

Desenvolvimento e caracterização de AgBiS_2 a partir de diferentes temperaturas de recozimento

Palavras-Chave: AgBiS_2 , SÍNTESE, TEMPERATURA

Autores(as):

Maria Eduarda Suekuni, IFGW – UNICAMP

Dra. Ana Paula De Melo Monteiro Modesto (coorientadora), LPF - UNICAMP

Prof. Dr. Francisco das Chagas Marques (orientador), LPF - UNICAMP

INTRODUÇÃO:

Atualmente, os compostos ternários, materiais livres de metais pesados e menos tóxicos vem sendo estudados para aplicação na síntese de células solares [1]. Entre eles estão sendo estudados as nanopartículas de sulfeto de bismuto e prata (AgBiS_2 NPs), os quais pertencem às famílias I-III-IV da tabela periódica. Essas nanopartículas apresentam alta faixa de absorção, alta mobilidade e alto coeficiente de absorção. O bismuto, considerado um “metal pesado verde”, apresenta excelentes propriedades eletroquímicas que favorecem a absorção de fótons em dispositivos fotovoltaicos [2].

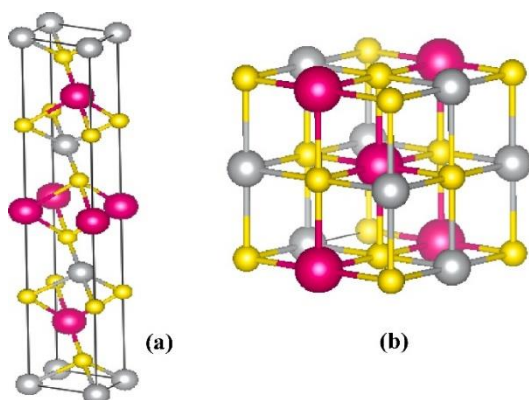


Figura 1) Estruturas cristalinas do AgBiS_2 (a) Hexagonal (Matildite) (b) Cúbica (Schapbachite). Figura retirada da referência 10.

A propriedade mais importante desse material é o seu baixo *band gap* (1-1,32 eV), que permite que ele absorva luz tanto no espectro visível quanto no espectro infravermelho. Além disso, as partículas de AgBiS_2 tem uma energia de *gap* de $E_g \cong 1,2$ eV, a qual é próxima do *gap* ideal (1,39 eV) para um absorvedor solar, e um alto coeficiente de absorção de $\alpha \cong 10^5 \text{ cm}^{-1}$ (quando $\lambda = 600 \text{ nm}$) [3, 4, 5]. A combinação desses fatores faz com que o material tenha um forte potencial para uma saída de alta corrente e uma alta eficiência de conversão de energia (PCE), a qual é acima de 6% [6]. Além disso, o sulfeto de bismuto de prata já foi aplicado em células solares

tanto como contra eletrodo [7] como absorvedor de luz [3, 8].

O AgBiS_2 está presente nas fases cúbica e hexagonal, como mostra a Figura 1, a fase cúbica apresenta *band gap* de 0,8 - 1,2 eV, apresentando estabilidade em altas temperaturas e sendo metaestável em temperatura ambiente. Além disso, apresenta um comportamento metálico, favorecendo o rápido relaxamento dos elétrons e inexistência de *band gap* em alguns pontos da estrutura eletrônica da banda [2-12].

Os dispositivos que usam as nanopartículas de AgBiS_2 apresentaram uma eficiência teórica de até 26% [1], enquanto, experimentalmente, a eficiência de conversão de energia (PCE) foi de 9,1% [9]. Esses resultados revelam

que existe a necessidade de explorar as metodologias de preparação desse material para que seja possível alcançar valores mais altos de eficiência de conversão de energia. Entre os métodos utilizados para sintetizar o AgBiS_2 , a síntese solvotérmica é um processo que sintetiza este composto em diferentes temperaturas de recozimento usando um solvente.

Portanto, o objetivo principal do projeto em questão foi sintetizar AgBiS_2 em sua fase cúbica, utilizando o método solvotérmico, e investigar as propriedades ópticas e estruturais deste material a partir da deposição de filmes finos por meio de *spin-coating*.

