

Películas delgadas de Bi_2S_3 : efecto del tratamiento del sustrato en fuentes de sodio.

Héctor Ávila-Villalobos, Y. Rodríguez-Lazcano, Enue Barrios, Claudia Saldaña-Durán, Sarah Messina*

Universidad Autónoma de Nayarit, Ciudad de la Cultura S/N C.P. 63155, Tepic, Nayarit, México

*sarah.messina.uan@gmail.com.

Recibido 17 de Agosto del 2018, Aceptado 29 de Agosto de 2018

Resumen

En este trabajo presentamos un método simple para formar una superficie catalítica que promueva la nucleación y crecimiento de películas delgadas de sulfuro de bismuto depositadas por la técnica de baño químico sobre sustratos de vidrio corning. El método consiste en el pretratamiento de los sustratos mediante inmersión en diferentes soluciones que contienen sodio: i) hidróxido de sodio, ii) citrato de sodio y iii) tiosulfato de sodio. Se analizaron las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de las películas obtenidas en función de la fuente de sodio utilizada. Los resultados experimentales demuestran que las propiedades físicas de las películas así como la adhesión al sustrato mejoran con respecto a aquellas obtenidas sin el pre-tratamiento

Palabras clave: Sulfuro de bismuto, películas delgadas, Na.

1. Introducción

El sulfuro de bismuto (Bi_2S_3) es un material semiconductor con un valor banda de energía de 1.3 eV, esta característica lo hace un buen candidato para ser utilizado como un material absorbedor en celdas solares. De acuerdo con trabajos previamente reportados sobre Bi_2S_3 las propiedades físicas de películas así como la adhesión al sustrato, mejoran cuando se utiliza un tratamiento de los sustratos en NaOH previo al depósito de la película, seguido de tratamiento térmico por irradiación con plasma de Ar posterior al depósito [1]. El mejoramiento de las propiedades físicas de las películas de Bi_2S_3 es un paso importante en la formación de materiales semiconductores, ya que las películas de Bi_2S_3 pueden usarse como precursoras formar materiales de composición ternaria, tal como el como Cu_3BiS_3 , que ofrecen excelentes propiedades de absorción de luz, ubicando al material en el rango de absorbedor ideal para ser utilizado en dispositivos fotovoltaicos de alta eficiencia óptica [2]. Así, el objetivo de este trabajo es investigar experimentalmente los efectos que diversas fuentes de sodio utilizadas como pre-tratamiento de los sustratos de vidrio producen en las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de películas delgadas Bi_2S_3 obtenidas por la técnica de depósito por baño químico para su aplicación en el desarrollo de celdas solares.

El impacto del sodio ha sido observado en celdas solares basadas en sulfuro de estaño; sin embargo, para este material no se ha explicado a profundidad la tendencia que esto provoca en el desempeño de los dispositivos, por lo que los efectos reales del sodio en las películas de SnS aún son inciertos [3]. La incorporación de sodio en celdas solares basadas en $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

(CZTSe) también ha sido estudiada, se ha demostrado que al agregar sodio aumenta la densidad de huecos, lo que desplaza el nivel de Fermi hacia niveles más bajos, obteniendo valores mayores de Voc en los dispositivos. El sodio reduce la concentración de centros de recombinación, lo que beneficia aún más el Voc. El aumento de la densidad y movilidad de huecos mejora la conductividad del CZTSe, alcanzando factores de llenado más altos. Por otra parte, el sodio provoca una disminución en la anchura de la región de agotamiento, produciendo menor corriente de cortocircuito, asimismo, el tiempo de vida de los portadores minoritarios disminuye ligeramente con la incorporación de sodio a través del vidrio [4]. Finalmente, los efectos más conocidos de la incorporación de sodio en el mejoramiento de la eficiencia de celdas solares ha sido en el desarrollo de las tecnologías basadas en película delgada de CuInS_2 (CIS) y Cu(In/Ga)(S/Se)_2 (CIGS) como se ha reportado en diversos trabajos de investigación [5-7]. Tiwari *et al* estudiaron el efecto Na en la concentración huecos en celdas CIGS depositadas sobre sustratos de polimida, aplicando capas de Na (Mo:Na) al contacto posterior o evaporando NaF en diferentes etapas del depósito y encontraron una correlación entre la concentración de huecos y la cantidad de Na incorporado [8]. El sodio tiene un efecto importante para los procesos de fabricación de celdas CIGS fabricadas a bajas temperaturas; Xulin He *et al* llevaron a cabo la incorporación de Na en películas delgadas de

