

**PROCESO PARA LA FABRICACIÓN DE CELDAS SOLARES DE PELÍCULA DELGADA
BASADAS EN MATERIALES TIPO CZTiS**

5 SECTOR TECNOLÓGICO

La presente invención proporciona un proceso para la fabricación de celdas solares de película delgada basadas en materiales tipo CZTiS. La presente invención tiene aplicación en el campo técnico de los dispositivos semiconductores sensibles a la radiación infrarroja, a la luz, a la radiación electromagnética de ondas más cortas, o a la radiación corpuscular, y adaptados bien para la conversión de la energía de tales radiaciones en energía eléctrica, especialmente en el diseño y fabricación de celdas fotovoltaicas.

15 ESTADO DE LA TÉCNICA

Debido a la creciente demanda energética es necesario buscar alternativas de generación de energía eléctrica basada en sistemas renovables que sustituyan el uso de combustibles fósiles, los cuáles son muy contaminantes. La energía solar se constituye como alternativa ya que permite ser transformada fácilmente en energía eléctrica. Aunque hoy en día es más económico la implementación de un sistema solar, su desarrollo a nivel de prototipo es muy costoso y de difícil acceso al sector doméstico e industrial. En este contexto se han estado desarrollando sistemas de película que puedan ser depositadas a manera de película delgada, ya que estas podrían ser implementadas fácilmente sobre diferentes sustratos ya sea rígidos o flexibles, lo que permitirá convertir fachadas, tejas, pisos y otras superficies en generadores de energía permitiendo un desarrollo energético que este en armonía con la arquitectura presente y el medio ambiente.

En el estado de la técnica se han divulgado diferentes procesos para obtener y depositar compuestos de CZTS y CZTiS. A continuación, se presentan algunos documentos que tratan el tema:

El documento de patente KR101099512 se refiere al método de fabricación de nanopartículas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ y más particularmente a los precursores preparados por el método de precursor de partículas nanocompuestas y un método para fabricar un sulfuro precursor, al tratamiento térmico para producir nanopartículas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ de alta calidad y la producción de nanopartículas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ de alta calidad.

La solicitud de patente CN102583510 se refiere a un método de síntesis de microondas de bajo costo para la preparación de un material de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ de una capa absorbente para celdas solares. De acuerdo con esa invención, se prepara una solución de reacción adecuada, y luego la solución se pone en un horno de microondas para calentar y obtener nanopartículas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. El método de síntesis de microondas tiene las ventajas de que las materias primas son ricas en la fuente y de bajo costo, no se necesita equipo complicado, el proceso de preparación es simple, el costo de preparación es bajo y los componentes de las nanopartículas son controlables. Las nanopartículas de cobre-zinc-estaño-azufre (CZTS) preparadas se pueden dispersar en etanol o etilenglicol para formar una tinta, y la tinta recubre formando una película delgada, de modo que se fabrica la celda solar de película fina CZTS.

Por otra parte, se han realizado intentos en la síntesis rápida de microesferas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) mediante el método de solución asistida por microondas. Donde métodos de difracción de rayos X (XRD) y de espectroscopía Raman confirmaron la formación de CZTS de fase única con estructura cristalina tetragonal. El microscopio electrónico de barrido (SEM) y el microscopio electrónico de transmisión (TEM) mostraron la formación de micropartículas CZTS similares a esferas. Los estudios de absorción óptica revelaron que las micropartículas CZTS tienen un espacio de banda óptico de 1,76 eV, que es óptima para aplicaciones fotovoltaicas. La simplicidad, rapidez y viabilidad comercial de la estrategia de síntesis apunta a ser beneficiosa para la producción industrial a gran escala.

También, se han propuesto métodos de solución asistidos por microondas rápido y de un solo paso para hacer crecer películas delgadas $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) directamente sobre sustratos conductores de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) transparente. Las películas delgadas CZTS sintetizadas en un recipiente sin ningún tratamiento posterior se caracterizan por difracción de rayos X, espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, espectrómetro de fotoelectrones de rayos X y espectrofotómetro UV-vis, encontrándose que las películas delgadas de CZTS eran de estructura de kesterita única y se componían de partículas nanocristalinas similares a esferas uniformes con un diámetro promedio de aproximadamente 250 nm; y además, el espacio de banda óptico fue de 1.58 eV, que resulta ser adecuado para aplicaciones fotovoltaicas.

