

## Preparación de películas delgadas de $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ por el método de Depósito por Baño Químico

Edgar Ramírez<sup>a</sup>, Yolanda Peña<sup>\*a</sup>

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

\*E-mail: yolanda.penam@uan.edu.mx

### Resumen

Se obtuvieron películas delgadas de  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$  por la técnica de depósito por baño químico a partir de películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  a través de tratamiento térmico a 350 °C y  $50 \times 10^{-3}$  Torr en atmósfera de nitrógeno durante 1h. Se estimaron energías de banda prohibida de 1.06 – 1.55 eV y conductividades del orden de  $10^{-7}$  a  $10^{-6}$  ( $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Se corroboró la obtención del material por difracción de rayos X.

**Palabras clave:** películas delgadas,  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ , energía solar.

### 1. Introducción

Se han desarrollado nuevos materiales con aplicación en celdas solares a partir del depósito de películas delgadas, como el CdTe y el  $\text{CuInGa}(\text{Se,S})_2$ , los cuales han sido utilizados como materiales absorbedores dentro de la celda solar, pero estos materiales se ven limitados a largo plazo por la escasez de Te, Ga e In<sup>[1]</sup>. Por tanto, existe una necesidad creciente de ampliar la gama de materiales absorbedores que están disponibles como alternativas viables. Los compuestos  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  son importantes semiconductores ( $E_g$  de 1.64 y 1.11 eV, respectivamente) debido a sus propiedades (fotovoltaicas, fotoconductoras, fotocatalíticas), las cuales, hacen candidatos prometedores para importantes aplicaciones en diversas áreas, como la conversión de energía solar, enfriamiento termoeléctrico, fotodetectores, generación de energía termoeléctrica, y optoelectrónicas en la región cercana de infrarrojo<sup>[2]</sup>. Este trabajo tiene como propósito preparar películas delgadas de  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ , utilizando el método de depósito por baño químico, aplicando un posterior tratamiento térmico en nitrógeno con vacío, además de evaluar sus propiedades ópticas y eléctricas, para su posible aplicación en celdas solares. El  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$  se ha obtenido por diferentes técnicas y métodos: evaporación térmica<sup>[3,4]</sup>, solución sólida a partir del tratamiento térmico de diferentes capas depositadas por depósito químico<sup>[2,5]</sup>. Se han reportado sus propiedades eléctricas y ópticas para las diferentes técnicas de depósito, llegando a obtener una conductividad de  $2.86 \times 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  con un intervalo de energía de banda prohibida de 1.3 – 1.7 eV, con una estructura cristalina del tipo ortorrómbica.

### 2. Parte experimental

#### a. Depósito químico de las películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{Se}_3$

El depósito de películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  fue de acuerdo a lo reportado por Rodríguez, *et al*<sup>[5]</sup>. La composición química del baño para llevar a cabo el depósito consistió en agregar 1g de  $\text{SbCl}_3$ , 37 mL de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$  1 M, 20 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  29.8 %, 24 mL  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  0.4 M y agua destilada para completar un volumen de 100 mL. Se introdujeron los sustratos en una caja Petri, de forma horizontal, y se llevaron a un baño de recirculación (VWR International, modelo 11505) a 25 °C. El tiempo de depósito fue durante 1 y 2 h. Una vez finalizado el tiempo de depósito los sustratos se retiraron del baño y se enjuagaron con agua destilada para remover el exceso de precipitado y se dejaron secar.

#### b. Depósito químico de las películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{S}_3$

Posterior al depósito de las películas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  se depositaron películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , de acuerdo a lo reportado por Nair, *et al*<sup>[6]</sup>. La composición química del baño para llevar a cabo el depósito consistió en agregar 650 mg de  $\text{SbCl}_3$ , 2.5 mL de  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , 25 mL de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  1 M y agua destilada para completar un volumen de 100 mL. Se introdujeron los sustratos en una caja Petri de forma horizontal junto con la solución ya preparada y se llevaron a un baño de recirculación (VWR International, modelo 11505) a 10 °C. El tiempo de depósito fue por 2 y 3.5 h. Una vez finalizado el tiempo de depósito las películas se retiraron del baño y se enjuagaron con agua destilada para remover el exceso de precipitado y se dejaron secar.



Posteriormente, se removió uno de los lados de las películas depositadas sobre el sustrato con un hisopo de algodón y HCl diluido.

### 3. Resultados y discusión

El depósito de estas dos películas se realizó para diferentes tiempos de depósito, diferentes temperaturas y tiempos de tratamiento térmico.

En la Figura 1 se presenta el patrón de difracción de rayos X de las películas delgadas tratadas térmicamente a 300 °C, clave V-II 300. Se observan picos correspondientes al  $Sb_2(S,Se)_3$  con el estándar PDF 00-052-1649, presenta una estructura cristalina ortorrómbica. Asignando los picos para las reflexiones por los planos (0,2,0), (1,2,0), (2,2,1) y (2,1,1).

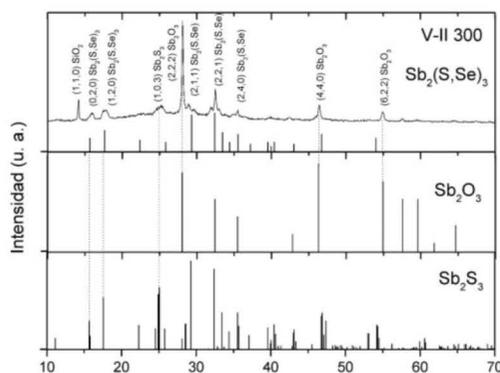


Figura 1 Difractograma de rayos X de la película delgada  $Sb_2S_3 2h/Sb_2Se_3 4h$  a 300°C 1 h.

