

PERSPECTIVES ON THE DEVELOPMENT OF INTERESTING METAL SULPHIDES IN SEMICONDUCTORS IN BOLIVIA[‡]

Karen Palabral Velarde¹, Vanessa Aliaga Condori¹, María Ticona Cruz¹, Mario Blanco², Eduardo R. Palenque³, Rodny Balanza⁴, Reinhard Mayer Falk⁵, Saúl Cabrera^{1,*}

¹Department of Chemistry, Instituto de Investigaciones Químicas IIQ, Laboratorio de Ciencia de Materiales, Universidad Mayor de San Andrés UMSA, P.O. Box 303, Tel. 59122795878, La Paz, Bolivia

²Department of Geology, Instituto de Investigaciones Geológicas y del Medio Ambiente IIGMA, Laboratorio de Caracterización Estructural de Minerales, Universidad Mayor de San Andrés UMSA, Campus Universitario, Calle Andrés Bello s/n, Cota-Cota, Tel. 59122793392, La Paz, Bolivia

³Department of Physics, Instituto de Investigaciones Físicas IIF, Laboratorio de Materia Condensada, Universidad Mayor de San Andrés UMSA, Campus Universitario, Calle Andrés Bello s/n, Cota-Cota, Tel. 59122792622, La Paz, Bolivia

⁴Department of Metallurgical Engineering, Instituto de Investigaciones Metalúrgicas y Materiales IIMM, Universidad Mayor de San Andrés UMSA, Campus Universitario, Calle Andrés Bello s/n, Cota-Cota, Tel. 59122210402, La Paz, Bolivia

⁵Eco-Energía Falk, Avenida 2, N° 268, Bolognia, La Paz Bolivia

Keywords: *Photovoltaic Cell, Renewable Energy, solvothermal.*

ABSTRACT

Analysis of existing potential precursors in Bolivia, and processes for obtaining semiconductor metal sulfides (In_2S_3 , SnS_2 and CuInS_2) were made, key materials in the energy field, photovoltaic panels, photocatalytic processes, systems Lithium ion accumulation and others were done. Two methods of synthesis (chemical bath deposition and solvothermal) were developed, evaluating the role of precursors, complexing agents, and sulfur source, characterizing the crystallinity, morphology, and semiconducting properties of the products obtained. [‡]*Original Spanish title: Perspectivas en el desarrollo de sulfuros metálicos semiconductores de interés tecnológico en bolivia*

*Corresponding author: saulcabreram@hotmail.com

RESUMEN

Se hace el análisis de los precursores potenciales existentes en Bolivia, y los procesos de obtención de sulfuros metálicos semiconductores (In_2S_3 , SnS_2 y CuInS_2), materiales claves en el campo energético, en paneles fotovoltaicos, procesos fotocatalíticos, sistemas de acumulación de ion Litio, y otros. Se desarrolló dos métodos de síntesis (Baño Químico y Solvotermal), evaluándose el rol de los precursores, acomplejantes, y fuente de azufre, caracterizándose la cristalinidad, morfología, y propiedades semiconductoras de los productos obtenidos.

INTRODUCCION

Gran parte del desarrollo energético se encuentra centrado en el uso de materiales semiconductores, los cuales por sus propiedades de convertirse en aislantes y conductores bajo distintas condiciones los convierten en materiales claves del desarrollo tecnológico del sector.

Entre las familias de materiales semiconductores, resultan interesantes los sulfuros metálicos, los cuales pueden ser aplicados como materiales anódicos, donde sus estructuras permiten procesos de intercalación de iones litio en

procesos de carga/descarga para baterías de ion litio; en fotocatalisis, donde por su banda gap que presentan, pueden absorber radiación del rango ultravioleta y el visible, permitiendo generar reacciones red / ox adecuados para la eliminación de contaminantes en procesos de remediación ambiental; o en sistemas fotovoltaicos, donde absorben luz solar para convertirla en energía eléctrica, constituyéndose en materiales claves de paneles solares de capa delgada [1].

Para la obtención de una celda fotovoltaica de segunda generación (celdas laminares) se debe tomar en cuenta los materiales utilizados en sus diferentes capas: una capa de óxido conductor transparente, como el óxido de titanio (semiconductor) con un ancho de banda prohibida grande (mayor a 3 eV), cuya función principal es facilitar que la mayor radiación llegue hasta la capa absorbente de tal manera que se favorezca la generación de un campo eléctrico intenso. [2]; Una capa buffer que se encuentra en medio de la capa p y la capa n, es decir, en medio del óxido transparente y de la capa absorbente como por ejemplo el In_2S_3 y SnS_2 , y se caracterizan por ser de escala nanométrica (50 -120nm) [3], su función es evitar que ambas capas reaccionen entre si y existan perdidas de fotocorriente [4], Figura N°1.

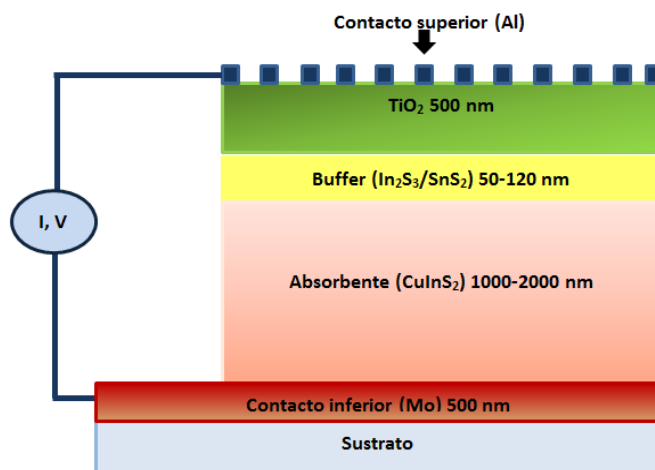


Figura N° 1: Prototipo de celda fotovoltaica de segunda generación.

Tabla N° 1. Yacimientos de materias primas de interés para materiales Semiconductores localizados en Bolivia.

Yacimientos	Departamento	Mina
Plata, Indio, cadmio, Zinc, Oro, Bismuto, Plomo y Cobre [5]	Potosí	Mallku khota, Porco, San Vicente, Huari Huari, Cerro Rico.
	Oruro	Bolívar, Colquiri,
Azufre [5] [6]	Oruro	Capurata
	Potosí	San Pablo de Napa , Caite, Uturunco
	La Paz	Urmiri
Estaño [7][8]	La Paz	Viloco ,Caracoles
	Oruro	San Jose, Llallagua, Huanuni (7.200 TMF/2012), Avicaya Totoral
Cobre [9]	Oruro	Corocoro - Cobre catódico (1.350 TMF/2012), Chacarilla
Estaño, Plata, Plomo, Zinc.[9]	Oruro	Morococala – Japo
Hierro[8, 9]	Santa Cruz	Mutún
Estaño, Plata, Plomo, Zinc, Bismuto.[9]	Potosí	Desmontes de Siglo XX, Colas de Catavi, San Miguel y Telamayu
Estaño, Plata, Plomo, Zinc.[7, 9]	Oruro	Desmontes de San José, Itos
Estaño, Zinc. [9]	La Paz	Desmontes de Colquiri
Indio [10]	Oruro	Concentrados de estaño y zinc tratados en la E. M. Vinto

Para la obtención de materiales semiconductores se debe considerar los precursores, productos químicos de alta pureza en el caso de nuestro país la probabilidad de obtenerlos a partir de los recursos metálicos disponibles, y los métodos de síntesis, habitualmente estos son métodos de alta complejidad, por lo que se debe buscar nuevas alternativas de síntesis económicas que permitan obtener materiales óptimos, con procedimientos sencillos.

Recursos mineros en Bolivia como materia prima potencialidad para la obtención de precursores químicos para la obtención de sulfuros metálicos semiconductores

Bolivia se ha caracterizado por ser un país exportador de materias primas en el campo de la minería, siendo necesario concretar a mediano y largo plazo su transformación a productos de alto valor agregado. Así, el desarrollo de materiales de alta tecnología para el campo energético e hidrocarburífero podrían ser una oportunidad para impulsar esta transformación, esta visión, impulsa la necesidad de planificar la industrialización desde el sector metalúrgico, fortaleciendo todos los eslabones (exploración y explotación, concentración, fundición y refinación, productos de química básica y química fina, materiales, productos semi- y manufacturados, y productos de interés industrial y tecnológico). Específicamente para el campo de materiales para el sector energético, es necesario impulsar los procesos de industrialización vinculados a cobre, estaño, zinc, indio, azufre, y otros, existentes en el País (Tabla N° 1), pasando en sus primeras etapas en el desarrollo de la industria de la química básica y química fina, que garanticen la provisión de insumos para una potencial industria de materiales de alto interés industrial y tecnológico, claves para los sectores de energía e industrialización de hidrocarburos, en desarrollo en el país.