En otro estudio, se ha realizado el modelado de películas finas de kesterita ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ o CZTS) mediante la técnica de impresión por inyección de tinta. Para la formulación de la

tinta se obtuvieron nanopartículas de CZTS en grandes cantidades usando una síntesis de flujo continuo basada en calentamiento asistido por microondas de una mezcla de ácido mercaptoacético, sulfuro de sodio, cloruro de estaño, acetatos de cobre y zinc disueltos en agua. Para la formulación adicional de una tinta de nanopartículas estables con propiedades reológicas y humectantes adecuadas para la inyección de chorro de tinta en sustratos Mo/SLG, se mezcló una metil-etil-cetona (MEK) y dodecanodiol (DDT) con la relación volumen MEK:DDT= 9:1. Y se demostró que la misma tinta puede usarse con éxito para la preparación de películas delgadas mediante la técnica de recubrimiento por pulverización. La deposición de la tinta de nanopartículas por ambos métodos seguido de recocido a 540 °C en una atmósfera que contiene azufre permitió obtener películas cristalinas delgadas de kesterita con la composición química deseada (pobre en cobre y rica en zinc). El proceso desarrollado es prometedor para una producción de películas delgadas de CZTS sin vacío, de bajo costo, que se espera sirva como un sustituto de los materiales de absorción solar basados en elementos raros y tóxicos.

Otros desarrollos han obtenido compuestos de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)/óxido de grafeno reducido (RGO) mediante tratamientos hidrotérmicos de mezclas de CZTS y óxido de grafeno (GO). Las muestras se caracterizaron mediante difracción de rayos X, espectroscopia Raman, espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, microscopía electrónica de barrido, análisis gravimétrico térmico y prueba Brunauer-Emmett-Teller (BET). Probándose el rendimiento electroquímico de las partículas de CZTS y del compuesto CZTS/RGO como electrodos de supercondensadores. La medición electroquímica demostró que la capacitancia específica para CZTS/RGO en electrolito acuoso KOH 3M era tan alta como 591 F/g a una densidad de corriente de 0,25 A/g es decir cuatro veces mayor que la de la CZTS puro (138 F/g), aumentando la densidad de corriente a 1 A/g; la capacitancia específica del compuesto CZTS/RGO se mantuvo tan alta como 248.5 F/g. Después de 1000 ciclos, la retención de capacidad todavía se mantuvo en 80.6 %. Se concluyó que la alta conductividad y el área de superficie grande de RGO daban como resultado una menor transferencia de carga y resistencia a la difusión de iones en el compuesto CZTS/RGO, que mejoraba sinérgicamente el rendimiento capacitivo del material compuesto.

También, se han depositado películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ sobre vidrio, mediante la técnica de pulverización catódica reactiva con metales de ZnS, Cu y Ti de alta pureza como objetivos y H_2S como gas reactivo. Se obtuvieron películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ a diversas temperaturas y flujos de H_2S y se reasociaron en atmósfera de H_2S . Las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de las películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ se examinaron mediante microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de energía

dispersiva, análisis de difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía ultravioleta visible (UV-vis). Se encontró que la aglomeración aumenta con el aumento de la temperatura; los picos XRD de las películas delgadas $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ fueron consistentes con los de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, y las bandas ópticas de las películas $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ eran más bajas que la de las películas delgadas $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ convencionales.

En otro estudio, se sintetizó una película delgada de $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ semiconductor cuaternaria por un método de pulverización conjunta. Sus propiedades estructurales se determinaron mediante diversas técnicas experimentales que combinan la predicción con los cálculos. El rango de potencial químico estable se analizó de acuerdo con la energía de formación de $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ y sus fases competitivas. Los resultados muestran que las fases $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ pura y estable pueden existir y que la mayoría de las fases impuras posibles son ZnS y Cu_2TiS_3 . El análisis de difracción de rayos X reveló la estructura de cristal cúbico, que se esperaba en los cálculos. El análisis del espectro Raman excluye la posibilidad de fases ZnS y Cu_2TiS_3 , que corroboran la formación de la fase $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ única. La película delgada $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ exhibió morfologías superficiales densas y sin agujeros y se observó un espacio de banda de 1,42 eV. El dispositivo fotovoltaico inicial basado en este material exhibe una eficacia del 83 %. Estos hallazgos ofrecen un material candidato para celdas solares semiconductoras cuaternarias.

