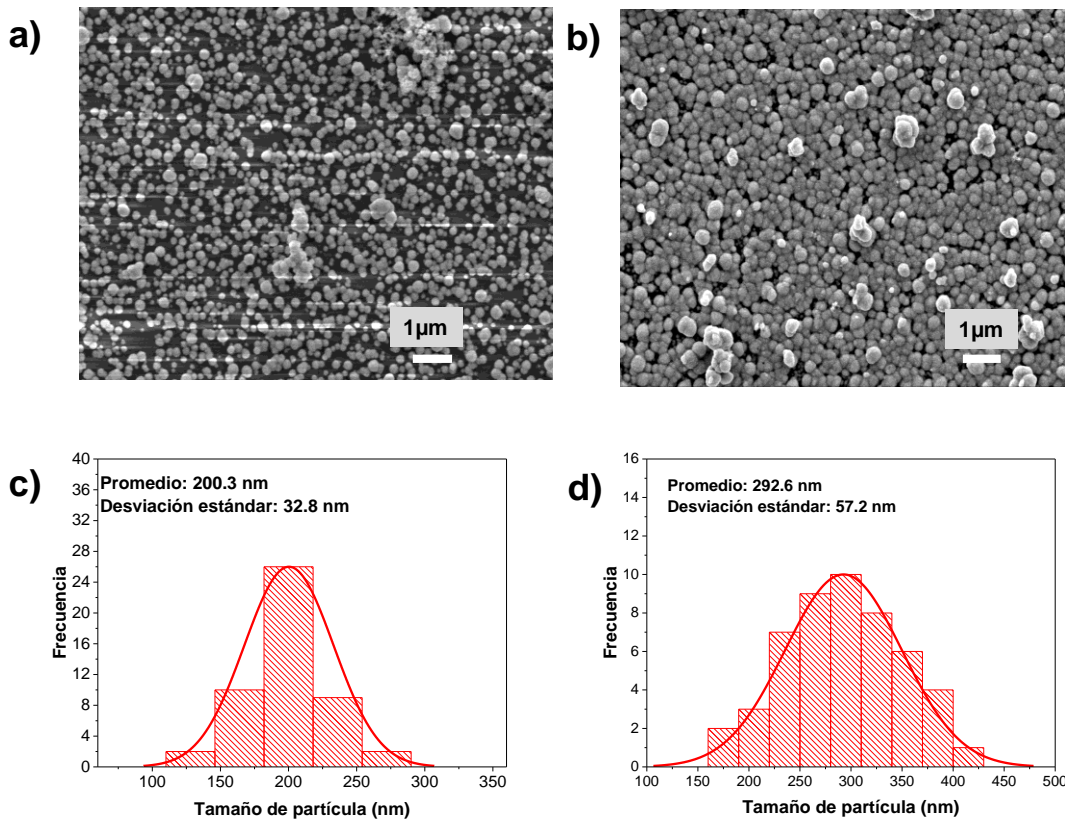


Figura 4.7. Micrografía SEM e histograma de distribución de tamaño de partículas de películas delgadas de Bi_2S_3 con tratamiento térmico: a, c) BS1 y b, d) BS2.

En la figura 4.7 a y b se muestra un comparativo de las películas de Bi_2S_3 depositadas por un solo baño y por doble baño, ambas películas están conformadas por partículas casi esféricas. Se puede apreciar que en el caso de un solo baño, el depósito no es uniforme ni compacto. Como se observa en la figura 4.7a, hay algunas partes de la superficie del sustrato que no quedaron cubiertas por las partículas dejando zonas sin depósito. En cambio, cuando se emplean dos baños consecutivos (4.7b) favorece la morfología de la película, siendo más uniforme y compacta; con algunas aglomeraciones en la superficie.

Se realizó la distribución de tamaño de partículas midiendo al menos 50 partículas por muestra y en la figura 4.7 c, d) se muestran los histogramas de distribución de tamaño correspondientes a ambas películas. El tamaño de partícula aumenta de 200 a 300 nm para las películas de BS1 y BS2, respectivamente. Esto se puede explicar debido a que al emplear un segundo baño, se depositó mayor cantidad de material y eso implica mayor área de contacto entre las partículas y con el tratamiento térmico se induce la coalescencia de ellas causando un mayor crecimiento de la partícula [3].

4.1.4 Caracterización de composición química mediante EDS

En la figura 4.8 se pueden observar los espectros de emisión de rayos-X característicos de las películas depositadas, en ambos casos aparecen picos de emisión pertenecientes al bismuto y azufre, además de los picos adicionales de emisión correspondientes a Si, Ca, Mg, K, Na, y O que pertenecen al sustrato de vidrio.

La composición química elemental de la superficie de las películas se determinó realizando los análisis en diferentes regiones de la muestra seleccionados aleatoriamente, con tal de obtener una correlación representativa de valores que describan la superficie. Los valores de composición que se observan en las figuras 4.8 a-b fueron promediados de 7 regiones aleatorias de $70 \times 70 \mu\text{m}^2$. El porcentaje atómico de Bi y S para la película de un solo baño fue de 37.35 % y 62.65 % ($\text{Bi/S} = 1.86/3.13$); mientras que para la película con doble baño los porcentajes atómicos de Bi y S fueron de 39.95 % y 60.05 % ($\text{Bi/S} \sim 2/3$), alcanzando una estequiometría idéntica a la bismutinita. La variación en la composición química se puede suponer debido a que el proceso de difusión de los iones para formar el material binario en su fase ortorrómbica a partir de dos capas es distinto que cuando solo se deposita una capa, viéndose favorecida en la película BS2

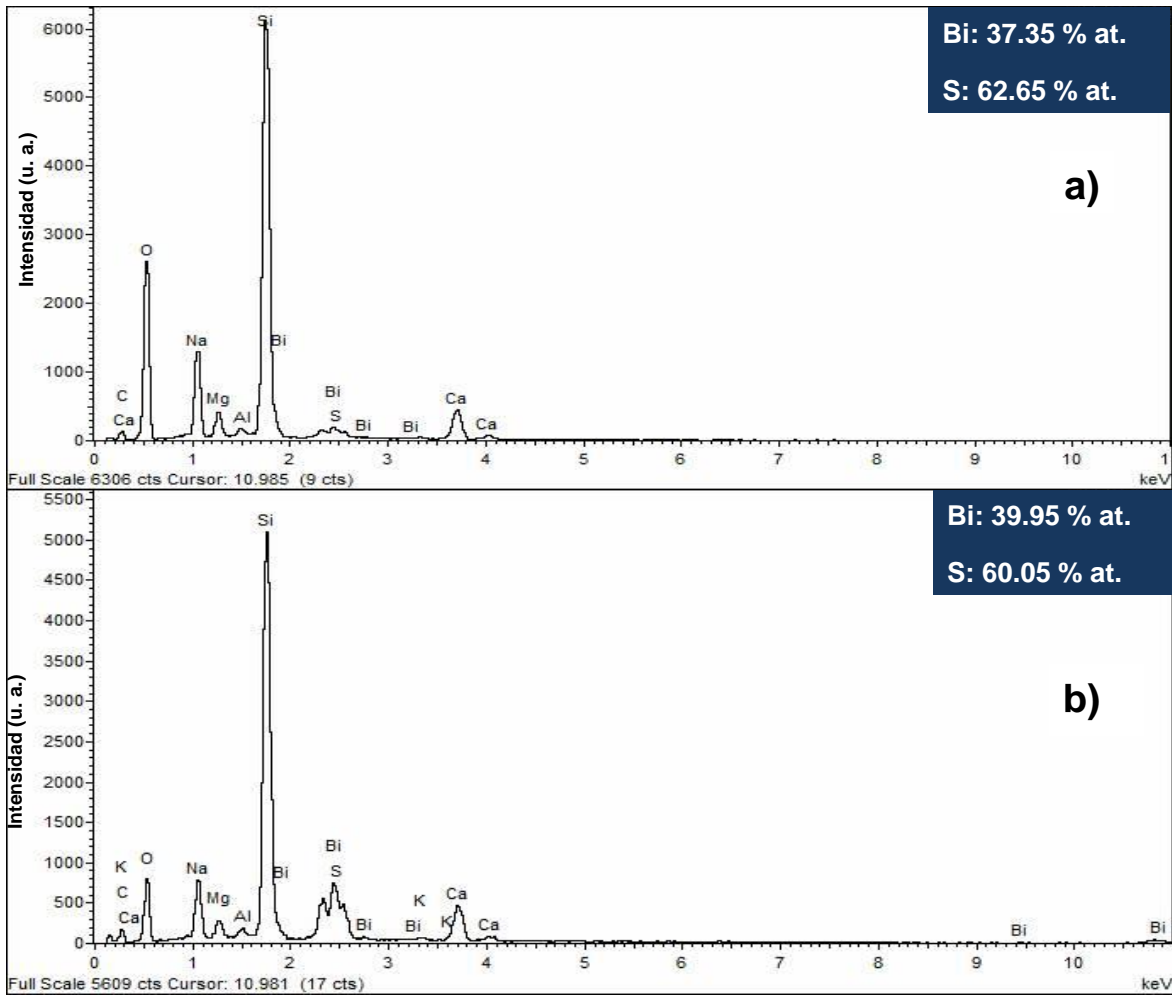


Figura 4.8. Espectro de EDS correspondiente a las películas delgadas de a) BS1 y b) BS2 tratadas térmicamente.