Actualmente Bolivia produce ácido sulfúrico en Eucaliptus en el departamento de Oruro, con una capacidad de producción de 100 a 120 Toneladas/mes, a partir de 900 Tn de azufre. La Planta de Hidrometalurgia Corocoro inicio operaciones en agosto de 2009 con el objetivo de procesar 600 Tn de colas, desmontes y antiguas operaciones por día, para producir 3.500 Tn de cobre electrolítico al año.

El indio a nivel mundial se ha constituido en la base para el desarrollo actual de la industria de productos de alta tecnológica, siendo su producción dominada por China (Figura N° 2) con 340 TM (53,1%) [10].

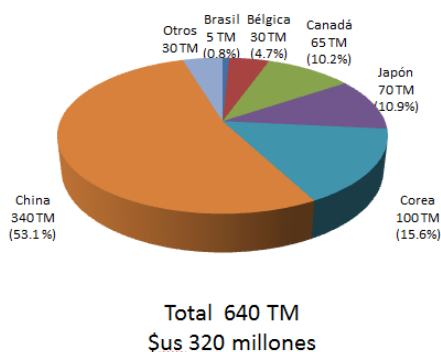


Figura N°2. Producción de indio por países 2011, Referencia [10]

Estudios de potenciales yacimientos en Bolivia de este metal, indican que tiene aproximadamente 12.000 toneladas, en comparación a 11.000 toneladas en China y 9.000 de Japón, pudiendo constituirse en un elemento clave de industrialización, en función al actual mercado mundial [11].

A nivel mundial, la investigación y desarrollo en el campo de energías alternativas, centra parte de su atención en la producción de materiales, así para la producción de celdas fotovoltaicas de capa delgada, es importante el desarrollo de sulfuros metálicos semiconductores (In_2S_3 , SnS_2 , CuInS_2 , InSnO (ITO), otros). Bolivia, al disponer de grandes recursos mineros, y en especial de Indio, Estaño, Azufre, y Cobre, y al estar impulsando su industrialización, podría, en un futuro visualizar el desarrollo de estos materiales estratégicos para el campo tecnológico. Por tanto este trabajo desea hacer una revisión en los procesos de obtención de estos materiales.

Métodos de síntesis para la obtención de sulfuros metálicos

Entre los métodos de obtención de películas delgadas de sulfuros metálicos, aplicados a nivel industrial, cabe resaltar: coevaporación, deposición química en fase vapor de compuestos metal-orgánicos (MOCVD), electrodeposición, rocío pirolítico, proceso hidrotermal, deposición por flujo modular (MFD), depósito por baño

químico (CDB) y solvotermal [12]. Las propiedades cristalinas y la composición de las películas obtenidas dependen fuertemente de su técnica de crecimiento de la fase de interés. [13]

En esta revisión, se han elegido los dos últimos métodos Baño Químico y Solvotermal por sus características y ventajas que ofrecen en cuanto al control del tamaño de partícula, recubrimiento y fundamentalmente su fácil implementación en laboratorio, por sus bajos costos en comparación a los otros existentes.

Método de síntesis mediante deposición por baño químico

El proceso de deposición por baño químico (CBD – iniciales de Chemistry Bath Deposition) (Figura N° 3) es una técnica muy utilizada para la síntesis de materiales semiconductores, debido a que este método permite depositar películas ultradelgadas (<120nm) semiconductoras con un alto grado de adherencia, homogeneidad y recubrimiento del sustrato, a costos muy bajos. El crecimiento de una película delgada por el método CBD ocurre mediante inmersión de un sustrato en una solución que contiene tanto la fuente del calcogenuro (S) como la fuentes del metal (In, Zn, Sn, otros); para ajustar el pH de la solución se utiliza una solución tampón que mantiene el pH constante durante la formación de la película. En algunos procesos, se adiciona un agente acomplejante para controlar la liberación del metal como especie libre. El proceso de formación de la película sobre el sustrato se realiza a través de la precipitación controlada del semiconductor sobre el sustrato. [14]

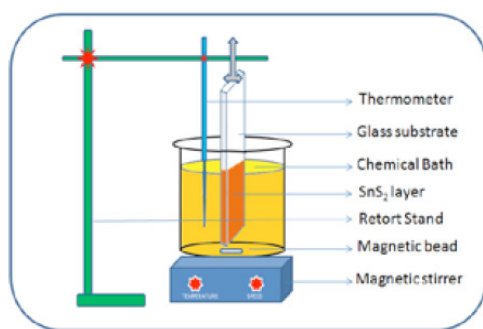


Figura N° 3: Sistema de deposición del proceso de deposición por baño químico (CBD)

Método de síntesis mediante proceso solvotermal

Los procesos solvotermal e hidrotermal de materiales inorgánicos son metodologías importantes en la síntesis de nanomateriales. Las reacciones en el método solvotermal se producen en medios con disolventes orgánicos a temperaturas superiores de sus puntos de ebullición, siendo necesario un recipiente especial sellado o autoclave de alta presión bajo condiciones de disolvente subcríticas o supercríticas. Bajo tales condiciones, la solubilidad de los reactivos aumenta significativamente, permitiendo que la reacción tenga lugar a temperatura más baja. Debido a la baja de costos y consumo de energía, este método puede ser escalado para la producción industrial [15]. Muchos grupos de investigación han utilizado este método para sintetizar todo tipo de nanoestructuras, incluyendo metales, semiconductores, grafeno, nanocables, nanovarillas, dióxido de titanio nanoestructurado, entre otros materiales.

RESULTADOS, DISCUSION

Reacciones químicas que definen la formación de sulfuros semiconductores (In₂S₃, SnS₂, CuInS₂)

Precursores y sus roles de los precursores en los procesos de síntesis de In₂S₃ y SnS₂ por el método de Baño Químico:

Para realizar la síntesis por el método de baño químico se hace reaccionar el metal con un ácido orgánico, que actúa como agente acomplejante, de esta manera se controla la cinética de formación de sulfuros semiconductores además de controlar el tamaño de partícula. Entonces a medida que se varía la relación molar de Metal/agente acomplejante la reacción se puede hacer más lenta y de esta manera controlar la formación del material.

Así mismo, otro factor clave es la incorporación del sulfuro, el cual puede ser obtenido desde la hidrólisis de la tioacetamida, tiourea, u otros, los iones sulfuro reacciona con los complejos formados ($M - \text{acomplejante orgánico}$), donde por un proceso de condensación se obtienen los sulfuros de los metales correspondientes, cabe destacar que a diferencia del agente acomplejante, la reacción de hidrólisis del precursor de azufre puede acelerar la velocidad de la reacción [12, 17, 26].

En este estudio, se realizó la síntesis de In_2S_3 y del SnS_2 utilizando como acomplejante ácido acético y ácido cítrico respectivamente, y posteriormente se incorporó la tioacetamida como fuente de sulfuros (Anexo I).

Identificación de las reacciones químicas en los procesos de obtención de los sulfuros metálicos:

En el caso del In_2S_3 , el espectro UV-VIS del InCl_3 disuelto en agua a un $\text{pH} = 3,22$ (Figura N° 4), muestra una sola banda ($\lambda=214 \text{ nm}$, transiciones de transferencia de carga), debido a la reacción de hidrólisis del indio en el agua, formando acuo-complejos con ligantes de agua y OH^- en equilibrio (reacción 1).