De igual forma, se conocen técnicas que permiten realizar depósitos de materiales basados en CdS y CZTiS mediante tratamiento térmico en atmósferas de calcogenuros altamente costosas, empleando ultra-alto vacío y usando hidracina como solvente, la cual es muy tóxica en el estado de formación de las tintas. Adicionalmente, existen técnicas basadas en métodos físicos que requieren de la implementación de procesos de pulverizado catódico y demás incrementando el costo de fabricación de una celda solar comercial.

Como se presenta en el estado de la técnica los procesos para obtener materiales basados en CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) y depositarlos en forma de películas delgadas normalmente utilizan condiciones extremas como altas temperaturas y altas presiones de vacío y en algunos casos requieren de ultra-alto vacío, además, de requerir y formar compuestos secundarios altamente tóxicos; y aunque estos procesos son altamente eficientes son difícilmente escalables a nivel industrial.

Por lo tanto, se presenta la necesidad de contar con procesos de obtención de materiales basados en CZTS y métodos para depositar dichos materiales en forma de películas delgadas sobre diferentes superficies ya sean rígidas o flexibles permitiendo su empleo

como celdas fotovoltaicas, donde dichos procesos reduzcan atmosferas tóxicas en su operación y no se realicen a condiciones extremas buscando facilitar su desarrollo a escala industrial.

5 Breve descripción de la invención

La presente invención soluciona los problemas técnicos planteados anteriormente al proporcionar un proceso que permite desarrollar películas delgadas de materiales semiconductores aplicados en celdas solares a través de técnicas que no precisan la
10 utilización de condiciones extremas de funcionamiento y operación, tales como altas temperaturas, altas presiones o condiciones de ultra-alto vacío, permitiendo reducir los costos de fabricación de estas tecnologías.

El presente proceso busca reemplazar el estaño del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), el
15 cual ha sido estudiando y desarrollado en la aplicación de celdas solares de película delgada, por titanio para conformar el compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ abreviadamente (CZTiS), el cual se ha comprobado ofrece un mejor coeficiente de absorción y un espacio de banda más bajo, lo que mejora las propiedades semiconductoras para ser aplicado a manera de capa absorbente en celdas solares de película delgada.

20 En una modalidad de la invención se proporciona un proceso para la fabricación de celdas solares de película delgada basadas en materiales tipo CZTiS que comprende sintetizar la fase pura de materiales tipo CZTiS, obtener tintas de los materiales tipo CZTiS sintetizados en (a), obtener tintas de Sulfuro de Cadmio CdS y depositar capas
25 delgadas de las tintas de CZTiS y CdS sobre un sustrato adecuado.

La presente invención permite obtener celdas solares de película delgada a base de nanotintas de $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$, dando como resultado una tinta estable que puede ser depositada a manera de pintura, como capa absorbente en celdas solares de película
30 delgada, mediante una metodología basada en el uso de un sistema de aerografía convencional obteniendo depósitos de capas absorbentes para el diseño de una celda fotovoltaica soportada sobre diversos sustratos, tales como; materiales derivados de metales conductores, sustratos vítreos o poliméricos recubiertos con una delgada capa de un metal como el oro, sustratos metálicos flexibles tipo molibdeno, y en general
35 cualquier material metálico rígido o flexible compatible con los demás materiales de la celda.

La invención permite la obtención de dispositivos fotovoltaicos de una manera simple y de bajo costo, evitando procesos de atmósferas de calcogenuros y posibilitando la obtención de grandes formatos fotovoltaicos para potenciales aplicaciones en diversas áreas.

5 Breve descripción de figuras

Las figuras que acompañan la descripción ilustran, a modo de ejemplo, realizaciones de la presente invención, no buscan ser limitantes de esta:

10 **La figura 1** presenta una microscopía electrónica de barrido de una película delgada de un material tipo CZTiS sobre un sustrato flexible de molibdeno.

La figura 2 presenta una microscopía electrónica de barrido de la morfología de las partículas depositadas sobre un sustrato flexible de molibdeno.

15 **La figura 3** presenta una microscopía electrónica de barrido de una película delgada de un material tipo CZTiS sobre un sustrato de cuarzo recubierto con oro.

