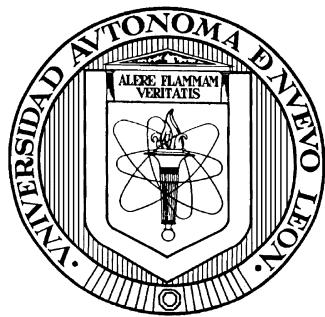


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS
DELGADAS DE Cu_3BiS_3 CON POTENCIAL APLICACIÓN EN
CELDAS SOLARES

Por

ERIK OZIEL GONZÁLEZ GUAJARDO

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRIA EN CIENCIAS con Orientación en
Química de Materiales

Enero, 2015

**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS
DELGADAS DE Cu₃BiS₃ CON POTENCIAL APLICACIÓN EN
CELDAS SOLARES**

Aprobación de la Tesis:

Dra. Yolanda Peña Méndez
PRESIDENTE

Dra. Ma. Idalia del Consuelo Gómez de la Fuente
SECRETARIA

Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega
VOCAL

Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez
SUB-DIRECTORA DE ESTUDIOS DE POSGRADO

DEDICATORIA

Dedico esta Tesis a mis padres:

Raúl y Marian

Por todo el apoyo que me brindaron para continuar con mis estudios
durante estos 2 años.

¡Muchas Gracias!

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a Dios porque nunca me ha dejado solo, porque de Él recibí la fuerza para sacar adelante todo este proyecto de Tesis.

A mis padres Raúl González y Marian Guajardo, así como a mis hermanos Raúl, Daniel y Ana, que me brindaron el apoyo y los ánimos para tomar la decisión de estudiar la maestría.

A mi novia Mayra González, por ser mi mayor apoyo, por alentarme a seguir adelante para cumplir todos mis objetivos.

A la Dra. Yolanda Peña Méndez por brindarme la oportunidad de trabajar en este grupo de investigación, por siempre estar al pendiente de mis avances y por toda su enseñanza.

A CONACyT por la beca que me otorgó para poder desarrollar este proyecto de Tesis, así como a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León por apoyarme con el área de trabajo para realizar la experimentación y brindarme el conocimiento académico.

Al Departamento de Materiales Solares/Laboratorio de Hidrógeno del Instituto de Energías Renovables de la UNAM por brindarme la oportunidad de realizar mi estancia de investigación y utilizar los equipos en sus instalaciones.

Al Dr. Sergio Gamboa por su apoyo y asesoría en la estancia realizada en el Instituto de Energías Renovables de la UNAM, así como las observaciones realizadas para mejorar el proyecto de Tesis.

A la Maestra María Luisa Ramón del Instituto de Energías Renovables de la UNAM, por su ayuda en la caracterización estructural e interpretación de resultados.

A la facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica por permitirme utilizar sus instalaciones para realizar tratamientos térmicos y mediciones eléctricas.

A la Dra. Idalia Gómez, Dra. Salomé de la Parra y Dr. Tomás Hernández por sus observaciones y correcciones para mejorar el proyecto de Tesis.

A mis amigos y compañeros de generación, Pablo Martínez, Jessica Hernández, Carlos Villarreal, Lynette Alvarado, Esther Baltazar y Tania Ramírez por su apoyo y por los momentos de distracción que hicieron esta carga más liviana.

A mis compañeros del grupo de investigación, especialmente a la Dra. Shadai Lugo, el Maestro Cesar Macías y la Dra. Dena Pourjafari por su ayuda en el laboratorio, por ayudarme a comprender más sobre el tema de investigación.

¡GRACIAS!

RESUMEN

I.Q Erik Oziel González Guajardo

Fecha de Graduación: Diciembre 2014

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: Preparación y caracterización de películas delgadas de Cu₃BiS₃ con potencial aplicación en celdas solares.

Número de páginas: 71

Candidato para el grado de Maestro
En ciencias con Orientación en
Química de Materiales.

Área de Estudio: Química de Materiales y propiedades avanzadas de los materiales.

Propósito y Método de Estudio: El despliegue a gran escala de la energía fotovoltaica se está convirtiendo cada vez en un aspecto más importante. Las tecnologías actuales que utilizan elementos raros como el indio y el galio es improbable que sean capaces de satisfacer la creciente demanda de celdas solares de película delgada. Las películas de Cu₃BiS₃ formadas por depósito por baño químico exhiben alta absorbancia óptica en la región visible y una conductividad de tipo "p".

Contribuciones y Conclusiones: Se depositaron películas delgadas de Cu₃BiS₃ sobre sustratos de vidrio por el método de CBD aplicando tratamiento térmico durante 1.5 h a vacío a capas de Bi₂S₃-CuS. Los espesores logrados fueron desde 170 nm hasta 450 nm. El análisis por difracción de rayos X confirmó la formación del material Cu₃BiS₃. Las películas con espesor de 170 nm presentan bajos %T y %R, estos porcentajes disminuyen al aumentar el espesor de la película a 450 nm. Se obtuvieron valores de E_g = 1.65 y 1.0 eV para las películas de 170 y 450 nm, respectivamente. Así mismo fue calculada la conductividad del material obteniendo valores de 2.58 y 1.01 (Ω-cm)⁻¹. Se logró la incorporación del material Cu₃BiS₃ en estructuras de celdas solares obteniendo adherencia sobre las capas anteriores. Las celdas solares desarrolladas presentaron valores de J_{sc}= 0.26 y 0.02 (mA/cm²) y V = 130 y 1.45 mV para las películas de 170 y 450 nm respectivamente

FIRMA DEL ASESOR:_____

TABLA DE CONTENIDO

| Capítulo | Página |
|--|--------|
| 1. INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1.1 Problemática energética y el consumo de combustibles fósiles | 2 |
| 1.2 Energía renovable | 3 |
| 1.3 Energía fotovoltaica | 3 |
| 1.4 Semiconductores | 5 |
| 1.4.1 Semiconductores intrínsecos | 6 |
| 1.4.2 Semiconductores extrínsecos | 7 |
| 1.5 Depósito por baño químico | 8 |
| 1.6 Producto de solubilidad..... | 11 |
| 1.7 Películas delgadas de Cu_3BiS_3 | 12 |
| 2. ANTECEDENTES | 15 |
| 2.1 Antecedentes del compuesto Cu_3BiS_3 | 16 |
| 2.2 Hipótesis..... | 20 |
| 2.3 Objetivos y metas | 21 |
| 2.3.1 Objetivo General | 21 |
| 2.3.2 Objetivos específicos | 21 |
| 2.3.3 Meta | 21 |
| 3. METODOLOGÍA..... | 22 |
| 3.1 Sustratos..... | 23 |
| 3.2 Reactivos | 23 |
| 3.2.1 Soluciones para depositar películas delgadas de Bi_2S_3 | 23 |
| 3.2.2 Soluciones para depositar películas delgadas de CuS | 23 |
| 3.3 Depósito químico de películas delgadas de Cu_3BiS_3 | 24 |
| 3.3.1 Tratamiento térmico de las películas delgadas de Cu_3BiS_3 | 25 |
| 3.3.2 Manejo de residuos | 25 |
| 3.4 Caracterización de películas delgadas de Cu_3BiS_3 | 26 |

| | | |
|---------|---|----|
| 3.4.1 | Espesor de película..... | 26 |
| 3.4.2 | Caracterización estructura por difracción de rayos X (DRX) | 26 |
| 3.4.3 | Caracterización óptica de Tansmitancia, Reflectancia y Eg..... | 28 |
| 3.4.3.1 | Obtención de la energía de banda prohibida | 29 |
| 3.4.4 | Caracterización eléctrica | 31 |
| 3.4.5 | Microscopia de Fuerza Átomica | 33 |
| 3.4.6 | Microscopia Eléctronica de Barrido..... | 34 |
| 3.4.7 | Celda Solar | 35 |
| 4. | RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 38 |
| 4.1 | Espesor de las películas de Cu_3BiS_3 | 39 |
| 4.2 | Difracción de rayos X (XRD)..... | 39 |
| 4.3 | Microscopía de fuerza atómica (AFM) | 41 |
| 4.4 | Microscopía electrónica de barrido (SEM)..... | 43 |
| 4.5 | Propiedades ópticas | 44 |
| 4.5.1 | Cálculo de Energía de Banda Prohibida (E_g) | 46 |
| 4.6 | Propiedades eléctricas..... | 47 |
| 4.7 | Celda solar..... | 49 |
| 4.7.1 | Película delgada de CdS..... | 50 |
| 4.7.2 | Película delgada de Sb_2S_3 | 53 |
| 4.7.3 | Película delgada de PbS | 55 |
| 4.8 | Caracterización eléctrica de celda | 58 |
| 4.8.1 | Celda con Cu_3BiS_3 170nm - contacto de grafito | 58 |
| 4.8.2 | Celda con Cu_3biS_3 170nm - contacto de grafito/Ag | 60 |
| 4.8.3 | Celda con Cu_3biS_3 450 nm - contacto de grafito/Ag | 63 |
| 5. | CONCLUSIONES..... | 65 |
| 6. | REFERENCIAS..... | 67 |

LISTA DE FIGURAS

| Figura | Página |
|--|--------|
| 1. Intensidad de radiación solar sobre la superficie terrestre | 4 |
| 2. Esquema de bandas para a) Aislantes, b) Semiconductores c) Metales | 6 |
| 3. Celda unitaria ortorrómbica de Cu_3BiS_3 | 13 |
| 4. Transmitancia de la luz a través de una muestra | 28 |
| 5. Esquema de contactos sobre la película delgada para la medición de fotorrespuesta | 32 |
| 6. Curva típica corriente vs voltaje y potencia vs voltaje en una celda solar | 35 |
| 7. Difractograma de Cu_3BiS_3 170 nm a) 350 °C y 5×10^{-3} Torr por 30 min b) 350 °C 5×10^{-3} Torr por 90 min..... | 40 |
| 8. Difractograma de Cu_3BiS_3 450 nm - 350 °C y 5×10^{-3} Torr por 90 min | 40 |
| 9. Microscopía de fuerza atómica de Cu_3BiS_3 a) 170 nm, b) 450 nm..... | 42 |
| 10. Microscopias electrónicas de Cu_3BiS_3 (a) y (b) 170 nm, (c) y (d) 450 nm | 43 |
| 11. Espectros de T y R de Cu_3BiS_3 a 350 °C y 5×10^{-3} Torr..... | 44 |
| 12. Gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ contra $h\nu$ de Cu_3BiS_3 | 47 |
| 13. Gráficos de fotorrespuesta de Cu_3BiS_3 | 48 |
| 14. Diseño de celda solar en configuración superestrato | 49 |
| 15. Difractograma de CdS– 100 nm de espesor..... | 51 |
| 16. Espectros de transmitancia y reflectancia de CdS – 100 nm de espesor | 51 |
| 17. Gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ contra $h\nu$ de CdS | 52 |
| 18. Gráfico de fotorrespuesta de CdS con espesor de 100 nm | 52 |
| 19. Difractograma de Sb_2S_3 – 250 nm de espesor..... | 53 |
| 20. Espectros de transmitancia y reflectancia de Sb_2S_3 – 250 nm de espesor | 54 |

| | |
|---|----|
| 21. Gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ contra $h\nu$ de Sb_2S_3 | 54 |
| 22. Gráfico de fotorrespuesta de Sb_2S_3 con espesor de 250 nm | 55 |
| 23. Difractograma de la película delgada de PbS– 220nm..... | 56 |
| 24. Espectros de transmitancia y reflectancia de PbS..... | 57 |
| 25. Gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ contra $h\nu$ de PbS | 57 |
| 26. Gráfico de fotorrespuesta de PbS con espesor de 220 | 58 |
| 27. Curva I-V de la celda solar de estructura $\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Cu}_3\text{BiS}_3/\text{PbS}$ con contactos de grafito..... | 59 |
| 28. Curva I-V y curva P-V de la celda solar de estructura $\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Cu}_3\text{BiS}_3/\text{PbS}$ con contactos de grafito | 60 |
| 29. Curva IV de la celda solar de estructura $\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Cu}_3\text{BiS}_3/\text{PbS}$ con contactos de grafito/Ag | 61 |
| 30. Curva I-V y curva P-V de la celda solar de estructura $\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Cu}_3\text{BiS}_3/\text{PbS}$ con contactos de grafito/Ag | 62 |
| 31. Curva I-V de la celda solar de estructura $\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Cu}_3\text{BiS}_3/\text{PbS}$ con capa absorbedora de 450 | 63 |
| 32. Curva I-V y curva P-V de la celda solar de estructura $\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Cu}_3\text{BiS}_3/\text{PbS}$ con capa absorbedora de 450 nm | 64 |

LISTA DE TABLAS

| Tabla | Página |
|---|--------|
| 1. Manejo de residuos generados por baño químico..... | 26 |

Capítulo 1

1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se da entrada a los conceptos básicos de la problemática energética que se presenta en el mundo, la búsqueda de soluciones basadas en energías renovables, los aspectos básicos de una celda solar, el uso de la técnica de depósito por baño químico de películas delgadas semiconductoras para su aplicación en tecnología fotovoltaica, así como las características del compuesto Cu_3BiS_3 que lo hacen candidato a ser utilizado en la estructura de una celda solar.

1.1 Problemática energética y el consumo de combustibles fósiles.

Desde principios del siglo XIX, pero primordialmente a lo largo del siglo XX, la humanidad aumentó exponencialmente la disponibilidad de energía gracias a la explotación de los recursos no renovables, lo que dio lugar a la sociedad industrializada y urbanizada de la actualidad. Las fuentes no renovables de energía proporcionan hoy en día el 87% de la oferta primaria de energía en el mundo, mientras que en nuestro país este porcentaje es de 89%, y es debido al consumo desmedido de las fuentes de energía, que en el mundo se ha generado una preocupación por una inminente crisis energética. [1]

Al hablar de crisis energética en la actualidad hacemos referencia a una relativa escasez de los recursos y productos que son utilizados mayoritariamente para la generación de energía. Esta escasez se agrava debido a inversiones equivocadas y a un gran aumento en la demanda de combustibles. Lo que hace pensar que a medida que pasen los años el problema irá empeorando en mayor medida, debido al crecimiento de la población mundial.

Por lo tanto es necesario concientizar a la sociedad sobre la gravedad del problema, a la vez que se invierte y se buscan nuevas fuentes de energía que aumenten la disponibilidad y la oferta para alcanzar una solución viable ante la crisis. [2]

1.2 Energía renovable

Dentro de una posible solución, se encuentra el uso de energías renovables, estos recursos se consideran inagotables por su capacidad de regenerarse, además de contar con ventajas como:

- Reducir las emisiones atmosféricas de contaminantes.
- Son económicamente viables y abundantes
- Garantizan la sustentabilidad y renovación de los recursos.

Algunas de las fuentes con las que contamos para la generación de energía renovable son: la energía solar, la energía eólica, la biomasa, la energía geotérmica, las pequeñas centrales hidráulicas y la energía oceánica.

1.3 Energía fotovoltaica

El sol es la fuente de energía de la Tierra. Se recibe en forma de radiación que retiene la atmósfera y permite que la tierra se mantenga a una temperatura más o menos constante posibilitando que haya vida.

El valor de la radiación solar recibida fuera de la atmósfera sobre una superficie perpendicular a los rayos del sol es conocida como constante solar (1353 W/m^2) (Fig. 1), variable durante el año un $\pm 3\%$ a causa de la elipticidad de la órbita terrestre.