Los resultados indicaron que el doble baño no solamente mejora la microestructura de la película sino también conduce a una mejora importante en la composición de la película.

4.1.5 Caracterización óptica mediante espectroscopia UV – VIS

Para estudiar las propiedades ópticas de las películas delgadas de Bi_2S_3 , se realizó la medición de transmitancia en el rango de 350 a 1500 nm y los resultados se muestran en la figura 4.9. El espectro de transmitancia nos revela que conforme se aumenta el número de baños químicos, el porcentaje de transmitancia disminuye de 70% a 35% a una longitud de onda de 1500 nm y esto se debe a que el espesor aumenta. El borde de absorción en ambas películas se

observa alrededor de 950 nm, lo que indica que la película absorbe de forma eficiente la luz en la región NIR y visible.

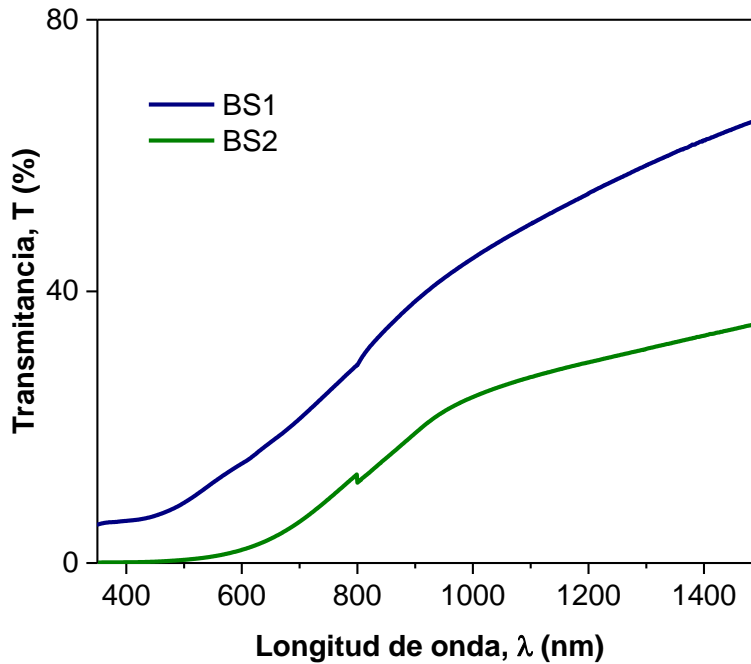


Figura 4.9. Espectro de transmitancia óptica de películas delgadas de Bi_2S_3 con tratamiento térmico.

A partir de los datos obtenidos de transmitancia se calculó el coeficiente de absorción utilizando la ecuación 2.9.

La figura 4.10 muestra la variación del coeficiente de absorción (α) contra la longitud de onda (λ). Se puede observar que α disminuye conforme λ se acerca a la región cercano infrarrojo, alcanzando el valor máximo de α del orden de 10^5 cm^{-1} en 450 nm para la muestra depositada por doble baño y de 10^4 cm^{-1} para la del baño sencillo. Este alto coeficiente de absorción es muy útil para desarrollar capas absorbentes fotoactivas muy delgadas [5], ya que la relación de espesor en función de α obedece la ecuación 4.3 [6]:

$$t_{\text{espesor}} \geq \frac{2}{\alpha} \quad 4.3$$

En artículos anteriores se ha reportado para películas delgadas de Bi_2S_3 un coeficiente de absorción $> 10^4 \text{ cm}^{-1}$ [7][8][9], lo cual coincide con el valor obtenido en este trabajo.

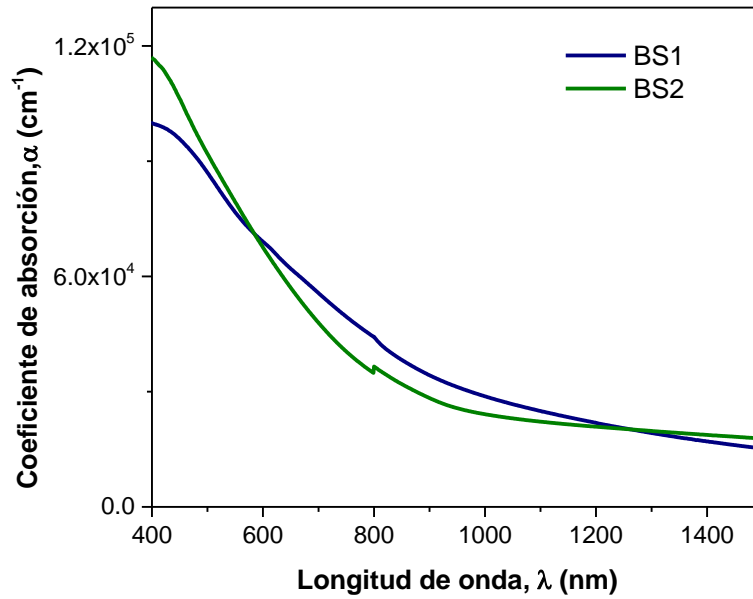


Figura 4.10. Coeficiente de absorción calculado para las películas delgadas de Bi₂S₃ con tratamiento térmico.

Se analizaron los espectros de transmitancia con el fin de calcular la brecha de banda prohibida (E_g) empleando el método de Tauc de acuerdo con la ecuación 2.10:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$$

Tomando en cuenta los datos reportados en la literatura el material Bi₂S₃ presenta una transición directa permitida [10], la figura 4.11 muestra la dependencia espectral de α , en la forma de $(\alpha h\nu)^2$ contra $h\nu$, para ambas muestras.

Para calcular la brecha de banda prohibida se extrapoló la porción de la línea recta de la gráfica al eje de energía, el resultado de la intercepción dio un valor de E_g de 1.9 y 1.68 eV para las películas de BS1 y BS2, respectivamente. Los valores de E_g obtenidos en este trabajo están de acuerdo con los valores reportados en trabajos previos empleando el método por baño químico, donde se han reportado valores de E_g en el rango de 1.4 - 2 eV [3][10][11]. A pesar de utilizar el mismo método de depósito, existen diversos factores (concentración de los precursores, pH, temperatura, tiempo de depósito, etc.) que contribuyen en la calidad de la película, los cuáles pueden modificar sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas.