La figura 4 presenta una curva de espectroscopía de impedancias de estado sólido (corriente vs voltaje) de un material sintetizado de CZTiS.

La figura 5 presenta el espectro ultravioleta de una tinta nanométrica de $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ sometida a irradiación por microondas a 900 W de potencia durante un período de 1 minuto.

25 **La figura 6** presenta el espectro ultravioleta de una tinta nanométrica de $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ sometida a irradiación por microondas a 600 W de potencia durante un período de 3 minutos.

30 **La figura 7** presenta el espectro ultravioleta de una tinta nanométrica de $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ sometida a irradiación por microondas a 300 W de potencia durante un período de 5 minutos.

35 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención proporciona un proceso para la fabricación de celdas solares de película delgada basadas en materiales tipo CZTiS ($\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$) que comprende sintetizar

la fase pura de materiales tipo CZTiS, donde inicialmente se parte de un estudio de las condiciones de temperatura y tiempo más eficientes para la obtención de dicha fase pura; la síntesis se realiza en autoclave con agitación, en el cual se colocan los precursores para la formación de la fase kesterita, los precursores son nitrato de cobre, tiourea, 5 butóxido de titanio y acetato de cinc, estos reaccionan según la estequiometría (proporción molar Cu:Zn:Ti:S de 2:1:1:4), luego la autoclave se introduce en un reactor el cual es sometido a agitación a velocidades entre 800 y 1300 rpm y temperaturas entre 250 y 300 °C por un tiempo entre 72 y 80 horas; el material obtenido se lava con etanol absoluto (> 99 % de pureza) en repetidas ocasiones, durante un tiempo de 5 a 15 10 minutos, donde se retira el sobrenadante y el precipitado de CZTiS posteriormente se seca a una temperatura entre 100 y 110 °C hasta obtener un material en partículas sólidas, en esta etapa el material aún presenta fases secundarias asociadas a sulfuros binarios y terciarios de cobre por lo cual es sometido a un tratamiento térmico durante un período de 4 a 7 horas en un horno a una temperatura entre 400 y 500 °C en atmósfera 15 de nitrógeno, a continuación dicho material es lavado con etanol en repetidas ocasiones y luego secado a temperatura entre 80 y 100 °C, durante un período de tiempo entre 3 y 5 horas, utilizando rampas de calentamiento que permitan un secado lento pero efectivo.

Luego de sintetizar la fase pura de los materiales tipo CZTiS se obtiene la tinta de CZTiS 20 para lo cual el material tipo CZTiS se disuelve en dietilenglicol hasta una concentración entre 0,5 y 2 % (w/w), posteriormente se somete la dilución a agitación durante un período de tiempo entre 5 y 10 minutos a una velocidad comprendida entre 1200 y 1800 rpm, y luego se introduce en un horno a una potencia entre 280 y 330 W por un tiempo entre 3 y 10 minutos, obteniendo la tinta de CZTiS. Debido a la interacción que presenta 25 el dietilenglicol en respuesta a las microondas, el material es sometido a una frecuencia de 2,45 GHz, permite homogeneizar el tamaño de partículas, logrando una suspensión homogénea y nanométrica del material de CZTiS.

Simultáneamente, se obtiene una tinta de CdS partiendo de un material comercial en 30 estado sólido de CdS, con una pureza del 99,9 %, al disolverlo en dietilenglicol hasta una concentración entre 0,5 y 2 % (w/w) y posteriormente someterlo a un proceso de irradiación por microondas a 2.45 GHz, irradiando por un período de tiempo entre 4 y 7 minutos. Lo anterior permite obtener una tinta estable del material semiconductor que servirá de base para la elaboración de la capa semiconductor (n) de la celda 35 fotovoltaica.

Finalmente, se realiza el depósito de capas delgadas partiendo de las tintas obtenidas (CZTiS y CdS) en la etapa anterior, lo cual se realiza introduciéndolas en un aerógrafo

profesional, paralelo a esto sobre una plancha de calefacción se coloca un sustrato a una temperatura de entre 220 y 270 °C; se inicia depositando capas de tinta de CZTiS sobre el sustrato a una distancia con el sustrato de entre 15 y 30 cm, con la ayuda del aerógrafo en un ambiente sin corriente de aire externa (cámara seca), durante un tiempo de entre 5 y 10 segundos para obtener un espesor de capa delgado.