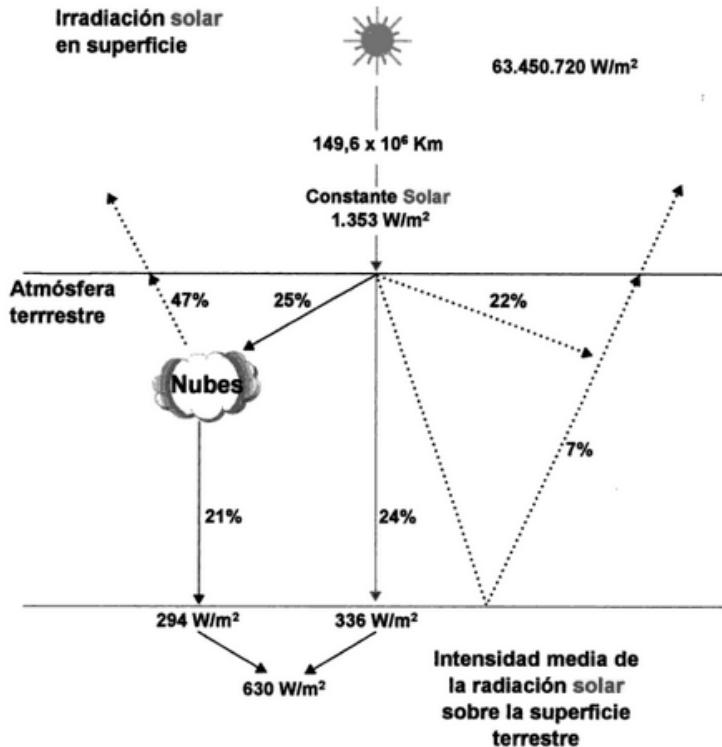


Figura 1 – Intensidad de radiación solar sobre la superficie terrestre. [4]

A la tierra llega aproximadamente 1/3 de la energía total interceptada por la atmósfera, y de ella el 70% caen en el mar. Aun así es varios miles de veces el consumo energético mundial. [3]

La energía solar fotovoltaica consiste en transformar la energía luminosa procedente del sol que incide sobre la tierra en energía eléctrica, mediante la exposición al sol de ciertos materiales convenientemente tratados.

La energía solar fotovoltaica presenta las siguientes ventajas:

- Escaso impacto ambiental.
- No produce residuos perjudiciales para el medio ambiente.
- Se encuentra distribuida por todo el mundo.
- No tiene más costos una vez instalada que el mantenimiento.
- No hay dependencia de compañías suministradoras.

Desventajas:

- Se precisan sistemas de acumulación que contienen agentes químicos peligrosos.
- La inversión inicial es alta.
- La disponibilidad de energía es variable y depende de la zona geográfica y las condiciones atmosféricas. [4]

1.4 Semiconductores

El fenómeno de conversión de energía solar en energía eléctrica se lleva a cabo en dispositivos o uniones formados por sólidos, líquidos y gases, pero es en sólidos, especialmente en los llamados semiconductores, donde se han observado las mayores eficiencias de conversión de potencia luminosa a potencia eléctrica.

En los materiales, existe una región que separa la banda de valencia de la banda de conducción, a esta región se le conoce como banda prohibida; la cual es angosta en semiconductores y a temperatura ambiente una gran cantidad de electrones alcanzarán los niveles energéticos de la banda de conducción.

La energía de banda prohibida (E_g) es entonces el valor mínimo de energía necesaria para que los electrones que se encuentran en la banda de valencia pasen a la banda de conducción, esta energía puede ser proporcionada por los fotones que contiene la luz solar, generándose de tal manera el efecto fotoeléctrico en el material semiconductor. (Fig. 2)

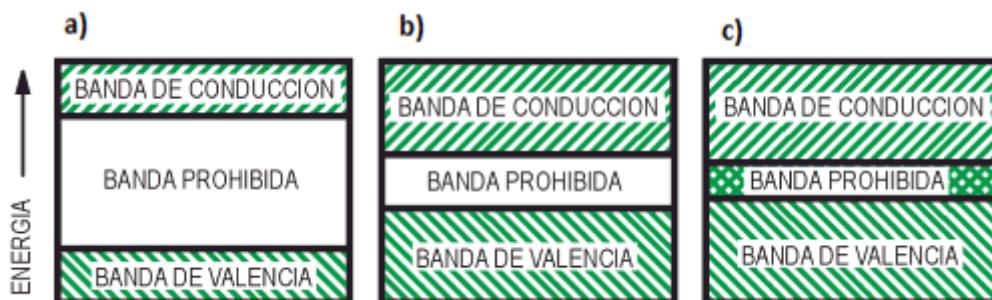


Figura 2 – Esquema de bandas de energía prohibida para a) Aislantes, b) Semiconductores, c) Metales

1.4.1 Semiconductores intrínsecos

Cuando las propiedades eléctricas de un semiconductor vienen determinadas exclusivamente por la estructura de bandas del cristal decimos

que este semiconductor es **intrínseco**. Los materiales semiconductores no poseen aplicaciones prácticas en su estado intrínseco (estado puro, libre de impurezas). Para obtener dispositivos semiconductores de utilidad, se introducen impurezas en el cristal, a este proceso de adición de impurezas se le denomina dopaje.

1.4.2 Semiconductores extrínsecos

Si se le introducen a un semiconductor intrínseco impurezas para modificar las características del material, podemos denominar el semiconductor como **extrínseco**, si estas impurezas son provenientes de elementos pentavalentes (antimonio, fósforo, arsénico) los átomos del material semiconductor serán desplazados por los átomos de la impureza empleada, a esta impureza pentavalente se le denomina “donadora”, ya que entrega electrones y el material se considera tipo “n” porque posee electrones libres (cargas negativas).

Si se introducen impurezas provenientes de átomos trivalentes (boro, indio), las impurezas tendrán en la cadena de uniones un faltante de un electrón (un hueco) por cada átomo de impureza que el cristal contenga, este hueco aceptará con facilidad cualquier electrón libre y es por eso que se denominan impurezas “aceptoras” ya que capturan electrones, y el material se considera tipo “p”. [5]

1.5 Depósito por baño químico

Actualmente existe una variedad de técnicas para la obtención de películas delgadas semiconductoras como rocío pirolítico [6-7], depósito químico en fase vapor (CVD) [8], método SILAR [9-10], electrodeposición [11-12], depósito por baño químico (CBD) [13], entre otras.

El depósito por baño químico (CBD) fue descrito por primera vez en 1869, y se ha utilizado desde entonces para depositar películas de muchos diferentes semiconductores. Es probablemente el método más sencillo disponible para este propósito, todo lo que se necesita es un recipiente para contener la solución (una solución acuosa compuesta de unos pocos, por lo general comunes, productos químicos) y el sustrato sobre el que se requiere la deposición.

En CBD, uno de los puntos más importantes es el control de la velocidad de las reacciones para que se produzcan de una manera lo suficientemente lenta para permitir el depósito gradual del precipitado sobre el sustrato o se difundan ahí los iones y se adhieran bien al sustrato (en las primeras etapas de depósito) y sobre la película en crecimiento. Este control de la velocidad se puede lograr mediante la generación de sulfuro lentamente en la solución.

La tasa de generación de sulfuro y por lo tanto la velocidad de reacción, se pueden controlar a través de un número de parámetros, en particular:

- La naturaleza del la sal metálica, la cual debe tener alta solubilidad.
- La concentración de precursor de sulfuro de formación.
- El agente complejante, el cual debe permitir la liberación gradual del ion metálico.
- La temperatura de la solución, parámetro que nos permite controlar la velocidad de reacción y crecimiento de las películas.
- El pH, que toma importancia al utilizar compuestos que se ven favorecidos por valores de pH básicos y afectados al utilizar medios ácidos (o viceversa).

Este último punto habrá que analizarlo, debido a que CBD puede llevarse a cabo en soluciones tanto ácidas y alcalinas, la mayoría de las reacciones se han llevado a cabo en soluciones alcalinas. Por lo tanto, para evitar que se presente la precipitación de hidróxidos metálicos en la solución de depósito, el ion metálico debe formar un complejo. Hay una gama muy amplia de posibles agentes complejantes disponibles; los más utilizados son intermedios en la fuerza de complejación (no demasiado débil, con el fin de evitar la precipitación de hidróxidos, pero no demasiado fuerte, lo que puede prevenir la deposición de la película deseada por completo).

En esta investigación se utilizó la técnica de depósito por baño químico ya que presenta las siguientes ventajas:

- Las temperaturas de reacción son bajas en comparación con otros métodos de depósito (por debajo de 100°C) por lo cual se evitan problemas de oxidación.
- La estequiometría del producto es alcanzada por el producto de solubilidad (K_{ps}), lo cual conduce a obtener películas homogéneas.
- El proceso es simple, reproducible, escalable y de bajo costo.

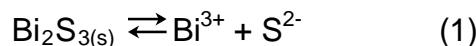
El proceso de CBD se lleva a cabo principalmente en cuatro etapas:

- 1) Incubación. Los reactivos formadores de la solución de reacción se ponen en contacto y llegan a un equilibrio químico.
- 2) Nucleación. El sustrato es cubierto por una capa de núcleos de precipitado de hidróxido del metal utilizado, el cual servirá como superficie para promover el crecimiento de la película. Una vez que la nucleación ha iniciado sobre un sustrato, es más fácil el crecimiento de la película.
- 3) Crecimiento. Ocurre un incremento en el espesor de la película.
- 4) Final. El crecimiento de la película es más lento hasta que finalmente se detiene debido a un agotamiento de reactivo.

1.6 Producto de solubilidad

Un concepto central necesario para la comprensión de los mecanismos de CBD es la del producto de solubilidad (K_{ps}). El producto de solubilidad nos proporciona la solubilidad de una sal iónica escasamente soluble (esto incluye sales normalmente denominados "insolubles").

Considere la posibilidad de una sal muy poco soluble (por ejemplo, Bi_2S_3) en equilibrio con su solución acuosa saturada (ec. 1):



Los $\text{Bi}_2\text{S}_{3(s)}$ se disuelven en agua para dar una pequeña concentración de iones de Bi y S. Esta concentración se define por la solubilidad producto, K_{ps} , como el producto de las concentraciones de los iones disueltos (ec. 2):

$$K_{ps} = [\text{Bi}^{3+}] + [\text{S}^{2-}] \quad (2)$$

Mientras más soluble es la sal, mayor es el producto de iones y mayor es el valor de K_{ps} .

Sin embargo, el valor de K_{ps} también depende del número de iones implicados, por lo tanto Bi_2S_3 tiene un valor de K_{ps} $[\text{Bi}^{3+}]^2[\text{S}^{2-}]^3 \approx 10^{100}$. El valor muy bajo es debido, en parte, al relativo gran número de átomos en la molécula de Bi_2S_3 y por tanto de los iones implicados en el equilibrio.

De acuerdo con las consideraciones de solubilidad simples, se formará un precipitado cuando el producto de las concentraciones de aniones y cationes excede el producto de solubilidad. Cabe mencionar que el producto de solubilidad no proporciona información sobre cómo las partículas del precipitado forman la nucleación. [14]

1.7 Películas delgadas de Cu₃BiS₃

La búsqueda de materiales no tóxicos abundantes en la tierra para el despliegue a gran escala de la energía fotovoltaica se está convirtiendo cada vez en un aspecto más importante. Las tecnologías actuales que utilizan elementos raros como el indio y el galio es improbable que sean capaces de satisfacer la creciente demanda de celdas solares de película delgada. El Servicio Geológico de Estados Unidos evaluó la producción minera mundial anual en 2010 de bismuto como 7.600 toneladas con las reservas mundiales estimadas de 320.000 toneladas. Estas cifras se pueden comparar con la producción anual mundial de 574 toneladas para indio sin estimación establecida por sus reservas mundiales. Durante 2010, el precio de bismuto fue inferior a 20 US\$/kg, mientras que el indio alcanzó un precio medio por encima de 500 US\$/kg. Debido a su baja toxicidad, así como un costo relativamente bajo, el bismuto ha sido considerado como un candidato potencial para el desarrollo de celdas solares en forma de película delgada. [12]

El compuesto de Cu₃BiS₃ es una sulfosal natural de bismuto y cobre. Este compuesto que se encuentra en las minas de Wittichen, Baden, Alemania

recibe el nombre Wittichenite. En la forma mineral, la estructura del compuesto se ha determinado como ortorrómbica (fig. 3), con parámetros de celda a = 7,68 Å, b = 10,33 Å y c = 6,70 Å. La densidad de la Cu_3BiS_3 sintética se encontró que era $6,19 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$.

Las películas de Cu_3BiS_3 formadas por depósito por baño químico y posteriormente tratadas térmicamente exhiben alta absorbancia óptica en la región visible y una conductividad de tipo “p”.

Se considera que estas características pueden colocar a esta película entre las películas p-absorbedoras adecuadas para su aplicación en las estructuras de celdas solares de heterounión en un papel similar al de la capa absorbadora de CuInSe_2 . [13]

Además se han estudiado sus propiedades ópticas, reportando valores de energía de banda prohibida (E_g) de 1.39 eV. [15]

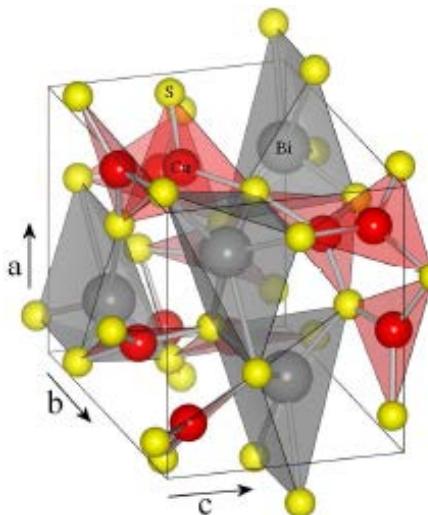


Figura 3 – Celda unitaria ortorrómbica de Cu_3BiS_3 . [12]

El propósito del presente trabajo es el estudio del Cu_3BiS_3 obtenido a partir del método de depósito por baño químico de dos capas de Bi_2S_3 - CuS , ya que este material puede ser utilizado como capa absorbadora para celdas solares de película delgada, esto con la finalidad de mejorar las propiedades ya reportadas y bajar los costos de producción.

Capítulo 2

2. ANTECEDENTES

En el presente capítulo se presentan los antecedentes del proyecto, en el que se hace referencia a los trabajos y resultados ya reportados del material Cu_3BiS_3 . Además, se plantean los objetivos y las metas a alcanzar en el presente proyecto.

2.1 Antecedentes del compuesto Cu₃BiS₃

En el año 1997, P.K. Nair et al, depositaron Cu₃BiS₃ sobre sustratos de vidrio usando la técnica de depósito por baño químico, depositando una capa de sulfuro de bismuto (Bi₂S₃) durante 2.5 h y otra de sulfuro de cobre (CuS) con tiempos de depósito de 3, 5, 8 y 11 h, aplicando tratamiento térmico desde 200 – 300 °C, para la obtención del material ternario. En esta investigación se obtuvieron espesores de la película de entre 0.3 - 0.6 μ m. Se determinó la energía de banda prohibida (E_g) obteniendo un valor de 2.48 eV [13].

En el año 2003, Estrella et al, depositaron Cu₃BiS₃ a partir de la reacción de estado sólido de CuS obtenido mediante baño químico y una capa de bismuto depositada por evaporación térmica. El depósito de CuS se llevó a cabo durante periodos de 3.5 y 5 h a 60 °C, obteniendo espesores de 180 y 300 nm respectivamente. Utilizaron 20 y 40 mg de Bismuto depositado por evaporación térmica para ambas películas, a una presión del orden de 10⁻⁶ mbar y una temperatura de 800-900 °C durante 30 s. Para la formación del compuesto ternario, se llevó a cabo un tratamiento térmico a 300 °C durante 1 h en atmósfera de nitrógeno. Obtuvieron valores de conductividad eléctrica del orden de 10⁻⁴ - 10⁻² (S/cm), y brechas de energía de entre 1-1.6 eV. [16]

En el año 2003, Di Chen et al, sintetizaron nanobarras de Cu_3BiS_3 obtenidos a través de reacciones térmicas simples en etanol, utilizando cloruro de cobre dihidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), tricloruro de bismuto (BiCl_3) y tiourea a una temperatura de 160 °C durante 10 h, utilizando 3 solventes distintos, etanol, etilenglicol y glicerina.

En esta investigación, para los nanobarras preparados en etanol, estimaron un diámetro promedio de 35 nm y longitudes de entre 2 y 15 μm ; para los preparados en etilenglicol, el diámetro promedio estimado fue de 30 nm con longitud de 500 nm. Por último, los preparados en glicerina presentaron diámetros de 20 nm y una longitud promedio de 200 nm. Con esta información concluyeron que el solvente utilizado modifica la morfología de los compuestos.

[17]

Se determinó la composición de las muestras utilizando la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS), mostrando como resultado una cuantificación de las señales obtenidas, lo cual les proporcionó una relación molar Cu:Bi:S de $\text{Cu}_{3.02}\text{BiS}_{3.09}$, la cual fue muy cercana a la esperada Cu_3BiS_3 .