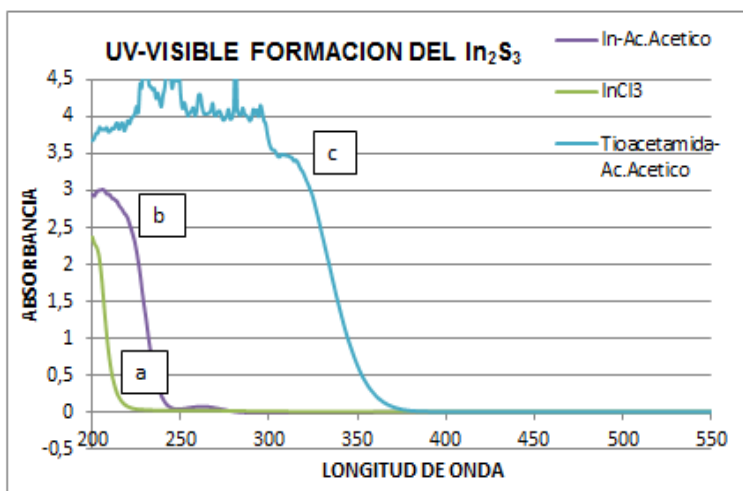


Figura N° 4: Espectro UV-Vis a) Formación de acuo-complejos con ligantes de agua y OH^- , b) Formación de complejos con el ácido acético, y c) hidrólisis de la Tioacetamida

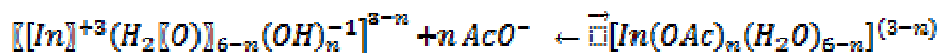
Reacción 1:



Con $n = 0, 1, 2, 3$

El espectro UV – Vis de la reacción del precursor acuosos de indio con ácido acético a un $\text{pH} = 2,06$ muestra el desplazamiento de la banda inicial a hacia la derecha e incrementando la intensidad a una señal más amplia ($\lambda=238 \text{ nm}$, transiciones de transferencia de carga, Figura N°4), esta transición es originada por la sustitución parcial de los ligantes acuo por iones acetatos. Estudios realizados por Govender [16] nos dicen que para intervalos de pH de 2 a 3, se forman las principales especies de complejos en la solución (Reacción 2).

Reacción 2:



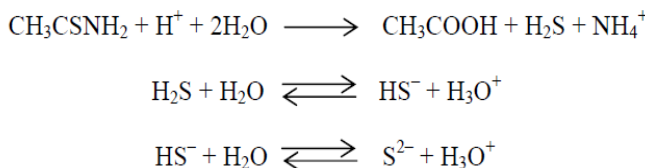
Así formándose diferentes especies en la solución a pH de 2-3 son: [16]



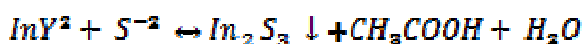
El espectro UV-VIS, después de agregar la tioacetamida a la solución, muestra un desplazamiento de la banda hacia la derecha ($\lambda = 361 \text{ nm}$, Figura N°4) generando una banda ancha e irregular, debido a la formación de clústers y

nanopartículas de In_2S_3 , por la reacción de condensación entre los complejos de indio (InY^2) y los iones sulfuro (S^{2-}) (Reacción 4), esta reacción de condensación es determinada por la formación de los iones sulfuros, que son formados a partir de una hidrólisis de la tioacetamida (Reacción 3, Figura N° 7) catalizada por el medio ácido, el medio ácido es promovido por las reacciones del a) acetato en el medio acuoso - protones del ácido acético, y la de b) hidrólisis del metal indio.[16]

Reacción 3. Descomposición de la tioacetamida en medio acuoso:



Reacción 4.



La reacción posteriormente ha sido estudiada en función del tiempo, identificándose el cambio de color de naranja tenue a naranja intenso debido al incremento de la concentración de los clústers y nanopartículas de In_2S_3 , los cuales han sido depositados en el sustrato de vidrio, previamente activado.

Por otro lado, para la formación de SnS_2 se obtuvieron espectros UV-VIS de las soluciones durante la síntesis, primeramente se obtuvo el espectro de la mezcla de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ disuelto en ácido acético. (Figura N° 5).

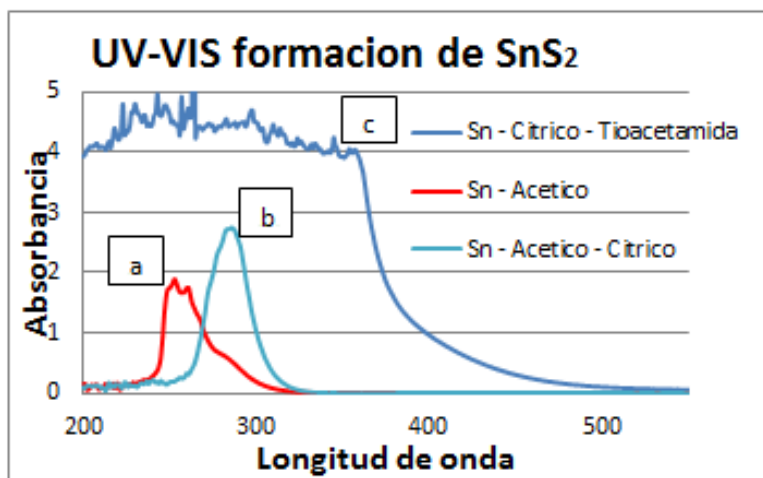
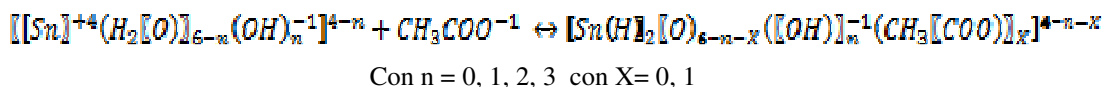


Figura N° 5: Espectro UV-VIS, formación del complejo de SnS_2 . a) Sn -Ácido acético; b) Sn - Ácido acético - Ácido Cítrico; c) Sn - Cítrico- Tioacetamida

Se observa una banda donde se puede diferenciar dos picos de transiciones de transferencia de carga ($\lambda=253$ y $\lambda=261$ respectivamente) desde el metal a los orbitales antienlazantes de los ligantes, esto se debe a que en la solución el metal se ha hidrolizado, formando acuo-complejos con ligantes de agua y OH, y dada la adición del ácido acético (relación molar acetato/Sn= 0,069), también se tiene en menor medida ligantes acetato (Reacción 5).

Reacción 5:



Luego de agregar el ácido cítrico, se obtuvo otro espectro UV-VIS donde se observa un desplazamiento de la banda de transferencia de carga, hacia la derecha ($\lambda=286$) (Figura N°5), esta transición es originada por la sustitución parcial de los ligandos acuo y acetato por aniones citrato, debiéndose a que el ion citrato es mejor ligante que los iones acetato y el agua, también debido a que los iones citrato se encuentran en mayor proporción que los iones acetato en relación molar al estaño (relación molar citrato/Sn= 1,0606) (Reacción 6).

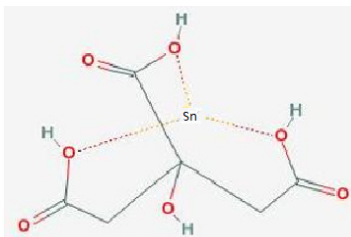
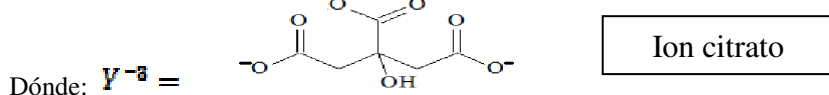
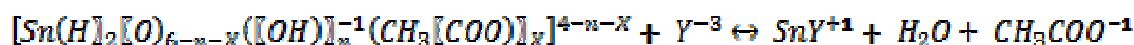


Figura N° 6: Ion estaño ligado al complejo citrato (tridentado)

Reacción 6:



Después de agregar la tioacetamida la solución empieza a cambiar de color a medida que pasa el tiempo, nuevamente se obtuvieron espectros UV-VIS de la solución coloreada donde se puede observar un ensanchamiento de la banda hacia la derecha (Figura N°5), debido a la formación del SnS_2 , esta reacción ocurre lentamente dado de que el Sn está acomplejado por el ligante citrato (tridentado Figura N°6) dando inicialmente solo un frente de ataque del ion sulfuro, el cual ha sido producido por la reacción de hidrólisis de la tioacetamida (Figura N° 7). La formación de mayor concentración de iones sulfuro, y el medio ácido de la solución favorece los posteriores ataques de estos y el proceso de condensación formando los enlaces Sn-S-Sn. (Reacción 7)

Reacción 7:

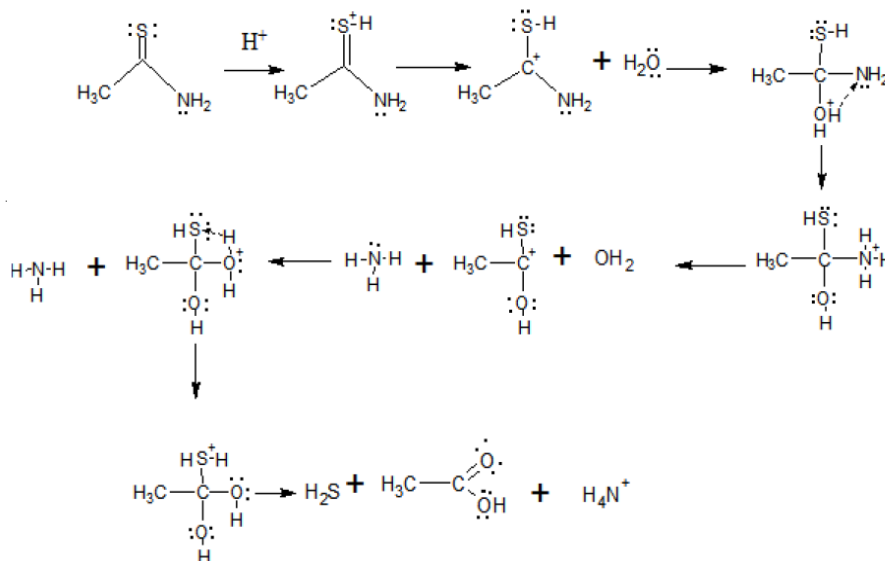


Figura N°7: Mecanismo de descomposición de la tioacetamida [17].