CIGS, mediante una capa de NaF, seguida de un tratamiento térmico a 300°C, logrando una eficiencia de conversión del 11.9 % [9].

2. Parte experimental

2.1. Tratamiento de los sustratos

Los sustratos de vidrio corning de dimensiones 2.5 x 7.5 cm fueron lavados con solución jabonosa, enjuagados con agua corriente y agua destilada y secados con flujo de aire. Tres diferentes soluciones de sodio 1M fueron probadas en el presente trabajo: i) Hidróxido de sodio (NaOH), ii) Citrato de sodio (Na₃C₆H₅O₇) y iii) Tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃). Los sustratos limpios fueron puestos en posición vertical en un vaso de precipitado lleno de cada una de las soluciones y se dejaron en inmersión durante 24 h a 10 °C. Subsecuentemente, sin enjuagar ni secar, los sustratos fueron retirados de cada solución y puestos en otro vaso de precipitado conteniendo el baño de reacción para el depósito de la película de Bi₂S₃.

2.2. Depósito de la película de Bi₂S₃

El depósito de la película de Bi₂S₃ se llevó a cabo siguiendo el procedimiento reportado por Nair *et al* descrito en la referencia [10]. La solución de reacción contiene 10 ml de nitrato de bismuto 0.5 M disuelto en 10 ml de agua destilada, seguido de 8 ml de tioacetamida 1 M y agua destilada para completar un volumen total de 100 ml. Las condiciones de depósito para obtener una película de 112 nm de espesor fueron 90 min a temperatura constante de 40 °C.

2.3 Tratamiento Térmico

Las películas fueron horneadas en aire a 250 ° durante 30 min.

2.4 Caracterización

Los patrones de difracción de rayos X (XRD) se midieron en un difractor Rigaku Ultima IV con radiación Cu-K α (1,5406 Å) a un ángulo de incidencia 1,0 ° con respecto el plano de la muestra. El espesor se obtuvo utilizando un perfilómetro XP-200 Ambios Technology. Los espectros de transmitancia óptica (T) y de reflectancia especular (R) se registraron utilizando un espectrofotómetro JASCO UV-VIS V-670. Para la caracterización eléctrica se utilizaron un par de electrodos de pintura de plata de 5 mm de longitud con una separación de 5 mm. Una fuente de voltaje programable Keithley 230 acoplada a un electrómetro Keithley 619 se utilizaron para estudiar la foto-respuesta aplicando un voltaje de 100 V. La corriente (I) en la muestra se registró cada segundo primero en condiciones de oscuridad y luego de iluminación utilizando una lámpara de tungsteno-halógeno de intensidad de 1000W/m².

3. Resultados

3.1 Propiedades estructurales

La Figura 1 muestra patrón XRD de películas delgadas Bi₂S₃ depositadas sobre sustratos de vidrio pre-tratados con las tres diferentes fuentes de Na, seguido del tratamiento térmico en aire 250 ° C. Las películas sin hornear son de naturaleza amorfa, por esa razón en este trabajo no se muestran sus patrones de difracción de rayos X. Como se observa en la Figura 1, el pico de mayor intensidad correspondiente al plano (302) ubicado en la posición 2 θ = 28.71°.

La Tabla I muestra el tamaño de grano y otros parámetros del pico de intensidad del 100%, correspondiente a (302) plano a 2-theta 28.71 grados de acuerdo con PDF 01-074-9437 (Bismuthinite). La tarjeta PDF muestra una distancia interplanar de 3.107 Å para 28.71 grados. Los parámetros y el tamaño de grano fueron calculados por el software del equipo.