En el año 2010 Mesa et al, depositaron películas delgadas de Cu_3BiS_3 , sobre sustratos de vidrio sódico-cálcico mediante el proceso de evaporación en 2 pasos, en el primer paso una capa de bismuto fue depositada con un flujo de 1 \AA/s , en el segundo paso una capa de cobre fue depositada con un flujo de 0.8 \AA/s . Ambas capas fueron depositadas en un ambiente sulfurado, producido por

la evaporación de azufre elemental a 383 K, mientras que los sustratos fueron mantenidos a una temperatura de 573 K. Determinaron un espesor aproximado de las películas de 500 nm. Para la caracterización de las propiedades eléctricas, depositaron contactos de aluminio mediante *sputtering*, y determinaron el valor de la photocorriente al ser medidas las muestras en oscuridad y en presencia de luz, utilizando como fuente de iluminación una lámpara de halógeno de 2300W/m². Las mediciones de photocorriente en relación de masa indican que esta inicialmente decae muy rápido y después de un determinado tiempo tuvo una caída muy lenta. La dependencia de la intensidad de la photocorriente indica la existencia de recombinación monomolecular en Cu₃BiS₃. Las mediciones de conductividad revelaron que el transporte eléctrico en Cu₃BiS₃ se vió afectado por la energía necesaria para que un portador pase de un nivel a otro y esta energía se incrementó debido a la temperatura y al aumento del contenido de Cu en el Cu₃BiS₃ [15].

En el año 2011, Aup-Ngoen et al, sintetizaron dendritas de Cu₃BiS₃ utilizando la técnica de radiación de microondas cíclica, a partir de cloruro de cobre (CuCl₂), cloruro de bismuto (BiCl₃) y L-cisteína en etilenglicol. Las muestras se irradiaron a una potencia de 300-700 W durante 40 ciclos de 30 s. Por último los precipitados fueron filtrados, lavados con agua y etanol y dejaron secar a 70 °C durante 24 h. En esta publicación reportaron la obtención de la fase cristalina pura con estructura ortorrómbica Cu₃BiS₃ al aplicar una potencia de 600 y 700 W, ya que a menor potencia obtuvieron una mezcla de Cu₃BiS₃ con Cu₂S.

En el análisis de SEM se mostró que a una potencia de 300 W obtuvieron una formación de nanopartículas en diversas orientaciones, lo cual disminuyó al aumentar la potencia a 450 y 600 W, donde se observó una mezcla de nanopartículas formadas sobre dendritas. Finalmente, a 700 W observaron una formación completa de dendritas de Cu_3BiS_3 , lo cual indicó que la potencia de las microondas tiene una gran influencia en la vibración de los átomos para formar las redes cristalinas. A estas muestras se les estudió la fotoluminiscencia que presentaban a temperatura ambiente usando una fuente láser de xenón con una longitud de onda de 300 nm. El espectro presentó una emisión de 367 nm con una señal a 412 nm (causada posiblemente por algunos defectos en el material), concluyendo con esta información que el material puede ser utilizado en dispositivos para la conversión de la energía solar [18].

En el año 2012, Colombara et al, electrodepositaron sobre sustratos de vidrio sódico-cálcico recubiertos de molibdeno, cobre y bismuto a partir de una solución de CuSO_4 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, NaOH , y D-sorbitol, una vez depositados los metales, se sulfuraron para obtener la película de Cu_3BiS_3 . Las muestras fueron tratadas térmicamente en una caja de grafito con un exceso de azufre y calentadas en un rango de temperatura de 270 a 550 °C, en atmósfera de nitrógeno. En la publicación reportaron los difractogramas de las muestras a 5 temperaturas de tratamiento térmico diferentes, mostrando que a 350 y 400 °C la sulfuración conduce a la formación de sulfuros binarios como el Bi_2S_3 , a los 450 °C se presentan las primeras señales que muestran la formación del material ternario, siendo hasta los 500 °C la temperatura donde la conversión al

compuesto ternario se da por completo; a una temperatura mayor a 500 °C no existe una diferencia significativa en la formación del compuesto [13].

En el año 2014 Yakushev et al, depositaron Cu_3BiS_3 a partir del tratamiento térmico de capas de cobre y bismuto que fueron depositadas por la técnica de sputtering (pulverización catódica) sobre sustratos de molibdeno y su sulfuración a partir de evaporación térmica. Se depositaron capas de cobre y bismuto con espesor de 300 nm cada una y sobre estas una capa de 1.5 μm de azufre a partir de evaporación térmica. Las películas fueron tratadas térmicamente a 250 °C en atmósfera de argón a una presión de 100 Pa, agregando un exceso de azufre para asegurar la sulfuración de los precursores. En la publicación se reporta la formación de la fase ternaria Cu_3BiS_3 a partir de las condiciones antes mencionadas, obteniendo espesores de 700 nm y una brecha de energía correspondiente a 1.22 eV [19].

2.2 Hipótesis

Se desarrollan películas delgadas de Cu_3BiS_3 con una E_g aproximada de 1 - 1.7 eV mediante el método de depósito por baño químico de dos capas de Bi_2S_3 - CuS , para su aplicación en una celda solar.

2.3 Objetivos y metas

2.3.1 Objetivo General

Preparar y caracterizar películas delgadas de Cu_3BiS_3 por medio de la técnica de depósito por baño químico; midiendo propiedades ópticas y eléctricas para su posterior incorporación en una celda solar.

2.3.2 Objetivos específicos

- Obtener películas delgadas de Cu_3BiS_3 a partir del tratamiento térmico de capas de Bi_2S_3 y CuS obtenidas por depósito químico.
- Medir las propiedades ópticas de transmitancia y reflectancia por medio de espectroscopía UV-Visible.
- Caracterizar las películas obtenidas mediante Difracción de Rayos X con incidencia rasante, además de utilizar las técnicas de Fotoconductividad, Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).
- Incorporar el compuesto de Cu_3BiS_3 en el diseño de una celda solar.

2.3.3 Meta

Obtener películas delgadas de Cu_3BiS_3 para su aplicación en el diseño de celdas solares.

Capítulo 3

3. METODOLOGÍA

En el presente capítulo se presenta la metodología desarrollada en el proyecto para la obtención de las películas delgadas de Cu_3BiS_3 usando la técnica de depósito por baño químico. Además, se muestran las condiciones de tratamiento térmico y la caracterización estructural, óptica y eléctrica de las películas obtenidas.

3.1 Sustratos

Para el depósito de las películas delgadas se utilizaron sustratos de vidrio marca Corning con dimensiones de 2.5 cm x 7.5 cm x 0.1cm, los cuales fueron sometidos a un proceso de lavado utilizando un detergente líquido alcalino, se enjuagaron con abundante agua y posteriormente se utilizó agua destilada. Una vez lavados se secaron en una estufa y se utilizaron en los baños químicos para depositar sobre ellos la película delgada de interés.

3.2 Reactivos

3.2.1 Soluciones para depositar películas delgadas de Bi_2S_3

Para el depósito de la película delgada de Bi_2S_3 fueron empleados los siguientes reactivos: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Nitrato de bismuto pentahidratado, 99%, J. T. Baker), $\text{C}_4\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6$ (Tartrato de sodio, 99.9%, J. T. Baker), Buffer amoniacial pH 10 ($\text{NH}_4\text{OH-NH}_4\text{Cl}$), CH_3CSNH_2 (Tioacetamida, 99.8%, Fisher Chemical).

3.2.2 Soluciones para depositar películas delgadas de CuS

El depósito de la película delgada de CuS se realizó de acuerdo a lo reportado en bibliografía [20] empleando los siguientes reactivos: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Cloruro de cobre (II) dihidratado, 99%, Fisher Chemicals), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

(Tiosulfato de sodio pentahidratado, 99.7%, Fermont), $C_3H_5N_2S$ (1,3 dimetil-2-tiourea, 99%, Aldrich).

3.3 Depósito químico de películas delgadas de Cu_3BiS_3

El baño químico para el depósito de Bi_2S_3 se realizó agregando en un vaso de precipitados de 50 mL, la cantidad de 0.18g de $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, 16 mL de $C_4H_4Na_2O_6$ 1 M, 1 mL de solución buffer pH 10, 3 mL de CH_3CSNH_2 1M y completando el volumen con agua destilada. Las soluciones fueron mezcladas y agitadas en un vaso de precipitados. Se introdujeron los sustratos previamente lavados, en posición vertical dentro de la solución y fueron llevados a temperatura controlada de 35 °C durante 7 horas sin agitación.

Una vez terminado el proceso de depósito de Bi_2S_3 se enjuagaron las películas con agua destilada para eliminar los residuos de precipitado que no se adhirieron al sustrato y se dejaron secar.

Sobre la capa de Bi_2S_3 obtenida se depositó la capa de CuS utilizando un vaso de precipitado de 50 mL que contenía 2.5 mL de $CuCl_2$ 0.5 M, 4.5 mL de $Na_2S_2O_3$ 1 M, 5 mL de $C_3H_5N_2S$ 0.5 M y completando el volumen con agua destilada, de igual manera las soluciones se mezclaron, se agitaron mientras se agregaban. Los sustratos con Bi_2S_3 fueron colocados en posición vertical dentro del baño, siendo llevados a temperatura controlada de 70 °C durante un periodo de 2 h. Concluido el periodo de depósito se enjuagaron con agua

destilada para eliminar los residuos de precipitado que no se adhirió al sustrato y se dejaron secar.

Para obtener películas con mayor espesor, se depositó una segunda capa de Bi_2S_3 y CuS sobre la película de Cu_3BiS_3 , que fue tratada térmicamente a las condiciones que serán mencionadas más adelante.

Las películas se depositaron sobre ambos lados del sustrato, pero fue necesario eliminar una cara con HCl diluido para caracterizar óptica y eléctricamente la película, eligiendo como lado útil el que se encontraba en contacto con la pared del vaso.

3.3.1 Tratamiento térmico de las películas delgadas de Cu_3BiS_3

Las películas multicapa de Bi_2S_3 - CuS fueron sometidas a tratamiento térmico a 350 °C durante 30 y 90 minutos en un horno de alto vacío (aproximadamente 5×10^{-3} torr) para llevar a cabo la difusión de los iones metálicos y obtener el compuesto ternario.

3.3.2 Manejo de residuos

Una vez depositadas las películas, los baños químicos de Bi_2S_3 y CuS se filtraron para recolectar el precipitado que no se adhirió al sustrato, el líquido filtrado y los precipitados en polvo se depositaron en los colectores de la siguiente manera:

Tabla 1. Manejo de residuos generados por baño químico.

| RESIDUO | COLECTOR |
|---|--|
| Líquido de CuS | A (Soluciones de sales inorgánicas) |
| Líquido de Bi ₂ S ₃ | |
| Polvos de CuS | B |
| Polvos de Bi ₂ S ₃ | (Sólidos inorgánicos) |

3.4 Caracterización de películas delgadas de Cu₃BiS₃

3.4.1 Espesor de película

Para la medición del espesor de las películas depositadas se utilizó un perfilómetro Alpha-step D-100 de KLA-Tencor, utilizando un estándar de 9423 Å para la calibración del equipo. El perfilómetro está equipado con una punta de diamante, la cual realiza un barrido sobre la superficie del sustrato, desde una zona que se limpia previamente para formar un escalón entre el sustrato y la película delgada depositada, registrando de forma gráfica una diferencia de alturas con una repetitividad de 6 Å.

3.4.2 Caracterización estructural por difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La difracción de rayos X se basa en la

dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg (ec. 3), que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal (ec. 3):

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (3)$$

Donde

n : es un número entero,

λ : es la longitud de onda de los rayos X

d : es la distancia entre los planos de la red cristalina y

θ : es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

La difracción de rayos X en una muestra policristalina permite abordar la identificación de fases cristalinas (puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico) tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo.

Para la medición de la difracción de rayos X en las muestras se utilizó un difractómetro Rigaku D-Max 2000 en el modo $\theta-2\theta$ estándar con mediciones desde 10° hasta 70° utilizando radiación Cu K α a una longitud de onda de $\lambda=0.1541$ nm, la medición se realizó con un ángulo de trabajo de 0.5° .

3.4.3 Caracterización óptica de Transmitancia, Reflectancia y E_g

La transmitancia óptica se refiere a la cantidad de luz que atraviesa un cuerpo, en una determinada longitud de onda. Cuando un haz de luz incide sobre un cuerpo translúcido, una parte de esa luz es absorbida por el mismo, y otra fracción de ese haz de luz atravesará el cuerpo, según su transmitancia (fig. 4). El valor de la transmitancia óptica de un objeto se puede determinar según la siguiente expresión (ec. 4):

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (4)$$

I es la cantidad de luz transmitida por la muestra e I_0 es la cantidad total de luz incidente.

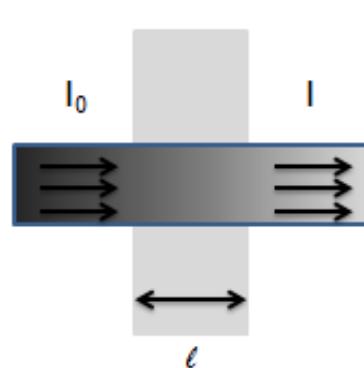


Figura 4 -Transmitancia de la luz a través de una muestra.

Muchas veces encontraremos la transmitancia expresada en porcentaje, según la fórmula (ec. 5):

$$T\% = \frac{I}{I_0} * 100 \quad (5)$$

De igual manera, el término de reflectancia óptica hace referencia a la relación entre la intensidad de la luz reflejada por una superficie y la intensidad de la luz incidente, suele ser expresada en porcentaje.

La medición del porcentaje de transmitancia y de reflectancia óptica de las muestras se realizó utilizando un espectrofotómetro Shimadzu UV-3101PC, haciendo incidir un haz de luz en el lado del sustrato que contenía la película depositada, un sustrato limpio fue utilizado como referencia, el rango de longitud de onda para la medición fue de 250-2500 nm.

3.4.3.1 Obtención de la energía de banda prohibida

La energía del fotón puede ser expresada de la siguiente manera (ec. 6):

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (6)$$

Donde h es la constante de Planck (6.63×10^{-34} J-s), c es la velocidad de la luz (3×10^8 m/s) y λ la longitud de onda, esta ecuación permite considerar al

fotón como una partícula de energía E o como una onda con longitud y frecuencia característica.

A partir de la ley de Lambert-Beer [21] es posible obtener una ecuación que nos defina el coeficiente de absorción α en función del %T para poder ser evaluada. De la ecuación general (ec. 7):

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha t} \quad (7)$$

Donde la relación I/I_0 es igual a la transmitancia de la película como se explicó en la ecuación (5), α es el coeficiente de absorción y t el espesor de la película.

Despejando para α tenemos (ec. 8):

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{100}{\%T} \right) \quad (8)$$

Este dato es importante para evaluación de la E_g de un semiconductor a través de la relación entre α y la energía del fotón ($h\nu$), utilizando la ecuación 9:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (9)$$

Donde el exponencial n indica la naturaleza de la transición electrónica del material, siendo este valor $\frac{1}{2}$ para transición indirecta y 2 para transición directa.

A la relación gráfica ($\alpha h\nu$) versus ($h\nu$) se le conoce como el gráfico de Tauc [22], y es una manera conveniente para determinar la brecha de energía en materiales depositados en forma de película delgada debido a su fácil desarrollo a partir de los valores obtenidos en el espectro de transmitancia.

La medición de la energía de banda prohibida se obtiene de la extrapolación de la línea de $(\alpha h\nu)^2 = 0$, es decir el valor en el cual $(h\nu) = E_g$.

3.4.4 Caracterización eléctrica

La conductividad de los materiales semiconductores depende del número de electrones de la banda de conducción y también del número de huecos de la banda de valencia. La energía térmica asociada con las vibraciones de red puede excitar a los electrones y generar huecos y/o electrones libres. Como consecuencia de transiciones electrónicas inducidas por fotones en las cuales se absorbe luz, se pueden generar transportadores de carga adicionales; este incremento de conductividad se denomina fotoconductividad. De este modo, cuando se ilumina una muestra de material fotoconductivo, la conductividad aumenta. [23]

La medición de las propiedades eléctricas de las películas delgadas se llevó a cabo en una cámara de medición oscura, utilizando una fuente de voltaje Keithley 6487 y una lámpara de tungsteno-halógeno con una potencia de iluminación de 800 W/m^2 , la cual incidía sobre la superficie de la muestra. Un par de electrodos de pintura de plata, de aproximadamente 5 mm de longitud a 5 mm de separación se aplicaron sobre la superficie de la película

En la figura 5 se muestra el esquema de contactos para realizar la medición de fotorrespuesta en películas delgadas.