METODOLOGIA:

SÍNTESE SOLVOTÉRMICA: A preparação dos nanocristais de sulfeto de bismuto de prata foi realizada utilizando uma receita de 1 mmol de nitrato de bismuto penta-hidratado ($\text{Bi}(\text{No})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 1 mmol de nitrato de prata (AgNO_3) e 2 mmol de tiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$), com uma razão estequiométrica de 1:1:2 para Ag:Bi:S; dissolvidos em um béquer contendo 15 ml de etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) sob agitação à 450 rpm por 30 minutos. A solução obtida foi transferida para uma autoclave de aço inoxidável revestida de Teflon com capacidade de 20 ml, a qual foi selada e mantida à temperatura de 180°C durante 12h. Da autoclave foi obtido um precipitado preto, o qual foi lavado e centrifugado com o objetivo de retirar as impurezas. A lavagem foi feita com etanol absoluto, acetona e álcool isopropílico com 5 min de centrifugação. Por fim, o material obtido foi seco em forno mufla à 80°C por 8h.

Com o objetivo de remover as impurezas, o material foi submetido a temperaturas de recozimento a uma taxa de 10°C por minuto até 100 °C (ABS_180_A100), 200 °C (ABS_180_A200) e 300 °C (ABS_180_A300) durante 4h.

CARACTERIZAÇÃO: O AgBiS_2 em pó foi medido em um difratômetro de raios X (DRX), modelo XRD-6100, com uma taxa de varredura de 1°/min na faixa 2θ de 20 a 80°, sob as condições de 40V e 25 mA para a caracterização das fases cristalinas e das impurezas presentes no material. Na espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), modelo FT/IR-6100typeA modo ATR foi utilizado o pó, com resolução de 4 cm^{-1} e 100 acumulações. Os filmes foram caracterizados por espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-VIS), modelo UV-VIS Lambda 1050 Perkin Elmer, com esfera integradora, na faixa de 2500 a 200 nm. Os filmes foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) modelo Jeol brand, model J6360 LV.

DEPOSIÇÃO DOS FILMES: Os filmes de AgBiS_2 foram obtidos empregando a técnica de deposição *spin-coating*. Foi utilizado 5 ml de álcool isopropílico e 0,0238 g de AgBiS_2 sintetizado a 180°C. O álcool isopropílico com AgBiS_2 foi mantido em agitação em 300 rpm durante 30 minutos, em seguida, a mistura foi mantida no ultrassom durante a deposição dos filmes. Utilizou-se o quartzo, vidro, silício dopado e silício não dopado como substratos para deposição dos filmes. Foi empregada a técnica de *spin-coating* e, os filmes foram secos na placa de aquecimento a 100°C durante o período de 10 minutos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

DRX: Na figura 2 foi observado que os picos de maior intensidade para as amostras ABS ficaram bem definidos, indicando formação de fases cristalinas. Utilizando o programa QualX foi realizado a análise das possíveis fases presentes em cada amostra. Nota-se que houve formação de AgBiS_2 (COD00-901-1026) na amostra ABS_180, em sua forma cúbica nos picos em $27,04^\circ$, $31,38^\circ$, $45,18^\circ$, $53,44^\circ$, $56,16^\circ$, $65,74^\circ$ e $74,20^\circ$. Entretanto, ainda foram obtidas outras fases na amostra, como os compostos binários - sulfeto de prata (Ag_2S) e sulfeto de bismuto (Bi_2S_3), que são compostos intermediários para formação do AgBiS_2 , além dos próprios reagentes Ag, Bi e S.

Com o objetivo de eliminar as impurezas, foram realizados recozimentos a 100, 200 e 300°C. Para o ABS_180_A100, a fase cúbica foi observada em $27,06^\circ$, $31,38^\circ$, $45,18^\circ$, $53,58^\circ$, $56,12^\circ$, $65,76^\circ$, $72,58^\circ$ e $74,78^\circ$. E para o ABS_180_A200 em $26,06^\circ$, $31,28^\circ$, $45,08^\circ$, $53,30^\circ$, $55,92^\circ$, $65,58^\circ$ e $74,60^\circ$.

Amostra	Fase	Tamanho médio do cristalito (nm)
ABS_180	AgBiS_2 cúbica	51,17
ABS_180_A100	AgBiS_2 cúbica	37,28
ABS_180_A200	AgBiS_2 cúbica	35,81
ABS_180_A300	AgBi_3S_5	46,10

Tabela 1) Tamanho médio do cristal de AgBiS_2 , nas fases cúbica e hexagonal, quando submetido a diferentes temperaturas de recozimento.