Se puede observar que en ambos casos se presentan comportamiento similares de reacción, siendo fundamental el control adecuado de parámetros, como la temperatura, concentración relación molar M/acomplejante, pH, concentración del precursor de azufre (tioacetamida o tiourea) y disolvente (medio acuoso), permiten regular la estructura cristalina, el tamaño de clusters o nanopartículas formada, y los procesos de deposición de capa delgada sobre el sustrato.

El disolvente y su rol en procesos de síntesis solvotermal para el CuInS₂:

Para la formación de CuInS₂, bajo un proceso similar a los anteriores se utiliza como precursores metálicos las sales correspondientes de Indio y Cobre, como disolvente alcohol, y como precursor de azufre la tiourea (Anexo I), esta última presenta dos roles complementarios, por un lado es la fuente de azufre a través de un mecanismo de alcoholisis (Figura N° 8), y adicionalmente, en presencia de un ion metálico la tiourea tiene la capacidad de formar complejos metálicos de coordinación [17], que en cierta medida cumplen un rol de retardador de las reacciones de condensación.

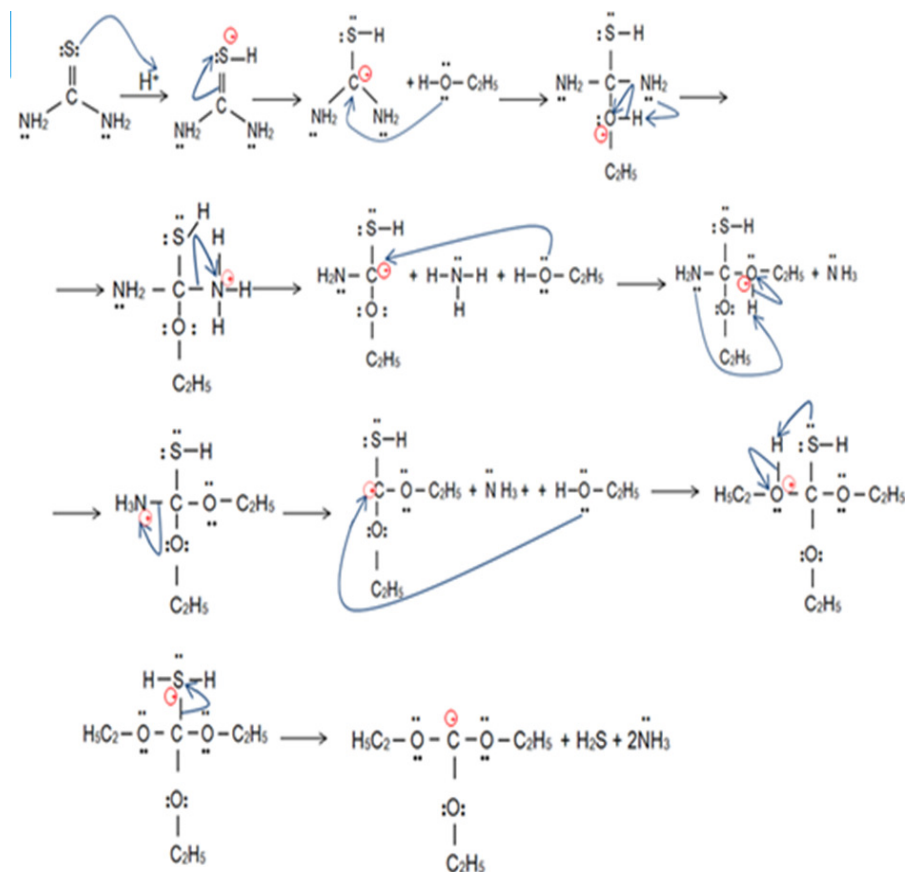
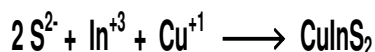


Figura N° 8: Descomposición de la tiourea en medio etanólico.

Así mismo, el medio alcohólico genera condiciones de control del mecanismo de condensación, permitiendo adecuar el isopotencial superficial de una partícula con grupos radical RO-, condicionando la forma y el crecimiento de la partícula [18, 19].

Las reacciones de condensación en el proceso de formación del CuInS₂ son concertadas, promocionando la adecuada incorporación del In⁺³ y el Cu⁺¹ (Reacción 8), así mismo la cristalinidad será favorecida por las condiciones del tratamiento solvotermal [24].

Reacción 8:



Caracterización por difracción de rayos x (drx) y microscopia electrónica de barrido (sem)

Sulfuros Metálicos de Indio (In_2S_3) y de Estaño (SnS_2)

El sulfuro de indio In_2S_3 es un semiconductor tipo n calcogenuro y es un material no tóxico [20], el compuesto depende de la temperatura y la presión existiendo en tres modificaciones cristalográficas bien definidas a presión atmosférica: α , β y γ [21]. La modificación estable a temperatura ambiente es conocida como β In_2S_3 , tiene una celda tetragonal con parámetros de celda ($a=b=7,62\text{ \AA}$, $c=32,33\text{ \AA}$) formada por tres bloques de espinela con las vacantes de indio ordenadas a lo largo del eje c los átomos del azufre se encuentran formando un empaquetamiento cúbico compacto y los átomos de indio están distribuidos en los huecos octaédricos y tetraédricos (Figura N° 9) [17].

La banda prohibida del In_2S_3 varía entre 2,0 y 2,8 eV dependiendo de la técnica de síntesis y de los parámetros utilizados en ella. En el baño químico desarrollado (Anexo I), las películas delgadas de In_2S_3 fueron depositadas sobre sustratos de vidrio en medio ácido (pH que va de 1,5 a 4,0) optimizando en el intervalo de 2 a 3, las láminas muestran alta homogéneas, de color amarillo - naranja brillante, reflectantes, con muy buena adherencia al sustrato (vidrio activado) y de alta reproducibilidad [12, 16, 20].

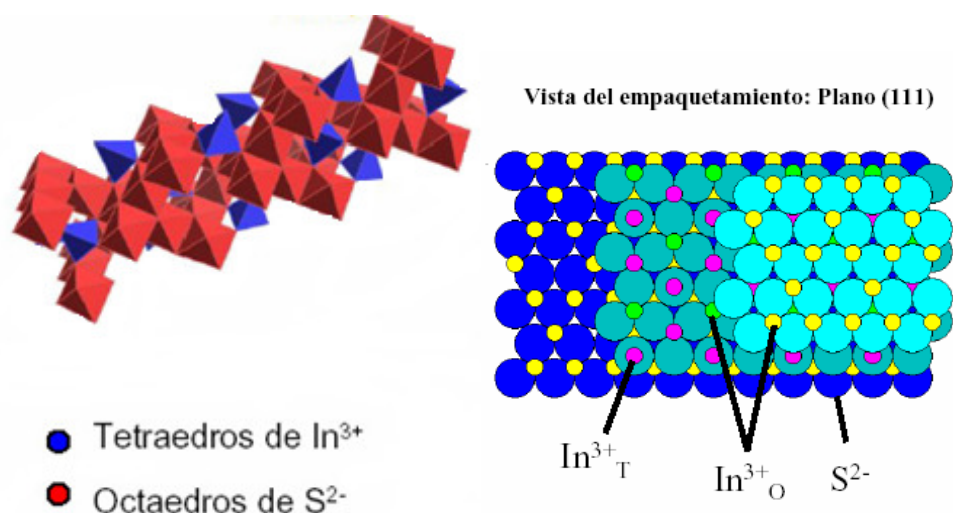


Figura N° 9: Estructura cristalina del β - In_2S_3 In_T^{3+} e In_O^{3+} indican cationes de In^{3+} en posiciones tetraédricas y octaédricas, respectivamente. [17]

En la Figura N° 10, se presentan los espectros de difracción de rayos X correspondientes a los productos obtenidos en función de la temperatura (Anexo I), las señales en los difractogramas son consistentes con los del patrón de In_2S_3 (25-0390 CAF), la fase de interés es solo obtenida a una temperatura a 70°C , a menor temperatura (30°C) se observa una fase amorfa, así mismo una relación molar adecuada del precursor de azufre (tioacetamida) a Indio ($S/In = 16/2$) permite una mejor cristalización (microdominios cristalinos de $47,0\text{nm}$) (Tabla N°2), en consistencia con el proceso de hidrólisis de la tioacetamida optimizada a pH entre 2 y 3, favorecida a temperatura de 70°C , y no muy alta relación molar de S/In .

