

Correlación estadística de propiedades cristalográficas y ópticas en la síntesis de películas delgadas de Bi_2S_3

Javier Morales-Rodríguez^a, Yolanda Peña-Mendez^{a*}, Boris Ildusovich Kharissov^a, Idalia Gomez-de la Fuente^{a*}, Thelma E. Serrano-Quezada^a.

^aUniversidad Autónoma de Nuevo León, UANL, Facultad de Ciencias Químicas, Av. Universidad, Cd. Universitaria, 66455 San Nicolas de los Garza, Nuevo Leon, Mexico.

*email:

Recibido 30 octubre 2022, Aceptado 30 noviembre 2022

Resumen

En la actualidad, las películas delgadas son consideradas como materiales avanzados y se utilizan en dispositivos fotovoltaicos de tercera generación. En este trabajo se seleccionaron cuatro rutas de síntesis de películas delgadas (Deposición por Baño Químico, Evaporación Térmica, Electrodeposición e Hidrotermal). Se detallan las características de cada técnica y se revisó la información de catorce publicaciones sobre la brecha de energía y tamaño de grano, en función del tiempo y la temperatura en el tratamiento térmico. Los resultados muestran que es posible establecer una correlación entre el tamaño de grano con respecto a la temperatura y el tiempo, al menos en dos técnicas de deposición y así utilizarla como base para estimar valores de la energía de banda prohibida una vez establecidos la temperatura y tiempo de un tratamiento térmico de películas delgadas de Bi_2S_3 . La ruta de síntesis adecuada en la producción de películas delgadas de Bi_2S_3 con un valor de E_g menor a 2 eV es mediante la deposición por baño químico, este método requiere de un menor tiempo de aplicación así mismo de una menor temperatura al llevar a cabo el tratamiento térmico, por lo que se utiliza menos energía en la síntesis química.

Palabras clave: correlación estadística, energía solar, películas delgadas, sulfuro de bismuto

Abstract

Currently, thin films are considered as advanced materials and are used in third generation photovoltaic devices. In this work, four thin film synthesis routes (Chemical Bath Deposition, Thermal Evaporation, Electrodeposition and Hydrothermal) were selected. The characteristics of each technique are detailed and information from fourteen publications on the energy and grain size gap as a function of time and temperature in the thermal treatment was reviewed. The results show that it is possible to establish a correlation between grain size with respect to temperature and time for at least two deposition techniques and thus use it as a basis for estimating values of the bandgap energy once the temperature and time of a heat treatment of Bi_2S_3 thin films are established. The appropriate synthesis route in the production of Bi_2S_3 thin films with an E_g value lower than 2 eV is by chemical bath deposition, this method requires a shorter application time as well as a lower temperature when carrying out the thermal treatment, so less energy is used in the chemical synthesis.

Keywords: statistical correlation, solar energy, thin films, bismuth sulfide, bismuth sulfide

I. Introducción

A mediados del siglo XIX, la población ha ido creciendo de manera exponencial siendo así que, a finales del siglo XX, se contaba con 6,000 millones de personas, [1] como consecuencia del crecimiento exponencial de la población se tiene un consumo constante de energía eléctrica por medio de las energías no renovables, como lo es el carbón, el gas, el petróleo y el uranio.[2]

Debido a la intensa explotación de estos combustibles fósiles llevada a cabo en la mayoría de las actividades en la tercera revolución industrial, sumado a ello el crecimiento de la población se tiene hoy en día una crisis ambiental casi irreversible por la liberación de gases contaminantes afectando a nuestro planeta.[3]

Una forma de poder contrarrestar la problemática ambiental que tenemos hoy en día es por medio de las energías limpias [4] considerados como fuentes inagotables debido a que el consumo que llevan a cabo los seres humanos no afecta al medio ambiente, estas no se ven alteradas por las actividades humanas, como lo son la energía eólica, la energía solar, la biomasa, las centrales hidráulicas y oceánicas.[5]



La fuente de energía calorífica es el Sol, el cual nos proporciona de manera continua 62,600 kW por cada metro cuadrado de este mismo. El sol cuenta con suficiente cantidad de energía para seguir proporcionando por otros cinco mil millones de años, así mismo tiene la capacidad de satisfacer las demandas energéticas del mundo.[6]

La energía solar es una de las soluciones más atractivas como fuente alternativa para la producción de electricidad, esto se debe a que se encuentra disponible en cualquier parte del mundo y se obtiene por medio de la captación de la luz y el calor que se aprovecha por medio de la absorción de la radiación solar.[7]

Las celdas solares o células fotovoltaicas son dispositivos electrónicos que aprovechan la radiación solar (fotones) para convertirla en energía eléctrica, a este fenómeno se le conoce como efecto fotovoltaico. Este se lleva a cabo cuando los fotones impactan en la capa superficial de la celda solar y son absorbidos por el material semiconductor del cual está construida dicha capa superficial; posteriormente una vez que los fotones son absorbidos, los electrones del material semiconductor son desplazados a un nivel de energía más alto, provocando que se genere un hueco con carga positiva teniendo así dos tipos de carga una positiva y otra negativa que genera una corriente eléctrica.

Se han utilizado diferentes materiales como el silicio cristalino, el grafeno y hoy en día materiales binarios en forma de película delgada.[8]

Las celdas solares constituidas de solamente silicio cristalino (c-Si) se les considera celdas solares de primera generación, en 1954 se construyó la primera celda a base de c-Si con una eficiencia de conversión del 6 %. El silicio cristalino ha sido un material abundante en la naturaleza, dicho material tiene gran aplicación en dispositivos fotovoltaicos, la energía de banda prohibida del c-Si es de 1.1 eV. Las celdas solares de primera generación se subdividen en las celdas a base de c-Si monocristalino, policristalino y amorfo.[9] Las celdas monocristalinas están compuestas de obleas de Si que se producen por la vía Czochralski. En cambio, las celdas policristalinas y amorfas contienen impurezas en su estructura cristalina resultando en un material más económico.

