

## Películas delgadas semiconductoras de $Tl_2S$ preparadas mediante Baño Químico con perspectivas de aplicación como sensores

Marco Villanueva<sup>a</sup>, Veronica Estrella<sup>a\*</sup>, Ma. Luz Olvera<sup>b</sup>, I. Pedro Zaragoza<sup>a</sup>, Benjamin Vargas<sup>a</sup>  
Arturo Maldonado<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Tlalnepantla, Av. Instituto Tecnológico s/n, 54070 Col. La comunidad, Tlalnepantla de Baz, Estado de México, México.

<sup>b</sup> Centro de Investigación de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional CINVESTAV-Zacatenco, La Laguna Ticoman, 07360 Ciudad de México, CDMX.

\*vestrella001@yahoo.com.mx

### Resumen

La presente investigación se basa en la síntesis y caracterización de películas delgadas semiconductoras de Sulfuro de Talio ( $Tl_2S$ ) mediante una técnica de Baño Químico que, de acuerdo con reportes anteriores, sus características eléctricas tienen amplias expectativas de aplicación en celdas solares, pero poca ha sido su investigación como sensores de gases en forma de película. El trabajo se centra en la síntesis de películas delgadas y la caracterización de estas, así como la estructura cristalina y morfológica y las propiedades eléctricas a diferentes temperaturas y diferentes espesores y concentraciones de gas. Las propiedades del sensor de  $Tl_2S$  tienen una resistencia y sensibilidad adecuada como sensor y su proceso de preparación tiene una mínima contaminación y además, estos sensores de gas basados en una película delgada de aproximadamente 300 nm de  $Tl_2S$ , en este trabajo se muestra a temperaturas mayores de 200°C que se obtuvieron valores de sensibilidad menores de 1.

**Palabras clave:** sensores, sulfuro de talio, películas delgada

### 1. Introducción

En el desarrollo de materiales en la forma de películas delgadas para aplicaciones como sensores el sulfuro de talio no ha sido estudiado, solo se reportan propiedades como material fotoconductor y fotovoltaico [1]. El talio es más conocido por sus aplicaciones y se ha utilizado como catalizador, en aleaciones de metales, en el vidrio de lentes ópticos, en termómetros de temperaturas bajas, pigmentación, depilador en clínicas de belleza y principalmente en insecticidas de plagas de insectos y veneno para ratas. Fue el año de 1941 donde se reportó por primera vez su aplicación, en una celda solar de unión Se- $Tl_2S$ , teniéndose una eficiencia del 1%. [2]. También fue utilizado como detectores infrarrojos de onda larga utilizados durante la Segunda Guerra Mundial [3] Pero su uso se ha registrado debido a su toxicidad. Entre las ventajas de este material se destaca una pureza comercial del 99% y un costo equivalente a una veintava parte del costo del indio; es decir se pueden producir películas delgadas semiconductoras del tipo  $CuTl(S/Se)_2$  o  $Cu(InTl)Se_2$  [4], como material absorbedor siendo esta una alternativa en la tecnología y desarrollo de es reportado es del tipo  $Tl_2S$  se encuentra en la

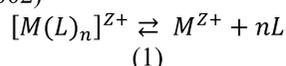
naturaleza en forma de mineral como Carlinite [5,6], y comercialmente no se tiene solo se posee la sal de nitrato de Talio ( $TlNO_3$ ). Éste es estable a temperatura ambiente y poco soluble en agua y es un óxido termo crómico, es decir, al calentar el óxido va cambiando de color. Se descompone a una temperatura de 450°C, generando vapor de  $S_2$  [7]. A bajas temperaturas y con una precisión de fracción de nanómetros en las cuales se incluye el  $Tl_2O_3$  [8] y recientemente en el 2018 se investigaron las propiedades ópticas del TIP con una brecha de energía directa de alrededor de 0.87 eV, e indirecta de 1.5 eV [9], muy adecuados para ser absorbedores en la tecnología de celdas solares.

### 2. Parte experimental

La deposición en baño químico es una técnica para preparar materiales a presión atmosférica y baja temperatura. Con este método es posible fabricar películas delgadas semiconductoras en grandes áreas a bajos costos, principalmente sulfuros y seleniuros las cuales tienen importantes aplicaciones relacionadas a la energía solar. Esta técnica básicamente consiste en una serie de



reacciones químicas que se llevan a cabo sobre un sustrato sólido sumergido en la mezcla de la reacción reportada en [2]. Para la formación de películas delgadas en el sustrato, es necesario tener una condensación ion-ion controlada, evitando la precipitación espontánea de los reactivos por lo que, antes de depositar los iones de sulfuro, selenuro o hidróxido, se deberá depositar un agente complejante (ligante), que permita la formación de un complejo de metal estable. Los compuestos iónicos al disolverse en agua se disocian y sus iones correspondientes se encontrarán libres. El agente acomplejante, que puede ser un compuesto orgánico, tiene la función de atrapar a los iones metálicos en la mezcla de reacción y liberarlos lentamente, esto ocurre mediante una reacción de equilibrio del tipo (Estrella, 2002)



Donde  $M^{z+}$  representa al ion metálico, L representa el ligante o complejante y  $[M(L)_n]^{z+}$ , representa al complejo soluble; y  $z +$  es la carga del catión metálico.