Imágenes de SEM (Figura N° 11), permiten constatar que a las condiciones de síntesis realizadas, a temperaturas de 70°C y no muy altas relaciones de $S/In = 16/2$ favorecen la formación de partículas precipitadas de menor tamaño ($0,9 - 4\mu\text{m}$), a diferencia con las obtenidas a mayor relación molar $S/In = 64/2$ ($1 - 6\mu\text{m}$), en consecuencia la microscopia óptica realizada sobre los depósitos de In_2S_3 permite verificar que a condiciones de alta temperatura, baja relación molar S/In , y pH ácido (2 a 3) se favorecen procesos de reacción que permiten obtener recubrimientos altamente homogéneo de In_2S_3 sobre el sustrato de vidrio.

La sustitución de In por Sn en el medio de reacción, permite la obtención del sulfuro de estaño SnS_2 (Figura N°13), donde el difractograma evidencia una mezcla de dos fases, y una tercera impureza, las fases identificadas corresponden a una de estructura hexagonal tipo wurtzita CdI_2/PbI_2 . La más estable, mayoritaria en el producto obtenido, se compone de dos bloques hexagonales de aniones de azufre muy juntos con cationes estaño intercaladas en coordinación octaédrica de amplia banda de energía prohibida ($E_g > 3.0\text{ eV}$) [22] con parámetros de celda $a =$

3.645 Å y $c = 5.879$ Å [23] (Figura N° 12), la estructura es tipo sándwich donde los estaños y azufres se encuentran unidos firmemente en capas con interacciones tipo Van der Waals.

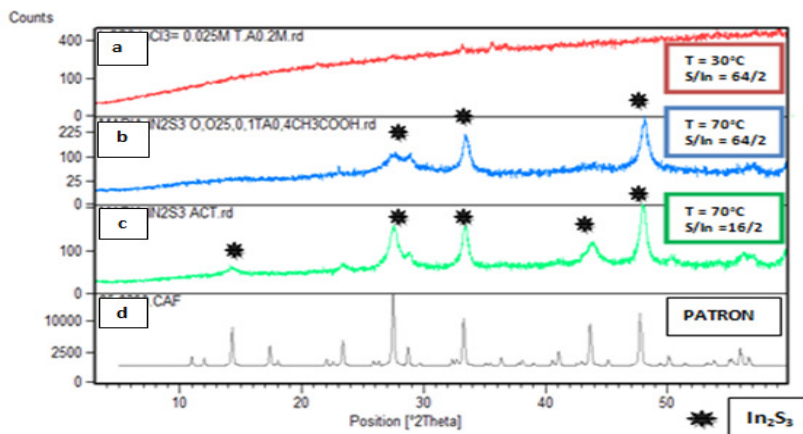


Figura N° 10: Espectro de difracción de rayos X, precipitado de In_2S_3 . a), b) Variando la temperatura del sistema, c) variación de la relación molar S/In, d) Patrón (25-0390 CAF).

Tabla N° 2. Tamaño promedio de microdominios cristalinos del In_2S_3 variando la temperatura y la relación molar S/In

Temperatura [°C]	Tiempo [hrs.]	Relación Molar S/In	Microdominio Cristalino [nm]
30	72	64/2	Amorfa
70	72	64/2	47,0
70	72	16/2	73,7

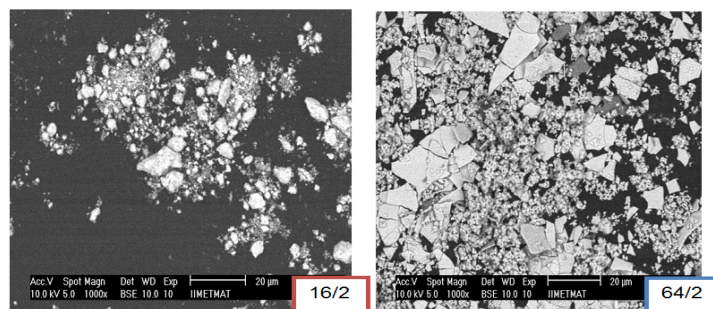


Figura N° 11: Imágenes del SEM: relación molar 16/2 (tamaño de partícula 0,9 – 4 μm) y relación molar: 64/2 (tamaño de partícula 1 - 6 μm)

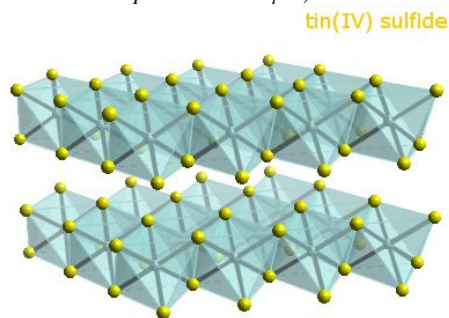


Figura N° 12: Estructura cristalina del sulfuro de estaño

Varios grupos de investigación han sintetizado monocristales de SnS_2 y capas policristalinas usando una variedad de métodos físicos y químicos, de alta aplicación en dispositivos semiconductores de alta eficiencia y bajo costo de producción. La variación de temperatura de síntesis en el método de baño químico utilizado, favorece el incremento de microdominios cristalinos (Figura N°13, Tabla N°3). Esto nos indica que el aumento de temperatura mejora la cristalinidad del material a medida que pasa el tiempo (Figura N°13), así mismo la incorporación de un agente acomplejante adicional, como es el ion citrato no muestra un efecto muy relevante, identificándose una relación molar Citrato/Sn próxima a 1, como la que promociono el mayor tamaño de microdominios cristalinos (Tabla N° 3).

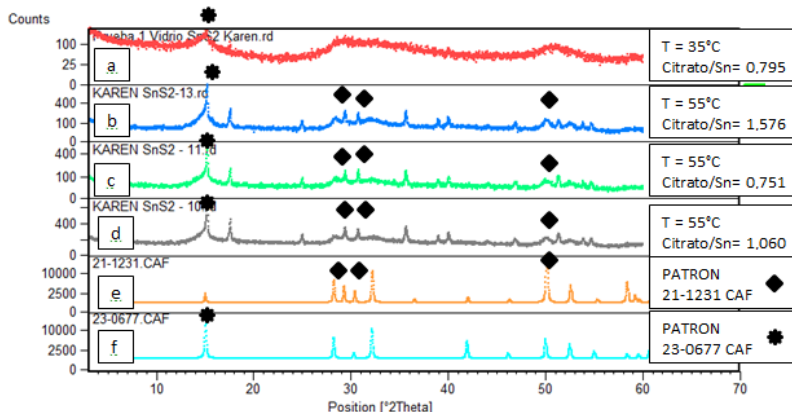


Figura N° 13: Espectro de difracción de rayos X de los productos obtenidos variando la temperatura y la relación molar del acomplejante. a) citrato/Sn=0,795 T=35°C, b) citrato/Sn=1,576 T=55°C, c) citrato/Sn=0,751 T=55°C, d) citrato/Sn=1,060 T=55°C, e) patrón (21-1231 CAF), f) patrón (23-0677 CAF).

