

**PROPIEDADES MORFOLOGICAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE Cu_3BiS_3
A TRAVÉS DE LA MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA**

MAURO IGNACIO CRUZ FERNÁNDEZ

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FISICA
BOGOTA D.C.
2009**

**PROPIEDADES MORFOLOGICAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE Cu_3BiS_3
A TRAVÉS DE LA MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA**

MAURO IGNACIO CRUZ FERNÁNDEZ

**TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARA OPTAR AL
TÍTULO DE ESPECIALISTA EN CIENCIAS FÍSICAS**

**DIRECTOR:
Dr. ANDERSON DUSSAN CUENCA**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FISICA
BOGOTA D.C.
2009**

INTRODUCCIÓN

Los dispositivos fotovoltaicos basados en películas delgadas como el Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) y el CdTe han sido comercializados y han hecho transito a escala industrial. Sin embargo, la poca disponibilidad del telurio y del indio limita la gran demanda de generación de electricidad, por tal motivo, el desarrollo de nuevos materiales semiconductores como el Cu₃BiS₃ se hace necesario.

El compuesto Cu₃BiS₃ fue encontrado en la naturaleza como mineral "*wittichenite*" en Alemania. Esta estructura es ortorrómbica ($a=0.7725$ (10) nm; $b=1.0395$ (10) nm; $c=0.6716$ (5) nm) con una medida de densidad de masa de 6.01×10^3 Kg/m³ y una densidad de masa calculada de 6.011×10^3 Kg/m³ para un contenido ideal de celda de $4[\text{Cu}_3\text{BiS}_3]$. Sin embargo, el primer reporte realizado para aplicaciones fotovoltaicas fue dado por P. K. Nair y sus colaboradores en 1997, el cual incluye la síntesis por el método CBD (chemical bath deposition) del Cu₃BiS₃.

En la literatura se reportan pocos trabajos relacionados con el desarrollo de celdas solares basadas en películas delgadas de Cu₃BiS₃ debido a que solo recientemente se iniciaron estudios con el ánimo de sintetizar el compuesto con propiedades adecuadas para esta aplicación. Actualmente los esfuerzos se están dirigiendo principalmente a la búsqueda de materiales semiconductores con propiedades adecuadas para ser usados como ventana óptica en celdas basadas en Cu₃BiS₃.

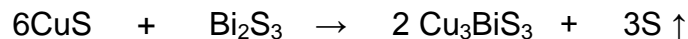
En el presente trabajo se presentan las propiedades morfológicas de películas delgadas del compuesto Cu₃BiS₃ usando la técnica del microscopio de fuerza atómica (AFM), obteniendo información sobre la rugosidad del material, el tamaño del grano y la distancia pico a pico de los granos en la muestra; haciendo un análisis de dichas propiedades se obtuvo información del Cu₃BiS₃, de gran importancia para el desarrollo de celdas solares basadas en este material.

MARCO TEÓRICO

1. COMPUESTO SEMICONDUCTOR DE COBRE – BISMUTO – AZUFRE (Cu₃BiS₃)

El Compuesto de cobre – bismuto – azufre (Cu₃BiS₃) es encontrado en la naturaleza como el mineral Wittichenite, de la mina Wittichen en Alemania. Esta estructura es ortorrómbica ($a=0.7725$ (10) nm; $b=1.0395$ (10) nm; $c=0.6716$ (5) nm) con una medida de densidad de masa de 6.01×10^3 Kg/m³) y una densidad de masa calculada de 6.011×10^3 Kg/m³ para un contenido ideal de celda de 4[Cu₃BiS₃]. El material es también preparado por calentar una mezcla estequiometría de los elementos. El compuesto es estable a la temperatura del ambiente, y esta entre 13 compuestos identificados en el sistema de aleación ternaria Cu – Bi – S [1].

En los escritos previos, se ha reportado la formación de delgadas películas de Cu₃BiS₃, durante el calentamiento a 300°C de un depósito químico de películas delgadas CuS sobre películas delgadas de Bi₂S₃ o Bi₂S₃ precipitado. Fue postulado que el compuesto es formado a través de la reacción:



En esta reacción, la presencia de exceso de CuS sobre la película o el precipitado conduce a la formación de una conductividad eléctrica de películas delgadas de Cu_{1.8}S sobre la película o el precipitado. Esto introduce significativa reflectancia cerca del infrarrojo desde la capa del compuesto.