Las celdas de segunda generación se les conoce como celdas de películas delgadas, ya que están constituidas de capas delgadas con un espesor de 1 – 4 μm depositadas en sustratos de vidrio, polímero o acero inoxidable. En comparación con las celdas de primera generación estas proporcionan electricidad con un menor costo de construcción.

Los paneles fotovoltaicos de segunda generación a su vez se clasifican en tres tipos paneles principales que son los de Silicio amorfo (a-Si y a-Si/ $\mu\text{c-Si}$), Teluro de cadmio (Cd-Te); y Cobre-Indio-Seleniuro (CIS) y Cobre-Indio-Galio-Diselenuro (CIGS) con una eficiencia de conversión de 11.8%, 21.4% y 21.6% correspondientemente; los cuales se han implementado a nivel comercial. Aunque estas celdas solares de película delgada tienen un costo más bajo y buenas eficiencias, tienen algunos inconvenientes y es que la mayoría del material del que están hechas estas celdas se está volviendo cada vez más raro y caro o es altamente tóxico.

Las celdas de tercera generación surgieron para resolver las problemáticas que presentaban las celdas de primera y segunda generación como lo es la toxicidad del teluro de cadmio y la disponibilidad limitada del silicio. Los paneles fotovoltaicos de tercera generación no dependen de la hetero unión p – n, se están fabricando a partir de nuevos materiales además del silicio, incluidos nanomateriales, alambres de silicio, tintas solares (que utilizan tecnologías de impresión convencionales), tintes orgánicos y plásticos conductores. Hoy en día se cuenta con dos tipos de celdas solares de tercera generación, las celdas sensibilizadas con colorantes conocidas como paneles Grätzel que llevan el nombre del desarrollador y las celdas solares orgánicas.

La capa absorbidora como su nombre lo indica, tiene la función de absorber la mayor cantidad de radiación solar posible dentro de la zona de carga espacial (ZCE), con el propósito de generar una alta fotocorriente, ya que, la presencia del alto campo eléctrico en la ZCE arrastra los portadores generados dentro de esta zona, y adicionalmente contribuye a reducir las pérdidas de fotocorriente asociadas a procesos de recombinación en estados de interfaz.

La capa absorbidora es la más importante de la celda solar, debido a que esta es la única capa activa del dispositivo, donde se genera toda la fotocorriente.[10]

La capa absorbidora que se encuentra en el interior de las celdas solares están constituidas de semiconductores, el cuál es aquel material que cuenta con propiedades ópticas y eléctricas a un nivel intermedio, entre un material metálico y un material aislante y que presentan un orden de largo alcance, es decir que los átomos de dicho material tienen un patrón repetitivo. Los materiales semiconductores más conocidos son el silicio cristalino y el germanio, elementos que pertenecen a la familia del carbono de la tabla periódica [11].

Los semiconductores se subdividen en dos clases, es decir, dos tipos de semiconductores, los intrínsecos son aquellos semiconductores que en su estructura cristalina se compone de un tipo de elemento y se les considera como semiconductores puros, esto es debido a que se encuentra el mismo número de electrones de conducción que de huecos y los extrínsecos, son aquellos semiconductores intrínsecos con pequeñas impurezas de otro material, es decir, dopaje de semiconductor. Al dopar un semiconductor intrínseco se modifican las características del material y es utilizado para una aplicación específica, como son, los dispositivos fotovoltaicos. Así mismo los semiconductores extrínsecos pueden ser tipo N o tipo P

Los semiconductores tipo N, se obtienen cuando se agrega un material pentavalente como el antimonio (Sb) a un cristal de germanio puro, cada átomo de antimonio forma enlaces covalentes con los cuatro átomos de germanio adyacentes con la ayuda de cuatro de sus cinco electrones. Por lo tanto, se puede excitar fácilmente desde la banda de valencia a la banda de conducción, mediante la aplicación de un campo eléctrico o el aumento de la energía térmica [12].

El semiconductor tipo P, se obtiene cuando se agregan trazas de un elemento trivalente como el boro (B) a un cristal de germanio puro. En este caso, los tres electrones de valencia del átomo de boro forman enlaces covalentes con cuatro átomos de germanio vecinos, pero un enlace queda incompleto y da lugar a un hueco. Por lo tanto, el boro, que se denomina impureza aceptora, causa tantos agujeros positivos en un cristal de germanio como átomos de boro, produciendo así un semiconductor extrínseco de tipo P. En este tipo de semiconductor, la conducción se realiza mediante el movimiento de huecos en la banda de valencia [13].

El sulfuro de bismuto es un material binario, en los últimos años se ha implementado su uso en forma de película delgada como sustituto del CdTe utilizados en celdas fotovoltaicas de segunda generación, el Bi₂S₃ presenta una energía de banda prohibida en un rango de 1.2 – 1.6 eV lo que lo convierte de gran utilidad para dichas aplicaciones optoelectrónicas. A lo largo de los años han existido diferentes métodos de síntesis en la fabricación de sulfuro de bismuto (Bi₂S₃) en película delgada, ya sean métodos químicos o físicos. Para aplicaciones fotovoltaicas se han utilizado los métodos químicos, como lo son: el depósito por baño químico [18, 20, 24, 29], la electrodeposición [27, 31], la evaporación térmica [18, 19, 21, 25, 26], así como, el método hidrotermal [22, 23, 30], ya que de acuerdo con la literatura estos métodos son de los más utilizados en la síntesis de Bi₂S₃ por su menor coste energético y el uso de precursores no tóxicos. En este trabajo se estudian las técnicas de deposición en la producción de películas delgadas del material binario sulfuro de bismuto, para cada uno de estos métodos de síntesis se determinan los parámetros de proceso, se evalúa la microestructura cristalina, las propiedades de dicho material como lo son el tamaño de grano y la energía de banda prohibida.