Tabla N° 3. Tamaño promedio de microdominios cristalinos del SnS_2 variando la relación molar Citrato/Sn y la temperatura

T [°C]	t [hrs.]	Citrato/Sn	Microdominio cristalino [nm]
35	72	0,79	35,0
55	72	1,06	117,9
55	72	0,75	95,4
55	72	1,58	79,4

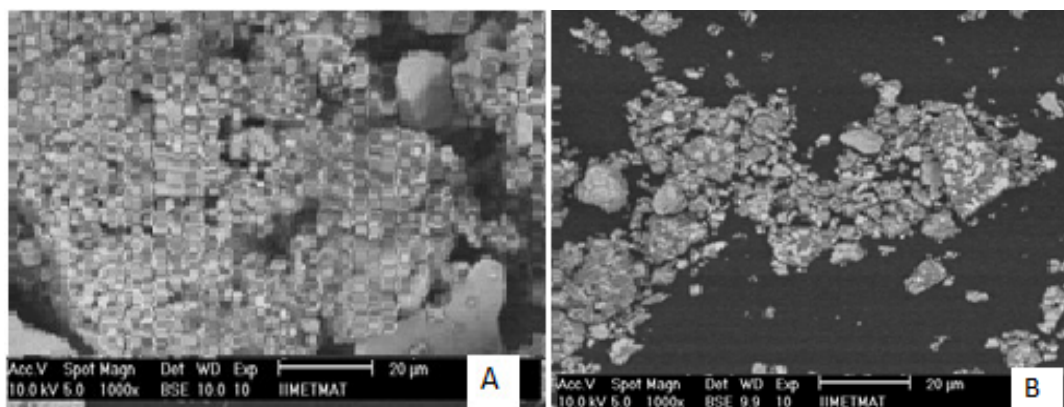


Figura N° 14: Imágenes de SEM de SnS_2 A) Citrato/S= 1,0606 B) Citrato/Sn=1,5766

En la figura N° 14 se muestra las imágenes de SEM, una evaluación de una veintena de micrográficas permiten identificar un tamaño aproximado de partículas en el orden de 1 - 5 μm , así mismo los productos depositados han mostrado alta homogeneidad especialmente para temperaturas de 55°C, tiempos de 72h, y una relación molar de Citrato / Estaño del orden de 1.

Disulfuro de indio y cobre (CuInS_2)

Los compuestos basados en Cu, In y S pueden crecer en forma estable con diferentes fases y estructuras cristalinas, donde la fase γ - CuInS_2 presenta una estructura tipo calcopirita, con buenas propiedades de transporte eléctrico y baja densidad de defectos nativos que permiten obtener alta fotocorriente y con ello alta eficiencia de conversión.

A temperatura ambiente, la estructura tipo calcopirita es el más estable, cuya celda unidad contiene ocho tetraedros, cada uno con dos Cu y dos In en las esquinas y un S en el medio (Figura 15). [24]
El CuInS_2 presenta a su vez un alto coeficiente de absorción, característica que permite asumir que este compuesto tiene propiedades adecuadas para ser usado como capa absorbente en celdas solares.

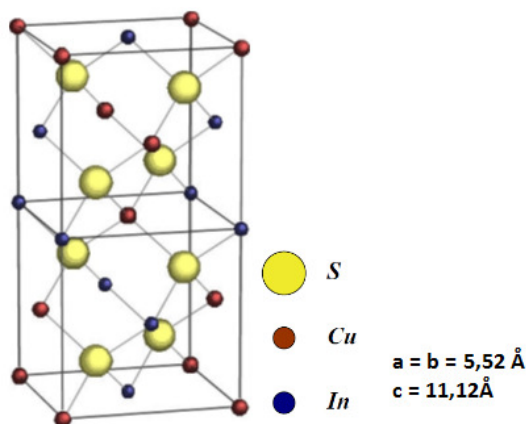


Figura N° 15: Celda tetragonal centrada en el cuerpo de CuInS_2 . [25]

En el proceso de síntesis solvotermal desarrollado (Anexo I), se identifica, por difracción de rayos X, que la cristalinidad del semiconductor incrementa en función del tiempo (de 8 h) y la temperatura (180°C) (Figura N° 16), consistente con el incremento del microdominios cristalino (Tabla N° 4).

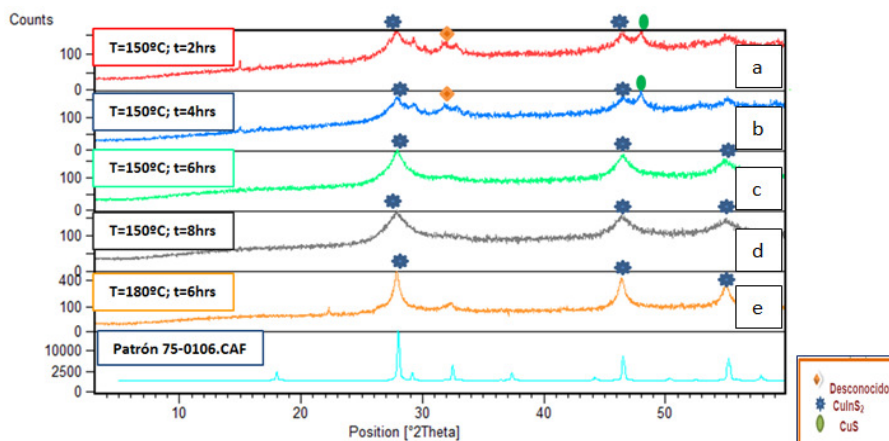


Figura N° 16: Comparación de los espectros de difracción de Rayos X de los productos obtenidos de CuInS_2 con el espectro patrón de la base de datos 75-0106. a(T=150°C;t=2hrs), b(T=150°C;t=4hrs), c(T=150°C;t=6hrs), d(T=150°C;t=8hrs), e(T=180°C;t=6hrs).

Tabla N° 4: Tamaño de microdominio cristalino de los resultados de CuInS_2

Temperatura [°C]	Tiempo [horas]	Microdominio cristalino
150	2	10nm
150	4	20nm
150	6	20nm
150	8	30nm
180	6	40nm

La caracterización morfológica desarrollada por micrografías SEM del CuInS_2 (Figura N° 17), obtenido en el tratamiento solvotermal, permiten identificar aglomerados de partículas de menor tamaño, que constituyen una morfología casi esférica (Figura N° 18) con alta regularidad y tamaños, donde el incremento de la cristalinidad (por incremento de tiempo y temperatura del tratamiento solvotermal) la esfericidad inicial pierde regularidad [24] [27].

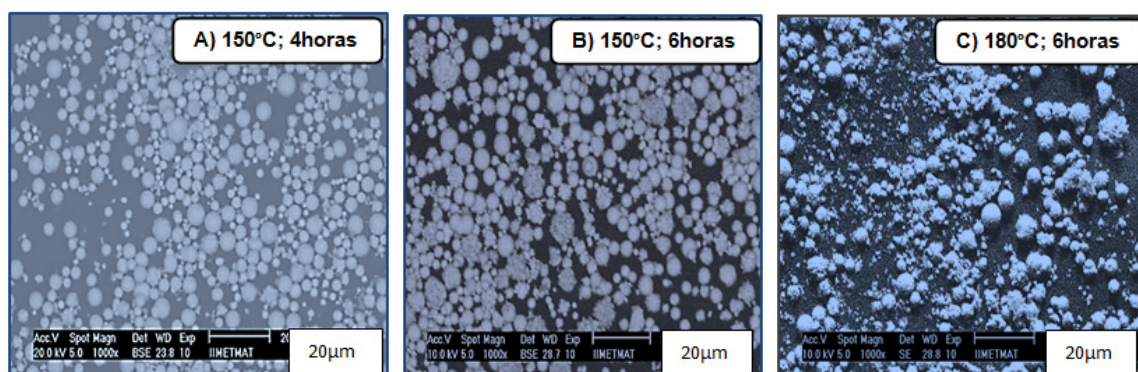


Figura N° 17: Imágenes de SEM de CuInS_2 A) (150°C; 4horas) con diámetros de partícula de (1-5,5) μm . B) (150°C; 6horas) con diámetros de partícula de (2-7) μm . C) (180°C; 6horas) con diámetros de partícula de (1,3-5) μm .

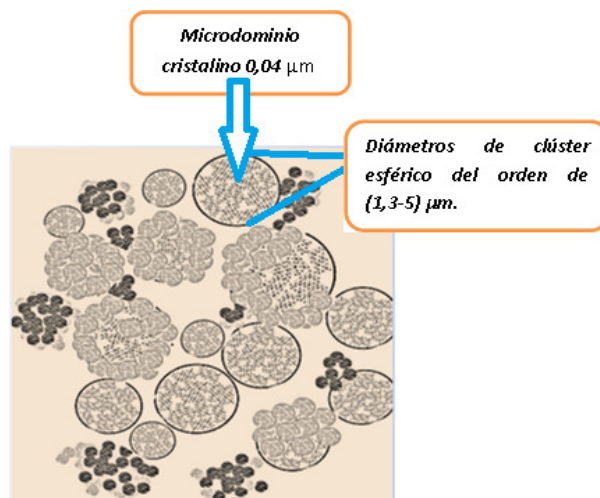


Figura N° 18. Comportamiento de los clúster esféricos obtenidos de CuInS , por tratamiento solvotermal.