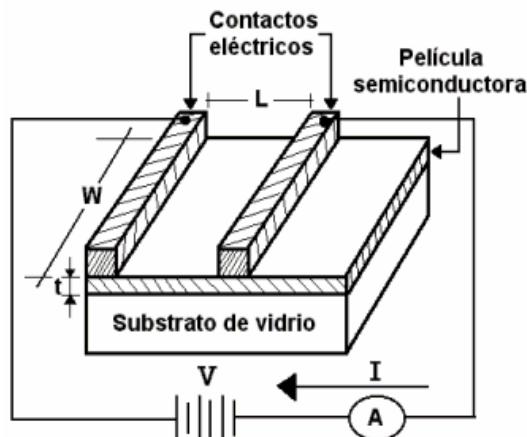


Figura 5. Esquema de contactos sobre la película delgada para la medición de fotorrespuesta [28].

Para determinar la conductividad de las películas delgadas de Cu_3BiS_3 se utiliza la ley de ohm, la cual está descrita como (ec. 10):

$$R = \frac{V}{I} = \rho \frac{l}{bd} \quad (10)$$

Donde:

V (V) es el voltaje aplicado, **I** (A), es la corriente que circula a través del material, **R** (Ω) es la resistencia del material, **b** (cm) es la longitud de los contactos eléctricos, **l** (cm) es la distancia de separación entre ellos, **d** (cm) es el espesor de la muestra y ρ es la resistividad del material ($\Omega\text{-cm}$).

De donde la conductividad eléctrica del material, en función de los parámetros medidos experimentalmente es (ec. 11):

$$\rho = \left(\frac{I}{V}\right) \left(\frac{1}{bd}\right) \quad (11)$$

3.4.5 Microscopía de Fuerza Atómica

El microscopio de fuerza atómica permite la resolución de átomos individuales tanto en superficies conductoras como aislantes.

Un sensor de fuerza sensible (cantiléver) es barrido en un rastreo programado sobre la superficie de la muestra. El campo de fuerzas actúa entre la superficie de la muestra y la punta provocando ligeras desviaciones del cantilever que se detectan mediante un sistema óptico.

El movimiento de la punta, o a veces el de la muestra, se logra mediante un tubo piezoelectrónico. Durante un barrido, se mantiene constante el campo de fuerzas

sobre la punta en el movimiento hacia arriba y hacia debajo de la punta, que entonces proporciona la información topográfica [21].

Las micrografías se obtuvieron utilizando un microscopio de fuerza atómica Angstrom Advanced Inc. modelo AA3000.

3.4.6 Microscopia Electrónica de Barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas.

Las principales utilidades del SEM son la alta resolución (~100Å), la gran profundidad de campo que resuelve una imagen tridimensional de la muestra y la relativa sencillez de preparación de las muestras.

El microscopio electrónico de barrido puede estar equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución (SEI), un detector de electrones retrodispersado que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie (BEI) y un detector de energía

dispersiva (EDS) que permite detectar los rayos X generados por la muestra y realizar análisis de distribución de elementos en superficie. [24]

3.4.7 Celda Solar

Una de las características principales que mejor describen un módulo fotovoltaico es la relación corriente- voltaje (I-V) (Fig. 6).

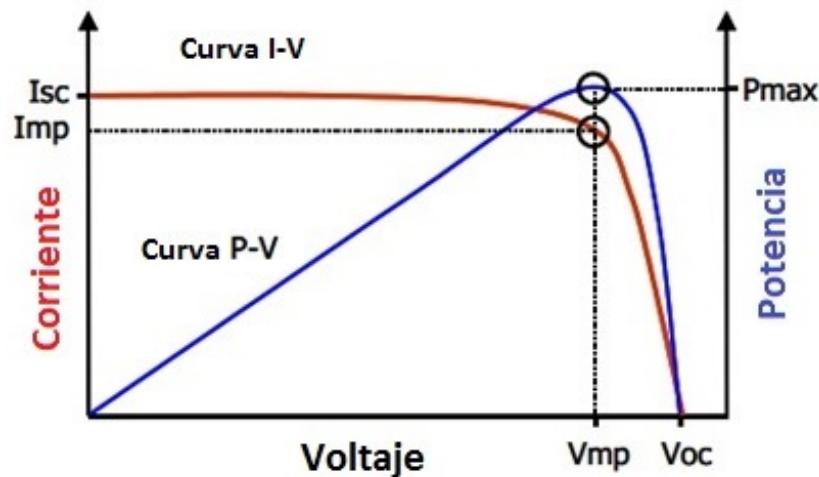


Figura 6. Curvas típica I-V y P-V en una celda solar. [27]

w

A partir de esta relación se obtienen parámetros necesarios para definir el funcionamiento de una celda, como son:

Corriente de corto circuito: La corriente de corto circuito ocurre al principio de la polarización de la celda y representa el valor máximo de corriente en el cuadrante de potencia (I-V). Es preciso aclarar que para una celda ideal,

esta corriente de corto circuito es la corriente total producida en la celda solar mediante irradiación solar; es decir, cuando la celda recibe la mayor excitación de fotones en su estructura interna.

Voltaje de circuito abierto: El voltaje de circuito abierto (V_{oc}) es el voltaje que se mide a través del panel cuando no pasa corriente a través de este; es decir, sin carga conectada en la salida. El voltaje V_{oc} se define igualmente como el voltaje máximo en el cuadrante de potencia (I-V).

Potencia máxima: Desde la curva característica (I-V) es fácil calcular la potencia máxima que desarrolla el módulo fotovoltaico. La potencia en los puntos I_{sc} y V_{oc} es cero Watts, si utilizamos la ecuación $P = IV$. La potencia máxima ocurre entre estos dos puntos, cuando la corriente y el voltaje tienen un valor de I_{MP} y V_{MP} , respectivamente.

Factor de forma: El factor de forma se define como la relación de la potencia máxima real obtenible para el producto del voltaje de circuito abierto y la corriente de cortocircuito. Este es un parámetro clave en la evaluación del rendimiento de las celdas solares

Eficiencia: La eficiencia se define como la relación de producción de energía de la celda solar a la energía de entrada del sol. Además de reflejar el rendimiento de la propia celda solar, la eficiencia depende en el espectro y la intensidad de la luz solar incidente y la temperatura de la celda solar.

La eficiencia de una celda solar se determina como la fracción de la potencia incidente que se convierte en electricidad y se define como (ec. 12):

$$\eta = \frac{V_{oc} I_{sc} FF}{P_{in}} \quad (12)$$

Donde:

V_{oc} es el voltaje en circuito abierto; **I_{sc}** es la corriente de cortocircuito; **FF** es el factor de forma y **η** es la eficiencia.

Capítulo 4

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se muestran y discuten los resultados obtenidos a partir de la caracterización del material ternario Cu_3BiS_3 , producido mediante depósito por baño químico de capas de Bi_2S_3 - CuS , prestando especial atención en sus propiedades ópticas y eléctricas, las cuales permitirán analizar una futura aplicación dentro del diseño de una celda solar.

4.1 Espesor de las películas de Cu_3BiS_3

Se obtuvieron películas de Cu_3BiS_3 con tiempos de depósito de 7 h de Bi_2S_3 y 2 h de CuS , alcanzando un espesor de 170 nm. Películas con espesor de 450 nm fueron obtenidas por un doble depósito de Cu_3BiS_3 , este espesor es más del doble del obtenido para una sola capa del material ternario, y se debe a que la primera película facilita la nucleación de una segunda capa por lo que el crecimiento es mayor.

4.2 Difracción de rayos X (XRD)

La figura 7 muestra la difracción de rayos X de la película delgada de 170 nm tratadas térmicamente a 350 °C y 5×10^{-3} Torr de presión durante a) 30 min y b) 90 min, el cual está comparado con el patrón de Cu_3BiS_3 . Dicho patrón de XRD se muestra en la figura 7 inciso a) corresponde a las reflexiones de Cu_3BiS_3 y se pueden identificar los planos (0 2 0) en $2\theta = 17.06^\circ$, (1 1 1) en $2\theta = 19.50^\circ$, (2 0 0) en $2\theta = 23.09^\circ$, (2 1 0) en $2\theta = 24.64^\circ$, (2 1 1) en $2\theta = 28.05^\circ$, (0 3 1) en $2\theta = 28.99^\circ$, (1 3 1) en $2\theta = 31.27^\circ$, (1 2 2) en $2\theta = 33.84^\circ$. Además, se identificó una reflexión adicional debido a un exceso de azufre en el plano (0 2 6) en $2\theta = 25.85$. En la figura 7 b) se observa el patrón de difracción de rayos X correspondientes a la fase de Cu_3BiS_3 mencionados anteriormente sin mostrar un exceso de azufre. El compuesto ternario Cu_3BiS_3 presenta una fase ortorrómbica con parámetros de celda $a = 7.696 \text{ \AA}$, $b = 10.388 \text{ \AA}$, $c = 6.7119 \text{ \AA}$, y los ángulos $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. [14]

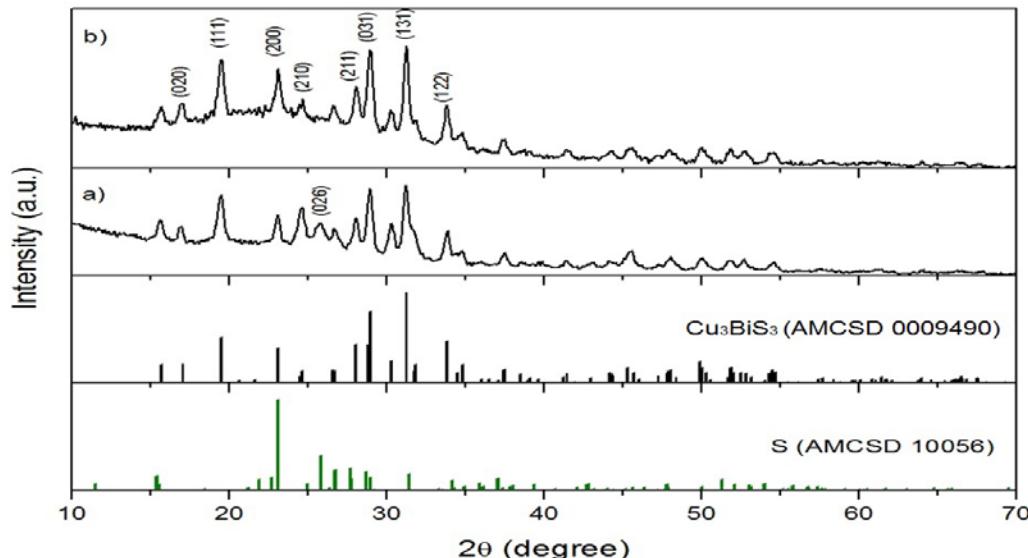


Figura 7. Diffractograma de Cu_3BiS_3 170 nm a) 350 °C y 5×10^{-3} Torr por 30 min, b) 350 °C 5×10^{-3} Torr por 90 min

A partir de este análisis toda la caracterización se basa en las películas delgadas con 90 min de tratamiento térmico. Para el depósito de la película de 450 nm se llevó a cabo el mismo tratamiento térmico, obteniendo de igual manera la fase ortorrómbica del compuesto ternario Cu_3BiS_3 como se observa en la figura 8.

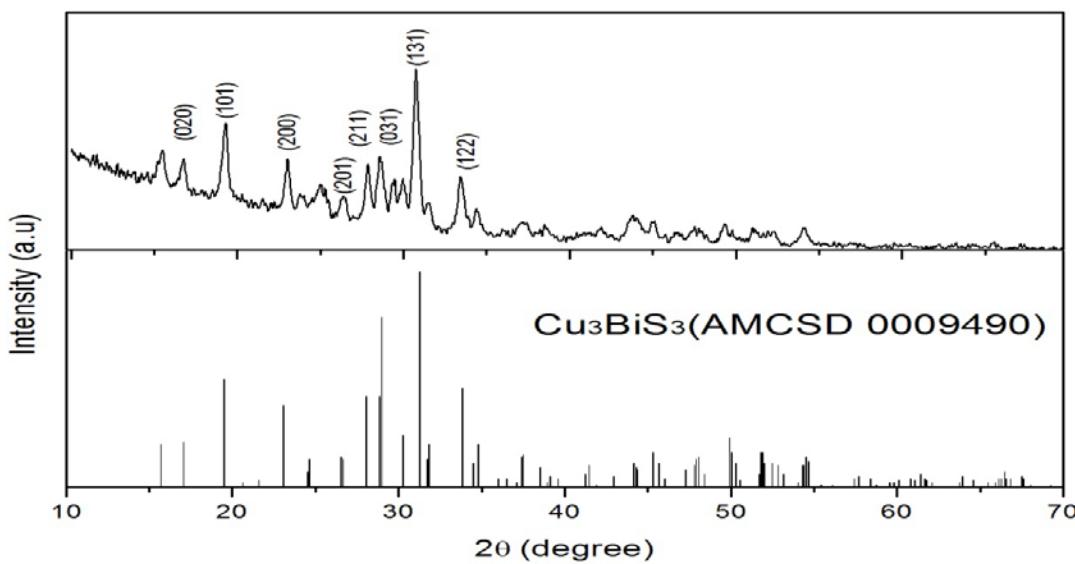


Figura 8. Diffractograma de Cu_3BiS_3 450 nm - 350 °C y 5×10^{-3} Torr por 90 min.

Utilizando la información obtenida en el difractograma y aplicando la ecuación de Scherrer es posible calcular el tamaño de grano de la película depositada, esta ecuación se expresa de la siguiente manera (ec. 13):

$$t = \frac{k * \lambda}{B * \cos \theta} \quad (13)$$

Dónde:

t: es el tamaño de cristal.

k: es un factor de forma adimensional = 0.89.

λ : es la longitud de onda del rayo X incidente.

B: es el ancho máximo a la mitad de la altura del pico de difracción.

θ : es el ángulo de Bragg en grados.

Para la película delgada de 170 y 450 nm se encontró un tamaño de grano de 20.2 nm y 22.3 nm, respectivamente.

4.3 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Con el fin de analizar la topografía de las películas se caracterizaron por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). En la figura 9 se muestra las imágenes bi y tri-dimensionales obtenidas por AFM de las películas depositadas, en ellas se observa el crecimiento uniforme de los granos para la película de 170 nm de espesor (fig. 8a), mostrando una superficie homogénea con una rugosidad $R_a = 14$ nm. Al analizar la imagen obtenida de la película de 450 nm (fig. 8b) se puede observar la formación de aglomerados debido a que el crecimiento de la

segunda capa de material se deposita sobre una superficie que ya presenta un grado de rugosidad, por lo que la formación de los núcleos de crecimiento no se lleva a cabo de manera uniforme. La película de 450 nm presenta un aumento mínimo en la rugosidad, obteniendo valores de $Ra = 24$ nm.

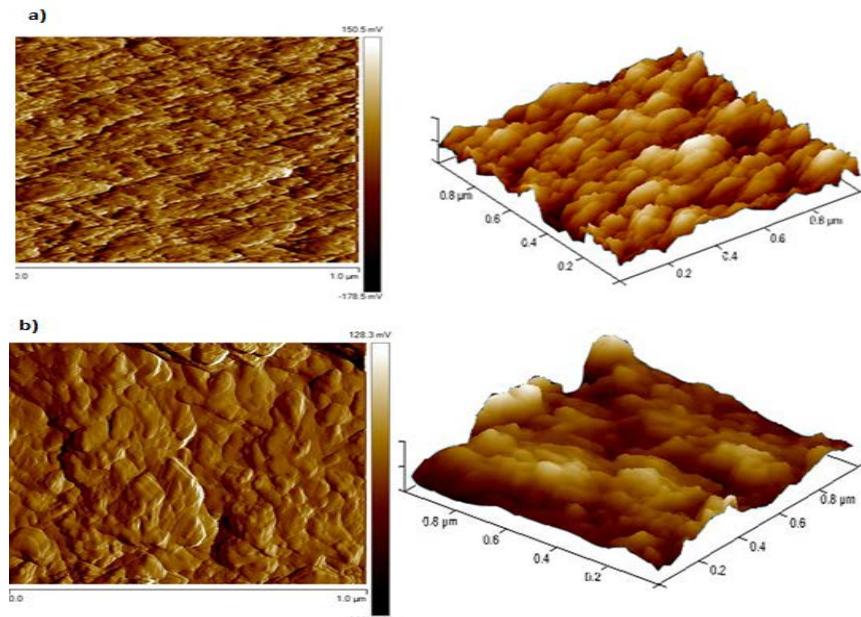


Figura 9. Microscopía de fuerza atómica de Cu_3BiS_3 a) 170 nm, b) 450 nm

Del análisis de las imágenes microscópicas se puede establecer que la rugosidad es de escala nanométrica, por lo que, a macro escala, estos detalles no pueden ser apreciados y la película se observa de forma uniforme y homogénea.