Por otro lado se reporta que el Cu₃BiS₃ puede ser formado a través de la reacción:



Aquí, una fina capa de metal de bismuto es depositado por evaporación térmica sobre una delgada película de CUS químicamente depositada. El espesor de las películas necesarias para una reacción completa de acuerdo con la estequiometría son estimadas utilizando la densidad de masa (CuS 4.6×10^3 Kg / m³; Bi, 9.8×10^3 Kg / m³; Cu₃BiS₃, 6.01×10^3 Kg / m³) y la respectiva fórmula de masas (95.6, 209.0 y 495.8 g / mol) de los reactivos.



Desde la formación Cu₃BiS₃ durante el calentamiento de una película delgada de Bi₂S₃ – CuS o precipitado se lleva a cabo en 300° C, esta temperatura fue considerada como la primera opción para el tratamiento térmico que promueve la reacción.

Durante los últimos años de semiconductores - basada en una - nanoestructuras dimensional (1D) han tenido una especial fascinación por los químicos y científicos de todo el mundo, en parte porque tienen aplicaciones potenciales en el ámbito de la nano electrónica, la microscopía de sonda de punta, la fotónica y termoeléctricos [2].

2. MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA

Desde su aparición en la década de los 80s, el Microscopio de Fuerza Atómica, ha sido un equipo importante para la explicación de microestructuras de materiales, basado en la interacción entre la punta y la superficie de una muestra, proporcionando imágenes tridimensionales con alta resolución espacial en un tiempo real. Debido a esto el Microscopio de Fuerza Atómica es utilizado en la caracterización de materiales para determinar sus propiedades físicas y conocer su morfología [3].

El Microscopio de Fuerza Atómica monitorea la superficie de la muestra con una punta de radio de curvatura de aproximadamente de 20 a 60nm que se localiza al final del cantiléver. Las fuerzas entre la punta y la muestra provocan la deflexión del cantiléver, simultáneamente un detector mide esta flexión a medida que la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra generando una topografía de la superficie de la muestra. La fuerza que contribuye a la flexión del cantiléver es la fuerza de Van der Waals.

En la figura 1, se muestra un esquema del funcionamiento del microscopio de fuerza atómica, donde se muestra lo que hace cada componente del microscopio y la imagen traducida por computador.

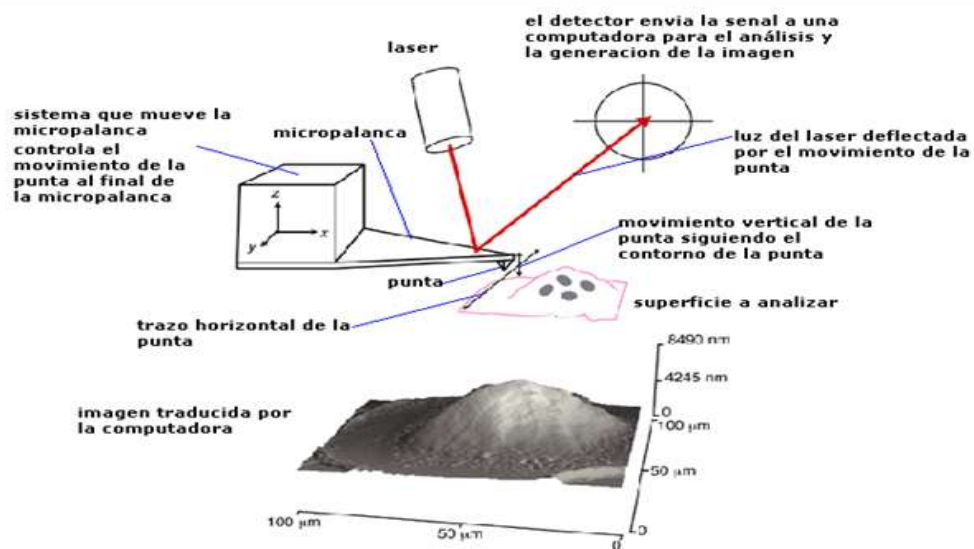


Fig.1. componentes del Microscopio de Fuerza Atómica

En la figura 2, se muestra el sistema de caracterización usado para medidas de AFM, donde se muestra el microscopio de fuerza atómica conectado a una computadora que contiene un software donde se generan las imágenes tridimensionales de la muestra a medir.