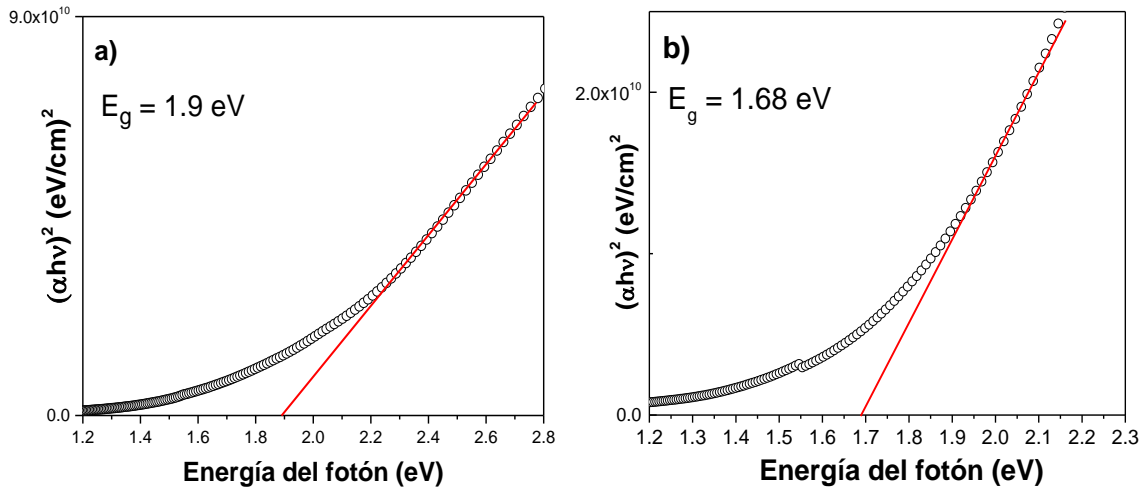


Figura 4.11. Gráfica de Tauc para estimar el valor de banda prohibida: a) Película delgada de BS1 y b) película delgada de BS2 con tratamiento térmico.

4.1.6 Caracterización eléctrica

4.1.6.1 Efecto Hall

Las propiedades eléctricas de las películas delgadas (densidad de portadores de carga, movilidad y tipo de conductividad eléctrica) fueron medidas mediante efecto Hall. Para poder realizar las mediciones de efecto Hall, fue necesario colocar contactos de Ag como contacto Óhmico en las muestras BS1 y BS2 en forma cuadrada (1cm x 1cm) con configuración de van der Pauw. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente, empleando un campo magnético $B = 0.5T$ y una corriente de saturación adecuada. En el caso de la película BS1 no se obtuvieron mediciones por parte del equipo, probablemente se deba a que las partículas de Bi_2S_3 no cubren la superficie del sustrato exhibiendo zonas sin depósito de material, como se observa en la imagen SEM de la figura 4.6a.

Los resultados de la muestra BS2 (con dos baños consecutivos de depósito) revelaron que la resistividad eléctrica de la película es de $2.86 \times 10^2 \Omega \cdot cm$, la concentración de los portadores de carga de $4.87 \times 10^{15} cm^{-3}$ y la movilidad de portadores de $7.18 \times 10^1 cm^2/Vs$. Cabe mencionar, que los resultados obtenidos de concentración y de movilidad de portadores de carga se encuentran dentro del rango de lo reportado en la literatura de $10^{15} - 10^{18} cm^{-3}$ y $10^1 - 10^2 (cm^2/Vs)$, respectivamente [12][13][14].

Para determinar el tipo de conductividad de nuestro material se tomó en cuenta la polaridad del voltaje Hall. En nuestro caso, el voltaje de Hall fue negativo, lo que indica que las películas de Bi_2S_3 exhiben una conductividad tipo n, lo que sugiere que los portadores de carga mayoritarios son los electrones. En trabajos previos realizados con el material Bi_2S_3 la conductividad tipo n ha sido atribuida a la formación de vacancias de azufre y azufre intersticial [15].

4.1.6.2. Foto - respuesta

Debido a que el material Bi_2S_3 tiene aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos se decidió hacer mediciones de fotorespuesta a la película de Bi_2S_3 .

La figura 4.12 muestra la gráfica de fotorespuesta cíclica de la película delgada BS2 con tratamiento térmico a 200°C . Se realizó 6 ciclos de medición (5 seg. en luz y 10 seg. en oscuridad) con intervalo de 0.5 seg. y aplicando un voltaje de 1 V bajo iluminación de 1000 W/m^2 .

En la gráfica se pueden observar tres procesos: i) Cuando se aplica el voltaje (V) y se mide la corriente (I) en oscuridad, se puede observar una respuesta constante de la corriente en función del tiempo; ii) cuando se enciende la lámpara de tungsteno hay un incremento abrupto en la corriente ya que se excitan los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, quedando disponibles los electrones para conducir la corriente, seguido de un incremento gradual de la corriente hasta llegar a un máximo y iii) y al apagar la lámpara los pares electrón - hueco separados se recombinan rápidamente para restaurar el equilibrio.

La conductividad eléctrica (σ) en oscuridad y bajo iluminación se calculó a partir de la ecuación 4.4:

$$\sigma = \frac{Ix}{Vbh} \quad 4.4$$

Donde I es la corriente, x es la separación entre los contactos (0.5 cm), V es el voltaje, b es la longitud de los contactos (0.5 cm), h es el espesor de la película ($5.21 \times 10^{-5} \text{ cm}$).

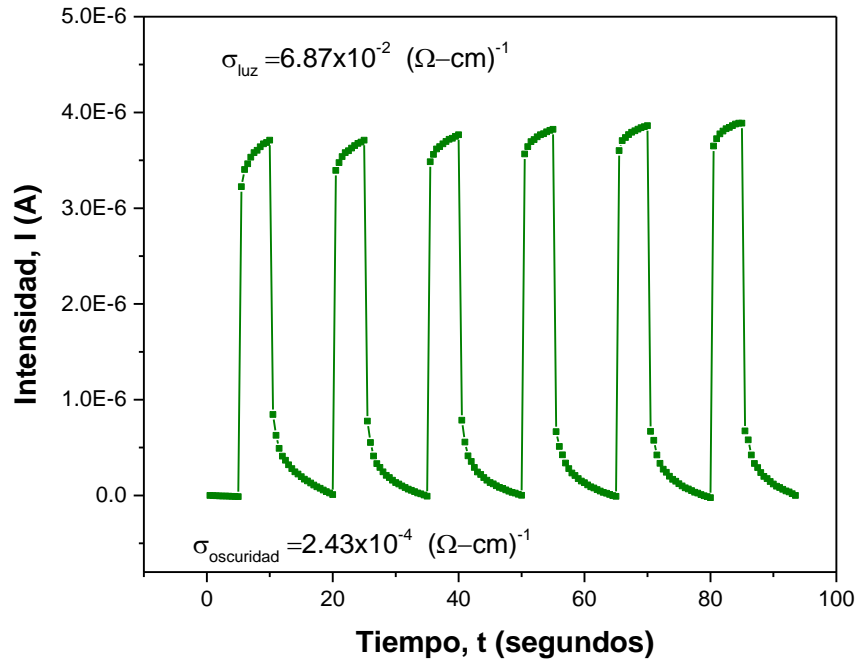


Figura 4.12. Fotorespuesta de la película BS2 bajo iluminación de 1000 W/m² con 6 ciclos de medición con un voltaje aplicado de 1V.

La película mostró un incremento considerable del valor de conductividad eléctrica en oscuridad de $2.43 \times 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ a $6.87 \times 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ en iluminación. El resultado obtenido de conductividad eléctrica bajo iluminación es similar con lo reportado por Gao et al., quienes obtuvieron un valor de $3 \times 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ para películas de Bi₂S₃ bajo iluminación [11].

4.2 Películas delgadas de Cu₃BiS₃ sintetizadas sin amoniaco con un pH neutro

4.2.1 Medición de espesor

Con el objetivo de obtener el material ternario Cu₃BiS₃, se depositó una capa de CuS siguiendo la síntesis por baño químico sin amoniaco (pH neutro) sobre la película de Bi₂S₃ y se sometieron las multicapas de Bi₂S₃/CuS a diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

La figura 4.13 indica la variación de espesor de las multicapas con respecto al número de baños de Bi_2S_3 a distintas temperaturas de tratamiento térmico. Se puede observar que el espesor de las películas de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CuS}$ incrementa con respecto al número de baños de Bi_2S_3 , alcanzando un máximo de espesor de $1.73 \mu\text{m}$ sin tratamiento térmico. Por otra parte, el espesor disminuye conforme se aumenta la temperatura de tratamiento térmico. Este efecto se puede atribuir debido al reacomodo estructural de la película y a la pérdida de azufre por sublimación.