La morfología de las microesferas, puede ser explicado desde el inicio de la reacción dentro de la autoclave por las condiciones que presenta el método de síntesis solvotermal. La fuente de azufre (tiourea) entra en contacto con los precursores catiónicos de indio y cobre, en las condiciones adecuadas de temperatura y tiempo de reacción, al que también se le adiciona la condición de elevada presión por tratarse de un sistema cerrado, estas condiciones permiten reacciones concertadas de condensación que favorecen el crecimiento de clúster con alta simetría de CuInS_2

[15][18][24][27][28], donde su energía superficial minimiza en simetrías esféricas, favorecidas cuando el material presenta baja cristalinidad.

Caracterización de las propiedades eléctricas en productos precipitados y capas delgadas (In_2S_3 , SnS_2 , CuInS_2)

En función de las características del material obtenido en el precipitado (Anexo I), se eligió el método directo para la medición de la resistividad de (In_2S_3 , SnS_2 , CuInS_2).

A temperatura ambiente los semiconductores presentan una resistividad alrededor de 10^{-3} y $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, los resultados de la medida de resistividad, de los productos de mayor cristalinidad obtenida en cada caso, muestran un comportamiento característico de semiconductor (Figura N° 19), identificándose al CuInS como el material que presenta la menor resistividad, por tanto la mejor propiedad semiconductor.

En consistencia con el comportamiento semiconductor identificado en los productos precipitados, los espectro de UV - Visible de los materiales depositados sobre el sustrato (vidrio activado), (Figura N° 20), permiten identificar que la bandas gap en todos los materiales son consistentes con materiales semiconductores, donde se identifica, en cada caso que un incremento en la cristalinidad, favorecida por las condiciones de reacción, permiten mejorar el comportamiento semiconductor del material, así como el valor de las bandas gap (E_g) características de cada material ($\text{In}_2\text{S}_3 \cong 2,2 \text{ eV}$, $\lambda \cong 587\text{nm}$, $\text{SnS} \cong 2,22 - 2,6 \text{ eV}$, y $\text{CuInS}_2 \cong 1,5 \text{ eV}$).

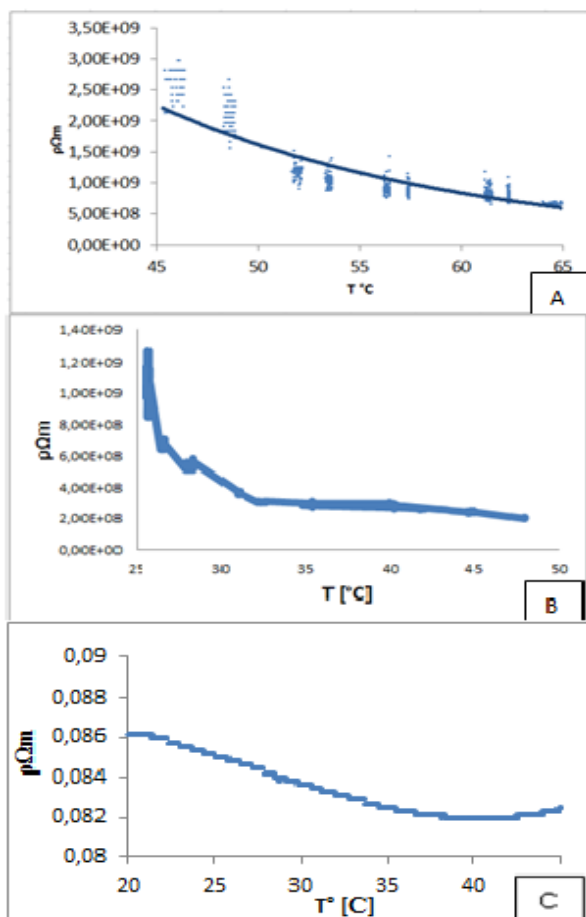


Figura N° 19: Resistividad en función de la temperatura: A) InS , obtenido a relación molar $S/\text{In} = 16/2$, B) SnIn , obtenido a relación molar $\text{Citrato}/\text{Sn} = 1,0606$, C) CuInS_2 obtenido a 180 $^{\circ}\text{C}$ y 6 horas de tratamiento solvotermal.

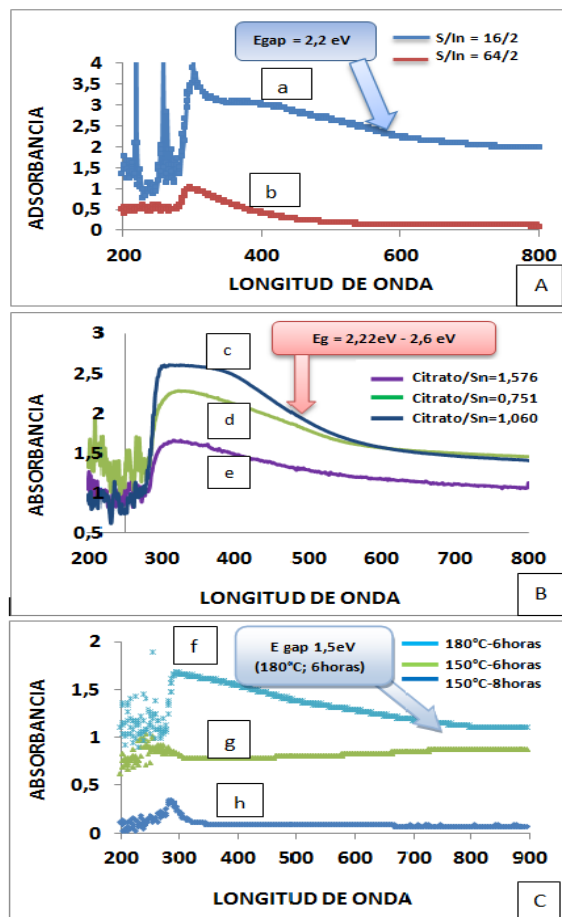


Figura N° 20: Espectros UV-VIS de los productos depositados sobre vidrio de In_2S_3 , SnS_2 y CuInS_2 A) Relación molar $S/\text{In} = 16/2$ (a), relación molar $S/\text{In} = 64/2$ (b). B) Relación molar $\text{citrato}/\text{Sn} = 1,0606$ (c), relación molar $\text{citrato}/\text{Sn} = 0,7511$ (d), relación molar $\text{citrato}/\text{Sn} = 1,5766$ (e). C) CuInS_2 (180 $^{\circ}\text{C}$ - 6 horas) (f), (150 $^{\circ}\text{C}$ - 6 horas) (g), (150 $^{\circ}\text{C}$ - 8 horas) (h).

Las imágenes de SEM (Figura N° 21) para los productos de CuInS_2 depositados sobre sustrato de vidrio, en el tratamiento solvotermal a condiciones de 180°C por 6 horas, muestran, a diferencia del producto precipitado, una mayor regularidad en el tamaño, en consistencia con un mecanismo orientado por los grupos activados del vidrio [29], esto permite un mayor control en el crecimiento de la capa delgada, iniciándose por los clusters localizados, hacia un recubrimiento homogéneo en el tiempo.

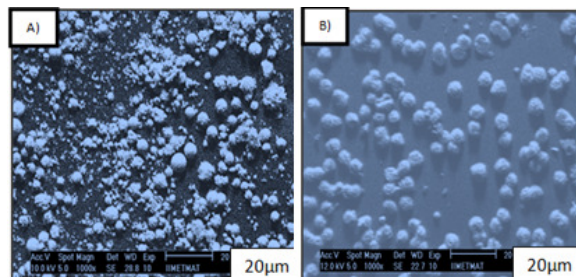


Figura N° 21. Imágenes de SEM de CuInS_2 A) CuInS_2 (180°C ; 6 horas) sin deposición. B) Películas delgadas de CuInS_2 depositadas sobre vidrio con diámetros de partícula (4-5,5) μm .