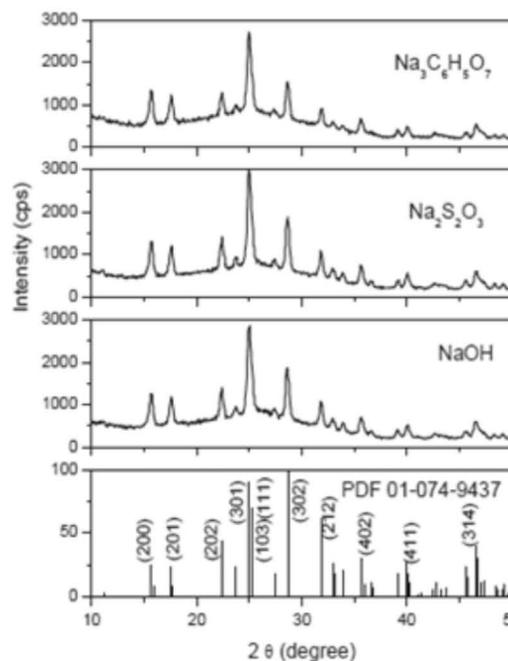


Fig. 1- Patrón XRD de películas delgadas Bi₂S₃ horneadas a 250 °C depositadas sobre sustratos pretratados en diferentes fuentes de sodio.

Tabla I: Tamaño del grano y otros parámetros del pico de intensidad del 100%, correspondiente al plano (302) de acuerdo al patrón estándar del mineral bismutinita PDF 01-074-9437.

Fuente de Sodio	2-θ (grados)	d (Å)	Intensidad (cps)	FWHM (grados)	Tamaño de grano (Å)
Hidróxido	28.6248	3.11592	451	0.38	222
Citrato	28.5909	3.11953	352	0.29	296
Tiosulfato	28.6280	3.11557	458	0.38	224

3.2 Propiedades ópticas

La Figura 2 muestra los espectros de transmitancia (T) y reflectancia (R) de la muestra testigo de Bi₂S₃ depositada sobre sustratos sin pretratamientos y sin tratamiento térmico.

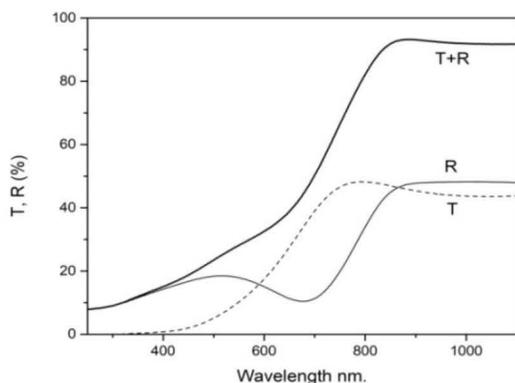


Fig 2.- Espectros de T y R de películas de Bi₂S₃ sin tratamiento térmico depositadas sobre sustratos de vidrio sin pretratamiento en sodio.

Se observa en la figura 2 que los valores de T y R para el intervalo 250 a 1100 nm se mantienen cercanos al 50% de 860 a 1100 nm. En 760 nm la transmitancia alcanza su valor máximo y a partir de ahí empieza a caer abruptamente hacia longitudes de onda menores, indicando la absorción de luz a partir de este valor, la suma de T + R se da para comparación en la misma figura.

La Figura 3 muestra los espectros de T y R de las películas de Bi₂S₃ depositadas sobre sustratos pre-tratados con diferentes fuentes de Na (a) y subsecuentemente horneadas a 250 °C en aire durante 30 min (b). Los espectros fueron medidos en el intervalo 250 a 1100 nm.