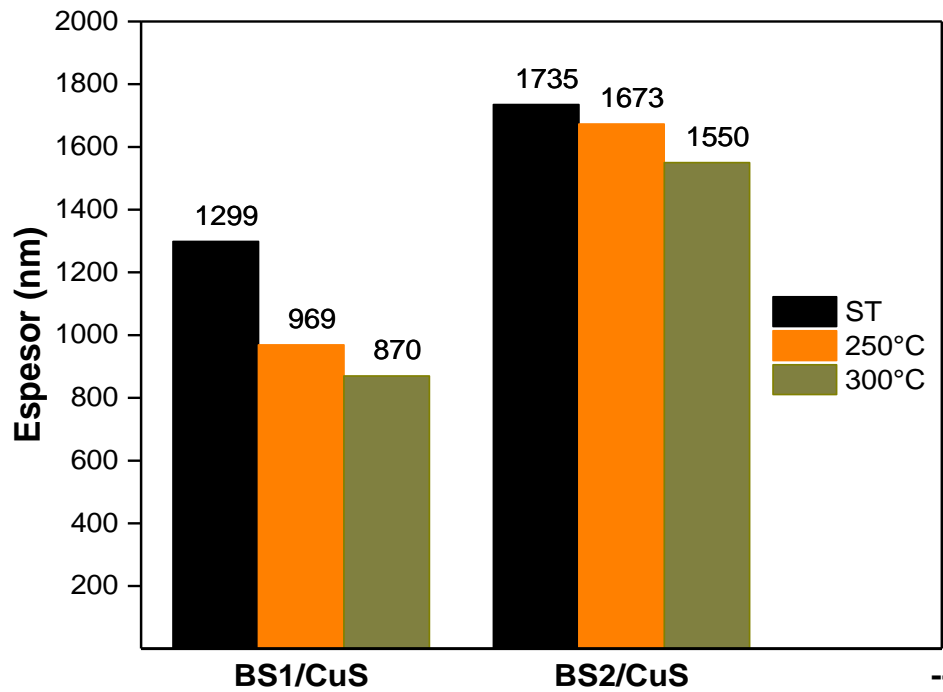


Figura 4.13. Variación de espesor de las multicapas de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CuS}$ con respecto al número de baños de Bi_2S_3 y a distintas temperaturas de tratamiento térmico.

Tomando en cuenta los espesores de BS1 (324 nm) y BS2 (760 nm) sin tratamiento térmico de la figura 4.3, se encontró que el espesor de CuS en ambas multicapas BS1/CuS (ST) y BS2/CuS (ST) es de 975 nm; dando una relación de espesor de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CuS} = 1:3$ y $1:1.3$, respectivamente. En el caso de la multicapa BS1/CuS hay un exceso de CuS que no cumple con lo calculado a partir de la reacción entre Bi_2S_3 y CuS para obtener el material ternario.

4.2.2 Caracterización estructural por espectroscopia micro Raman

La figura 4.14 muestra los espectros Raman de las multicapas $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CuS}$. Cabe mencionar que las películas se midieron en zonas distintas para corroborar la homogeneidad de la fase deseada.

Los espectros de la figura 4.14a revelan que las películas de BS1/CuS tratadas a 250°C y 300°C no presentan las bandas características del material ternario Cu_3BiS_3 de acuerdo a lo reportado en la literatura por Yakushev et al., quienes evidenciaron la presencia de cuatro modos vibracionales en las posiciones 96, 125, 264 y 292 cm^{-1} [16].

Las bandas que se observan en las películas en las posiciones 140, 266 y 475 cm^{-1} , corresponden a la fase hexagonal covelita del material CuS [17]. En el caso de la multicapa tratada a 250°C se observa la presencia de una banda a 338 cm^{-1} , que puede ser atribuida a la fase tenorita del CuO [18]. El resultado obtenido se puede adjudicar a que la relación de espesores para obtener el material ternario no cumple con lo establecido de acuerdo al balance de la ecuación descrita en la sección 3.3, donde la relación de espesores de la multicapa de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CuS}$ debe ser de 1:1.5, respectivamente.

Además, al tener una película de CuS de mayor espesor, probablemente las condiciones de tratamiento térmico a la que fueron sometidas las multicapas no fueron las adecuadas para conseguir la difusión interfacial de los iones a través de ambas capas binarias y por consiguiente la formación del material Cu_3BiS_3 no fue obtenida.

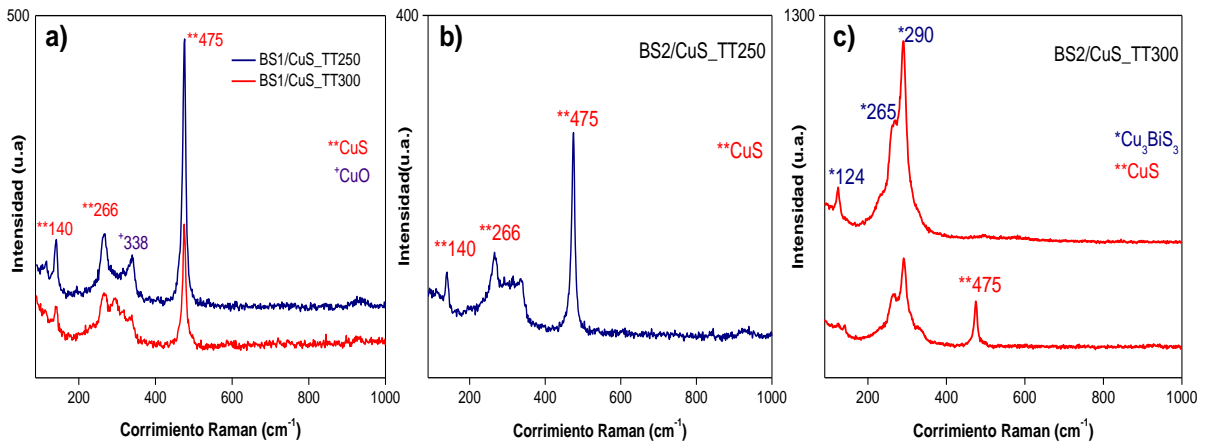


Figura 4.14. Espectros Raman de las multicapas de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CuS}$ con tratamiento térmico: a) BS1/CuS a 250 y 300°C, b) BS2/CuS a 250°C y c) BS2/CuS a 300°C (tomado en distintas zonas).

En la figura 4.14b se muestra un solo espectro que corresponden a la multicapa BS2/CuS tratada a 250°C, donde se puede ver que a pesar de tener una relación de espesores

aproximada a la calculada teóricamente, a esa temperatura no se logró formar el material ternario. Por lo que buscando en literatura se encontró que la formación del material ternario toma lugar a partir de 300°C [19]. Por esa razón, a la temperatura de 250°C únicamente se observa la aparición de picos correspondientes a la fase hexagonal covelita.

Por otro lado, la figura 4.14c muestra dos espectros que fueron tomados en diferentes regiones de la muestra BS2/CuS tratada a 300°C. Los espectros nos indican que efectivamente se empieza a formar la fase deseada del material ternario apareciendo las bandas características en 124, 265 y 290 cm^{-1} tal como está reportado por Yakushev et al. [16], sin embargo, en otras zonas de la película se aprecia el pico característico del CuS fase covelita a 475 cm^{-1} , lo que indica que la muestra no es homogénea en cuanto a su fase cristalina.

4.3 Películas delgadas de Cu_3BiS_3 sintetizadas con amoníaco con un pH alcalino

4.3.1 Medición de espesor

En la figura 4.15 se muestra la variación de espesor de la multicapa (donde se depositó el CuS en medio alcalino) con respecto al número de baños de Bi_2S_3 y de CuS aplicando distintos tratamientos térmicos como se explicó en la sección 3.3.2.

Los resultados demostraron que la película de CBS2 (multicapa de dos baños de Bi_2S_3 / dos baños de CuS) presenta mayor espesor en comparación con la película de CBS1 (multicapa de un baño de Bi_2S_3 / un baño de CuS), alcanzado un espesor aproximadamente de 1.7 μm que disminuye hasta 840 nm conforme se aumenta la temperatura de tratamiento térmico. Para confirmar la pérdida de espesor de la película CBS2 se realizaron nuevamente pruebas donde se observó que efectivamente después de aplicar tratamiento térmico se pierde de 45 a 48% de espesor. Analizando los datos obtenidos en ambas películas CBS1 y CBS2 se atribuye que la diferencia de pérdida de espesor se debe al número de apilamiento de capas, ya que cuando depositamos una capa sobre otra probablemente en la zona de interface existen pequeños espacios que pueden ser originados por la presencia de aglomerados en la superficie de cada capa, por lo que el material no se encuentra compacto. Entonces, al aplicar tratamiento térmico se reduce notablemente el espesor, debido a que el material se reorganiza y se densifica. También hay que considerar que durante la reacción de los dos binarios hay una pequeña pérdida de azufre por sublimación.