La concentración de los iones metálicos libres en el interior del baño químico a temperatura constante está definida por la expresión:

$$K_i = \frac{[M^{z+}]_s [L]^n}{[M(L)_n]^{z+}} \quad (2)$$

Donde  $K_i$  es la constante de inestabilidad del complejo. En el depósito por baño químico se debe tener cuidado al seleccionar el agente ligante apropiado para el control de la concentración de los iones metálicos en el baño. Está comprobado que la concentración y temperatura del agente ligante tienen una influencia muy importante en la formación de la película delgada.

El mecanismo de formación de películas delgadas fue discutido por Kitaev y Chopra. En el caso de las películas delgadas de los calcógenos de metal, la condensación de los iones del baño sobre el sustrato da origen a la formación de la película delgada cuando existe un proceso de nucleación. Para que se inicie la primera etapa del depósito, se debe tener una disponibilidad de centros de nucleación sobre el sustrato. Estos centros son normalmente formados mediante la absorción de especies de hidróxido metálico sobre la superficie. El grupo hidróxido será sustituido por iones de  $S^{2-}$  ó  $Se^{2-}$ , y así formar una primera película de calcógeno de metal. Esta capa actuará

como una superficie catalítica para el depósito subsecuente de la película delgada.

El reto es encontrar que los materiales propuestos de Sulfuro de Talio se puedan depositar por esta técnica con reproducibilidad a gran escala. Se considera que el depósito químico es la técnica más adecuada para depositar películas delgadas de sulfuro de talio, dado que, se utilizan las sales a baja concentración, en soluciones a temperaturas de 20°C – 35°C.

Para establecer las condiciones de depósito del sulfuro de talio y sulfuro de Zinc se utilizaron tres variables principales:

- Duración de depósito
- Concentración de Baño
- Temperatura de depósito

Para continuar el proceso se someterán las muestras a un tratamiento térmico post depósito a diferentes temperaturas 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C, 590°C durante 1 hora a presión atmosférica. El depósito de las películas delgadas de sulfuro de talio se realizó utilizando los siguientes reactivos:

- Nitrato de Talio ( $TlNO_3$ )
- Citrato de Sodio ( $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$ )
- Hidróxido de Sodio ( $NaOH$ )
- Tiourea ( $(NH_2)_2CS$ )
- Agua destilada
- 

En la siguiente tabla 1 se presenta la cantidad de reactivo teniendo en cuenta que se utilizó 82 ml de agua destilada.

**Tabla 1.** Reactivos utilizados en proyecto

Reactivos	ml
Nitrato de Talio ( $TlNO_3$ )	5
Citrato de Sodio ( $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$ )	4
Hidróxido de Sodio ( $NaOH$ )	5
Agua	82
Tiourea ( $(NH_2)_2CS$ )	4

Como se muestra en la figura 1 se inició con el depósito de películas delgadas de ZnS como película sensibilizadora con diferentes niveles de concentración 12%, depositada en portaobjetos de

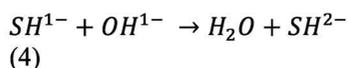
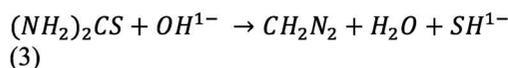
vidrio (75mm x 25mm x 1mm), depositando una película delgada de  $Tl_2S$  con espesor de  $0.20 \mu m - 0.40 \mu m$  aproximadamente. Posteriormente se aplicó un tratamiento térmico que consistió en la aplicación de temperaturas de  $300^\circ C$  hasta los  $590^\circ C$ .



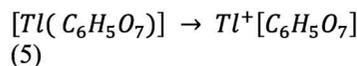
Figura 1 Depósito por baño químico del  $Tl_2S$

### 3. Resultados y discusión

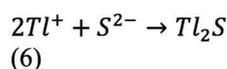
Al haber obtenido el resultado esperado en las muestras de  $Tl_2S$  se procedió a prepararlas y depositarlas, por lo que se utilizaron varios compuestos que intervinieron en su proceso. Se planteó la reacción para la aportación de los iones libres de  $S^{2-}$  Por la disociación de tiourea:



Los iones de  $Tl^+$  serán proporcionados como producto de la disociación del complejo de citrato de talio:



Se espera la formación de  $Tl_2S$  por la reacción



Sin embargo, dependiendo de las condiciones hay cierta probabilidad de que las reacciones generen  $Tl^{3+}$ , a partir de iones de  $Tl^+$ :  $Tl^+ \rightarrow Tl^{3+} + 2e^-$ .

