

Películas delgadas de Cu_3SbS_4 mediante CBD y su caracterización óptica, eléctrica y estructural

J. Velázquez, Y. Peña Méndez^{*a}, y C. Macías

^a Universidad Autónoma de Nuevo León, Av. Universidad S/N, San Nicolás de los Garza, México, C.P. 66455

*E-mail: yolanda.penamn@uan.edu.mx

Resumen

En este trabajo se presenta la obtención de películas delgadas de Cu_3SbS_4 a partir del método por depósito químico, tratadas térmicamente a 370°C en atmósfera de nitrógeno. Los análisis de XRD confirmaron la obtención de la fase tetragonal del mineral Famatinita. Se obtuvieron espesores de 150 nm. La energía de banda prohibida fue calculada de 1.98 eV y conductividades del orden de $5.78 \times 10^2 (\Omega\text{ cm})^{-1}$

Palabras clave: películas delgadas, depósito químico, Cu_3SbS_4 .

1. Introducción

Los materiales semiconductores en película delgada se han depositado a través de diferentes técnicas como depósito químico de vapor (CVD)^[1], *sputtering*^[2], electrodeposición^[3], evaporación térmica^[4] depósito por baño químico^[5] (CBD), teniendo un gran número de aplicaciones debido a las propiedades que presentan tales como la fotoconductividad, fotosensibilidad y termoeléctricas.

En los últimos años, se han investigado semiconductores a base de calcogenuros y cobre como Cu_4SnS_4 , Cu_2SnS_3 , Cu_3BiS_3 , y se ha encontrado que las diferentes fases de Cu-Sb-S presentan propiedades ópticas y eléctricas que indican tener una potencial aplicación en celdas solares, además de no contener elementos tóxicos y ser abundantes en la Tierra. Cada fase de Cu-Sb-S como: CuSbS_2 (calcostibita), $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (tetraedrita), Cu_3SbS_3 (skinnerita) y Cu_3SbS_4 (famatinita); presenta propiedades ópticas y eléctricas únicas debido a que muestran diferentes estructuras cristalinas y composiciones atómicas^[6]. Estas fases de Cu-Sb-S son semiconductores tipo p y tienen un intervalo de energía de banda prohibida entre $0.5 - 2\text{ eV}$ ^[6].

Este trabajo tuvo como propósito obtener la fase Cu_3SbS_4 en película delgada a través de la técnica de depósito por baño químico, además de evaluar sus propiedades ópticas y eléctricas, para su posible aplicación en celdas solares. Nair *et. al*^[7] han obtenido la fase CuSbS_2 mientras que K. Aup-Ngo *et. al*^[8] obtuvieron el Cu_3SbS_4 pero en forma de microfiores lo cual tiene una morfología muy diferente.

2. Parte experimental

Baño químico para películas delgadas de Cu_3SbS_4

Se disolvió una sal de SbCl_3 en una solución de $\text{C}_4\text{H}_8\text{Na}_2\text{O}_8$ 1 M, 10 mL de una solución $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1 M, 4 mL de una solución $\text{CH}_3\text{NHCSNHCH}_3$ 0.5 M y 3 mL

de una solución de CuCl_2 0.5 M para un volumen de 50 mL.

Una vez preparado el baño se colocaron sustratos de vidrio marca Corning (75mm x 25mm) previamente lavados, el baño fue colocado en una estufa VWR Modelo 1324 a 70°C durante 2h. Una vez que se obtiene la película se llevó a cabo un tratamiento térmico a 5×10^{-3} Torr a 370°C durante 1h.

Caracterización de las películas delgadas de Cu_3SbS_4

La caracterización estructural de la película se realizó mediante un difractómetro de rayos X Rigaku D-Max 2000. Para medir las propiedades ópticas del material se utilizó el espectrofotómetro Shimadzu UV-1800 con un rango de 1100-200 nm haciendo incidir el rayo de luz por el lado de la película.

El coeficiente de absorción es calculado a partir de la ecuación 1.

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{\%T}\right) \quad \text{ecuación 1}$$

Donde d es el espesor de la película de Cu_3SbS_4 . La energía de banda prohibida de las películas se calculó partir de graficar los valores de la energía $h\nu$ y el coeficiente de absorción α donde el valor de la brecha de energía se obtuvo extrapolando en el eje de las x. Para la conductividad se pintaron dos electrodos de plata sobre las muestras. Se utilizó un picoamperímetro/Fuente de voltaje Marca Keithley modelo 6487. Para iluminar las muestras se utilizó una lámpara incandescente (35 W, 120 V).

3. Resultados y discusión

Difracción de rayos X

En la Figura 1 se presenta el análisis de difracción de rayos X de Cu_3SbS_4 donde se observa que sin tratamiento térmico de la muestra no presenta ninguna señal siendo amorfa sin el tratamiento y con tratamiento térmico a 370°C durante 1 h las señales coinciden con las del patrón del mineral Famatinita (JCPDS 35-0861).

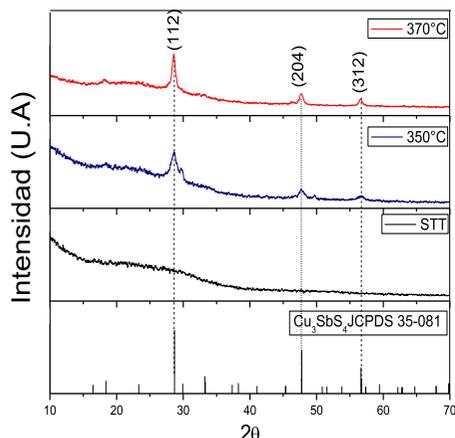


Figura 1. Difracción de rayos X de películas delgadas de Cu_3SbS_4 .

Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas de transmitancia y reflectancia de las películas de Cu_3SbS_4 se muestran en la Figura 2 y Figura 3. Se puede observar que la muestra con tratamiento térmico a 370°C presenta transmitancia de alrededor de 50% y reflectancias relativamente bajas, presentando absorción típica de absorbedores en celdas solares.

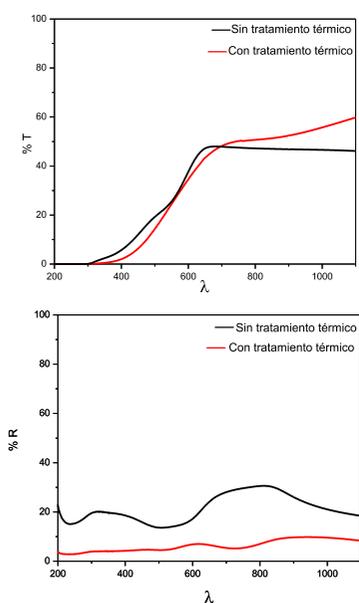


Figura 2. Transmitancia y reflectancia de películas delgadas de Cu_3SbS_4 .

En la Figura 3 se observa la gráfica de energía de banda prohibida de las películas de Cu_3SbS_4 , obteniéndose el valor de $E_g = 1.98 \text{ eV}$ con un tratamiento térmico a 370°C .

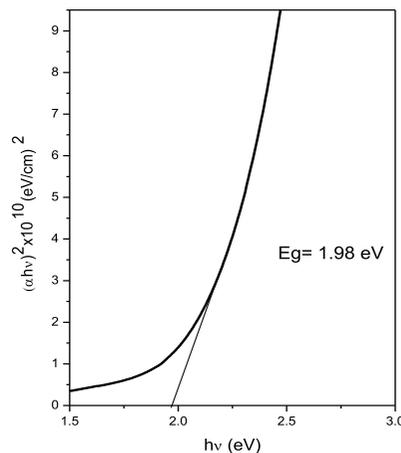


Figura 3. Energía de banda prohibida de películas delgadas de Cu_3SbS_4 con tratamiento térmico a 370°C .

Propiedades eléctricas

La conductividad eléctrica calculada para las películas tratadas térmicamente a 370°C fue de $5.78 \times 10^2 (\Omega\text{-cm})^{-1}$.

4. Conclusiones

A partir del método de depósito químico y aplicando un tratamiento térmico de 370°C es posible obtener películas delgadas de Cu_3SbS_4 . Corroborado con XRD la formación del mineral Famatinita.

El valor de E_g obtenido fue de 1.98 eV , el cual es aceptable dentro del rango de los materiales semiconductores.

El valor de conductividad obtenido fue de $5.78 \times 10^2 (\Omega\text{ cm})^{-1}$.

5. Referencias

- [1] Y. Hu, M. Afzaal, M. A. Malik, P. O'Brien, "Deposition of copper selenide thin films and nanoparticles", *Journal of Crystal Growth* 297 (2006) 61–65.
- [2] J. Liu, D. Zhuang, H. Luan, M. Cao, M. Xie, X. Li, "Preparation of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin film by sputtering from $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ quaternary target", *Progress in Natural Science: Materials International* 23 (2013) 133–138.
- [3] W. Septina, S. Ikeda, Y. Iga, T. Harada, M. Matsumura, "Thin film solar cell based on CuSbS_2 absorber fabricated from an electrochemically deposited metal stack", *Thin Solid Films* 550 (2014) 700–704.

- [4] R. Suriakarthick, V. Nirmal Kumar, T.S. Shyju, R. Gopalakrishnan, "Effect of substrate temperature on copper antimony sulphide thin films from thermal evaporation", *Journal of Alloys and Compounds* 651 (2015) 423-433.
- [5] A. H. Omran Al-khayatt, Mustafa D. Jaafer, "Annealing Effect on The Structural and Optical Properties of CuS Thin Film Prepared by Chemical Bath Deposition (CBD)", *Journal of Kufa – Physics* 5 (2013) 79-90.
- [6] J. van Embden, K. Latham, N. W. Duffy, Y. Tachibana, "Near-Infrared Absorbing Cu₁₂Sb₄S₁₃ and Cu₃SbS₄ Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Photoelectrochemistry", *American Chemical Society* 135 (2013) 11562–11571.
- [6] K. Ramasamy, H. Sims, W. H. Butler, A. Gupta, "Selective Nanocrystal Synthesis and Calculated Electronic Structure of All Four Phases of Copper-Antimony-Sulfide", *Chemistry of Materials* (2014) 1-26.
- [7] Y. Rodríguez-Lazcano, M.T.S. Nair, P.K. Nair, "CuSbS₂ thin film formed through annealing chemically deposited Sb₂S₃-CuS thin films", *Journal of Crystal Growth* 223 (2001) 399–406.
- [8] K. Aup-Ngoen, T. Thongtem, S. Thongtem, "Characterization of Cu₃SbS₄ microflowers produced by a cyclic microwave radiation", *Materials Letters* 66 (2012) 182–186.