4.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología superficial de las películas se analizó por microscopía electrónica de barrido para confirmar lo observado en la microscopía de fuerza atómica. En la figura 10 se presenta la imagen de la película de 170 nm de

espesor, donde se observa la formación homogénea de los granos cristalinos, los cuales tienen un tamaño nanométrico y corroboran lo calculado a partir del uso de ecuación de Scherrer en el difractograma presentado y discutido en la sección 4.2 de esta tesis. En esta misma microscopía se observa la formación de aglomerados de manera dispersa sobre la película, los cuales se generan durante el depósito de la película en el baño químico, como se mencionó con anterioridad, el crecimiento de la película es controlado con la temperatura y el tiempo de depósito, por lo que una rápida formación de precipitado llevará a la formación y adhesión descontrolada de granos sobre la superficie del sustrato.

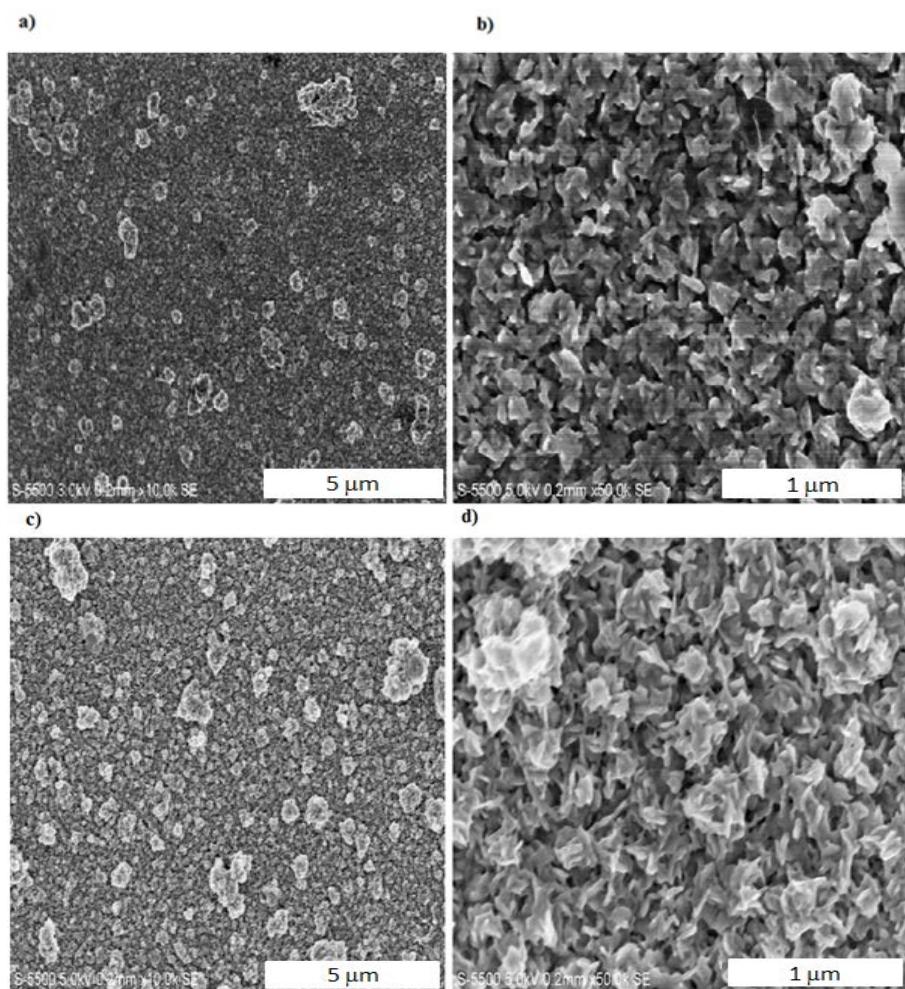


Figura 10. Microscopía electrónica de Cu_3BiS_3 (a) y (b) 170 nm, (c) y (d) 450 nm.

En la microscopía referente a la película de 450 nm se puede observar de igual manera la formación de una superficie homogénea. Así mismo, mayor aglomeración con un mayor tamaño y se encuentran menos dispersos sobre la superficie de la película en comparación con la película de 170 nm. La formación en mayor cantidad de estos aglomerados se debe a la nucleación sobre una superficie que presenta rugosidad y una previa formación de aglomerados.

4.5 Propiedades ópticas

La figura 11 muestra los espectros de transmitancia óptica y de reflectancia para las películas de 170 y 450 nm de Cu_3BiS_3 . Como se puede observar en el espectro de transmitancia con ambos espesores transmiten aproximadamente el 20% en la región del visible, presentando una menor transmitancia en la película de mayor espesor, lo cual indica que es un material que se podría utilizar como absorbedor en estructuras fotovoltaicas.

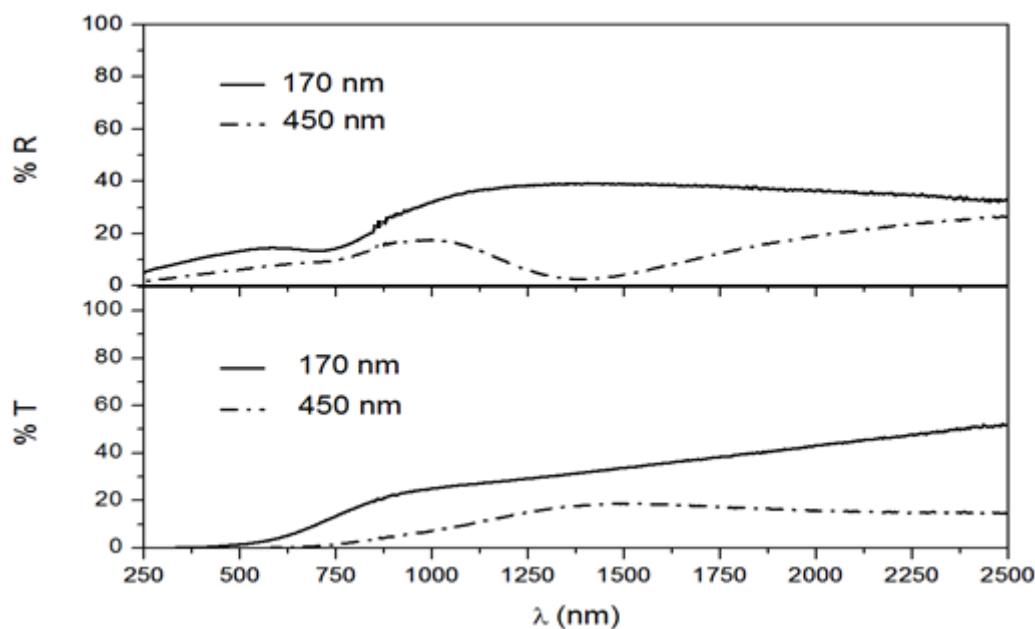


Figura 11. Espectros de T y R de Cu_3BiS_3 a 350 °C y 5×10^{-3} Torr

Cabe mencionar que ambos espectros se midieron hasta una longitud de onda de 2500 nm pues es necesario analizar lo que sucede en esta zona del espectro, tomando en cuenta que algunos autores [17,20] mencionan que el Cu_3BiS_3 presenta una energía de banda prohibida que corresponde a la región infrarroja del espectro, lo cual es posible observar en los espectros de las películas depositadas.

La disminución de transmitancia en la película de 450 nm se debe en parte al aumento del espesor en comparación con la de 170 nm, lo cual genera una menor transmisión de la luz a través de ella. Al analizar los espectros de reflectancia de las películas podemos observar de igual manera que la reflectancia presenta valores bajos para la región del espectro visible siendo de alrededor de 15% para la película de 170 nm y del 10% para la película de 450 nm. El análisis de estos espectros confirma la aplicación del material debido a su baja reflectancia en la región de visible. Con el análisis de ambos espectros podemos suponer que la película tiene propiedades ópticas prometedoras para ser utilizados como un material absorbedor en una celda solar, ya que se considera que la energía está siendo absorbida por el material debido al bajo porcentaje de transmitancia y reflectancia obtenido durante la caracterización.

4.5.1 Cálculo de energía de banda prohibida (E_g)

El valor de la energía de banda prohibida E_g se calcula utilizando la relación (ec. 9):

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

Donde A es una constante en función de la probabilidad de transición y E_g es la energía de banda prohibida. Los valores de E_g , pueden obtenerse a partir de la aproximación lineal del gráfico $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ al extrapolar el valor donde $(\alpha h\nu)^2 = 0$ como se demuestra en la figura 12. El valor obtenido de E_g , para la película delgada de Cu_3BiS_3 con espesor de 170 nm fue de 1,65 eV, este valor de E_g , es ligeramente superior al valor de 1.6 eV reportado para este material [15]. La película de 450 nm de espesor Cu_3BiS_3 muestra un valor de E_g de 1 eV, para ambos casos, los valores de E_g indican el uso de este material como capa absorbedora en una celda solar, reforzando lo mencionado en la sección 4.5 de esta tesis. Ambos valores de energía pueden ser comparados con los espectros de transmitancia de la figura 11 y se observa que los valores obtenidos coinciden con la zona de absorción de los espectros.

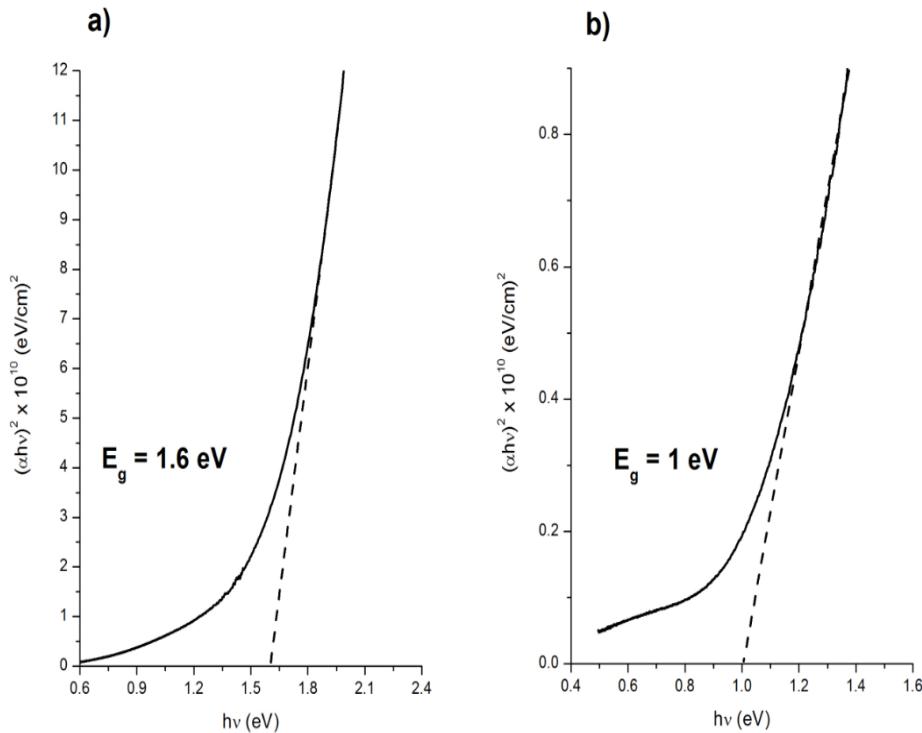


Figura 12. Gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ contra $h\nu$ de Cu_3BiS_3 después de ser tratada a 350°C y 5×10^{-3} Torr, a) 170nm / $E_g = 1.65 \text{ eV}$, b) 450nm / $E_g = 1 \text{ eV}$

4.6 Propiedades eléctricas

Teniendo en cuenta que el desempeño de las celdas solares depende de la conductividad eléctrica de las capas que la conforman, es necesario observar la capacidad de conducción que presenta la capa absorbadora que hemos depositado, para esto se realizó la medición de la fotorrespuesta y el cálculo del valor de conductividad que presentaban las películas.

En la figura 13 se muestra el comportamiento de fotorrespuesta para ambas películas, observándose un fenómeno de poca respuesta a la luz que se debe a que las películas presentan una alta conductividad por lo que el cambio en la corriente por efecto de la exposición a la luz no es significativo.

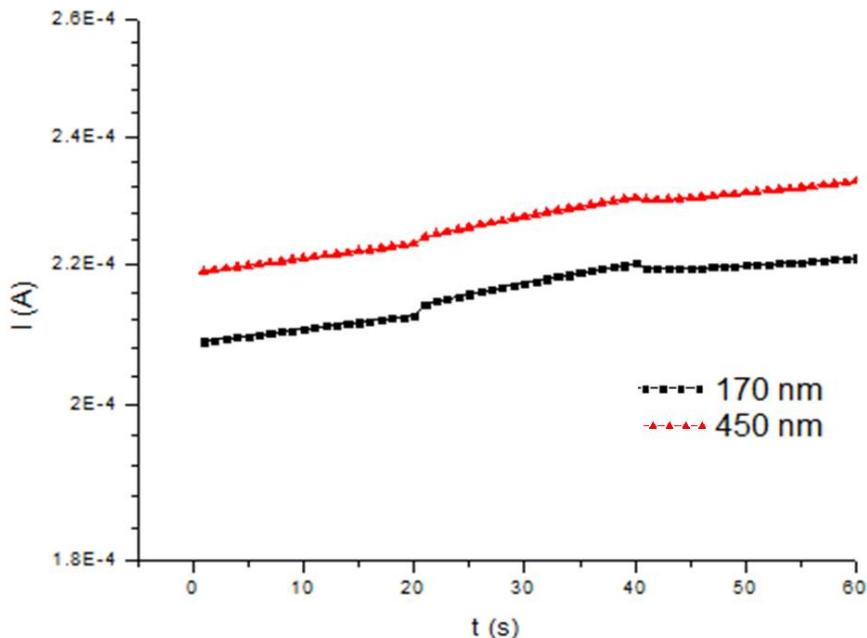


Figura 13. Gráficos de fotorrespuesta de Cu_3BiS_3 después del tratamiento térmico a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 5×10^{-3} Torr.

Para llevar a cabo el cálculo de la conductividad eléctrica se aplica la ecuación 11, mencionada en el capítulo anterior:

$$\rho = \left(\frac{I}{V} \right) \left(\frac{1}{bd} \right)$$

Donde:

El valor de corriente (I) es tomado del gráfico mostrado en la figura 13.

El voltaje aplicado es de 5 V y es elegido debido a que es donde se encuentra la mejor respuesta de corriente. La distancia de separación (l) entre los contactos para ambas películas es de 5 mm, al igual que la longitud (b) de los mismos. El espesor de la película (d) es de 170 nm y 450 nm respectivo a cada cálculo. Una vez que conocemos los valores de las variables, fueron aplicados en la ecuación obteniendo como resultado valores de conductividad

de $2.58 \text{ } (\Omega\text{-cm})^{-1}$, para las películas de 170 nm de espesor y, $1.01 \text{ } (\Omega\text{-cm})^{-1}$ para las películas de 450 nm. Las películas de Cu_3BiS_3 depositadas mostraron comportamiento de semiconductor tipo “p”.

4.7 Celda solar

De acuerdo a nuestros objetivos específicos se llevó a cabo la incorporación de las películas delgadas de Cu_3BiS_3 en el diseño de una celda solar, no nos adentraremos en modificar y optimizar las demás capas que componen la celda para buscar el arreglo que nos genere mejores resultados en caso de que las pruebas no presenten los resultados esperados, ya que un proyecto con esas características necesitaría más tiempo para profundizar en esta investigación.

La estructura utilizada en el diseño de la celda solar fue una configuración tipo superestrato (figura 14), que se compone de un vidrio recubierto con una capa de óxido de estaño dopado con flúor (FTO), que funciona como vidrio conductor y sobre el cual se depositan las películas semiconductoras.