Una vez secado el primer depósito (capas de tinta de CZTiS), se cambia de pluma aerográfica y se coloca la tinta de CdS en el recipiente del aerógrafo, y esta se deposita sobre el sustrato recubierto con tinta de CZTiS, el cual se mantiene a una temperatura entre 220 y 270 °C, a una presión entre 30 y 50 psi de flujo de aire durante un tiempo de 2 a 6 segundos por pulsos. Después de secado este segundo depósito, se obtiene una celda solar de película delgada basada en materiales tipo CZTiS.

Los sustratos que pueden empleados en la invención para la obtención de la celda solar de película delgada son entre otros: materiales derivados de metales conductores, sustratos vítreos o poliméricos recubiertos con una delgada capa de un metal como el oro, sustratos metálicos flexibles tipo molibdeno, y en general cualquier material metálico rígido o flexible compatible con los demás materiales de la celda.

En la presente invención se entenderá como fase kesterita la fase del mineral derivado del grupo de los sulfuros, dentro de la cual aparecen otras subcategorías como la de las estannitas, los cuáles son minerales que se caracterizan por estar compuestos por sulfuros y estanatos de cobre y cinc y poseen propiedades semiconductoras importantes, siendo en la actualidad empleadas en el diseño y la fabricación de capas absorbentes fotovoltaicas. Se conocen también algunos sinónimos usados para referirse a este mineral como lo son isostannita o khanganita.

EJEMPLOS

Ejemplo 1. Preparación de una película delgada basada en CZTiS sobre un soporte de molibdeno flexible

Se inició con la síntesis de un gramo del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ a partir de las siguientes cantidades de precursores: 6.005 ml de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; 0.344 g de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; 0.9521 ml de butóxido de titanio y 0.8262 g de tioúrea, las cuales cumplen con la proporción estequiométrica para obtener el compuesto; dichos precursores fueron introducidos en una autoclave de teflón con agitador magnético, posteriormente se colocó la autoclave en un reactor de acero inoxidable y se selló completamente; en seguida se ubicó el reactor

sobre una plancha con agitación magnética a 1000 rpm y una temperatura de 275 °C durante 72 horas. El material obtenido se trasvaso a un vaso de precipitados de 250 mL y con ayuda de un atomizador comercial con etanol absoluto (> 99 % de pureza), se comienzo a hacer lavados sobre el sólido obtenido; después de adicionar 10 mL de etanol absoluto el material de CZTiS, se comienza a sedimentar lentamente y tras unos 5 minutos el sobrenadante se retiró del vaso de precipitados dejando el precipitado de CZTiS listo, y posteriormente se secó a una temperatura de 105 °C obteniendo un material en partículas sólidas; después el material fue sometido a un tratamiento térmico durante 5 horas en un horno tubular a una temperatura de 450 °C en una atmósfera de nitrógeno (50 mL/min), y a continuación el material fue lavado con etanol en repetidas ocasiones, luego el material fue dispuesto en un vidrio de reloj comercial y con ayuda de un vidrio de agitación los cúmulos más grandes de material fueron reducidos formando un consolidado de polvos cerámicos homogéneo que fue secado en estufa de convección a 90 °C por un período de 4 horas. En dicho proceso se usó una rampa de calentamiento de 10 °C/min, que permitió un secado lento pero efectivo del material. secado.

Después de sintetizar el compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ este fue disuelto en dietilenglicol hasta una concentración del 1 % (w/w), dentro de un recipiente de teflón. La dilución se sometió a agitación magnética durante 5 minutos a una velocidad de 1500 rpm; luego, con ayuda de un imán se retiró el agitador magnético y el recipiente de teflón se introdujo en un horno microondas de 2.45 GHz con control de potencia, se programó el horno a una potencia de 300 W y un tiempo de 5 minutos, obteniéndose una tinta de CZTiS.

Paralelamente, se obtuvo una tinta de CdS partiendo de un material comercial de CdS en estado sólido con una pureza del 99,9 %, al disolver el material en dietilenglicol hasta una concentración del 1 % (w/w) y posteriormente someterlo a un proceso de irradiación por microondas a 2.45 GHz, irradiándolo por un período de tiempo de 5 minutos.