De esta manera existe la posibilidad para la formación de sulfuros dobles con la composición química  $TlS$ , Y  $Tl^{1-}_3[Tl^{III}S_3]$  con la composición química de  $Tl_4S_3$ . En la literatura se han reportado diversos sulfuros de talio como son:  $Tl_2S$ ,  $Tl_4S_3$ ,  $TlS$ ,  $TlS_3$  [5]

Las películas se caracterizarán: estructuralmente, eléctricamente, morfológicamente.

#### 3.1 Caracterización estructural

Como se muestra en la figura 2 la cristalinidad se presenta de manera definida en los patrones de difracción de rayos X (XRD), en películas delgadas depositadas a temperatura de  $35^\circ C$  durante 24h, 48h y 72h, utilizando una capa fina de ZnS de 12%. Al someter la película a un tratamiento térmico a  $350^\circ C$  los patrones de XRD, muestran picos pertenecientes al  $Tl_2S$ . Los patrones XRD muestran picos bien definidos, correspondientes al mineral carlinite (JCPDS29-134) con composición  $Tl_2S$ .

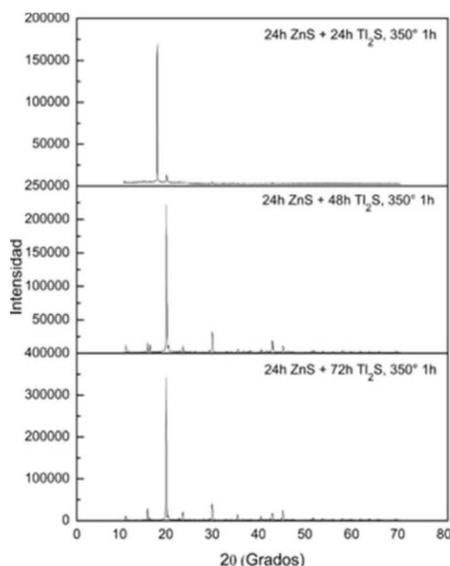
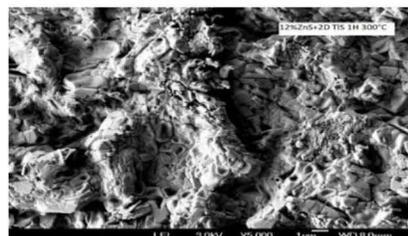


Figura 2. Patrones XRD de las películas delgadas de ZnS+ $Tl_2S$  a  $35^\circ C$  depositadas en 24h, 48h y 72h con una capa fina de ZnS a un 100% y tratamiento térmico a  $350^\circ C$

#### 3.2 Análisis de microscopía electrónica de barrido

En la siguiente figura 3 muestra se presenta el análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) de una película delgada de sulfuro de talio horneada a  $300^\circ C$  con una fuente de 3.0 kV, y un

ancho de foco de 8.0 mm, donde se observa cómo tiene una superficie rugosa y con un tamaño de grano aproximado de 500 nm. Muy adecuada para absorber gases.



**Figura 3** Microfotografía de película delgada de sulfuro de Talio horneada a 300°C

En la siguiente Tabla 2 se muestra el comportamiento de la conductividad eléctrica ( $M\Omega$ ) la película delgada de  $Tl_2S$  en atmósferas de propano y monóxido de carbono, donde se observa la variación de la resistencia eléctrica de las películas de  $Tl_2S$ , de 300 nm (1D), 550 nm (2D) y 750 nm (3D), en función de la concentración de propano,  $C_3H_8$  y  $CO$ , a distintas temperaturas de operación, 100, 200 y 300 °C.