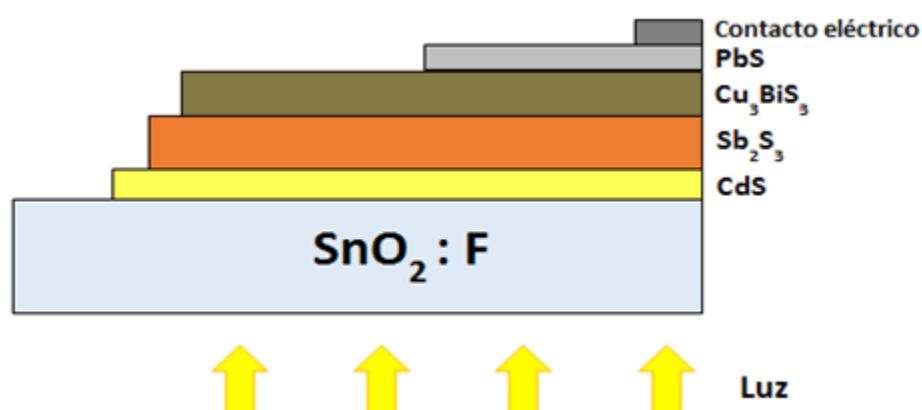


Figura 14. Diseño de celda solar en configuración superestrato.

Se depositó una película delgada de sulfuro de cadmio (CdS) con función de capa ventana, seguida por una película delgada de sulfuro de antimonio (Sb_2S_3) con función de capa buffer, una película delgada de sulfuro de cobre-bismuto (Cu_3BiS_3) en dos espesores, 170 y 450 nm, con función de capa absorbadora y por ultimo una película delgada de sulfuro de plomo (PbS) que tiene como función mejorar las propiedades de la capa absorbadora pues trabaja como capa “p+”. Por último, contactos de grafito y grafito/plata fueron pintados sobre la superficie para cerrar el circuito eléctrico.

4.7.1 Película delgada de CdS

La película delgada de CdS fue depositada utilizando una composición reportada en literatura [25], fue tratada térmicamente a 250 °C durante 1 h en aire. Se obtuvo un espesor de 100 nm al analizarlas por medio del perfilómetro.

Al analizar las películas de CdS por medio de difracción de rayos X (figura 15) se encontró una mezcla de fases, estando presente la fase cúbica que se puede identificar con los planos (111) en $2\theta = 26.5^\circ$, (220) en $2\theta = 43.96^\circ$ y (311) en $2\theta = 52.13^\circ$, estas tres señales se encuentran presentes en la misma posición para la fase hexagonal de CdS pero corresponden a los planos (002), (110) y (112) respectivamente, además en las películas analizadas se encuentra presente la señal correspondiente al plano (100) en $2\theta = 24.8^\circ$.

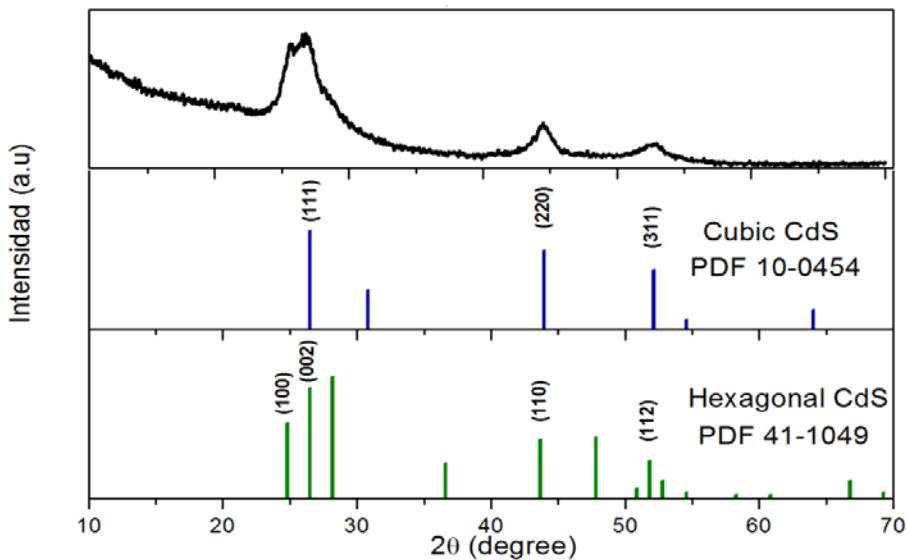


Figura 15. Diffractograma de CdS- 100 nm de espesor.

A partir del espectro de transmitancia (figura 16) se generaron los datos para graficar los valores de energía vs el coeficiente de (figura 17) y así obtener el valor de la energía de banda prohibida de la película depositada. Para las películas de 100 nm de CdS se obtuvo una energía de banda prohibida de 2.28 eV.

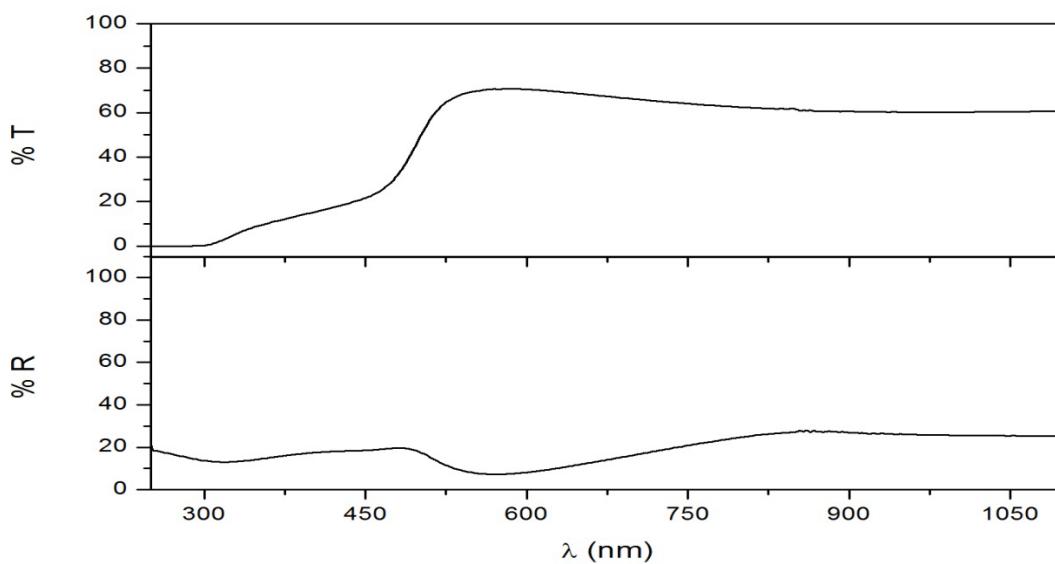


Figura 16. Espectros de transmitancia y reflectancia de CdS- 100 nm de espesor.

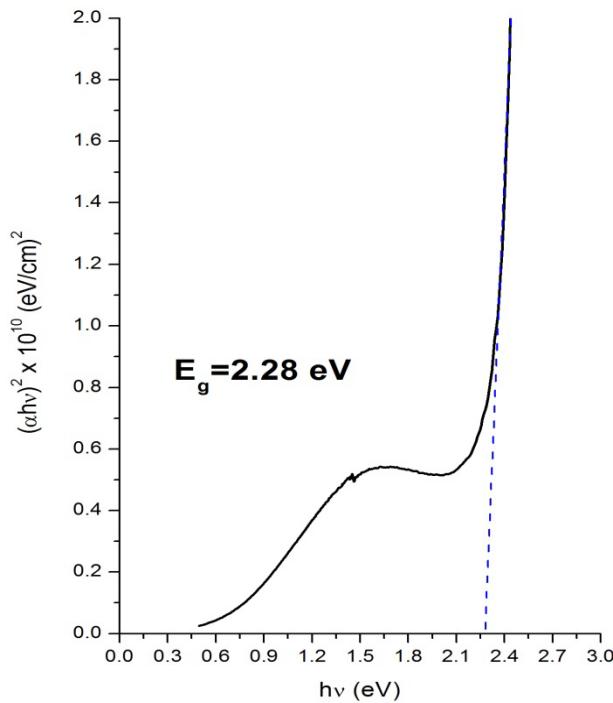


Figura 17. Gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ contra $h\nu$ de CdS con espesor de 100 nm - $E_g = 2.28$ eV.

A partir del gráfico de fotorrespuesta se calculó el valor de la conductividad para la película de CdS con espesor de 100 nm, el valor obtenido fue $0.88 (\Omega\text{-cm})^{-1}$.

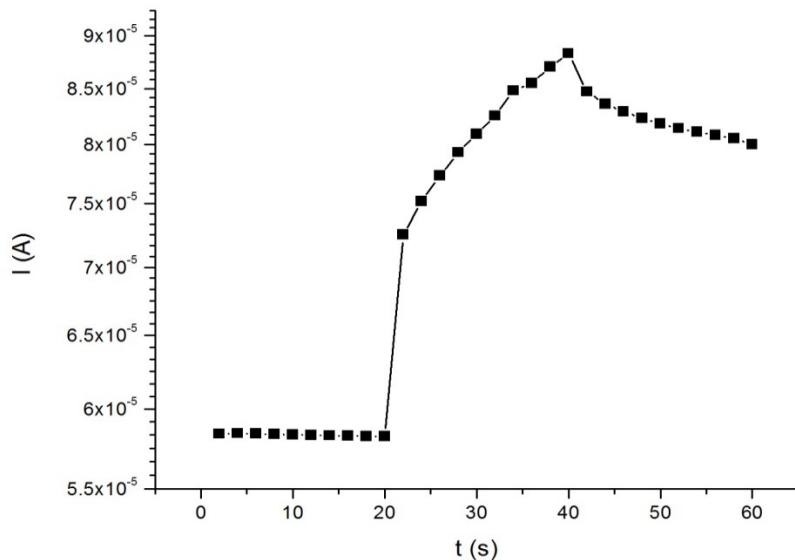


Figura 18. Gráfico de fotorrespuesta de CdS con espesor de 100 nm.

4.7.2 Película delgada de Sb_2S_3

Las películas delgadas de Sb_2S_3 fueron depositadas utilizando una composición reportada en literatura [26], fueron tratadas térmicamente a 300 °C durante 1 h en atmósfera de nitrógeno. Se obtuvo un espesor de 250 nm.

Al analizar las películas de Sb_2S_3 por medio de difracción de rayos X (figura 19) se encontró presente la fase ortorrómbica llamada estibinita, que se puede identificar con los planos (020) en $2\theta = 15.64^\circ$, (120) en $2\theta = 17.52^\circ$, (220) en $2\theta = 22.27^\circ$, (230) en $2\theta = 28.48^\circ$ y (240) en $2\theta = 35.52^\circ$.

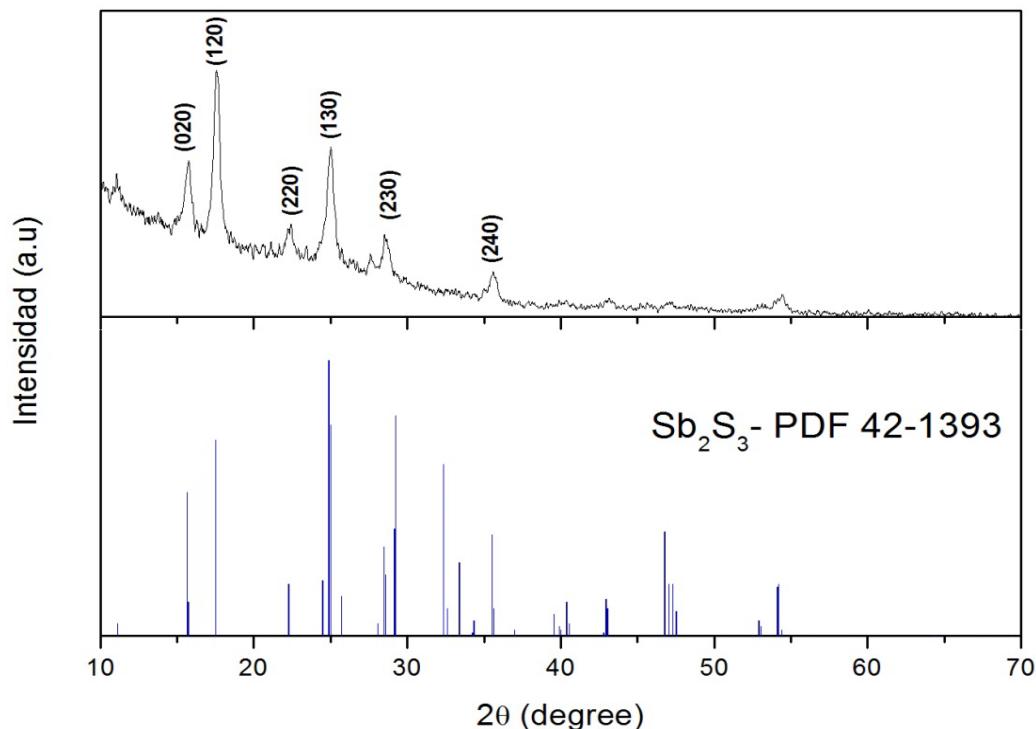


Figura 19. Diffractograma de Sb_2S_3 – 250 nm de espesor.

A partir del espectro de transmitancia (figura 20) se generaron los datos para graficar los valores de energía vs el coeficiente de absorción (figura 21) y

así obtener el valor de la energía de banda prohibida de la película depositada. Para las películas de 250 nm de Sb_2S_3 se obtuvo una energía de banda prohibida de 1.75 eV

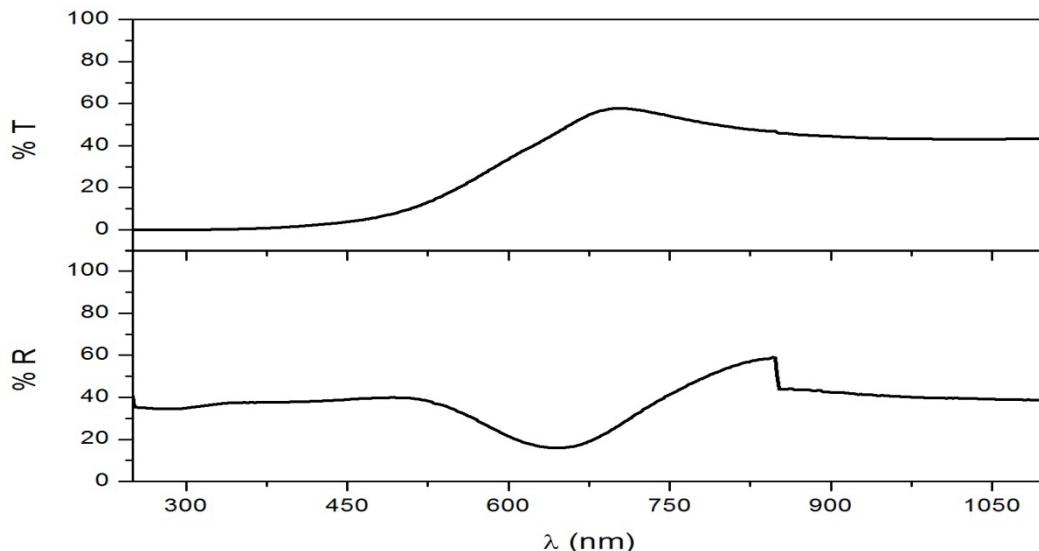


Figura 20. Espectros de transmitancia y reflectancia de Sb_2S_3 – 250 nm de espesor.

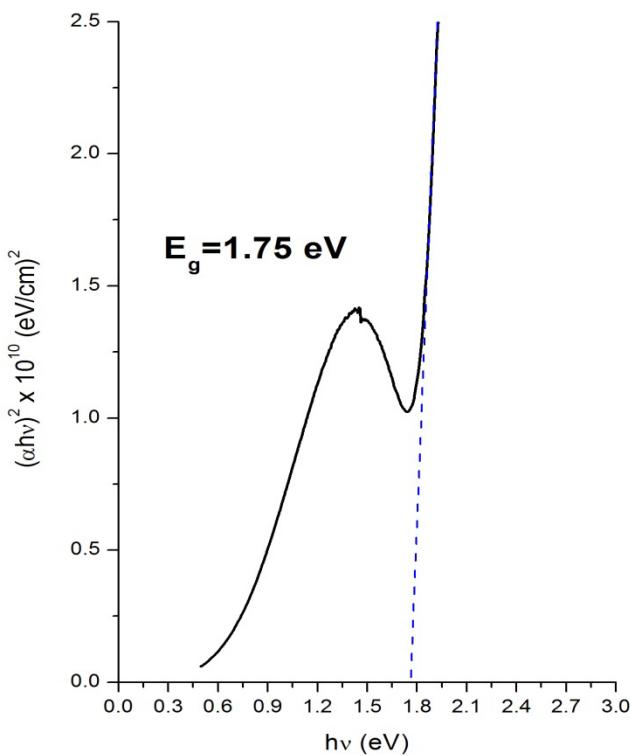


Figura 21. Gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ contra $h\nu$ de Sb_2S_3 con espesor de 250 nm - $E_g = 1.75$ eV

A partir del gráfico de fotorrespuesta se calculó el valor de la conductividad para la película de Sb_2S_3 con espesor de 250 nm, el valor obtenido fue $3.75 \times 10^{-6} (\Omega\text{-cm})^{-1}$.