Fig. 2. Sistema de caracterización usado para las medidas de AFM

2.1 MODOS DE OPERACIÓN DEL (AFM)

1. Contacto: Mide la topografía de la muestra deslizando la punta sobre la superficie de la muestra. (Ver fig.3)
2. No – Contacto: Mide la topografía de la superficie de la muestra de acuerdo a las fuerzas de Van der Waals que existen entre la punta y la superficie de la muestra, esta fuerza es muy baja de aproximadamente 10^{-12} N. (Ver fig.3)
3. Intermitente: Mide la topografía de la superficie de la muestra tocando la punta con la superficie de forma intermitente.

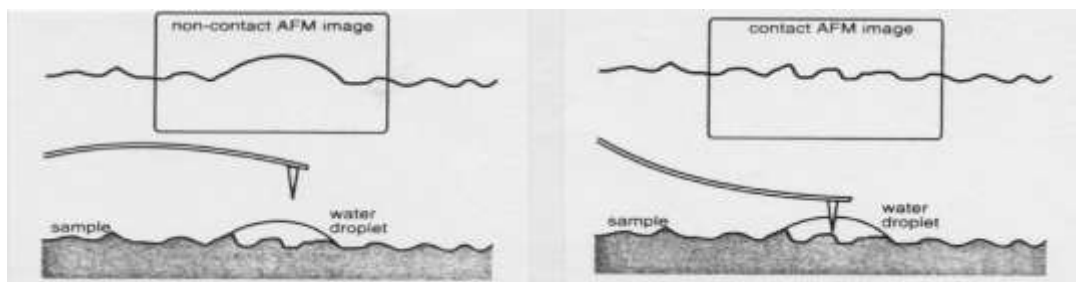


Fig.3. AFM de no contacto y de contacto

2.2 INFORMACIÓN QUE SE PRETENDE OBTENER A PARTIR DEL AFM.

Las mediciones que se van a realizar en las películas delgadas semiconductoras de Cu_3BiS_3 son:

1. Rugosidad: Asociado con la calidad de la superficie de la muestra, se toma como el promedio de las diferencias de alturas de los picos en una región.

La rugosidad media cuadrada (R_{rms}), se puede determinar de acuerdo a la expresión:

$$R_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{\sum(Z_n - Z_p)^2}{n - 1}}$$

Donde:

Z_p : es la altura promedio de todo el perfil.

Z_n : es la altura de cada dato tomado

n : número total de datos medidos

2. Tamaño del Grano: Promedio de los diámetros de los picos.

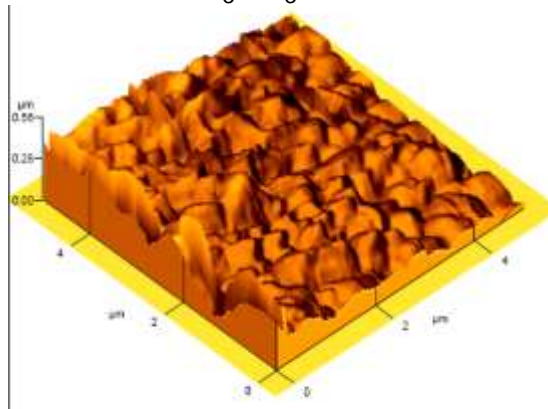
3. Distancia Pico a pico: Diferencia de las alturas del pico de mayor altura con el de menor altura.

ANALISIS DE RESULTADOS

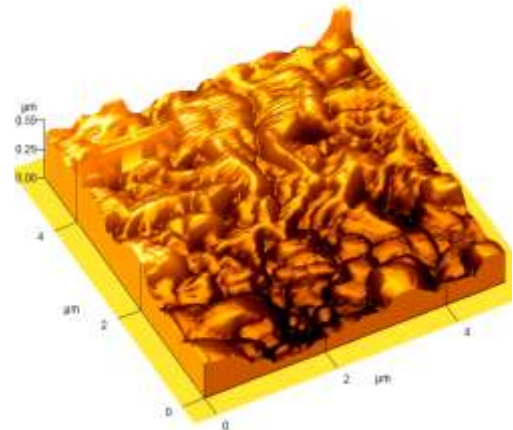
Se tomaron las medidas de las muestras de Cu_3BiS_3 depositadas a diferentes temperaturas con el microscopio de fuerza atómica, y se realizó las mediciones de altura del grano y distancia, utilizando el software PSI, obteniendo información sobre la rugosidad, tamaño de grano y distancia pico a pico de cada una de las muestras:

MUESTRA	RUGOSIDAD	TAMAÑO DE GRANO	DISTANCIA PICO A PICO
$\text{Cu}_3\text{BiS}_3 - 73\text{A}$	192.3Å	446 nm	559.1Å
$\text{Cu}_3\text{BiS}_3 - 76\text{A}$	419.57Å	498 nm	734Å
$\text{Cu}_3\text{BiS}_3 - 77\text{A}$	266.15Å	498 nm	649.8Å

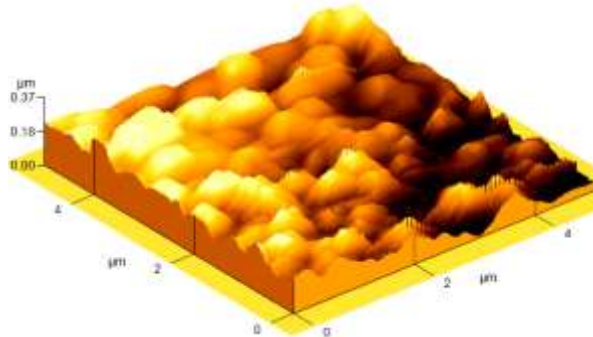
Muestra 1. $\text{Cu}_3\text{BiS}_3 - 73\text{A}$



Muestra 2. $\text{Cu}_3\text{BiS}_3 - 76\text{A}$



Muestra 3. $\text{Cu}_3\text{BiS}_3 - 77\text{A}$



CONCLUSIONES

En este trabajo se ha presentado un análisis de las propiedades morfológicas de películas delgadas del compuesto cobre – bismuto – azufre (Cu_3BiS_3) depositadas a diferentes temperaturas usando la técnica de la microscopia de fuerza atómica; de acuerdo a la rugosidad la muestra $\text{Cu}_3\text{BiS}_3 - 76\text{A}$ presenta una mayor rugosidad con un valor de 419.57Å , y la muestra $\text{Cu}_3\text{BiS}_3 - 73\text{A}$ presenta una menor rugosidad con un valor de 192.3Å , posiblemente esta variación presentada en los valores de las muestra toman una dependencia de acuerdo con la temperatura a la cual fueron depositadas, debido a esto las muestras pueden ser empleadas en diversas aplicaciones de acuerdo al uso que se quiera emplear, como por ejemplo en la fabricación de celdas solares.

REFERENCIAS

1. ESTRELLA Verónica, M T S Nair, P K Nair. Semiconducting Cu_3BiS_3 thin films formed by the solid-state reaction of CuS and bismuth thin films.
2. DI CHEN, Guozhen Shen, Kaibin Tang, Xianming Liu, Yitai Qian, Guien Zhou. The synthesis of Cu_3BiS_3 nanorods via a simple ethanol-thermal route. 2003.
3. http://es.wikipedia.org/wiki/microscopio_de_fuerza_atómica
4. FRANZ, J. Giessibl. Advances in atomic force microscopy. En: Reviews of Modern Physics. Vol. 75 (July, 2003).
5. GUOZHEN Shen, Di Chen, Kaibin Tang, Yitai Qian. Synthesis of ternary sulfides $\text{Cu}(\text{Ag})\text{-Bi-S}$ coral-shaped crystals from single-source precursors. 2003
6. JUNQING Hu, Bin Deng, Chunrui Wang, Kaibin Tang, Yitai Qian. Convenient hydrothermal decomposition process for preparation of nanocrystalline mineral Cu_3BiS_3 and $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{S}$. 2003.
7. J. A. Schmidt, A. E. Sagua, and G. Lescano. Electrochemical investigation of the equilibria (covellite + anilite) and (covellite + digenite). 1988.
8. NAIDING Wang. The Cu-Bi-S system: results from low – temperature experiments. 1993.