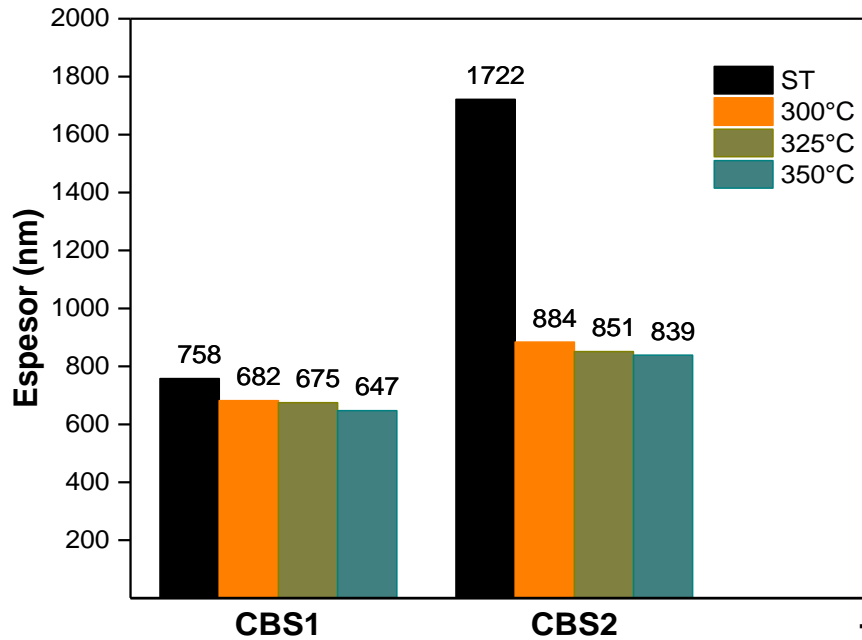


Figura 4.15. Variación de espesor de película delgada de CBS con respecto al número de baños de Bi_2S_3 y de CuS a distintas temperaturas de tratamiento térmico.

Analizando los datos de la figura 4.15 y considerando los espesores obtenidos de BS1 y BS2 sin tratamiento como se muestra en la figura 4.3; el espesor de CuS en CBS1 (ST) = 434 nm y de CuS en CBS2 (ST) = 962 nm. Por lo tanto, la relación de espesores de Bi_2S_3 :CuS para ambas películas es de aproximadamente 1:1.3, la cual es ligeramente menor de la que se obtuvo calculando de forma teórica (capítulo 3, sección 3.3).

4.3.2 Caracterización estructural por espectroscopia micro Raman

Un espectro Raman es una herramienta que nos permite identificar la fase cristalina del material deseado y la presencia de fases secundarias. El espectro Raman de las películas CBS1 y CBS2, sin tratamiento y tratadas a diferentes temperaturas se exhibe en la figura 4.16.

En los espectros podemos ver claramente que las películas sin tratamiento térmico no presentan la fase deseada, sin embargo, cuando se aplica tratamiento térmico inicia una serie de transiciones de fase que involucran la reorganización de los átomos en estructuras cristalinas.

Podemos ver que los espectros de la película CBS1 con tratamiento térmico de 325 y 350°C, presentan los picos característicos de la fase ortorrómbica de Cu_3BiS_3 en las posiciones 124, 264, y 292 cm^{-1} [16]; mientras que a 300 °C el espectro no es bien definido.

Para el caso de la película CBS2, la fase wittichenita del material ternario se empieza a formar a partir de los 300°C presentando los picos en las posiciones 124, 265 y 288 cm^{-1} y conforme se aumenta la temperatura de tratamiento térmico, los picos son más definidos e intensos, lo que indica una mejora en la cristalinidad.

Si comparamos entre CBS1 y CBS2, se observa que en el caso de CBS1 se definen bien los modos vibracionales de la fase wittichenita a partir de 325 °C, en cambio en CBS2 esa mejora en la cristalinidad se observa hasta 350 °C.

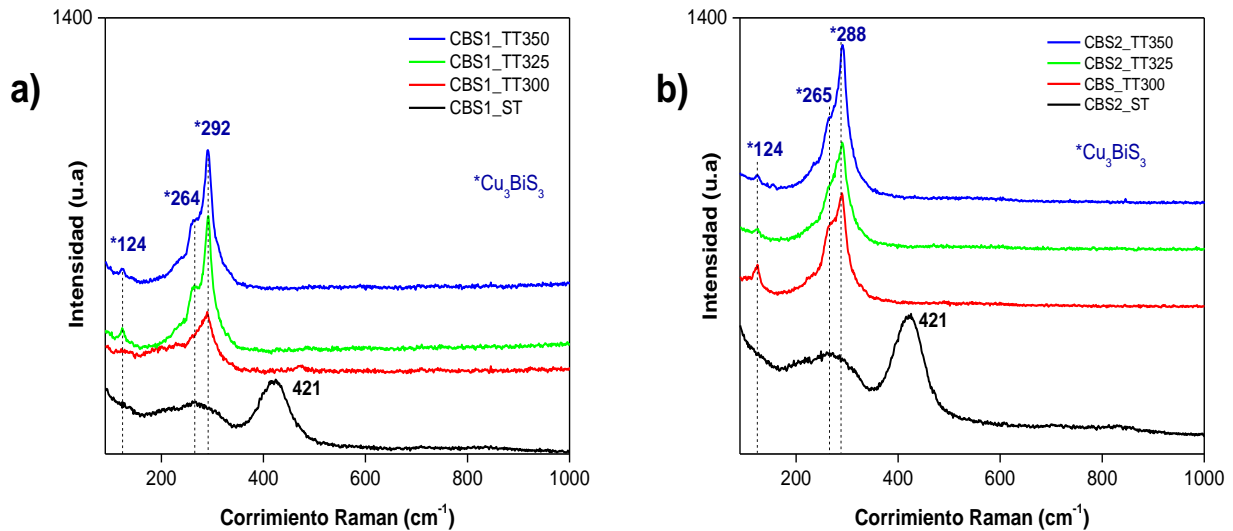


Figura 4.16. Espectros Raman de películas delgadas de CBS con distintas temperaturas de tratamiento térmico: a) CBS1 y b) CBS2.

Cabe mencionar que no se observó la presencia de picos atribuidos a fases secundarias de CuS o Bi_2S_3 , por lo que la fase obtenida de Cu_3BiS_3 mediante tratamiento térmico de multicapas de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CuS}$ presenta únicamente la fase wittichenita.

4.3.3 Caracterización morfológica mediante SEM

En la figura 4.17 se presenta un comparativo de las películas depositadas de CBS1 y CBS2 tratadas térmicamente a 300° y 350°C tomadas a la misma amplificación (x10,000 y x50,000).

Las películas de CBS1 tratadas a 300 y 350°C muestran una morfología granular casi esférica, donde se puede observar que el depósito se encuentra casi totalmente compacto sobre toda la superficie de la película, con la presencia de escasos “pinholes” (fig. 4.17 a y b).

Para el caso de las películas CBS2 (figura 4.17 c y d), se observa que la morfología granular de la película es menos compacta, debido a la presencia de espacios vacíos (voids) entre algunas partículas, incluso se puede observar que las partículas presentan uniones entre ellos en forma de hilos, siendo más notorio en las películas de 350°C. Este efecto en la morfología puede relacionarse con la sublimación del azufre conforme se aumenta la temperatura de tratamiento térmico y por otro lado, con el número de apilamiento de capas; ya que el proceso de interdifusión es diferente en comparación con la película CBS1.