SECCION EXPERIMENTAL

Síntesis de In_2S_3

La síntesis del In_2S_3 fue realizada mediante el método de deposición de baño químico, se prepararon soluciones acuosas: 20 ml de InCl_3 a 0,025M (0,0005mol) más 40 ml tioacetamida 0,1M (0,004mol) y 0,4M (0,016mol), y, 40 ml de ácido acético a 0,5M (0,02mol). Seguidamente se sumergió el sustrato de vidrio en la mezcla de reacción, luego se tapó la muestra con parafilm y se procedió con la reacción durante 72hrs y agitación constante a diferentes temperaturas. La muestra que inicialmente era incolora al cabo de unos minutos empezó a cambiar a una tonalidad amarilla y finalmente anaranjada. Después de 72 horas se saca el sustrato de vidrio de la mezcla de reacción, y se secó en el horno a 100°C , por otro lado se separó el precipitado resultante y se secó también a 100°C durante 24 horas.

Síntesis de SnS_2

Se pesaron 4 gramos de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,0220 moles) y se disolvieron en 20 ml de ácido acético 1%. Se agregaron 35 ml de Ácido cítrico (0,7 M (0,0245 mol)); y finalmente 35 ml de solución de tioacetamida 0,5 M (0,0175 moles). Se sumergió el vidrio a la mezcla de reacción. Se tapó la solución usando parafilm y se dejó a diferentes temperaturas con agitación constante. La muestra que inicialmente era incolora al cabo de unos minutos empieza a cambiar a una tonalidad amarilla y finalmente anaranjada. Después de 72 horas se sacó el vidrio de la mezcla de reacción, y se secó en el horno a 140°C , por otro lado se separa el precipitado resultante y se seca también a 140°C durante 24 horas.

Síntesis de CuInS_2

Se sintetizó el semiconductor CuInS_2 a diferentes temperaturas y tiempos de reacción en una autoclave sin y sobre sustratos de vidrio mediante el método solvotermal. Los precursores que se utilizaron fueron: (CuCl) 0,099g, ($\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 0,293g, y ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) 0,304g, que se hicieron reaccionar en un medio alcohólico (80ml) a un pH inicial promedio de 3,60 y un pH final promedio de 4,38. Toda la mezcla es colocada en el teflón de la autoclave. El producto obtenido es un precipitado de color gris oscuro que es lavado y centrifugado varias veces con el mismo solvente, también se lava el producto depositado sobre sustratos de vidrio. Finalmente se seca el producto a 60°C durante 12 horas.

CONCLUSIONES

Bolivia tiene un alto potencial para el desarrollo de materiales semiconductores de azufre, aplicables a diferentes campos tecnológicos.

La revisión preliminar de estos materiales obtenidos por baño químico, muestran que existen varios parámetros de control en el proceso de síntesis, como la temperatura y tiempo del tratamiento hidrotermal o solvotermal, la fuente de precursores, y en especial de azufre el cual es dependiente de un proceso de hidrólisis ácida, la aplicación de complejantes adecuados sobre el metal, y finalmente el tipo de solvente (hidrotermal o solvotermal), que permiten adecuar la cristalinidad, la morfología y tamaño, las características de recubrimiento de la capa delgada, y fundamentalmente, lograr materiales semiconductores con una banda gap adecuada para aplicaciones específicas.

RECONOCIMIENTOS

El presente trabajo ha sido desarrollado en el marco de los proyectos: “Energía e Hidrocarburos para el Desarrollo Sostenible” (financiado con fondos ASDI), “Desarrollo de Ciencia y Tecnología para la Generación de Productos Petro y Gas Químicos en Bolivia”, financiado con fondos IDH. Se agradece a los equipos de investigación del IGEMA, IIF e IMETMAT que han colaborado en la caracterización estructural de los materiales y precursores en estudio.

REFERENCIAS

1. Ordoñez Rojas José Ignacio. Síntesis y Estudio de Propiedades de Películas Delgadas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, 2012.
2. Acosta Najarro Dwight R. XIII congreso Venezolano de Microscopia y Microanálisis, Oxidos Conductores transparentes, sus aplicaciones y su Caracterización por diversas técnicas de microscopia, Noviembre 2012.
3. Gordillo G. Gerardo. Conversión fotovoltaica de la energía solar. Rev Acad. Colomb. Cienc. 22 (83): 203-211, 1998.
4. Vallejo Lozada William A. Revista Elementos, Síntesis de Capas Buffer para Celdas Solares de Película Delgada, Volumen 2012.
5. Grossman Benjamin. Experiencias de Bolivia sobre la industrialización de los recursos naturales, la Paz – Bolivia.
6. Rivas Salomon, Ahlfeld Federico. Los Minerales de Bolivia y sus Parajes Tomo I, La Paz-Bolivia 2009.
7. <http://www.opinion.com.bo/opinion/articulos/2013/0419/noticias.php?id=92295>.
8. <http://www.bolivia.com/geografiadebolivia/cap21.htm>
9. Rivas Salomón. Minería del Cobre del Altiplano Boliviano, 2011. Pag.204
10. Balderrama, M. F. “Recuperación indio en Bolivia” Metalurgia – FNI – UTO., *I Congreso Boliviano de Energías Renovables*, La Paz – Bolivia. 2013
11. Hiroyasu Murakami, S. I. (2013). “Trace elements of Indium-bearing sphalerite from tin-polymetallic deposits in Bolivia, China and Japan: A femto-second LA-ICPMS study”. *Geological Survey of Japan, AIST, Central 7, Tsukuba 305-8567, Japan*. 2013
12. Shadai, L. L. (junio, 2011). “Formación de CuInS_2 a partir de multicapas de In_2S_3 CuS como absorbedor en celdas solares especialidad en química de los materiales”. UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON. 2011
13. Souad G., Kaleel, Mahdi H, Suhail, Faten M, Yasser. “Spray Deposition of Cu: In_2S_3 thin films”. *International Journal of Emerging technology and advanced Engineering*. Pag 613-622, 2014
14. Oyola V., Johana Sofia. 2012. Desarrollo de celdas solares con estructura $\text{Mo/CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$. Tesis de Doctorado. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, 2012
15. Sujoy K. Das and Enrico Marsili, (2011). *Bioinspired Metal Nanoparticle: Synthesis, Properties and Application, Nanomaterials*, Prof. Mohammed Rahman (Ed.), ISBN: 978-953-307-913-4, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/nanomaterials/bioinspired-metal-nanoparticle-synthesis-properties-andapplication>
16. Uson. (1992). Estudio de la Deposición de Baño Químico DBQ de una Película Delgada de In_2S_3 sobre un sustrato Flexible (polietilenoftalato) utilizando la espectroscopia, capítulo 3. pag web: <http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/19992/Capitulo3.pdf>
17. Asenjo, Zamorano B. 2007. Estudio mediante microbalanza de cristal de cuarzo del crecimiento en disolución acuosa de láminas delgadas semiconductoras. Departamento de Energías Renovables (CIEMAT) Madrid, 2007
18. C. J. Brinker, G. W. Scherer. *Sol gel science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. elsevier 1990
19. Xiao-an Fu, Syed Qutubuddin, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 186 (2001) 245–250
20. Xu Meng, Y. L. (2011). “Fabrication and characterization of indium sulfide thin films deposited on SAMs modified substrates surfaces by chemical bath deposition”. *State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, 730000, China*, 651-656
21. Warriar, Anita R., Teni, Theresa, John, K. P. Vijayakuma, C. Sundha Kartha, “Structural and Optical Properties of Indium Sulfide Thin Films Prepared by Silar Technique”. *The Open Condensed Matter Physics Journal*, pag. 9-14. 2009
22. C.Y. Fong, M. C. (1972). Electronic energy-band structure of SnS_2 and SnSe_2 . *Physical Review B* 5 (8), 3095-3101
23. Sánchez-Juárez, M. C.-R. (2007). Películas delgadas de SnS_2 preparadas por la técnica de Rocío Pirofítico. *Superficies y Vacío*, 34-38
24. Wochnik, Angela Sandra. 2012. Synthesis and characterization of nanostructured copperindiumdisulfide and titaniumdioxide thin films for solar cell application. 2012



25. Álvarez, García Jacobo. 2002. Characterisation of CuInS₂ films for solar cell applications by Raman Spectroscopy. Tesis de Doctorado en Ciencias Físicas. Barcelona, Febrero 2002
26. K.T. Ramakrishna Reddy, b. G. (2012). Physical Properties of Nano-crystalline SnS₂ Layers Grown. *Energy Procedia* 15, 340 – 346
27. Jiamin Feng, Jianjun Han, Xiujian Zhao, 2009. Synthesis of CuInS₂ quantum dots on TiO₂ porous films by solvothermal method for absorption layer of solar cells. Journal homepage: www.elsevier.com/locate/porgcoat. *Progress in Organic Coatings* 64 (2009) 268–273