Para las tres fuentes de sodio, el valor de T se mantiene cercano al 40 % empezando a decaer en 750 nm, lo que indica una mayor absorción de luz para a partir de ese valor y hacia el UV. En la figura 3 b) se observa que con el tratamiento térmico en aire, los valores de transmitancia en todo el intervalo son ligeramente menores, aproximadamente un 10%. Asimismo, hay un corrimiento ligero de la caída de T hacia longitudes de onda menores para las muestras tratadas térmicamente, lo que indica el aumento en la brecha de energía para las películas con el tratamiento térmico, como se observa en la tabla II.

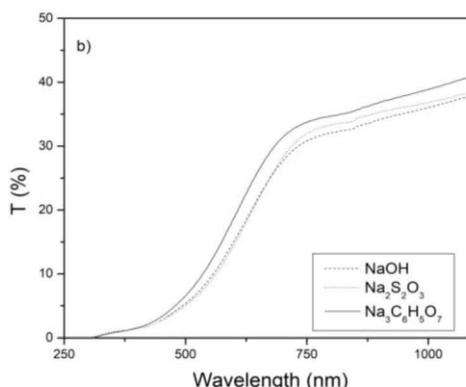
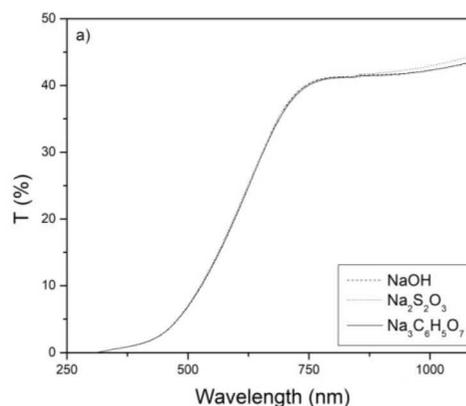


Fig 3.- Espectros de T y R de las películas de Bi₂S₃ depositadas sobre sustratos pre-tratados con diferentes fuentes de Na (a) y subsecuentemente horneadas a 250 °C en aire durante 0.5 h (b).

El coeficiente de absorción óptica (α) se calculó considerando el modelo de múltiples

reflexiones y, a partir de éste, mediante el método de Tauc, se estimaron los valores de brecha de energía óptica E_g que se presentan en la tabla II.

Tabla II: Brecha de Energía de las películas de Bi₂S₃ depositadas sobre sustratos pre-tratados en distintas fuentes de sodio con y sin tratamiento térmico post-depósito.

	Brecha de Energía (eV)		
	NaOH	Na ₂ S ₂ O ₃	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇
Bi ₂ S ₃ (sin TT)	1.58 eV	1.58 eV	1.65 eV
Bi ₂ S ₃ 250 °C Aire	1.64 eV	1.68 eV	1.65 eV

3.3 Propiedades eléctricas

La Figura 4 muestra las mediciones de foto-respuesta de películas delgadas Bi₂S₃ depositadas sobre sustratos pre-tratados con diferentes fuentes de Na (a) y subsecuentemente horneadas a 250 °C en aire durante 0.5 h (b).

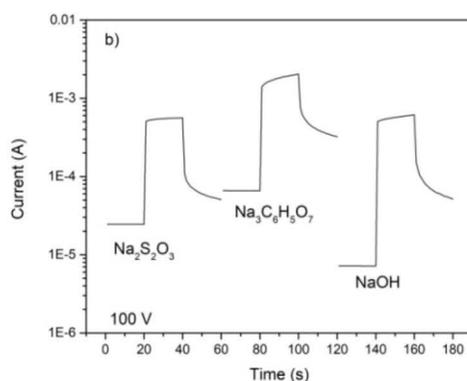


Figura 4. Foto-respuesta las películas de Bi₂S₃ depositadas sobre sustratos pre-tratados con diferentes fuentes de Na (a) y subsecuentemente horneadas a 250 °C en aire durante 0.5 h (b).