Posteriormente se hace una correlación entre el band gap y el tamaño de grano, así como de estos dos parámetros con respecto a la temperatura y tiempo aplicados en el tratamiento térmico.

Utilizando el software estadístico Minitab versión 2021, se lleva a cabo un diseño de experimentos y posteriormente se obtienen las gráficas de superficie correspondientes de la respuesta en el valor de E_g y el tamaño de grano, en función de la temperatura y el tiempo aplicado en el tratamiento térmico, para los diferentes métodos de síntesis de películas delgadas de Bi₂S₃. Establecer una correlación estadística entre los parámetros de tamaño de grano y la energía de banda prohibida en las películas delgadas de Bi₂S₃, por varios métodos de síntesis.

II. Metodología

2.1. Síntesis de películas delgadas de Bi₂S₃

La técnica Deposición por Baño Químico por sus siglas en inglés (CBD; Chemical Bath Deposition) consiste en crecer películas sobre un sustrato sólido a partir de una reacción que ocurre en solución; partiendo de una solución acuosa de sales de los elementos del compuesto que se desea obtener. Se requiere que el compuesto a depositar sea relativamente insoluble y químicamente estable en la solución para que se dé una precipitación simple en una reacción iónica. El sustrato es sumergido en esta solución y a la vez la solución es sometida a calentamiento constante por un tiempo determinado, siendo estos los parámetros de depósito los que proporcionan las propiedades de la película, junto con las concentraciones químicas de los compuestos en la solución.[14]

La deposición electroquímica es un método utilizado para la preparación de Bi₂S₃, específicamente en la fabricación de nanocompuestos de nano-matrices y de puntos cuánticos de sulfuro de bismuto, mediante el uso de sales de bismuto. Un tipo especial de deposición electroquímica es la co-deposición galvano estática y además de que es un método sencillo y barato. Otra técnica de deposición electroquímica es el recubrimiento por pulsos [15].

La técnica por evaporación térmica se lleva a cabo para producir películas delgadas de Bi₂S₃ a partir de una sola fuente, teniendo como resultado películas con un alto contenido de poli cristalinidad y espesores más finos. La evaporación térmica se lleva a cabo con una bomba de vacío acoplada al equipo de tratamiento térmico, controlado mediante una rampa de calentamiento [15].

El método hidrotermal es un medio para hacer crecer cristales en solución utilizando una elevada presión y temperatura sin pasar los 300 °C, el trabajar con una alta temperatura ayuda a que los precursores de Bi³⁺ y S²⁻ se solubilicen. La síntesis hidrotermal se lleva a cabo en una autoclave, es una ruta de síntesis en la que se puede cambiar las propiedades cristalográficas y morfológicas en el producto final,

alterando el pH, el tiempo de reacción, la temperatura y que es un método barato. El método hidrotermal se emplea para sintetizar sulfuro de bismuto en forma de nano tubos, nano hilos y nano varillas [15].



Fig. 1 Métodos de síntesis físicos y químicos de película delgada. [8]

2.2. Tratamiento térmico

Los tratamientos térmicos se aplican a todo tipo de materiales, hablando del sulfuro de bismuto se lleva a cabo el tratamiento térmico a un tiempo y temperatura dada. Dicho tratamiento térmico se aplica en las películas delgadas para provocar un cambio en el arreglo atómico, teniendo como resultado que el Bi₂S₃, pasa de ser un material amorfo a un material policristalino. El tratamiento térmico se lleva a cabo en una mufla, una autoclave, así como en un horno con vacío, el equipo a usar en el tratamiento térmico varía en cuestión de la ruta de síntesis utilizada.

2.3. Técnicas de caracterización

La caracterización estructural, morfológica y óptica de las películas delgadas de Bi₂S₃, se lleva a cabo a través de la difracción de rayos X, el microscopio electrónico de barrido o el microscopio electrónico de transmisión y el espectrofotómetro de ultravioleta visible [16].

2.4. Software estadístico

De los softwares estadísticos que se encuentran disponibles en el mercado, “Minitab” es de los más utilizados en el área de investigación, así como para la validación y estandarización de procesos industriales. En el ámbito científico se lleva a cabo la simulación de experimentos. El uso del diseño de experimentos (DOE) es de gran utilidad para encontrar los valores óptimos en la síntesis química con base a varios factores que influyen en la obtención del material.

La herramienta de superficie de respuesta se considera como una de las técnicas avanzadas en el desarrollo de diseño de experimentos, la cual permite entender de mejor manera y así mismo optimizar la respuesta. La metodología del diseño de superficie de respuesta se utiliza con frecuencia para refinar los modelos después de haber determinado los factores importantes utilizando diseños de cribado o diseños factoriales, especialmente si se sospecha que existe curvatura en la superficie de respuesta. Las ecuaciones de superficie de respuesta modelan cómo los cambios en las variables afectan una respuesta de interés; hallar los

niveles de las variables que optimizan una respuesta y para seleccionar las condiciones operativas que permiten cumplir con las especificaciones.