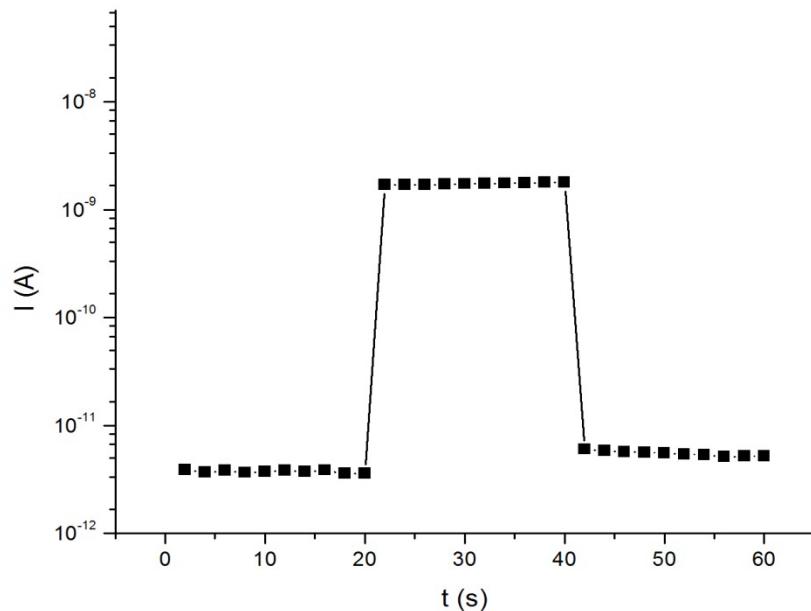


Figura 22. Gráfico de fotorrespuesta de Sb_2S_3 con espesor de 250 nm.

4.7.3 Película delgada de PbS

Las películas delgadas de PbS fueron depositadas utilizando una composición reportada en literatura [26], una vez depositadas en la estructura de la celda solar no se aplicó tratamiento térmico pues se reporta la cristalinidad de las películas obtenidas directamente por baño químico [26]. Se obtuvo un espesor de 220 nm.

Al analizar las películas de PbS por medio de difracción de rayos X (figura 23) se encontró el compuesto en estado puro y mostrando un alto grado de cristalinidad a pesar de no recibir tratamiento térmico, que se puede identificar con los planos (111) en $2\theta = 26^\circ$, (200) en $2\theta = 30.02^\circ$, (220) en $2\theta = 43.18^\circ$, (311) en $2\theta = 51.01^\circ$ y (222) en $2\theta = 53.42^\circ$.

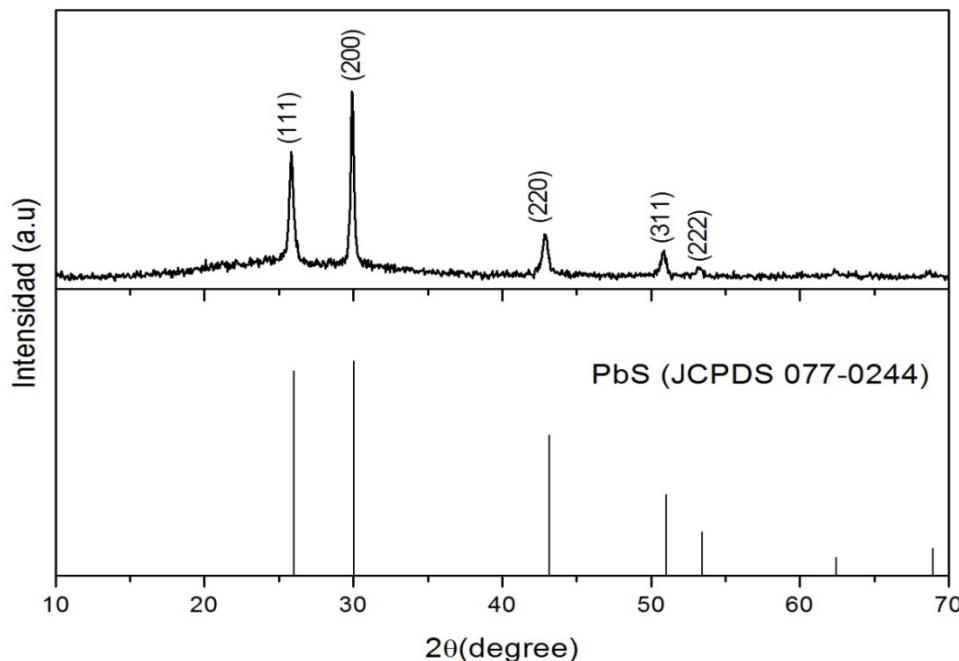


Figura 23. Difractograma de la película delgada de PbS- 220nm.

A partir del espectro de transmitancia (figura 24) se generaron los datos para graficar los valores de energía vs el coeficiente de absorción (figura 25) y así obtener el valor de la energía de banda prohibida de la película depositada. Para las películas de 220 nm de PbS se obtuvo una energía de banda prohibida de 0.94 eV.

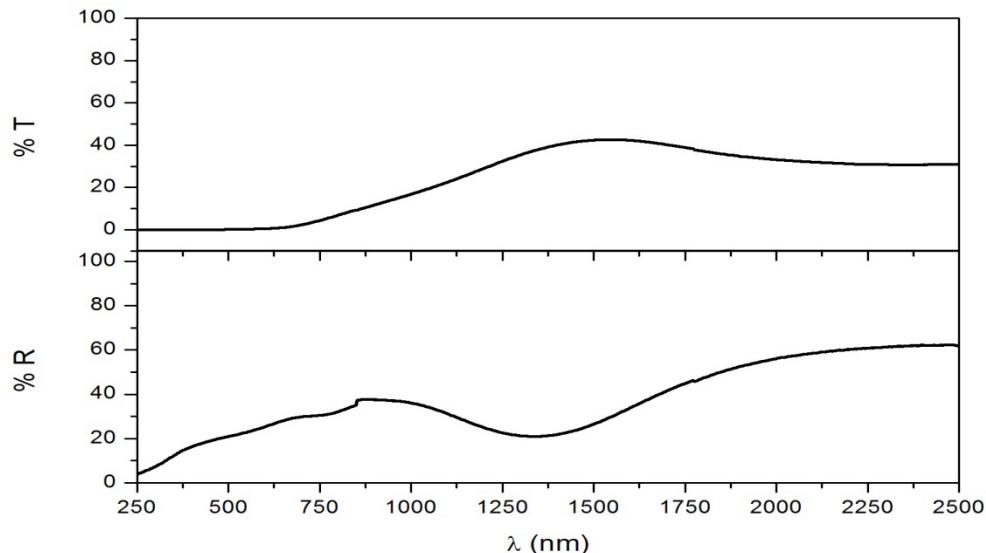


Figura 24. Espectros de transmitancia y reflectancia de PbS– 220 nm de espesor.

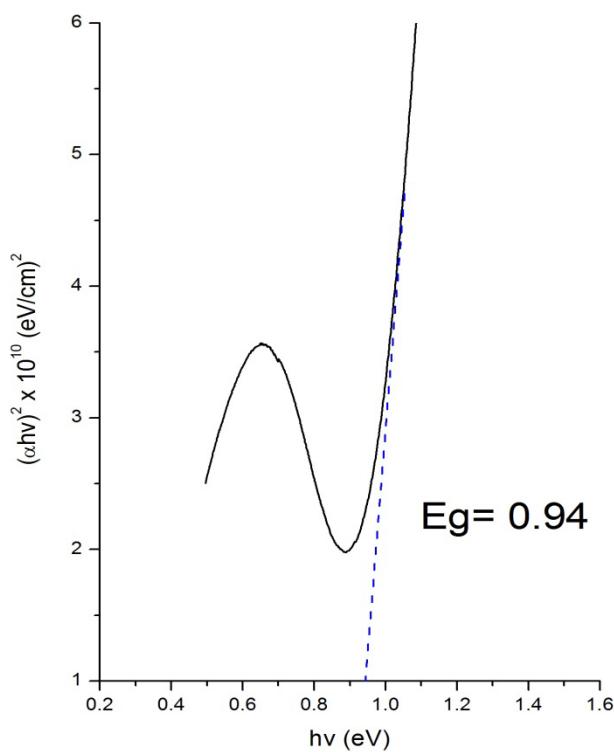


Figura 25. Gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ contra $h\nu$ de PbS con espesor de 220 nm - $Eg = 0.94$ eV

A partir del gráfico de fotorrespuesta (figura 26) se calculó el valor de la conductividad para la película de PbS con espesor de 220 nm, el valor obtenido fue $0.14 (\Omega\text{-cm})^{-1}$.

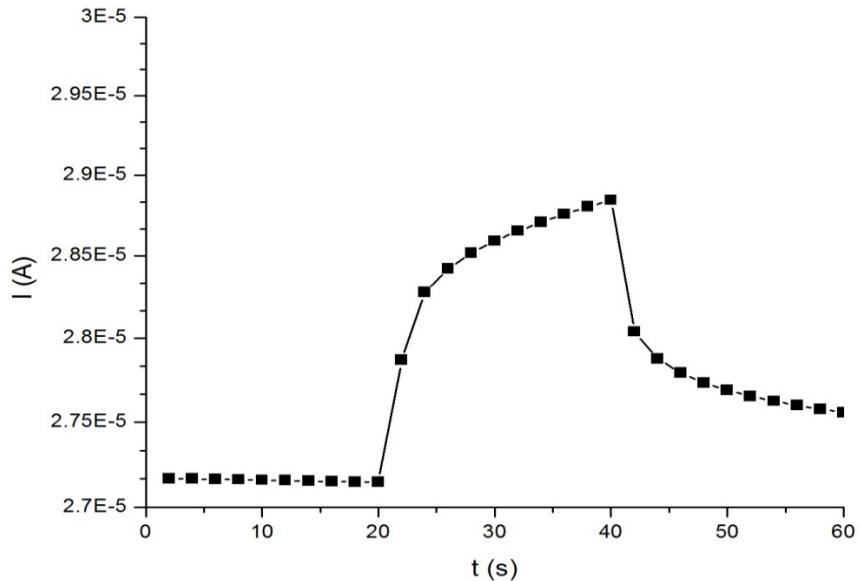


Figura 26. Gráfico de fotorrespuesta de PbS con espesor de 220 nm.

4.8 Caracterización eléctrica de celda

Se realizaron pruebas preliminares depositando el compuesto ternario Cu_3BiS_3 con espesor de 170 y 450 nm en la estructura de celda solar como se explicó con anterioridad, para estudiar la respuesta generada por la celda. Se hicieron mediciones de I vs V en dos zonas distintas de la celda de 170 nm, en una de ellas se pintó un contacto de grafito y en la segunda zona el contacto era de grafito/plata, ambas fueron sometidas a una potencia luminosa de 1000 W/m^2 .

4.8.1 Celda con Cu_3BiS_3 (espesor 170 nm) - contacto de grafito

La medición de la curva I-V para la zona donde se pintó el contacto de grafito se muestra en la figura 27, de esta medición se obtuvo un valor de V_{oc} de

99 mV y un valor de I_{sc} de 0.03 mA, que expresado en densidad de corriente se obtuvo un valor de J_{sc} de 0.18mA/cm².

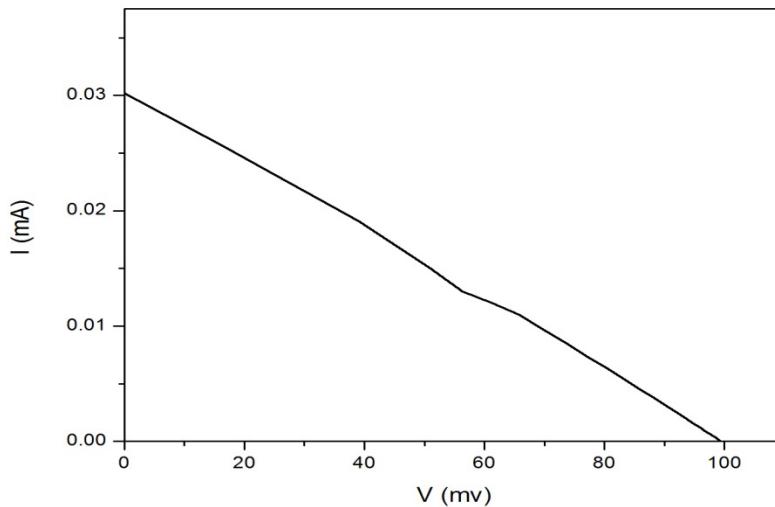


Figura 27.Curva I-V de la celda solar de estructura CdS/Sb₂S₃/Cu₃BiS₃/PbS con contactos de grafito.

A partir de los datos obtenidos en la curva I-V fue posible calcular la curva de potencia vs voltaje mostrada en la figura 28, para obtener la potencia máxima, la cual nos ayuda a calcular el factor de forma de la siguiente manera:

$$FF = \frac{I_{mp} * V_{mp}}{I_{sc} * V_{oc}} \quad (15)$$

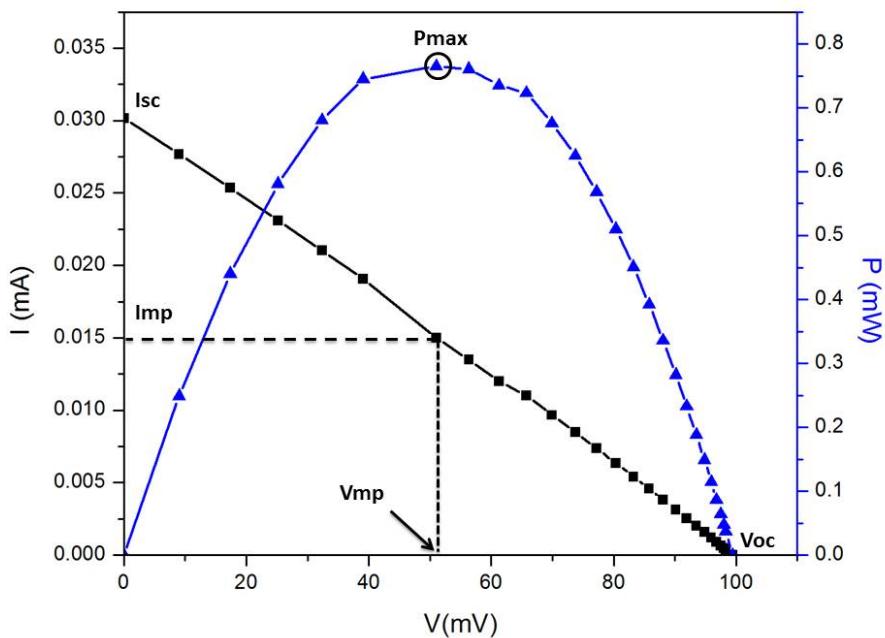


Figura 28.Curva I-V y curva P-V de la celda solar de estructura CdS/Sb₂S₃/Cu₃BiS₃/PbS con contactos de grafito.

Para la celda solar con contactos de grafito se calculó un factor de forma de 0.248

4.8.2 Celda con Cu₃biS₃ (espesor 170 nm) - contacto de grafito/Ag

La medición de la curva I-V para la zona donde se pintó el contacto de grafito/Ag se muestra en la figura 29, de esta medición se obtuvo un valor de V_{oc} de 130 mV y un valor de I_{sc} de 0.042 mA que expresado en densidad de corriente se obtuvo un valor de J_{sc} de 0.26mA/cm².