Como puede observarse, la corriente eléctrica en condiciones de oscuridad para las muestras sin tratamiento térmico presenta valores de $I_0 = 10^{-10}$ A para la muestra con hidróxido de sodio y 10^{-9} A para las muestras tratadas con citrato y tio sulfato de sodio, respectivamente. Después del tratamiento térmico a 250 °C en aire, la

corriente en oscuridad tienen un aumento de cuatro órdenes de magnitud, tomando valores de entre 10^{-6} para la muestra con hidróxido de sodio y 10^{-5} A para las muestras tratadas con citrato y tio sulfato de sodio, respectivamente. En ambos casos, con y sin tratamiento térmico, se observa un aumento entre la corriente de oscuridad con respecto a la de iluminación de dos órdenes de magnitud, aproximadamente, indicando la fotosensibilidad de las películas.

En la Tabla III se presenta un resumen de los valores de corriente en oscuridad (I_0) y corriente en iluminación (I_L) de las muestras sin hornear y horneadas a 250 °C en aire durante 0.5 h.

Tabla III: Valores de parámetros eléctricos de las películas de Bi₂S₃ depositadas sobre sustratos pre-tratados en distintas fuentes de sodio con y sin tratamiento térmico post-depósito.

I (A)	NaOH		Na ₂ S ₂ O ₃		Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	
	I_0	I_L	I_0	I_L	I_0	I_L
Bi ₂ S ₃	6×10^{-10}	1.5×10^{-7}	2×10^{-9}	1.5×10^{-7}	1.6×10^{-9}	7.5×10^{-8}
Bi ₂ S ₃ 250 aire	6×10^{-6}	5×10^{-4}	2.5×10^{-5}	5×10^{-4}	6.5×10^{-5}	1.5×10^{-3}

4. Conclusiones

Obtuvimos una forma simple de formar una superficie catalítica que promueve una mejor nucleación de la película de Bi₂S₃ sobre el sustrato, mediante el pre-tratamiento de los sustratos en diferentes fuentes de sodio. Los resultados muestran que los pre-tratamientos utilizados mejoran las propiedades físicas de las películas con respecto a muestras obtenidas sin el pre-tratamiento. La combinación del pretratamiento de los sustratos mediante inmersión en solución de sodio y el tratamiento térmico posterior en atmósfera de aire produce la formación de la fase cristalina del material y parámetros opto-electrónicos adecuados como son, valores de brecha de energía del orden de 1.58 a 1.65 eV y un mejoramiento de cuatro órdenes de magnitud en la corriente en oscuridad entre las muestras horneadas con respecto a las muestras sin hornear en todos los pre-tratamientos

utilizados, lo que implica un aumento de ese mismo orden en la conductividad eléctrica de las películas. Asimismo, la fotosensibilidad aumenta aproximadamente dos órdenes de magnitud, para todos los pre-tratamientos. Los resultados indican que las películas obtenidas son adecuadas para aplicación en dispositivos fotovoltaicos.

5. Agradecimientos

Agradecemos el apoyo financiero de CONACYT a través del proyecto Ciencia Básica 258849, CONACYT-LIFYCS-123122 para la medición de XRD. Los autores agradecen la asistencia técnica de Patricia Altuzar Coello por la medición de XRD.

6. Referencias

1. H. Moreno-García, S. Messina, M. Calixto-Rodriguez, H. Martínez, *Thin Solid Films* 604, 1 (2016).
2. M. Kumar and C. Persson, *Appl. Phys. Lett.*, 102, 6 (2013).
3. V. Steinmann et al., *APL Mater.*, 4, 2 (2016).
4. J. V Li, D. Kuciauskas, M. R. Young, and I. L. Repins, *Appl. Phys. Lett.*, 102, 16 (2013).
5. M. Bodegård, K. Granath, L. Stolt, and A. Rockett, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 58, 2 (1999).
6. A. Rockett et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 59, 3,(1999).
7. A. Rockett et al., *Thin Solid Films*, 372, 1–2, (2000).
8. A. Urbaniak et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 128, (2014).
9. X. He et al., *J. Alloys Compd.*, 658 (2016).
10. M.T.S. Nair, P.K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.* 5, 1225 (1990).