III. Resultados y discusión

Se recopilaron datos experimentales en la caracterización estructural y óptica en películas delgadas de sulfuro de bismuto sintetizadas por diferentes métodos de síntesis. Con base en la difracción de rayos X, se recopiló el tamaño de grano de las películas delgadas de Bi₂S₃, con respecto al plano de difracción correspondiente a la policristalinidad del material y a la caracterización óptica, se analizó el material con el espectrofotómetro de ultravioleta visible y se recopilaron los valores de energía de banda prohibida. Con los datos recopilados de catorce artículos científicos se compararon cuatro rutas de síntesis distintas, llevando a cabo una correlación estadística con el tamaño de grano y la energía de banda prohibida en función de la temperatura y tiempo aplicados en el tratamiento térmico, así como una correlación entre la energía de banda prohibida con el tamaño de grano.

Se utilizó la ecuación de Scherrer para calcular el tamaño de grano [17], ya que algunos autores no lo reportan, esta ecuación indica que:

$$D_{Scherrer} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

Donde:

$D_{Scherrer}$ = tamaño de grano en nm.

K = constante de Scherrer, valor adimensional que cambia según la estructura cristalina.

λ = longitud de onda de la fuente de rayos X en Å.

β = altura media del ancho de la señal de difracción.

θ = ángulo de Bragg.

3.1. Correlación estadística en la energía de banda prohibida

En la Tabla No. 1, se muestran los resultados recopilados de la energía de banda prohibida en función de la temperatura y el tiempo, por la ruta de síntesis depósito por baño químico de cinco autores distintos. En la Figura No. 2, se observa la gráfica de superficie que correlaciona la energía de banda prohibida en función de la temperatura y tiempo aplicado en el tratamiento térmico, en esta gráfica se observa que al aumentar la duración del tratamiento térmico la energía de banda prohibida aumenta, de igual modo que al incrementar la temperatura el valor de E_g se incrementa. Además de que

la temperatura es un factor clave en el depósito por baño químico. Para aplicaciones fotovoltaicas se observa que el valor de banda prohibida adecuado se encuentra al aplicar una temperatura de 60 – 180 °C.

Así mismo, se observa que tanto el parámetro de tiempo y de temperatura son factores que afectan en la respuesta del E_g, si se deja fijo un tiempo y se aumenta la temperatura también se puede ver que la energía de banda prohibida sobrepasa los 2 eV y estos valores no son adecuados en aplicaciones fotovoltaicas [49], hablando del uso de material en la capa absorbadora de dicho dispositivo.

Tabla 1. Energía de banda prohibida en función de la temperatura y el tiempo en la ruta de síntesis depósito por baño químico.

	Temperatura (°C)	tiempo (min)	Energía de banda prohibida (eV)
CBD	35	100	1.33
	35	270	1.38
	35	300	1.49
	35	300	1.57
	150	100	1.59
	250	15	1.61
	250	30	1.39
	250	30	1.63

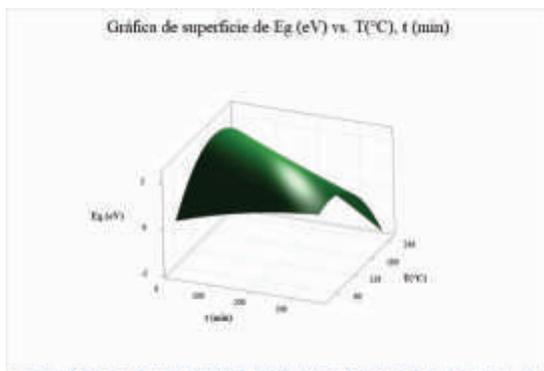


Fig. 2 Gráfico de superficie respuesta de energía de banda prohibida en función de la temperatura y el tiempo por CBD.

En la Tabla No. 2, se presentan el valor de energía prohibida así como los parámetros de temperatura y tiempo por la ruta de síntesis evaporación térmica, y en la Figura No. 3 se muestra el gráfico de superficie que correlaciona la respuesta del E_g con los parámetros de temperatura y tiempo aplicado en el tratamiento térmico, se observa en el gráfico que al aumentar el tiempo y aplicando una menor temperatura, se obtiene un valor de energía prohibida adecuado con aplicación en capa absorbadora en la construcción de celdas solares. En la síntesis por evaporación térmica, el incremento en la temperatura afecta en mayor medida al valor resultante de E_g en comparación con el aumento en la duración en el tratamiento térmico.

De igual manera se observa el mismo comportamiento que con la figura No. 7, si se deja fijo un tiempo y se cambia la temperatura, el valor de energía prohibida aumenta a valores superiores de 2 eV, sin embargo, al

dejar fijo la temperatura y moverse en la variable de tiempo el valor de E_g es adecuado para la capa absorbadora de paneles fotovoltaicos, esto sucede al aplicar temperaturas de 250 °C – 500 °C.

Tabla 2. Energía de banda prohibida en función de la temperatura y el tiempo en la ruta de síntesis evaporación térmica.

	Temperatura (°C)	tiempo (min)	Energía de banda prohibida (eV)
Evaporación Térmica	50	3	1.80
	50	3	1.72
	50	720	1.84
	100	30	1.51
	200	30	1.34
	250	3	1.45
	250	3	1.40
	300	30	1.34
	400	15	1.44
	500	480	1.82

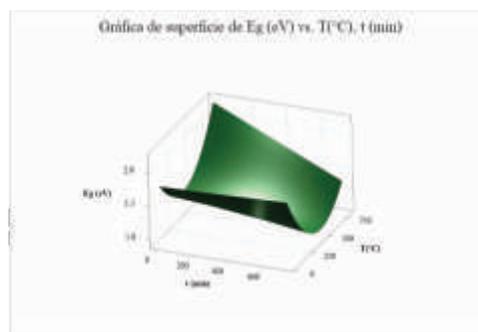


Fig. 3 Gráfico de superficie respuesta de energía de banda prohibida en función de la temperatura y el tiempo por evaporación térmica.