Después de obtener las tintas estas fueron depositadas sobre un sustrato (placa metálica de molibdeno flexible) de la siguiente forma; la tinta de CZTiS se introdujo en un aerógrafo profesional y el sustrato se colocó sobre una plancha de calefacción a una temperatura de 250 °C, posteriormente se depositó la tinta con la ayuda del aerógrafo en un ambiente sin corriente de aire externa con una distancia al sustrato de 20 cm durante un tiempo de 5 segundos, obteniendo un espesor de capa delgado de la tinta. Después de secado este primer depósito, se cambió de pluma aerográfica y se introdujo la tinta de CdS en el recipiente del aerógrafo y esta fue depositada a una presión de 40 psi de flujo de aire, durante un tiempo de 2 segundos, sobre el sustrato de molibdeno recubierto con

CZTiS, el cual se mantenía a una temperatura de 250 °C. Después de secado este segundo depósito, se obtuvo una celda solar de película delgada.

En las figuras 1 y 2 se muestran los resultados de las capas obtenidas por la técnica desarrollada de aerografía de materiales tipo CZTiS sobre un sustrato flexible de molibdeno.

Además, en la figura 3 se presenta el resultado obtenido sobre un sustrato de cuarzo recubierto con oro, en el cual se realizó el mismo procedimiento de preparación de la película delgada.

Los resultados anteriores muestran que las películas delgadas poseen algunos cientos de micrómetros de grosor, lo cual es muy positivo, pues en el contexto de estas tecnologías espesores de mayor grosor no ofrecen buenos resultados de eficiencia fotovoltaica.

Ejemplo 2. Mediciones de impedancia en estado sólido

A partir de un comprimido o pastilla de un material sintetizado de CZTiS o CdS, los cuales se obtuvieron compactando en una prensa hidráulica a 10 MPa de presión; se midió su respuesta eléctrica en un equipo de impedancia de estado sólido mediante dos electrodos de cobre inmersos en una matriz de teflón. El sistema de celda permitió obtener valores de corriente vs voltaje en estado sólido, obteniendo gráficas de Nyquist donde se analiza el comportamiento conductor del material en términos de la resistencia eléctrica, logrando caracterizar los materiales sintetizados a temperatura ambiente sin necesidad de un electrolito líquido, lo cual representa una gran ventaja con respecto al método convencional.

Como se presenta en la figura 4, la curva nos permite determinar que el material tiene un comportamiento conductor, calculado a través de los valores de resistencia alrededor de 1.6×10^{-4} s cm, a temperatura ambiente, en concordancia con los valores reportados para este tipo de materiales.

Ejemplo 3. Mejores condiciones para la preparación de tintas nanométricas de $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$

Durante la obtención de las tintas nanométricas de $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$ a través del proceso de irradiación por microondas se encontró que el tiempo y la potencia son factores cruciales en los procesos de concentración del soluto de CZTiS en el solvente de dietilenglicol. Se

buscó que las condiciones de tiempo y potencia sean tales que permitan lograr que la concentración al 1 % (w/w) permanezca estable permitiendo estabilizar la tinta nanométrica. Las muestras caracterizadas por espectroscopía ultravioleta, figuras 5 a 7, demuestran una fuerte banda de absorción alrededor de 544 nm, 532 y nm 552 nm, respectivamente, en concordancia con materiales absorbentes en la zona del UV.

Las condiciones de operación que permitiendo la mejor estabilización de las tintas nanométricas de $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$, presentando valores de espacio de banda de 2,25 eV, fueron irradiando con microondas las muestras a 300 W de potencia durante un período de 5 minutos, tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de preparación de tintas nanométricas de $\text{Cu}_2\text{ZnTiS}_4$

Tiempo (minutos)	Potencia (W)	Espacio de banda (eV)
1	900	2,28
3	600	2,33
5	300	2,25

Las descripciones anteriores, de elementos y realizaciones específicas de la presente invención se han presentado con fines de ilustración y descripción. Estas no pretenden ser exhaustivas o limitar la invención a las formas precisas descritas en los ejemplos. Las modificaciones y variaciones son posibles a la luz de las enseñanzas anteriores. Las realizaciones se eligieron y describieron con el fin de explicar mejor los principios de la invención y su aplicación práctica, para permitir a otros expertos en la técnica utilizar mejor la invención y hacer modificaciones que sean adecuadas para un uso particular.