AgBiS_2 , fato que pode ser explicado pela formação de uma nova fase empregando altas temperaturas. Houve, majoritariamente, a formação de AgBi_3S_5 (Pavonite), além da formação das fases intermediárias Bi_2S_3 e Ag_2S .

A partir dos dados obtidos com o DRX, foi possível calcular o tamanho médio das partículas a partir da equação de Scherrer $t_c = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$, como observa-se na tabela 1.

UV-Vis: Os filmes de AgBiS_2 foram obtidos por spin-coating a 3000 RPM, sendo depositados em quartzo. Como a amostra que estava sendo medida era translúcida, foi utilizada a esfera

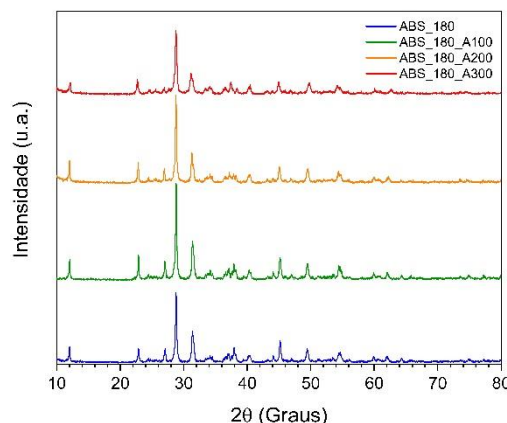


Figura 2) DRX das amostras ABS_180, ABS_A100, ABS_180_A200 e ABS_180_A300.

Entretanto, mesmo com o annealing, ainda foi obtido uma mistura de fases, sendo observados compostos como o AgBi_3S_5 e o $\text{Ag}_{3.5}\text{Bi}_{7.5}\text{S}_{13}$, além dos já citados anteriormente. Quando o recozimento a 300°C (ABS_180_A300) foi realizado, não foi encontrada a presença de

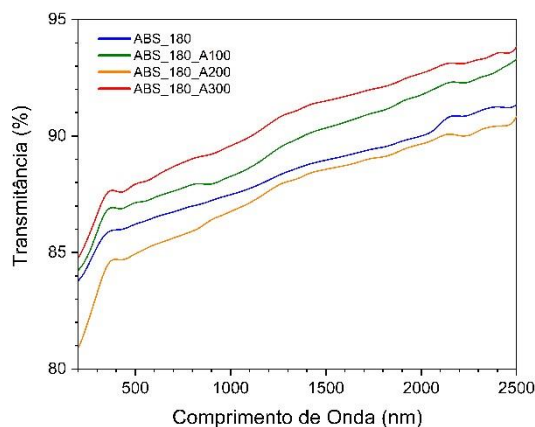


Figura 3) Transmittância para os filmes ABS_180, ABS_180_A100, ABS_180_A200 e ABS_180_A300.

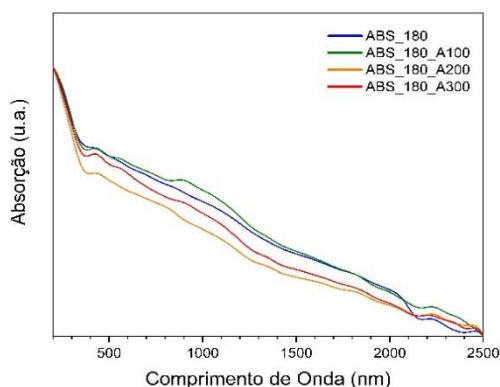


Figura 5) Absorção dos filmes ABS_180, ABS_180_A100, ABS_180_A200 e ABS_180_A300.