A continuación, en la Tabla No. 3, se presentan los datos recopilados del valor de energía prohibida, así como los parámetros de temperatura y tiempo por la ruta de síntesis electrodeposición química. Así mismo, la Figura No. 4, se observa la respuesta en la energía de banda prohibida en función con los parámetros de tratamiento, el cual se muestra a continuación. Se puede observar que al aplicar un menor tiempo se obtiene una energía prohibida menor a 1.5 eV y a una menor temperatura en el tratamiento térmico se obtiene un valor de energía prohibida menor a 2 eV, así mismo se observa que en este método de síntesis el tiempo de aplicación es el parámetro principal en la respuesta de E_g.

Tabla 3. Energía de banda prohibida en función de la temperatura y el tiempo en la ruta de síntesis electrodeposición química.

	Temperatura (°C)	tiempo (min)	Energía de banda prohibida (eV)
Electrodeposición Química	250	300	1.50
	300	300	1.58
	300	300	1.57
	350	300	1.34
	400	240	1.30
	400	300	1.33

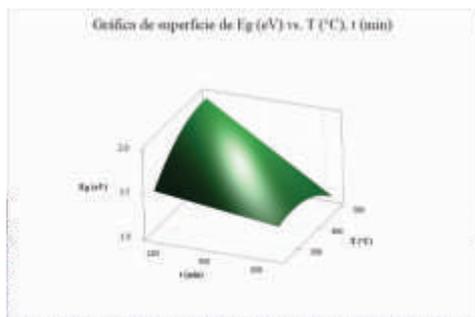


Fig. 4 Gráfico de superficie respuesta de energía de banda prohibida en función de la temperatura y el tiempo por electrodeposición química.

En la Tabla No. 4, se presentan los valores de banda prohibida, así como los parámetros de tratamientos térmicos aplicados en la síntesis hidrotérmal, en la Figura No. 5 se puede observar la gráfica de superficie que correlaciona la respuesta de energía de banda prohibida con los parámetros del tratamiento térmico en la síntesis de películas delgadas por el método hidrotérmal. En dicho gráfico se puede observar que, al aplicar un mayor tiempo la energía de banda prohibida, los valores disminuyen y a una mayor temperatura en el tratamiento térmico se obtienen valores de energía de banda prohibida mayores a 3 eV. En esta ruta de síntesis las condiciones adecuadas para obtener un valor de E_g menor a 2 eV es aplicando una temperatura menor de 200 °C, y dejar correr la autoclave mayor a 12 h. Hay que resaltar que por el método hidrotérmal ambas variables son importantes en la respuesta de banda prohibida.

Tabla 4. Energía de banda prohibida en función de la temperatura y el tiempo en la ruta de síntesis hidrotérmal.

	Temperatura (°C)	tiempo (min)	Energía de banda prohibida (eV)
Hidrotérmal	150	1000	1.40
	150	1000	1.40
	150	1000	1.80
	200	40	2.58
	400	40	2.53
	350	40	2.50
	400	40	2.92

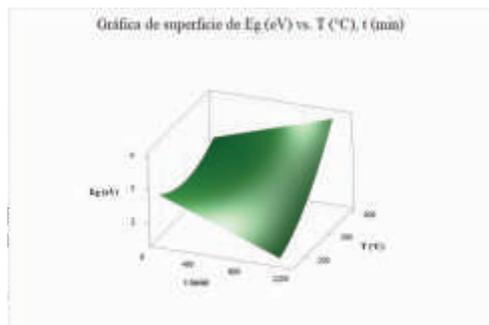


Fig. 5 Gráfico de superficie respuesta de energía de banda prohibida en función de la temperatura y tiempo por síntesis hidrotérmal.

En la Figura No. 2 y No. 3, en donde se muestra el gráfico de superficie con la respuesta en el E_g en función del tiempo y temperatura por los métodos CBD y evaporación térmica, se puede apreciar que son casi la misma gráfica, pero haciéndola rotar unos 180°. Sin embargo, no son la misma gráfica, se observa como en ambas a un tiempo menor y aplicando una mayor temperatura se incrementa el valor de banda prohibida, así mismo, se observa en los dos gráficos que al aumentar el tiempo la energía de banda prohibida aumenta ligeramente, pero resultando en valores adecuados para aplicaciones en capa absorbadora en celdas solares. De esta manera, en ambos gráficos se ve claramente que la temperatura es factor clave en el valor de E_g, cabe resaltar que en ambos gráficos para obtener valores de E_g menores a 2 eV se debe aplicar una temperatura menor igual a 250 °C.

En la Figura No. 4 y No.5, se presenta el gráfico de superficie con la respuesta en la energía de banda prohibida en función del tiempo y temperatura por el método electroquímico e hidrotérmal son muy diferentes en la forma, sin embargo se puede apreciar como al ir aumentando el tiempo en ambos métodos el valor de E_g disminuye, no obstante en el método electroquímico a un menor tiempo aplicando mayor temperatura incrementa el valor de energía prohibida, por otro lado en el método hidrotérmal sucede lo contrario, es decir, al aplicar un mayor tiempo e incrementando la temperatura el valor de E_g incrementa, en ambos métodos el aumento de la temperatura da como resultado valores de E_g mayores a 2 eV, es decir que en estos métodos para obtener valores de energía de banda prohibida menor a 2 eV se tiene que trabajar con baja temperatura en un tiempo mayor de 2 h.

