

Formación de películas de $\text{AgSb}(\text{S},\text{Se})_2$ por calentamiento de capas de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$ depositadas químicamente

B. Krishnan^a, A. Arato, E. Pérez^b, T.K. Das Roy^a y Alan Castillo^a

^aFacultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México.

^bFacultad de Ciencias Físico Matemáticas, Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México.

*E-Mail: amarato2001@yahoo.com.mx

Recibido 9 de abril de 2012, Aceptado 30 de abril de 2012

Resumen

En este trabajo se reportan los resultados preliminares sobre la formación de películas delgadas de $\text{AgSb}(\text{S},\text{Se})_2$. Las películas delgadas de Sb_2S_3 y Ag_2Se fueron depositadas secuencialmente sobre sustratos de vidrio a temperatura ambiente (25°C) de baños químicos que contenían soluciones de (SbCl_3 y $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) y (AgNO_3 y Na_2SeSO_3), respectivamente. Se obtuvieron multicapas de: Vidrio/ $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$, las cuales fueron sometidas a calentamiento en aire a 300°C por $\frac{1}{2}$ h (muestra 'A'). También, multicapas de: Vidrio/ $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$ fueron calentadas a las mismas condiciones en presencia de vapor de selenio, producido desde una película delgada de Selenio puesta en contacto con la multicapa (Vidrio/ $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}+\text{Se}/\text{ZnS}$ -Vidrio (Muestra 'B')). Las películas delgadas de Selenio fueron crecidas sobre un sustrato de vidrio recubierto de ZnS desde una solución que contenía Na_2SeSO_3 . Los análisis de difracción de X-ray de la superficie de esas muestras mostraron la formación de la fase monoclinica de $\text{AgSbSe}_x\text{S}_{2-x}$ (en el caso de la muestra 'A') y fase monoclinica $\text{AgSb}(\text{S},\text{Se})_2$ (en el caso de la muestra 'B'). En ambos casos, se encontró la fase ortorrómbica de Sb_2S_3 sin reaccionar. El análisis de electrones Auger de esas muestras detectaron la presencia de los elementos Ag, Sb, S, y Se en las películas formadas después del calentamiento.

Palabras clave: Películas delgadas, deposición química, $\text{AgSb}(\text{S},\text{Se})_2$, Sb_2S_3 , celdas solares

Abstract

Preliminary results on the formation of $\text{AgSb}(\text{S},\text{Se})_2$ thin films is reported here. Thin films of Sb_2S_3 and Ag_2Se were sequentially deposited on glass substrates at room temperature (25°C) from chemical baths containing solutions SbCl_3 and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, and AgNO_3 and Na_2SeSO_3 , respectively. These Glass/ $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$ multilayers were subjected to heating in air at 300°C for $\frac{1}{2}$ h (sample 'A'). Also, Glass/ $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$ multilayers were heated at the same conditions in presence of selenium vapor evolved from a selenium thin film by keeping it held in contact with the multilayers (Glass/ $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}+\text{Se}/\text{ZnS}$ -Glass: sample 'B'). Selenium thin films were grown on a ZnS coated glass substrates from a solution containing Na_2SeSO_3 . Grazing X-ray diffraction analysis of these samples showed the formation of monoclinic $\text{AgSbSe}_x\text{S}_{2-x}$ phase in the case of sample 'A' and monoclinic $\text{AgSb}(\text{S},\text{Se})_2$ phase in the case of sample 'B'. In both the cases, unreacted orthorhombic Sb_2S_3 was also found. Auger electron analysis of these samples detected the presence of Ag, Sb, S, and Se elements in the films formed after heating.

1. Introducción

Las películas delgadas de AgSbSe_2 pertenecen a compuestos semiconductores de la clase I-V-VI2 (I-Cu, Ag, V-As, Sb, Bi, VI-S, Se). Estos compuestos poseen un coeficiente de absorción óptica de 104 cm^{-1} con valor de la banda de valencia de $\sim 1\text{ eV}$ [1]. El AgSbSe_2 es un material tipo-p con movilidad de huecos, de $1500\text{ cm}^2/\text{V-s}$ [2]. Todas esas propiedades son comparables con las del CuInSe_2 [3] el cual es uno de los materiales absorbedores bien establecidos en películas delgadas utilizadas en celdas solares. Las películas delgadas de AgSbSe_2 para aplicaciones fotovoltaicas fue ilustrado recientemente en una estructura impresa: $\text{SnO}_2:\text{F}-\text{CdS}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{AgSbSe}_2-\text{Ag}$ dando Voc 530 mV y Jsc $= 1.7\text{ mA}/\text{cm}^2$ [4]. Lo que es más, fueron reportadas síntesis de películas delgadas tipo p de AgSbSe_2 sobre sustratos de vidrio por calentamiento de multicapas de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$ depositadas químicamente en contacto con películas delgadas de Se, a temperaturas de $200-300^\circ\text{C}$ [5]. En el presente trabajo nosotros hemos incorporado el Ion sulfuro en AgSbSe_2 para incrementar su banda de valencia óptica con lo cual puede mejorar el valor de

Voc en sus aplicaciones fotovoltaicas, de esta manera queda dentro de un grupo de materiales prometedores para celdas solares.