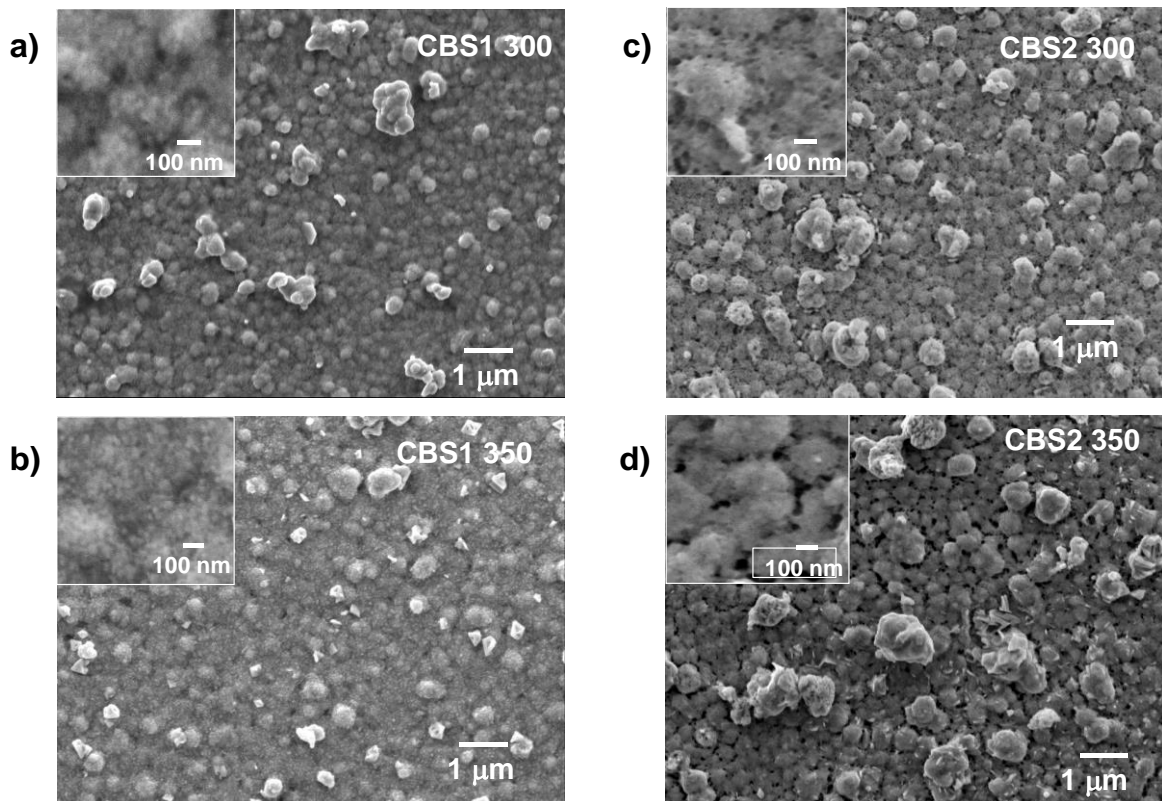


Figura 4.17. Micrografía SEM de películas delgadas de CBS con diferente tratamiento térmico: a) CBS1 a 300°C, b) CBS1 a 350°C, c) CBS2 a 300°C y d) CBS2 a 350°C.

Las imágenes insertadas en cada una de las micrografías de la figura 4.17 corresponden a las respectivas muestras tomadas a mayor amplificación donde se puede observar claramente que las partículas esféricas de mayor tamaño están conformadas por pequeñas partículas.

Por otra parte, se realizó la distribución de tamaño de partícula midiendo al menos 45 partículas por muestra y en la figura 4.18 se muestra el histograma correspondiente a las películas CBS. Se puede observar que el tamaño de partícula aumenta conforme se incrementa el número de baños en la película, obteniendo un tamaño de partícula de 344 nm (CBS1) y 379 nm (CBS2) para las películas tratadas a 300°C y de 333 nm (CBS1) y 356 nm (CBS2) para las películas con tratamiento térmico a 350°C.

También, podemos observar que conforme aumenta la temperatura de tratamiento térmico de 300 a 350 °C para ambas películas, el tamaño de partícula disminuye, siendo más evidente en las películas de CBS2.

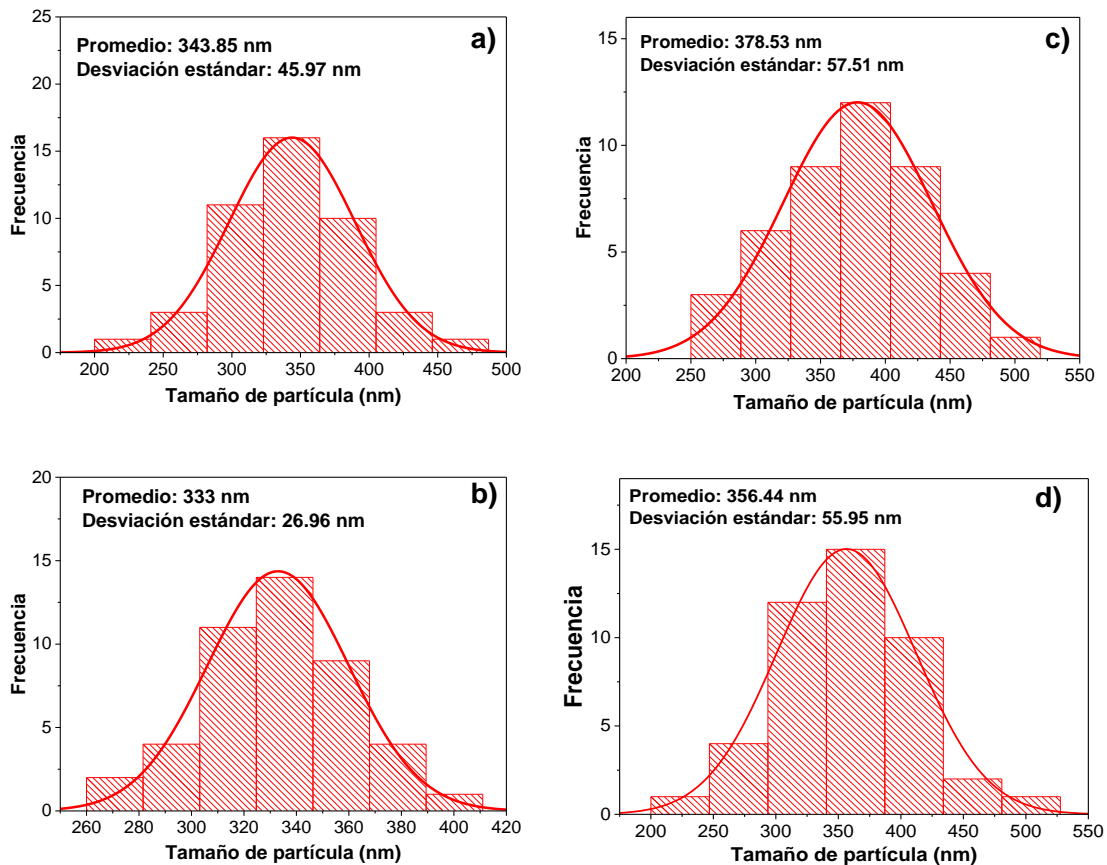


Figura 4.18. Histograma de distribución de tamaño de partículas de las películas delgadas de CBS con diferente tratamiento térmico: a) CBS1 a 300°C, b) CBS1 a 350°C, c) CBS2 a 300°C y d) CBS2 a 350°C.

4.3.4 Caracterización de composición química mediante EDS

Los espectros EDS de las películas de CBS se pueden observar en la figura 4.19. En los cuatro casos aparecen los picos de emisión pertenecientes al Bi, Cu y S, además de los picos adicionales de emisión de Si, Ca, Mg, K, Na, C y O que corresponden al sustrato de vidrio.