3.2. Correlación estadística en el tamaño de grano

En la Tabla No. 5, se muestran los resultados recopilados del tamaño de grano en función de la temperatura y el tiempo en la ruta de síntesis depósito por baño químico, y en la Figura No. 6, se presenta el gráfico de superficie que correlaciona el tamaño de grano en función de los parámetros del tratamiento térmico, en esta gráfica se observa que al aumentar la duración del tratamiento térmico el tamaño de grano disminuye, al incrementar la temperatura el tamaño de grano se incrementa. Al situarse en un punto del eje tiempo en la gráfica de superficie y solo variar la temperatura del tratamiento el tamaño de grano incrementa, en cambio al dejar fijo el valor de la temperatura y moverse por el tiempo dicho tamaño de grano disminuye.

Tabla 5. Tamaño de grano en función de la temperatura y el tiempo en la ruta de síntesis depósito por baño químico.

	Temperatura (°C) tiempo (min)		Tamaño de grano (nm)
	CBD	30	240
30		270	14.85
30		300	14.70
30		360	14.97
150		180	22.00
250		15	15.00
250		30	14.90
	150	30	15.90

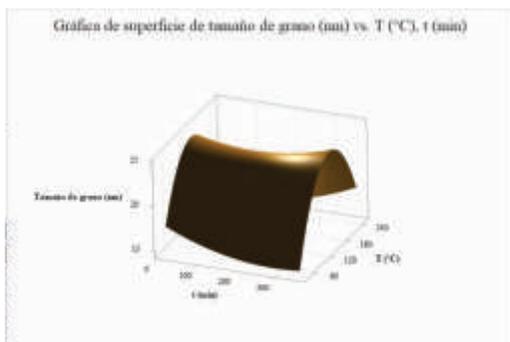


Fig. 6. Gráfico de superficie en la respuesta de tamaño de grano en función de la temperatura y tiempo por CBD.

Los resultados recopilados del tamaño de grano en función de las variables temperatura y tiempo por la ruta de síntesis por evaporación térmica se presentan en la Tabla No. 6, y la gráfica de superficie que correlaciona el tamaño de cristal con la temperatura y el tiempo aplicados en el tratamiento térmico se muestra en la Figura No. 15, en esta gráfica se puede observar que al incrementar el tiempo a 400 min el tamaño de grano disminuye, pero al sobrepasar los 400 min dicho tamaño de grano comienza a incrementar su valor, con respecto a la variable de temperatura, se observa que al incrementar su valor aumenta el tamaño de grano, es decir, que al dejar fijo la componente tiempo el tamaño de grano va a aumentar al aplicar una mayor temperatura.

Tabla 6. Tamaño de grano en función de la temperatura y el tiempo en la ruta de síntesis evaporación térmica.

	Temperatura (°C) tiempo (min)		Tamaño de grano (nm)
	Evaporación Térmica	30	3
10		3	37.50
80		120	21.00
300		20	16.50
200		10	35.80
250		7	32.50
250		7	35.70
300		10	35.80
400		15	35.80
800		400	100.20

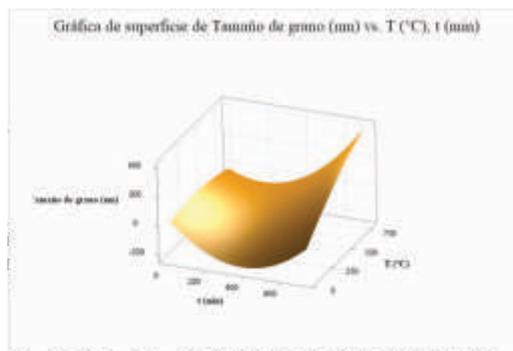


Fig. 7 Gráfico de superficie en la respuesta de tamaño de grano en función de la temperatura y tiempo por evaporación térmica.

En la Tabla No. 7, se presentan los valores de tamaño de grano, temperatura y tiempo aplicados en el tratamiento térmico por la síntesis electroquímica; y en la Figura No. 16, se muestra la gráfica de superficie que correlaciona la respuesta en el tamaño de grano en función de la variable temperatura y tiempo, llevados a cabo en el tratamiento térmico. En dicho gráfico se observa el incremento en el tamaño de grano, al dejar fija la temperatura y moverse en la variable tiempo se incrementa el tamaño del cristal, de igual modo que si se mantiene fijo el tiempo y aumentamos la temperatura del tratamiento, el tamaño de grano incrementa. Se observa como en esta gráfica el tiempo es la variable principal en el incremento del tamaño de grano del material y que, al sobrepasar los 300 °C, ocurre este fenómeno.

Tabla 7. Tamaño de grano en función de la temperatura y el tiempo en la ruta de síntesis electrodeposición química.

	Temperatura (°C) tiempo (min)		Tamaño de grano (nm)
	Electrodeposición Química	250	300
300		240	24.80
300		360	152.60
350		360	156.60
400		240	24.80
400		360	161.60
	500	240	24.80

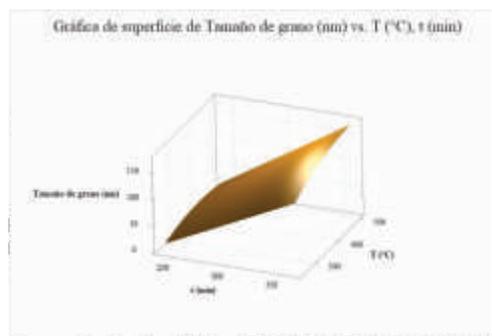


Fig. 8 Gráfico de superficie respuesta de tamaño de grano en función de la temperatura y tiempo por electrodeposición química.