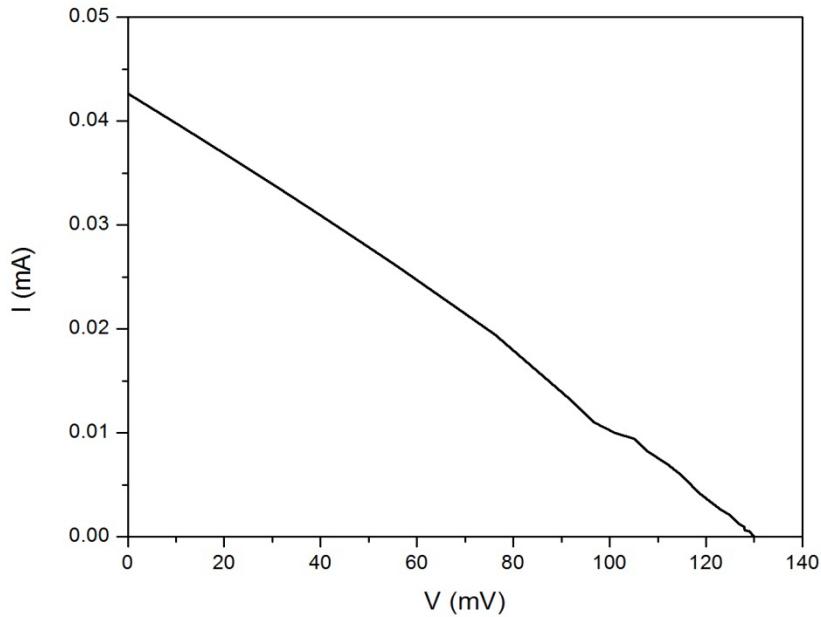


Figura 29. Curva I-V de la celda solar de estructura CdS/Sb₂S₃/Cu₃BiS₃/PbS con contactos de grafito/Ag

A partir de los datos obtenidos en la curva I-V fue posible calcular la curva de potencia vs voltaje mostrada en la figura 30, para obtener la potencia máxima, la cual nos ayuda a calcular el factor de forma utilizando la ecuación 15.

Para la celda solar con contactos de grafito/Ag se calculó un factor de forma de 0.271

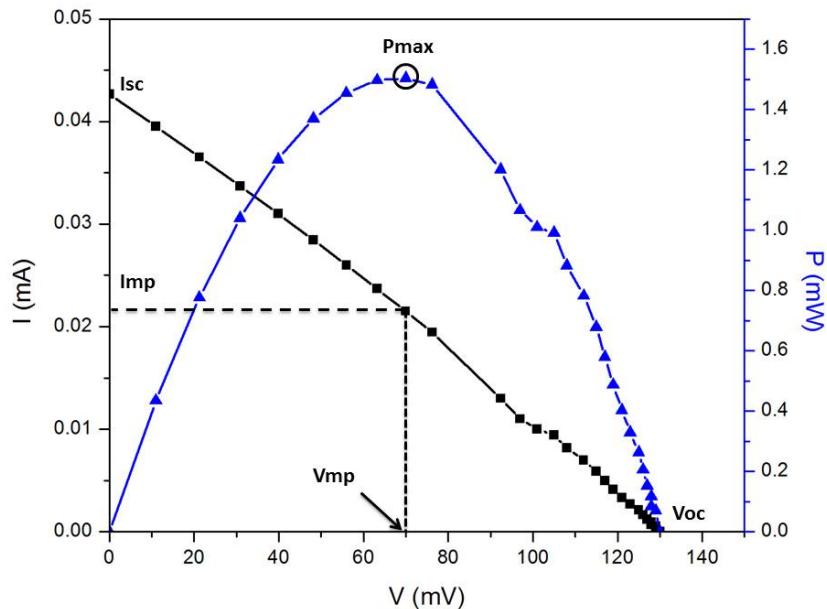


Figura 30. Curva I-V y curva P-V de la celda solar de estructura CdS/Sb₂S₃/Cu₃BiS₃/PbS con contactos de grafito/Ag

Como se puede observar en ambos casos, la celda presenta una respuesta de corriente y voltaje al ser sometida bajo la presencia de luz con una potencia de 1000 W/m², siendo la zona donde se colocaron contactos de grafito/Ag la que presenta una mejor respuesta al generar un voltaje y corriente mayores, esto debido a que el contacto de plata facilita la conducción de los electrones a través del circuito.

4.8.3 Celda con Cu_3BiS_3 (espesor 450 nm) - contacto de grafito/Ag

Para la celda con un espesor de la capa absorbbedora de 450 nm, se realizó la medición de la curva I-V solamente sobre la zona donde se pintó el contacto de grafito/Ag debido a que presentaba una mayor corriente en las mediciones realizadas para la celda con capa de Cu_3BiS_3 con 170 nm de espesor, en la figura 31 se muestra la medición realizada, donde se obtuvo un valor de V_{oc} de 1.45 mV y un valor de I_{sc} de 0.01 mA que expresado en densidad de corriente se obtuvo un valor de J_{sc} de 0.02 mA/cm².

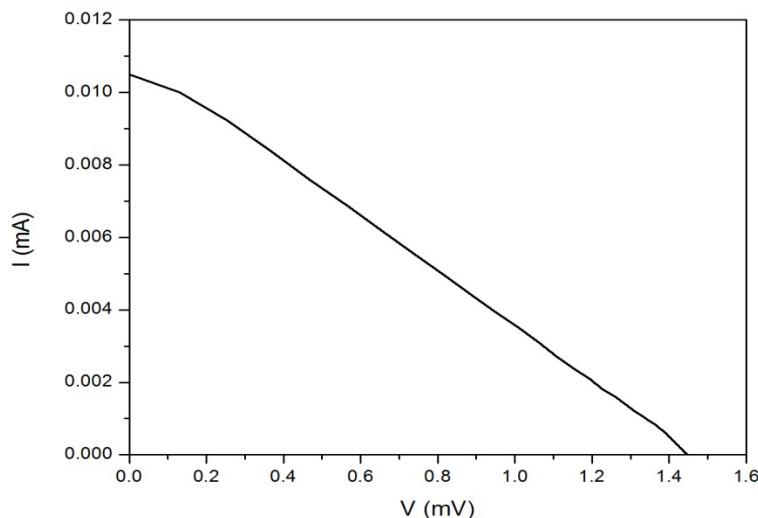


Figura 31. Curva I-V de la celda solar de estructura $\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Cu}_3\text{BiS}_3/\text{PbS}$ con capa absorbbedora de 450 nm.

A partir de los datos obtenidos en la curva I-V fue posible calcular la curva de potencia vs voltaje mostrada en la figura 32, para obtener la potencia máxima, la cual nos ayuda a calcular el factor de forma utilizando la ecuación 15.

Para la celda solar con contactos de grafito/Ag se calculó un factor de forma de 0.271, el cual es igual al reportado para la celda con Cu_3BiS_3 con espesor de 170 nm.

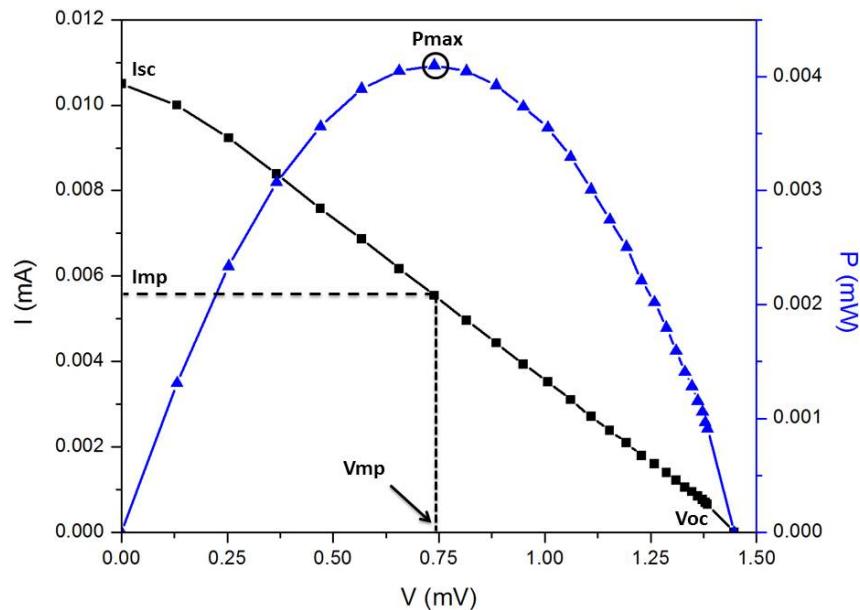


Figura 32. Curva I-V y curva P-V de la celda solar de estructura $\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Cu}_3\text{BiS}_3/\text{PbS}$ con capa absorbbedora de 450 nm.

A pesar de que los resultados muestran una respuesta pequeña al incidir la luz, podemos afirmar que el compuesto Cu_3BiS_3 presenta propiedades adecuadas que lo hacen candidato para ser utilizado como capa absorbbedora dentro de la celda solar.

Es importante mencionar que para la formación de una celda es necesario realizar más investigación de los espesores de las distintas capas que componen la celda para obtener mejores resultados.

Capítulo 5

5. CONCLUSIONES

Se depositaron películas delgadas de Cu_3BiS_3 sobre sustratos de vidrio por el método de baño químico aplicando tratamiento térmico durante 1.5 h a 5×10^{-3} torr a dos capas de Bi_2S_3 - CuS para la formación del compuesto ternario. Los espesores logrados fueron desde 170 nm para las películas con un solo depósito y hasta 450 nm para las películas formadas por un doble depósito de Cu_3BiS_3 .

El análisis por difracción de rayos X nos confirmó la formación del material Cu_3BiS_3 correspondiente al patrón AMCSD 0009490, pudiendo observar que un tratamiento térmico de 0.5 h no era suficiente para obtener la formación pura del compuesto ternario, por lo que se aumentó el tiempo de tratamiento hasta 1.5 h, donde se observa la eliminación de impurezas.

Las películas delgadas de Cu_3BiS_3 con espesor de 170 nm presentan valores por debajo del 50% y 30% para la transmitancia y reflectancia, respectivamente. Estos porcentajes de transmitancia y reflectancia disminuyen al aumentar el espesor de la película a 450 nm, presentando valores por debajo del 15% para %T y cercanos al 20% para el %R, lo que nos permite concluir que la película tiene propiedades ópticas prometedoras para ser utilizados como un

material absorbedor en una celda solar, ya que se considera que la energía está siendo absorbida por el material. Con los valores obtenidos anteriormente se calculó la energía de banda prohibida, obteniendo valores de 1.65 y 1.0 eV para las películas de 170 y 450 nm, respectivamente. Así mismo fue calculada la conductividad del material obteniendo valores de 2.58 y 1.01 $(\Omega\text{-cm})^{-1}$ para las películas de 170 y 450 nm, respectivamente.

Se logró la incorporación del material Cu_3BiS_3 en estructuras de celdas solares obteniendo adherencia sobre las capas anteriores. Las celdas solares desarrolladas presentaron valores de $J_{sc} = 0.26$ y 0.02 (mA/cm^2) y $V = 130$ y 1.45 mV para las películas de 170 y 450 nm respectivamente.

Como trabajo a futuro se puede investigar la modificación de las capas que se involucran en las celdas debido a que los espesores de los mismos juegan un papel muy importante cuando ya se encuentran en el sistema para la generación de energía solar a energía eléctrica. Aunque se hayan obtenido valores ópticos y eléctricos del material absorbedor apropiados para su aplicación.

Capítulo 6

6. REFERENCIAS

- [1] Energías Renovables para el Desarrollo Sustentable en México, C. Alatorre, J. V. Pereña, A. Eckermann, V. Barzalobre., Secretaría de Energía (SENER), Septiembre 2009
- [2] La crisis energética, R. Gabriel, Escuela Tecnológica Ing. Carlos E. Giudici, Lomas De Zamora, Buenos Aires, 2006.
- [3] Energía Solar Fotovoltaica, M. Prosperi, C. Minelli, Proyecto Europeo RES & RUE Dissemination, 2005.
- [4] Energía solar fotovoltaica, ECA Instituto de tecnología y formación, J. M. Méndez, R. Cuervo, FC Editorial, 2^a edición, México, 2009.
- [5] Semiconductores: Teoría constructiva, montajes y circuitos típicos, P. C.Rodríguez, Librería y Editorial Alsina, 2000.
- [6] Temperature effect on structural and optoelectronic properties of Bi_2S_3 nanocrystalline thin films deposited by spray pyrolysis method, M. Madoun, R. Baghdad, K. Chebbah, M.A. Bezzerrouk, L. Michez, N. Benramdane, Materials Science in Semiconductor Processing 16 (2013), 2084–2090.

- [7] Synthesis and characterization of nanostructural CuS–ZnS binary compound thin films prepared by spray pyrolysis, M. Adelifard, H. Eshghi, M. M. B. Mohagheghi, *Optics Communications* 285 (2012), 4400–4404.
- [8] Physical vapor deposition of Bi_2S_3 as absorber material in thin film photovoltaics, S. ten Haaf, H. Sträter, R. Brüggemann, G. H. Bauer, C. Felser, G. Jakob, *Thin Solid Films* 535 (2013), 394–397.
- [9] Enhancement of photosensitivity by annealing in Bi_2S_3 thin films grown using SILAR method, D. J. Desale, S. Shaikh, F. Siddiqui, R. Birajdar, R. Late, A. Ghule, R. Sharma, *Composites: Part B* 46 (2013), 1–6.
- [10] Annealing and light effect on structural, optical and electrical properties of CuS, CuZnS and ZnS thin films grown by the SILAR method, M. A. Yildirim, A. Ates, A. Astam, *Physica E* 41 (2009), 1365–1372.
- [11] Preparation of Bi_2S_3 thin films with a nano leaf structure by electrodeposition method, W. Yan, H. Jian-feng, C. Li-yun, Z. Hui, H. Hai-yan, W. Jian-peng, *Applied Surface Science* 255 (2009), 7749–7752.
- [12] Formation of Cu_3BiS_3 thin films via sulfurization of Bi–Cu metal precursors, D. Colombara, L.M. Peter, K. Hutchings, K.D. Rogers, S. Schäfer, J.T.R. Dufton, M.S. Islam, *Thin Solid Films* 520 (2012), 5165–5171.

- [13] Formation of *p*-type Cu₃BiS₃ absorber thin films by annealing chemically deposited Bi₂S₃–CuS thin films, P.K. Nair, L. Huang, M.T.S. Nair, Hailin Hu, E.A. Meyer, R.A. Zingaro, Journal of Materials Research, March 1997, 651-656.
- [14] Chemical solution deposition of semiconductor films. G.Hodes, M. Dekker, Inc.
- [15] Study of the growth process and optoelectrical properties of nanocrystalline Cu₃BiS₃ thin films, F.Mesa, A.Dussan, G.Gordillo. *S. Phys. Status Solidi C* 7, (2010) 917– 920.
- [16] Semiconducting Cu₃BiS₃ thin films formed by the solid-state reaction of CuS and bismuth thin films.V. Estrella, M T S Nair and P K Nair. *Semicond. Sci. Technol.* 18 (2003) 190–194.
- [17] The synthesis of Cu₃BiS₃ nanorods via a simple ethanol-thermal route.D. Chen, G. Shen, K. Tang, X. Liu, Y. Qian, G. Zhou. *Journal of Crystal Growth* 253 (2003) 512–516.
- [18] Cyclic microwave-assisted synthesis of Cu₃BiS₃ dendrites using L-cysteine as a sulfur source and complexing agent.K. Aup-Ngoen, S. Thongtem, T. Thongtem. *Materials Letters* 65 (2011) 442–445.

- [19] Electronic and structural characterization of Cu_3BiS_3 thin films for the absorber layer of sustainable photovoltaics. M. V. Yakushev, P. Maiello, T. Raadike, M.J. Shawa, P.R. Edwards, J. Krustok,. *Thin Solid Films* 562 (2014) 195–199.
- [20] Conversion of chemically deposited CuS thin films to $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ and $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ by annealing.M.T.S Nair, L. Guerrero, P.K. Nair. *Semicond. Sci. Technol.* 13 (1998) 1164–1169.
- [21] Principles of instrumental analysis, D. A. Skoog, 6a edición.
- [22] Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu. *Physica status solidi* 15, Issue 2, (1966) 627–637.
- [23] Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales, W. D. Callister, Volumen 2, Editorial Reverté, pag. 735.
- [24] Fundamentos de Microscopía electrónica, N. Ubero Pascal, Dpto. de Zoología y Antropología Física, 2008-2009.

- [25] Modification of optical and electrical properties of chemical bath deposited CdS using plasma treatments. G. Gonzalez, B. Krishnan, D. Avellaneda, G. Alan Castillo, T.K. Das Roy, S. Shaji, *Thin Solid Films* 519 (2011) 7587–7591
- [26] Solar cells with Sb_2S_3 absorber films. S. Messina, M.T.S. Nair, P.K. Nair, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2503–2507
- [27] Field applications for I-V curve tracers, P. Hernday, SolarPro 4.5, Ago-Sept 2011
- [28] Películas delgadas de SnS_2 preparadas por la técnica de Rocío Pirolítico, M. Calixto-Rodríguez y A. Sánchez-Juárez, *Superficies y Vacío* 20(1), 34-38, marzo de 2007.