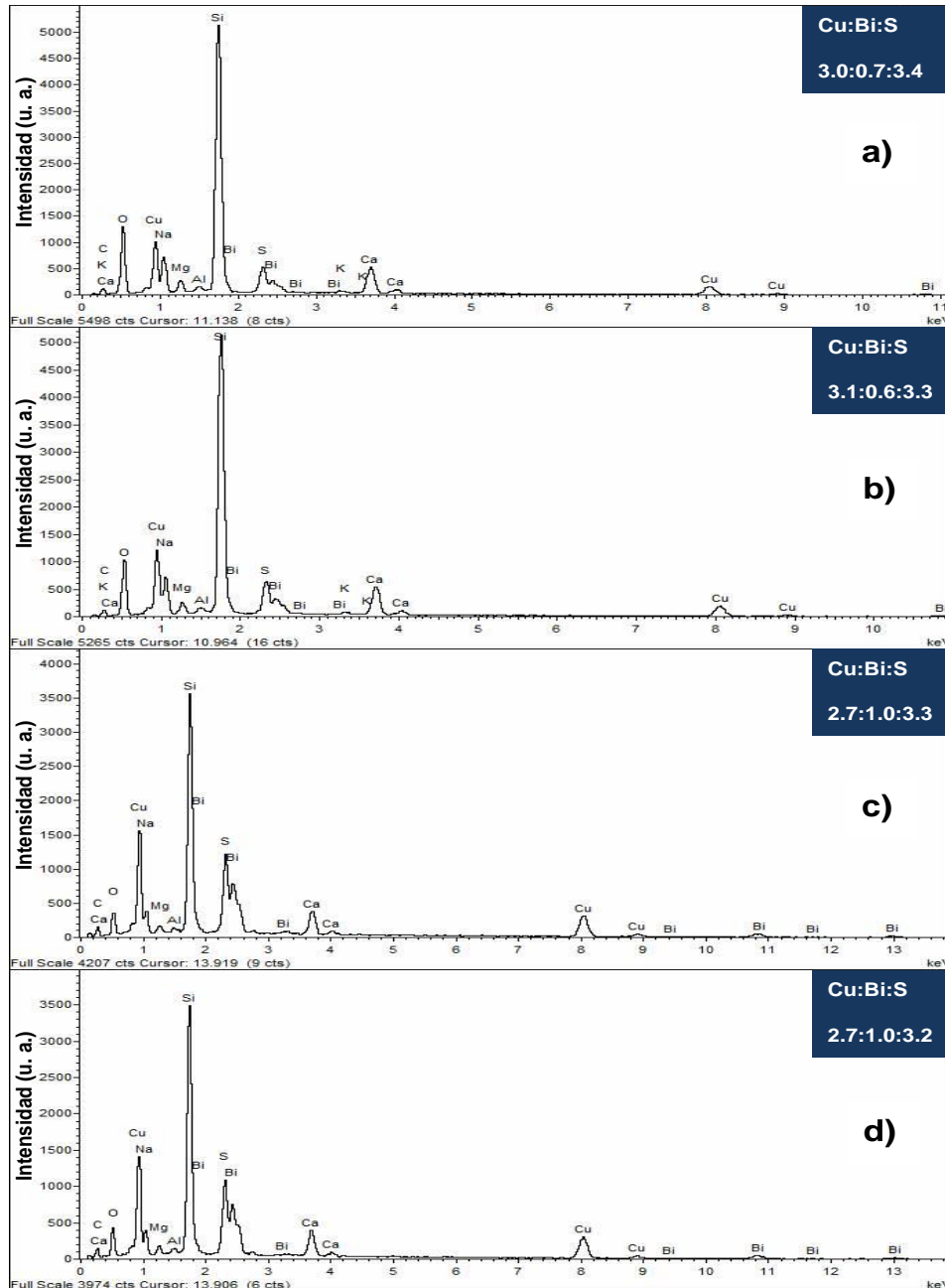


Figura 4.19. Espectro de EDS correspondiente a las películas delgadas de a) CBS1 a 300°C, b) CBS1 a 350°C, c) CBS2 a 300°C y d) CBS2 a 350°C.

La relación estequiométrica de Cu, Bi y S en las películas de CBS de acuerdo al número de baños y a la temperatura de tratamiento térmico se muestra en la figura 4.19. Se puede apreciar que tanto las películas de CBS1 y CBS2 con tratamiento de 300 y 350°C se encuentran ligeramente desviadas de la estequiometría ideal del material Cu_3BiS_3 .

En el caso de las películas de CBS2 hay una deficiencia en el contenido de cobre, un ligero aumento en azufre y el bismuto cumple con la estequiometría correspondiente. No obstante, de acuerdo a lo reportado en la literatura la deficiencia de átomos de cobre favorece su uso como material semiconductor absorbente en celdas solares mejorando las propiedades eléctricas del material [20].

4.3.5 Caracterización óptica mediante espectroscopia UV -VIS

Para estudiar las propiedades ópticas de las películas CBS1 y CBS2 tratadas térmicamente a 350°C, se midieron los espectros de transmitancia y a partir de los datos obtenidos se calculó la brecha de banda prohibida mediante la gráfica de Tauc, como se observa en la figura 4.20.

El porcentaje de transmitancia aumenta de 26% a 36% a una longitud de onda de 1400 nm para las películas CBS1 y CBS2, respectivamente. A pesar de que existe un incremento en el espesor de la película CBS2, el resultado se puede atribuir a que la superficie de la película no es completamente compacta causando un incremento en la transmitancia.

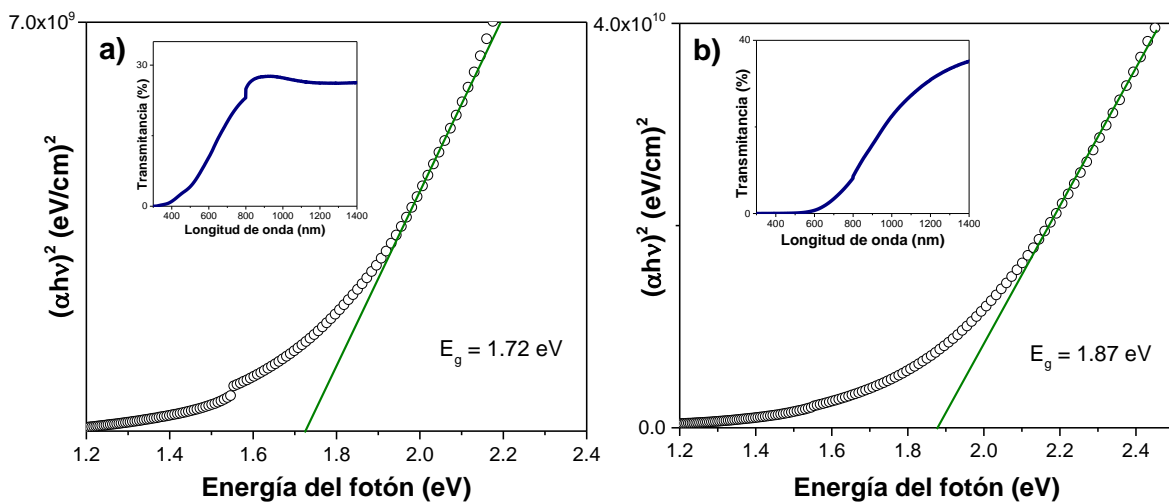


Figura 4.20. Gráfica de Tauc para estimar el valor de banda prohibida con su correspondiente espectro de transmitancia: a) CBS1 a 350°C y b) CBS2 a 350°C.

El valor de la brecha de banda prohibida se calculó extrapolando la porción lineal de la curva al eje de energía del fotón y el valor de E_g varió entre 1.72 a 1.87 eV conforme se incrementó el número de apilamiento de capas. Se puede observar en la figura 4.17b que la película CBS1 al tener un depósito más uniforme y compacto en comparación con la película CBS2, reduce la presencia de defectos en la película influyendo en una disminución del valor de E_g . Las películas presentaron un coeficiente de absorción $\geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$ en la región visible del espectro.

Con los resultados obtenidos, podemos concluir que si se formó efectivamente la fase wittichenita del material ternario Cu_3BiS_3 mediante tratamiento térmico adecuado de las multicapas de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CuS}$ depositadas por el método de baño químico. No obstante, hay una gran área de oportunidad para mejorar los resultados obtenidos considerando que el material Cu_3BiS_3 tiene propiedades fotovoltaicas de acuerdo a los artículos citados.