Los valores recopilados del tamaño de grano, temperatura y tiempo por la síntesis hidrotermal se presentan en la Tabla No. 8, y la gráfica de superficie que correlaciona la respuesta en el tamaño en función de la temperatura y tiempo aplicados en el tratamiento térmico se muestra en la Figura No. 9. Se puede observar en este gráfico de superficie que, al moverse en el eje del tiempo, es decir, poner la temperatura fija, el tamaño de grano incrementa muy levemente, en cambio, al dejar fijo el tiempo e incrementar la temperatura del tratamiento térmico el tamaño de grano incrementa. También se puede observar al sobrepasar los 200 °C, el tiempo es fundamental para obtener un mayor o menor tamaño de grano.

Tabla 8. Tamaño de grano en función de la temperatura y el tiempo en la ruta de síntesis hidrotermal.

	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Tamaño de grano (nm)
Hidrotermal	180	1800	27.27
	180	1800	33.63
	180	1800	36.19
	180	40	32.69
	180	40	26.69
	180	40	35.56
	400	40	57.24

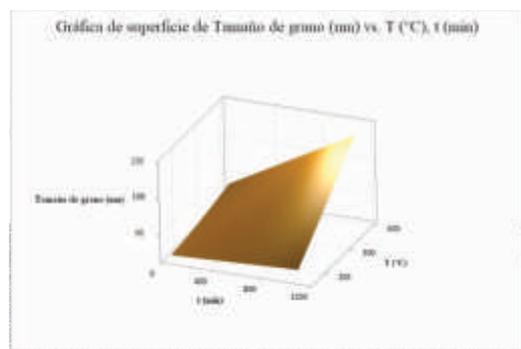


Fig. 9 Gráfico de superficie en la respuesta de tamaño de grano en función de la temperatura y tiempo por síntesis hidrotermal.

En la Figura No. 6 y No. 7, en donde se muestra el gráfico de superficie con la respuesta en la energía de banda prohibida en función del tiempo y temperatura por los métodos CBD y evaporación térmica, se aprecia que son gráficas muy diferentes en su forma, no son la misma gráfica; se observa como en ambas a un tiempo menor y aplicando una mayor temperatura se incrementa el tamaño de grano, así mismo, se observa en los dos gráficos que al aumentar el tiempo el tamaño de grano disminuye ligeramente, a excepción del método por evaporación térmica, en este gráfico al aplicar una mayor temperatura el tamaño de grano crece.

En la Figura No. 8 y No.9, se presenta el gráfico de superficie con la respuesta en el tamaño de grano en función del tiempo y temperatura por el método electroquímico e hidrotermal, las dos gráficas de superficie tienen un gran parecido en la forma, se puede apreciar como al ir aumentando el tiempo en la ruta de síntesis por electrodeposición química el tamaño de grano aumenta, a diferencia de la síntesis hidrotermal que al aumentar el tiempo el tamaño de grano disminuye, no obstante, en ambos métodos al aplicar un menor tiempo y una mayor temperatura. El tamaño de grano crece, así mismo en las dos rutas de síntesis, el tiempo de aplicación es el factor principal que influye en la respuesta del tamaño de grano.

3.3 Rutas de síntesis de películas delgadas de Bi₂S₃

En las rutas de síntesis que son el depósito por baño químico y la evaporación térmica se observa como el factor temperatura es clave en la respuesta en la energía de banda prohibida, así como lo es en el tamaño de grano del material de bismuto. A diferencia de la ruta de síntesis electroquímica que la variable tiempo influye en la respuesta de banda prohibida, así como en el crecimiento de grano y en lo que respecta al método hidrotermal ambos parámetros son fundamentales en la respuesta de E_g y el tamaño de grano.

La síntesis por CBD y evaporación térmica, son técnicas similares debido a que el factor temperatura influye en gran medida la respuesta en la energía de banda prohibida en las películas de sulfuro de bismuto. La técnica por CBD antes de que el sustrato se introduce al equipo de tratamiento térmico, se lleva a cabo la síntesis a temperatura ambiente en un tiempo no mayor a 2 h. Los precursores utilizados por lo general son el nitrato de bismuto pentahidratado, la tiourea o tioacetamida, a diferencia de la evaporación térmica es un método de síntesis físico. El tratamiento térmico se lleva a cabo en una autoclave, además de que se utilizan otro tipo de disolventes, es un proceso un poco menos agradable con el ambiente ya que en la autoclave se añade la polivinilpirrolidona y la urea.

El método electroquímico se basa en un proceso difusivo entre las especies, ya que se lleva a cabo un sistema óxido reducción, en la síntesis del Bi₂S₃ por el método electroquímico se suele utilizar citrato de sodio, tiosulfato de sodio, así como el nitrato de bismuto como precursores de Bi³⁺ y S²⁻, en cuestión de los electrodos se usa el electrodo de calomel.

A diferencia de la deposición electroquímica, el método hidrotermal es un método en donde se manejan altas presiones y temperaturas altas para que los reactantes se disuelvan, los reactivos a usar en esta metodología el nitrato de bismuto, nitrato de bismuto hidratado, sulfuro de sodio, tiourea, el método hidrotermal. De la misma forma que sucede con la evaporación térmica las películas llevan a cabo el tratamiento en una autoclave. Los métodos de síntesis electroquímico e hidrotermal se

consideran métodos baratos, síntesis verde o rutas sustentables.