De entre todas las técnicas bien conocidas de deposición de películas delgadas, la deposición por baño químico merece especial atención porque es la técnica más simple, barata, se realiza a baja temperatura y con un proceso no contaminante [6]. Por lo tanto, el método reportado en la referencia [5] es de suma importancia adaptarlo para la preparación de este material y continuar investigando.

En el presente trabajo, nosotros hemos reportado los resultados preliminares sobre la formación de películas delgadas de $\text{AgSb}(\text{S},\text{Se})_2$ por calentamiento de multicapas de Vidrio/ $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$ depositadas químicamente y calentadas a 300°C por 30 minutos, en contacto con una película delgada de Se. Las películas obtenidas fueron analizadas usando difracción de rayos-X con rayo incidente superficial y por espectroscopia Auger. Las películas formadas por calentamiento en aire de las capas de Vidrio/ $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$ son también analizadas por comparación.

2. Experimentación

2.1 Deposición por baño químico de películas delgadas.

Las películas delgadas de Sb_2S_3 y Ag_2Se fueron depositados secuencialmente sobre sustratos de vidrio (Corning, de 75 mm x 25 mm, y 1 mm de espesor) en diferentes baños químicos como se describe a continuación:

(a) Películas delgadas de Sb_2S_3 : 0.65 g de cloruro de antimonio (III) fue disuelto en 5 ml de acetona en un vaso de precipitado de 100 ml, a la cual se le añadió 25 ml de solución 1 M de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) fría a 10 °C y 72.5 ml agua desionizada fría (10 °C) [5]. Los sustratos de vidrio limpios fueron colocados verticalmente en el baño y mantenidos a 25 °C (esta temperatura se alcanza después de 5 minutos de preparado el baño). Después de 4 h de deposición, se obtuvieron películas delgadas de Sb_2S_3 de 350 nm de espesor, el espesor fue medido por método gravimétrico.

(b) Películas delgadas de Ag_2Se : El baño para la deposición fue preparado disolviendo en un vaso de precipitado de 100 ml, 100 mg de nitrato de plata en 10 ml de agua desionizada, seguida por la adición secuencial de 7.5 ml de amoníaco (acuoso), 81 ml de agua desionizada, y 5 ml de solución 0.1 M de selenosulfato de sodio [5]. La duración de la deposición fue de 1 h a 25 °C.

© Películas delgadas de Se: Primero se preparó por reflujo durante 3 horas a 100 °C, una solución, 0.1 M de Na_2SeSO_3 , disolviendo 0.79 g de polvo de selenio en 100 ml de una solución 0.3 M de sulfito de sodio Na_2SO_3 . Para preparar el baño para la deposición de Se, se mezclaron 10 ml de Na_2SeSO_3 diluida con 70 ml de agua desionizada a la cual se le añade 2.2 ml de ácido acético 4.4 M para obtener un pH en el baño de 4.5. Una película de Se con espesor de 300 nm es depositada sobre los sustratos de Zn/vidrio tratados térmicamente (calentados a 300 °C por 30 minutos y luego enfriados a temperatura ambiente). Los sustratos son colocados verticalmente en la solución anteriormente mencionada dejando el baño durante 5 h a 25 °C. Estos tipos de sustratos proveen crecimiento acelerado y buena adhesión de la película de selenio [4]. Durante el calentamiento la película de selenio desarrolla vapores siendo la fuente de selenio para la formación de $\text{AgSb}(\text{S},\text{Se})_2$.

2.2. Calentamiento de las multicapas:

Las muestras de: Vidrio/ $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$ cubiertas con un sustrato de vidrio y Vidrio/ $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$ puesta en contacto con Vidrio/ ZnS/Se recubiertas con cinta de Teflon (Figura 1) fueron calentadas a 300 °C en aire por 30 minutos. Las muestras después del calentamiento fueron nombradas como 'A' y 'B'

respectivamente.

2.3 Caracterización

Los patrones de Difracción de rayos-X (XRD) en el modo de rayo incidente arrasante con ángulo fijo de incidencia de 0.2°, 0.5° y 1.5° en la escala de (-2) fueron recolectados usando un difractómetro Rigaku D-Max radiación de Cu-K (longitud de onda, =1.5406 Å). Los análisis de los elementos se hicieron usando espectrómetro de electrones Auger (AUGER phi 495) empleando un rayo de electrones de 2000 eV.