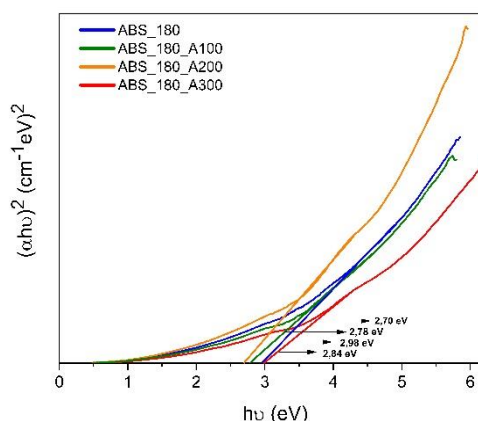


Figura 4) Plot de Tauc para as amostras ABS_180, ABS_180_A100, ABS_180_A200 e ABS_180_A300.

integradora no UV-Vis para obter resultados mais precisos. Assim, na Figura 3, observa-se que nas três condições o filme atinge seu máximo de transmitância em valores entre 88% e 96%.

Foi realizada a conversão dos dados de transmitância para absorbância a partir da Lei de Beer-Lambert e foi obtido o gráfico da Figura 4, no qual percebe-se que o ABS_180_A100 teve maior taxa de absorção de luz.

Em seguida, para calcular os valores de banda proibida óptica do material, foi utilizado a equação de Tauc $(\alpha hv)^{\frac{1}{n}} = A(hv - E_g)$. Além disso, foi feita uma estimativa da espessura do filme utilizando a maior medida para o tamanho médio de partícula obtida.

Filmes	Espessura (nm)	Coefficiente de absorção (cm ⁻¹) para λ = 600 nm	E _g Diretamente permitido (eV)
ABS_180	52,98	2,74 · 10 ⁴	2,98
ABS_180_A100	52,98	2,57 · 10 ⁴	2,78
ABS_180_A200	52,98	3 · 10 ⁴	2,70
ABS_180_A300	52,98	2,37 · 10 ⁴	2,84

Tabela 2) Resultados do coeficiente de absorção e dos band gaps ópticos obtidos para as cinco amostras de ABS.

Dessa forma, pela análise dos gráficos da Figura 5, foram obtidos os seguintes gaps ópticos apresentados na Tabela 2. Comparando com os resultados obtidos na referência 5, o coeficiente de absorção encontra-se dentro da faixa esperada de 10⁴ - 10⁵ cm⁻¹. Os band gaps ópticos se aproximam dos obtidos por S. Sugarthi et al. na referência 1, uma vez que era esperado que o gap direto variasse entre 2,69 eV e 2,92 eV.

MEV: Com o objetivo de analisar a estrutura morfológica dos filmes, foi realizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV), com as amostras de AgBiS₂ sintetizadas a 180°C. Dessa maneira, foram obtidas as imagens da figura 6, em que se percebe que foram formados aglomerados de partículas nos filmes