IV. Conclusiones

La ruta de síntesis CBD es adecuada en la producción de películas delgadas de sulfuro de bismuto con un valor de Eg menor a 2 eV; este método requiere de un menor tiempo de aplicación, así mismo de una menor temperatura en el tratamiento térmico.

De acuerdo con las gráficas de superficie se observa que solo en la ruta de síntesis hidrotermal, que la energía de banda prohibida y el tamaño de grano son directamente proporcionales.

En la ruta de síntesis hidrotermal del Bi₂S₃, la gráfica de superficie difiere en gran medida con las tres técnicas anteriores, debido a que el incremento de la temperatura y el tiempo aumentan la energía de banda prohibida.

V. Referencias

- [1] C. A. Estrada-Gasca. Transición energética, energías renovables y energía solar de potencia. *Rev. Mex. Fis.* 2013, 86 (4), 995 – 996.
- [2] A. Beltrán-Telles, M. Morera-Hernández, F. E. López-Monteagudo, R. Villela-Varela. Prospective of wind and solar photovoltaic energy for electricity production. *CienciaUAT.* 2017, 11 (2), 105 – 117.
- [3] A. P. Carrillo-Punina. Globalization: revolution industrial and society of the information. *CIENCIA.* 2017, 19 (2), 269 – 284.
- [4] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Energías renovables, gran oportunidad para México. <https://www.gob.mx/semarnat/articulos/energias-renovables-gran-oportunidad-para-mexico-166080> (consultado el 22 de septiembre del 2021).
- [5] R. M. Regueiro-Ferreira. La Contribución de las Energías Renovables al Bienestar. Una Lección Todavía no Aprendida. *RGE.* 2011, 20, 1 – 16.
- [6] C. Arancibia-Bulnes. Energía del Sol. *Ciencia.* 2010, 61 (2), 10 – 17.
- [7] La energía solar puede dar electricidad limpia a más de 4.000 millones de personas para 2030. <http://archivo-es.greenpeace.org/espana/es/news/2010/November/la-energ-a-solar-puede-dar-ele/> (consultado 22 de septiembre del 2021).
- [8] O. Noguera-Salas, R. A. Pinto-García, J. E. Villarreal-Padilla. The efficiency of the new photosensitive material used in the manufacture of solar panels. *Iteckne.* 2018, 15 (1).
- [9] Ranabhat K., Patrikeev L., Antal'evna-Revina A., Andrianov K., Lapshinsky V., Sofronova E. An introduction to solar cell technology. *J. Appl. Eng. Sci.* 2016, 14 (405), 481 – 491.
- [10] M. F. Hurtado-Morales. Síntesis y Caracterización de Películas Delgadas del semiconductor Cu₂ZnSnS₄ y su uso como Capa Absorbente en Celdas Solares. <https://1library.co/document/y95477dz-sintesis-caracterizacion-peliculas-delgadas-semiconductor-znsns-absorbente-solares.html> (consultado 22 septiembre del 2021).
- [11] Los Semiconductores y sus Aplicaciones. https://www.academia.edu/32914307/Los_Semiconductores_y_sus_Aplicaciones (consultado 22 de septiembre del 2021).
- [12] NCERT Solutions for Class 12 Physics Chapter 14 Semiconductor Electronics: Materials, Devices, and Simple Circuits. <https://www.vedantu.com/ncert-solutions/ncert-solutions-class-12-physics-chapter-14-semiconductor-electronic-material-devices-and-simple-circuits> (consultado 03 de noviembre del 2021).
- [13] Electrons and Holes in Semiconductors. https://www.chu.berkeley.edu/wp-content/uploads/2020/01/Chenming-Hu_ch1-3.pdf (consultado 03 de noviembre del 2021).
- [14] G. Hodes. Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films, Ira. ed.; New York, 2002;
- [15] T. O. Ajiboye, D. C. Onwudiwe. Bismuth sulfide based compounds: Properties, synthesis and applications. *Results Chem.* 2021, 3 (3), 100151.
- [16] M. Faraldos. Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales, 2da. ed.; España, 2011
- [17] O. L. Fernández-Herrera. Determinación del tamaño de grano cristalino por difracción de rayos-x de polvo, Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional de San Marcos, Facultad de Ciencias Físicas, 2015.
- [18] D. Becerra, M. T. S. Nair, P. K. Nair. Analysis of a Bismuth Sulfide/Silicon Junction for Building Thin Film Solar Cells. *J. Electrochem. Soc.* 2011, 158 (7), 741 – 742.
- [19] K. Mageshwari, R. Sathyamoorthy, P. Sudhagarb, Yong-Soo K. Dielectric and relaxation properties of thermally evaporated nanostructured bismuth sulfide thin film. *Appl. Surf. Sci.* 2011, 257 (16), 7245 – 7253.
- [20] H. Moreno-García, M.T.S. Nair, P.K. Nair. Chemically deposited lead sulfide and bismuth sulfide thin films and Bi₂S₃/PbS solar cells. *Thin Solid Films.* 2011, 519 (7), 2287 – 2295.
- [21] K. Mageshwari, R. Sathyamoorthy. Influence of substrate temperature on the physical properties of thermally evaporated nanocrystalline bismuth sulfide thin film. *Vacuum.* 2012, 86 (12), 2029 – 2034..
- [22] P. K. Panigrahi, A. Pathak. The Growth of Bismuth Sulfide Nanorods from Spherical-Shaped Amorphous Precursor Particles under Hydrothermal Condition. *J. Nanoparticle Res.* 2013, 2013 (2).