Figura 1. Configuración de las muestras para el calentamiento

3. Resultados y discusión

La figura 2 muestra los patrones de XRD de la muestra 'A' (=0.5°, 1.5°) y la de la película delgada de Sb_2S_3 (-2) calentada a las mismas condiciones para la comparación. En el caso de la película de Sb_2S_3 , los picos se observan bien definidos como se muestra en los valores: $2\theta = 15.60, 17.65, 25.1, 29.30, 32.50$ y 46.6 correspondiendo a los planos (020), (120), (310), (211), (221) y (501) respectivamente de la estructura ortorrómbica (stibnita, PDF#421393). En la muestra 'A', los picos presentes en los patrones para = 0.5° y 1.5° corresponden a Sb_2S_3 ortorrómbica y algunos picos adicionales a $2\theta = 27.78, 31.5, 33.44$. Estos picos pueden ser atribuidos a la formación AgSbS_2 x monoclinica puesto que ellos son desviados ligeramente hacia la izquierda de los picos de AgSbS_2 (Miargyrita, PDF#19-1137) la desviación referida puede ser debido a la incorporación de selenio de tamaño más grande que el azufre en la estructura AgSbS_2 . Los planos adicionales son (004), (-113),

AgSbS_2 . Los planos adicionales son (004), (-113), (-313) en la fase $\text{AgSbSe}_x\text{S}_{2-x}$. Los picos a $2\theta = 32.5$ coinciden con los de Sb_2S_3 . Puesto que los picos de Sb_2S_3 para $\theta = 0.5^\circ$ son más débiles, en este caso puede ser debido al plano (402) de $\text{AgSbSe}_x\text{S}_{2-x}$. Cuando $\theta = 0.5^\circ$, los rayos-X penetran a capas más profundas y contribuye a que Sb_2S_3 llegue a ser más fuerte y los picos se incrementen en altura comparados con los otros picos de Sb_2S_3 .

Los patrones de difracción XRD de la muestra 'B' para $\theta = 0.2^\circ, 0.5^\circ, 1.5^\circ$ son mostrados en la figura 3. Para $\theta = 0.2^\circ$, los picos mejores se presentan a $2\theta = 27.74, 28.88, 31.02, 31.98, 44.6$, que corresponden a los planos (400), (-204), (31-2), (204), (512) de la fase monoclinica de $\text{AgSb}(\text{S},\text{Se})_2$ según (PDF#46-1365) son formados como consecuencia de la reacción por difusión entre las capas de Sb_2S_3 y Ag_2Se en presencia de vapor de Se desde la película delgada de Se puesta en contacto con Vidrio/ $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$. Los picos de Sb_2S_3 son más débiles en este caso, lo cual implica que la capa superficial policristalina formada es película de $\text{AgSb}(\text{S},\text{Se})_2$. Para $\theta = 0.5^\circ, 1.5^\circ$, la intensidad en ambos picos de Sb_2S_3 y $\text{AgSb}(\text{S},\text{Se})_2$ son incrementados.

En las muestras A y B, la difusión entre las capas de Sb_2S_3 y Ag_2Se inducen a la formación de nuevos planos de Sb_2S_3 los cuales no se presentan en Sb_2S_3 solo, como puede observarse en la figure 2. En los patrones de difracción XRD no fueron detectadas fases de óxidos.

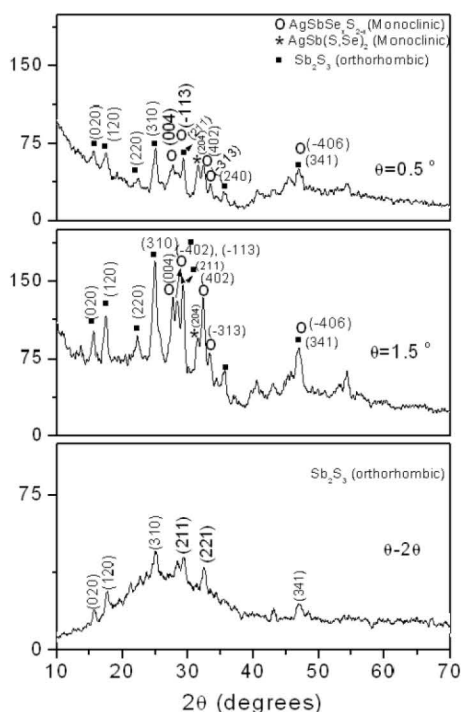


Figura 2. Patrones de difracción XRD de la muestra 'A' (modo de ángulo arrasante) y Sb_2S_3 (modo -2)