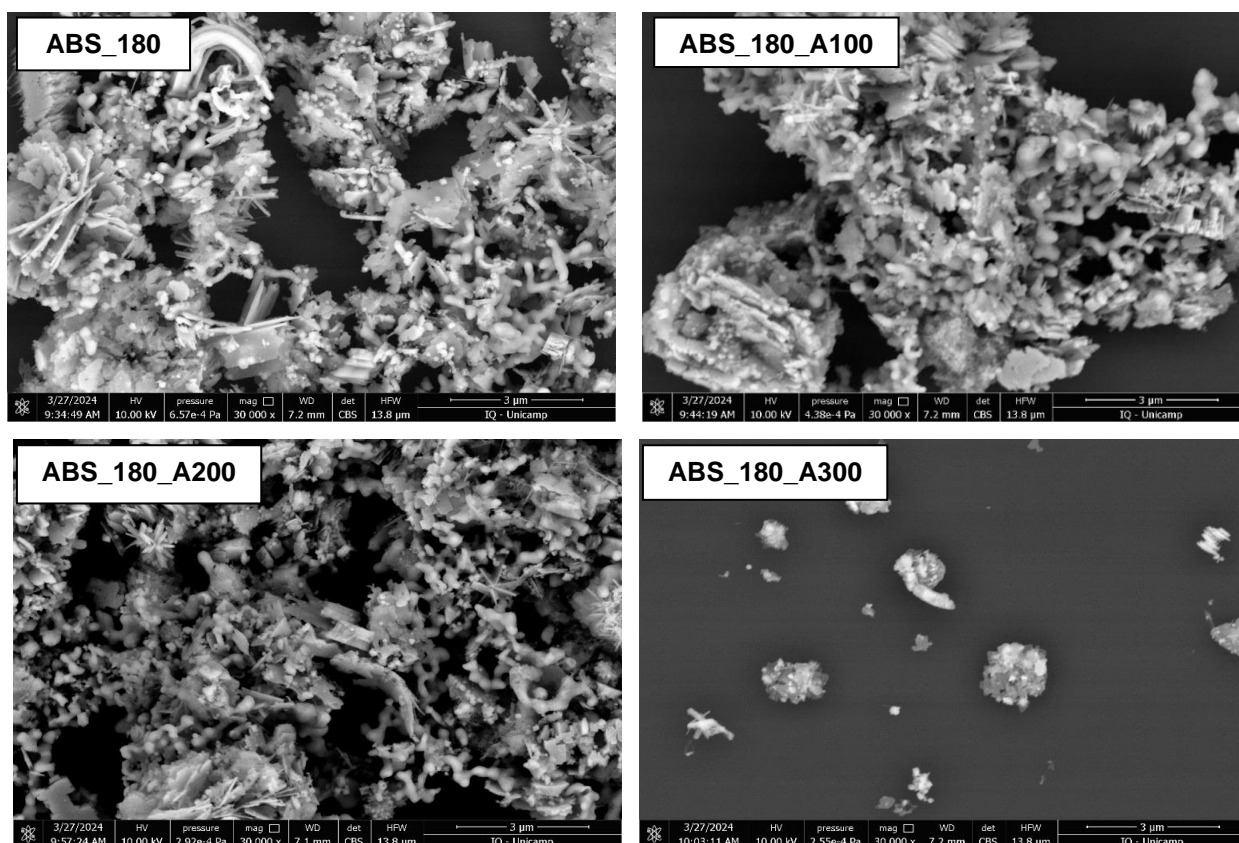


Figura 6) MEV do pó de ABS_180, ABS_180_A100, ABS_180_A200 e ABS_180_A300.

CONCLUSÕES: O AgBiS₂ foi efetivamente produzido por meio da síntese solvotérmica, estando presente na síntese a 180°C e nos recozimentos a 100 e 200°C. A formação de uma mistura de fases é algo que ainda precisa ser melhorado, uma vez que não foi possível obter o AgBiS₂ puro. Os filmes apresentaram alto coeficiente de absorção e band-gap próximo ao ideal de uma célula solar, entretanto, a deposição por spin-coating não foi um método que produziu filmes homogêneos. Dessa forma, ainda é necessário investigar metodologias de preparação de filmes de AgBiS₂ visando produzir filmes homogêneos para serem aplicados como camada absorvedora de luz em células solares.

BIBLIOGRAFIA

- [1] S. SUGARTHI et al. Materials Science in Semiconductor Processing, v. 107, p. 104781–104781, 1 mar. 2020.
- [2] AKHIL, S.; BALAKRISHNA, R. G. Journal of Materials Chemistry A, v. 10, n. 16, p. 8615–8625, 2022.
- [3] HUANG, P.-C.; YANG, W.-C.; LEE, M. Journal of Physical Chemistry C, v. 117, n. 36, p. 18308–18314, 30 ago. 2013.
- [4] Zdanowicza, T.; Rodziewicz, T.; Zabkowska-Waclawek, M. Sol. Energy. Mater. Sol. Cells. 2005, 87, 757–769.
- [5] ZAYED, H. A. Thin Solid Films, v. 274, n. 1-2, p. 128–132, mar. 1996.
- [6] ÖBERG, V. A. et al. ACS Applied Nano Materials, v. 3, n. 5, p. 4014–4024, 8 abr. 2020.
- [7] LIANG, N. et al. CrystEngComm, v. 17, n. 9, p. 1902–1905, 1 jan. 2015.
- [8] BERNECHEA, M. et al. Nature Photonics, v. 10, n. 8, p. 521–525, 20 jun. 2016.
- [9] GUIN, S. N.; BISWAS, K. v. 25, n. 15, p. 3225–3231, 23 jul. 2013.
- [10] MEHDAOUI, L. et al. Physics B: Condensed Matter, v. 564, p. 114–124, jul. 2019.
- [11] GELLER, S.; WERNICK, J. H. Acta crystallographica /, v. 12, n. 1, p. 46–54, 1 jan. 1959.
- [12] WERNICK, J. H. American Mineralogist, v. 45, p. 591–598, 1 jun. 1960.