Muestra:		1D			Propano $C_3H_8$		
T/C	0	1	5	50	100	200	
100	1.1	1.1	1.05	0.96	0.82	0.73	
200	0.193	0.193	0.19	0.185	0.173	0.166	
300	0.04	0.04	0.038	0.034	0.029	0.025	

Muestra:		1D			Monóxido de carbono CO		
T/C	0	1	5	50	100	200	
100	5.33	5.33	5.3	4.67	4.55	4.11	
200	0.7	0.7	0.65	0.58	0.46	0.37	
300	0.24	0.24	0.22	0.19	0.15	0.085	

Muestra:		2D $Tl_2S$			Propano $C_3H_8$		
T/C	0	1	5	50	100	200	
100	1.24	1.24	1.22	1.15	1.02	0.9	
200	0.128	0.128	0.125	0.113	0.086	0.052	
300	0.03	0.03	0.028	0.025	0.018	0.014	

Muestra:		2D $Tl_2S$			Monóxido de carbono CO		
T/C	0	1	5	50	100	200	
100	74.11	74.1	71.25	67.55	59.36	57.1	
200	2.8	2.8	2.65	2.13	1.85	1.22	
300	0.47	0.46	0.25	0.2	0.074	0.025	

Muestra:		3D $Tl_2S$			Propano $C_3H_8$		
T/C	0	1	5	50	100	200	
100	31.58	31.5	28.16	22.37	15.67	11.45	
200	0.17	0.17	0.16	0.12	0.092	0.08	
300	0.052	0.052	0.047	0.043	0.039	0.03	

Muestra:		3D $Tl_2S$			Monóxido de carbono CO		
T/C	0	1	5	50	100	200	
100	190	190	185	176	153	130	
200	50.06	49.52	42.33	31.48	16.54	2.31	
300	0.163	0.16	0.152	0.138	0.12	0.065	

**Tabla 2** Comportamiento de la conductividad eléctrica ( $M\Omega$ ) la película delgada de  $Tl_2S$  en atmósferas de propano y monóxido de carbono

#### 4. Conclusiones

De los resultados obtenidos, y de manera general, podemos observar que, a temperaturas de operación bajas, 100 °C, no hay variación en la

resistencia eléctrica de los sensores de película delgada de  $Tl_2S$ . Tal es el caso, como se puede observar en la tabla 1, que muestra un valor de resistencia constante, en todo el intervalo de concentración de gas,  $CO$  en este caso. Sin embargo, para temperaturas mayores, 200 y 300 °C, se observa una variación en el valor de la resistencia de la película de  $Tl_2S$ , a medida que se incrementa la concentración de gas  $CO$ .

En el caso de gas Propano, se observó que a temperaturas de operación de 100 y 200 °C no hay un cambio significativo en la resistencia de las películas de  $Tl_2S$ .

En este trabajo se ha planteado la metodología para elaborar películas delgadas de  $ZnS + Tl_2S$  crecidas por baño químico. Las películas delgadas de  $Tl_2S$  fueron obtenidas usando precursores de nitrato de talio y tiurea, además de hidróxido de sodio como agente acomplejante. Las películas de talio se obtuvieron usando una concentración de iones de talio de  $1 \times 10^{-5}$  mole en 100 ml.

Las propiedades físicas de las películas delgadas de talio sin tratamientos térmicos pos-depósito tienen un espesor máximo de 0.75 micras. Todas las muestras muestran una morfología rugosa y porosa.

Se demostró que el utilizar una película delgada de  $ZnS$  antes de depositar en  $Tl_2S$  con diferentes condiciones y porcentajes de material puede ser un factor clave para lograr la oxidación del azufre a 590°C en el caso del  $ZnS$  y a 500°C en el caso de  $Tl_2S$ .

#### 5. Agradecimientos

Este proyecto fue posible gracias al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), la Subsección de Electrónica del Estado Sólido, CINVESTAV Zacatenco, y cada una de las personas que colaboraron y a quienes agradecemos su desempeño. Reconocemos con

amplia gratitud a Miguel Angel Luna Arias, Dr. Velumani, Ing. Eduardo Pérez Garduño

### 6. Referencias

1. V. Estrella, M.T.S. Nair and P.K. Nair, *Semicond.Sci. Technol.* **2002**, 17, 1-7
2. M.Wolf, *Proc. 25th Solar Cells,Power Sources Symp.*, 1976
3. Patente americana 2448517, presentada en 1944, concedida en 1948.
4. I. Samaras, K. Kambas, *Mat. Res. Bull.*, **1990**, 25, 1-7.
5. Klingler, H. a. (1949). *Anorg. Allgem. Chem. Constitution of Binary Alloys*, 260.
6. Giester G, Lengauer CL, Tillmanns E, Zemann J, J. *Solid State Chemistry*, **2002**,168,,322-330.
7. V. Estrella, MTS Nair y PK Nair (2002). *Thin Sol. Films* **2002**, 281-287
8. V.P. Tolstoy and Petersburg Staw, *Thin Solid Films* 307 (1997)pp. 10-13.
9. R. Belacel, L.Djoudi, M. Merabet, S. Benalia, M.Boucharef, M. Caid, D.Rached, R. Haroum, *Computacional Condensed Matter*, 17 (2018) e00344.