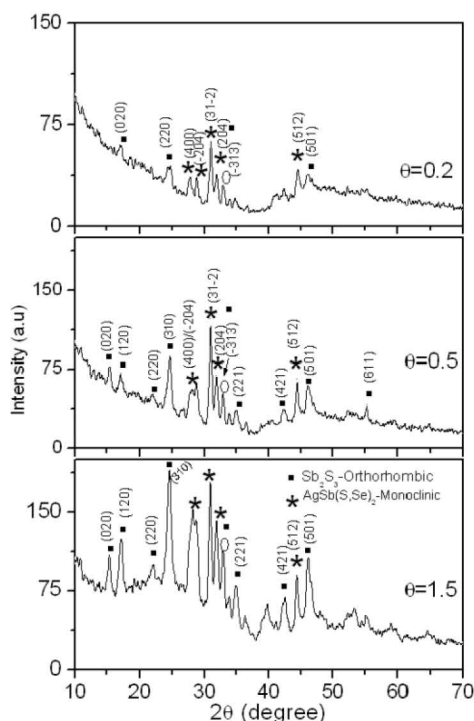


Figura 3. Patrones de difracción XRD de la muestra 'B' (modo de ángulo arrasante)

En la figura 4 se exhibe la medición Auger de la muestra A, de acuerdo a los parámetros experimentales de la adquisición de datos. Los picos Auger correspondientes a Ag (MNN), Sb(MNN), Se(LMM) y S(LMM) indicando la presencia de éstos elementos en la muestra, como se pueden observar en la figura.

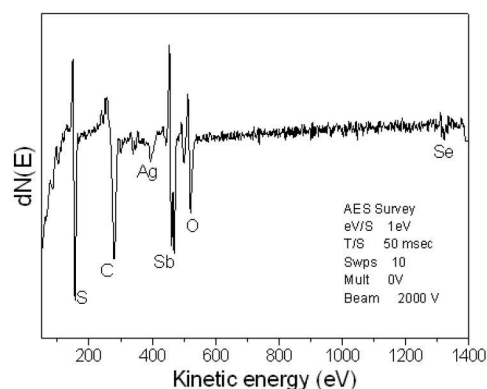


Figura 4. Espectra Auger de la muestra A

Los picos correspondientes a electrones Auger KLL de C y O están también presentes los cuales pueden ser debido a la contaminación de la superficie de la capa por la atmósfera. La presencia de Sb y S en la superficie de la capa implica que la reacción de difusión entre las capas en Vidrio/ $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$ para formar $\text{AgSbSe}_x\text{S}_{2-x}$ está en acuerdo con los análisis de difracción de XRD.

4. Conclusiones

Las películas delgadas de $\text{AgSbSe}_x\text{S}_{2-x}$ o $\text{AgSb}(\text{S},\text{Se})_2$ fueron formadas por calentamiento de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$ depositados químicamente sobre sustratos de vidrio cubierto con un sustrato de vidrio sin recubrir o puesto en contacto con una película de Se depositada químicamente y luego calentada en aire a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos. En ambos casos se obtuvo Sb_2S_3 sin reaccionar. La optimización del espesor de la película de Ag_2Se para la reacción completa con Sb_2S_3 para formar película de $\text{AgSb}(\text{S},\text{Se})_2$ de una sola fase está en desarrollo.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico otorgado por la Universidad Autónoma de Nuevo León PAICYT y al (CONACYT- México) para la elaboración de este trabajo.

6. Referencias

1. Soliman, H.; Abdel-Hady, D.; Ibrahim, E. Optical properties of thermally vacuum evaporated AgSbSe_2 thin films, *J. Phys.: Condens. Matter* 1998 10 847.
2. Madelung, O. Semiconductors other than Group IV Elements and III -V Compounds (Data in Science and Technology) Berlin-Springer 1992 pp 72.
3. K. Ramanathan, M.A Contreas, C.L. Perkins, S. Asher, F.S. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, J. Ward and A. Duda, Properties of 19.2% efficiency $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CuInSe}_2$ thin film solar cells, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 2003, 11, 225
4. Bindu, K.; Campos, J.; Nair M T S, Sanchez A and Nair P K, Semiconducting AgSbSe_2 thin film and its application in a photovoltaic structure, *Semicond Sci. Technol Semicond Sci. Technol.* 2005, 20, 496.
5. K. Bindu, M. T. S. Nair, T. K. Das Roy and P. K. Nair Chemically Deposited Photovoltaic structure using antimony sulfide and silver antimony selenide Absorber Films, *Electrochemical and Solid-State Lett.* 9, 195-199 (2006)
6. Hodes, G.; Chemical deposition of semiconductor thin films, (Marcel-Dekker:New York), 2003.