Referencias

- [1] B.A. Ezekoye, P.O. Offor, V.A. Ezekoye, F.I. Ezema, Chemical Bath Deposition Technique of Thin Films : A Review, (2013) 2–6.
- [2] R. Brindha, K.B.R. Devi, Structural and Optical Properties of Chemical bath Deposited Bi_2S_3 thin films, ChemTech Res. 6 (2014) 5632–5637.
- [3] A. Hussain, A. Begum, A. Rahman, Effects of annealing on nanocrystalline Bi_2S_3 thin films prepared by chemical bath deposition, Mater. Sci. Semicond. Process. 21 (2014) 74–81. doi:10.1016/j.mssp.2014.01.029.
- [4] Y. Zhao, K.T.E. Chua, C.K. Gan, J. Zhang, B. Peng, Z. Peng, Q. Xiong, Phonons in Bi_2S_3 nanostructures: Raman scattering and first-principles studies, Phys. Rev. B. 84 (2011) 205330. doi:10.1103/PhysRevB.84.205330.
- [5] G.K. Gupta, R. Chaurasiya, A. Dixit, Thermodynamic stability and optoelectronic properties of $\text{Cu}(\text{Sb}/\text{Bi})(\text{S}/\text{Se})_2$ ternary chalcogenides: Promising ultrathin photoabsorber semiconductors, Sol. Energy. 177 (2019) 679–689. doi:10.1016/j.solener.2018.11.064.
- [6] A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube, Fundamentals of solar cells, 1983.
- [7] H. Moreno-García, S. Messina, M. Calixto-Rodriguez, H. Martínez, Physical properties of chemically deposited Bi_2S_3 thin films using two post-deposition treatments, Appl. Surf. Sci. 311 (2014) 729–733. doi:10.1016/j.apsusc.2014.05.147.
- [8] J.D. Desai, C.D. Lokhande, Chemical deposition of Bi_2S_3 thin films from thioacetamide bath, Mater. Chem. Phys. 41 (1995) 98–103. doi:10.1016/0254-0584(95)01538-8.
- [9] G.H. Bauer, G. Jakob, C. Felser, R. Brüggemann, H. Sträter, S. ten Haaf, Physical vapor deposition of Bi_2S_3 as absorber material in thin film photovoltaics, Thin Solid Films. 535 (2012) 394–397. doi:10.1016/j.tsf.2012.11.089.
- [10] A.U. Ubale, Effect of complexing agent on growth process and properties of nanostructured Bi_2S_3 thin films deposited by chemical bath deposition method, Mater. Chem. Phys. 121 (2010) 555–560. doi:10.1016/j.matchemphys.2010.02.021.
- [11] C. Gao, H. Shen, L. Sun, Preparation of nanowall Bi_2S_3 films by chemical bath deposition, Appl. Surf. Sci. 258 (2011) 89–92. doi:10.1016/j.apsusc.2011.08.011.
- [12] H. Song, X. Zhan, D. Li, Y. Zhou, B. Yang, K. Zeng, J. Zhong, X. Miao, J. Tang, Rapid thermal evaporation of Bi_2S_3 layer for thin film photovoltaics, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 146 (2016) 1–7. doi:10.1016/j.SOLMAT.2015.11.019.
- [13] V. Balasubramanian, N.K. P. D. Sengottaiyan, V. Balasubramanian, Effect of the annealing temperature on the current-voltage and Hall effect studies of Bi_2S_3 thin films grown on glass substrates by using chemical bath deposition, Adv. Appl. Sci. Res. 6 (2015) 190–195.

- [14] D.B. Li, L. Hu, Y. Xie, G. Niu, T. Liu, Y. Zhou, L. Gao, B. Yang, J. Tang, Low-Temperature-Processed Amorphous Bi_2S_3 Film as an Inorganic Electron Transport Layer for Perovskite Solar Cells, *ACS Photonics*. 3 (2016) 2122–2128. doi:10.1021/acsp Photonics.6b00582.
- [15] M. Medles, N. Benramdane, A. Bouzidi, A. Nakrela, H. Tabet-Derraz, Z. Kebbab, C. Mathieu, B. Khelifa, R. Desfeux, Optical and electrical properties of Bi_2S_3 films deposited by spray pyrolysis, *Thin Solid Films*. 497 (2006) 58–64. doi:10.1016/j.tsf.2005.09.186.
- [16] M. V. Yakushev, P. Maiello, T. Raadik, M.J. Shaw, P.R. Edwards, J. Krustok, A. V. Mudryi, I. Forbes, R.W. Martin, Investigation of the structural, optical and electrical properties of Cu_3BiS_3 semiconducting thin films, *Energy Procedia*. 60 (2014) 166–172. doi:10.1016/j.egypro.2014.12.359.
- [17] X. Fontané Sánchez, Caracterización por espectroscopia Raman de semiconductores $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ para nuevas tecnologías fotovoltaicas, (2013) 60–63.
- [18] A. Moumen, B. Hartiti, E. Comini, Z. El, H.M.M. Munasinghe, S. Fadili, P. Thevenin, Preparation and characterization of nanostructured CuO thin films using spray pyrolysis technique, *Superlattices Microstruct.* 127 (2019) 2–10. doi:10.1016/j.spmi.2018.06.061.
- [19] V. Estrella, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Semiconducting Cu_3BiS_3 thin films formed by the solid-state reaction of CuS and bismuth thin films, *Semicond. Sci. Technol.* 4 (2003) 807–814.
- [20] J. Hernández-Mota, M. Espíndola-Rodríguez, Y. Sánchez, I. López, Y. Peña, E. Saucedo, Thin film photovoltaic devices prepared with Cu_3BiS_3 ternary compound, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 87 (2018) 37–43. doi:10.1016/j.mssp.2018.07.008.

Capítulo 5

Conclusiones

- Se sintetizaron películas delgadas de Bi_2S_3 con un máximo espesor de ~ 500 nm mediante la optimización del tiempo de depósito y la variación de número de baños químicos.
- Se corroboró la formación de Bi_2S_3 en fase bismutinita con estructura cristalina ortorrómbica mediante DRX y micro Raman.
- El empleo de un segundo baño secuencial sobre la primera capa de Bi_2S_3 , favoreció el incremento de espesor y la cristalinidad del material de manera significativa.
- La morfología de las películas obtenidas con dos baños secuenciales presentaron una mejora considerable en comparación con la de un baño, mostrando una superficie compacta y uniforme. Por otro lado, se consiguió la composición química esperada de $\text{Bi}:\text{S} = 2:3$ en las películas de doble baño.
- Las propiedades ópticas revelaron que las películas de Bi_2S_3 presentan una transición directa con la brecha de banda prohibida en 1.68 y 1.9 eV; y un alto coeficiente de absorción de 10^5 cm^{-1} , mostrando su capacidad de absorber fotones en el rango visible del espectro solar.
- Las mediciones eléctricas indicaron que las películas con dos baños de Bi_2S_3 exhiben una conductividad tipo n, con una concentración de portadores mayoritarios de 10^{15} cm^{-3} , movilidad de portadores de $7 \times 10^1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ y una resistividad eléctrica de $2.86 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$. La conductividad de las películas en oscuridad y bajo iluminación aumentó dos órdenes de magnitud de 2.43×10^{-4} a $6.87 \times 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, respectivamente.
- Se sintetizaron películas delgadas del compuesto ternario Cu_3BiS_3 mediante el tratamiento térmico de multicapas de vidrio/ Bi_2S_3 / CuS , las cuales fueron preparadas utilizando la técnica de depósito por baño químico. Basándose en la reacción química en función de concentraciones molares de los binarios individuales y siguiendo una metodología consistente, se determinó que la relación de espesor requerido entre Bi_2S_3 : CuS para formar el Cu_3BiS_3 es aproximadamente 1:1.5.
- Las condiciones de tratamiento térmico para transformar las multicapas de Bi_2S_3 / CuS a Cu_3BiS_3 fueron entre 300 - 350 °C por 30 min en una atmosfera inerte.

- Los resultados Raman indican la formación del Cu_3BiS_3 en fase ortorrómbica sin fases secundarias. Las películas del Cu_3BiS_3 presentaron una morfología compacta y uniforme con una estequiometría deseada, además de, un valor de E_g de 1.72 a 1.87 eV y $\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$.
- Los resultados logrados en este proyecto de investigación son de vital importancia para continuar con el desarrollo del material Cu_3BiS_3 debido a las aplicaciones potenciales que tiene para ser incorporado como capa absorbente en un dispositivo fotovoltaico.