Para el caso de la muestra representativa de las películas delgadas tratadas térmicamente a 350 °C, con clave I-III 350, presenta los mismos picos de reflexión para los mismos planos correspondientes al  $Sb_2(S,Se)_3$ ,  $Sb_2S_3$ , y  $Sb_2O_3$  (Figura 3). En este caso los picos se aprecian más definidos debido al aumento de temperatura se mejora la formación de los cristales de los compuestos correspondientes. Los picos que más crecieron del compuesto de interés fueron los planos (211) y (221) con  $2\theta = 29.2963^\circ$  y  $32.3994^\circ$  respectivamente.

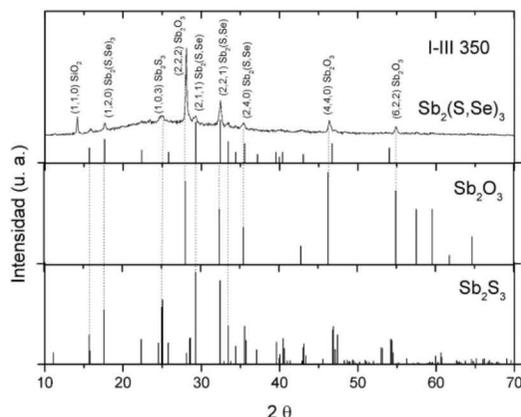


Figura 3. Difractograma de rayos X de la película delgada  $Sb_2S_3 1h/Sb_2Se_3 2h$  a 350°C 1 h

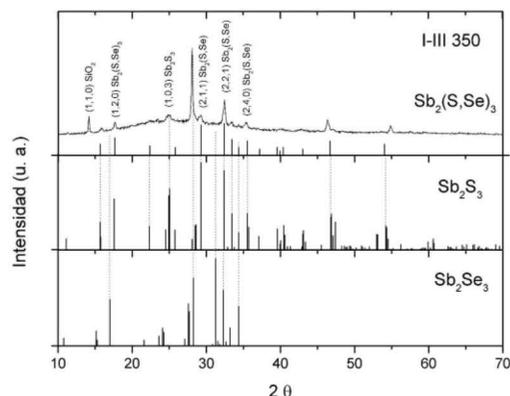


Figura 4. Difractograma de rayos X de  $Sb_2Se_3 1h/Sb_2S_3 2h$  la película delgada I-III 350.  $Sb_2(S,Se)_3$ ,  $Sb_2S_3$  y  $Sb_2Se_3$ .

### Caracterización óptica

En los espectros de transmitancia (% T) y Reflectancia (% R) presentados en la Figura 5 se observa una transmitancia máxima de alrededor de 60% en el rango del visible y una reflectancia promedio de 35%, indicando una absorción adecuada para su aplicación como semiconductor

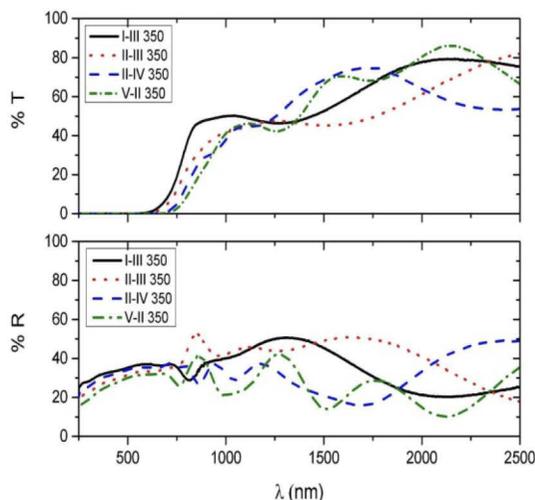


Figura 5. Espectros de %T y %R de las películas delgadas representativas con tratamiento térmico de 350 °C

A partir de los datos obtenidos de los espectros de transmitancia y reflectancia de las películas delgadas con tratamientos térmicos de 350 °C, se evaluó el coeficiente de absorción óptica y se graficó  $(\alpha h\nu)^2$  contra  $(h\nu)$ . Para calcular el valor de la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) se tomó la intersección de la línea recta que se ajusta con la gráfica en la parte lineal y que se extiende hasta el eje de las x, obteniendo el valor de la  $E_g$  de 1.43 eV (figura 6)

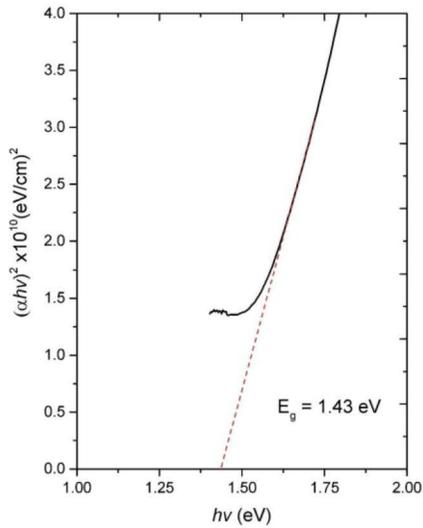


Figura 6. Energía de banda prohibida de la película delgada I-III 350 con un tratamiento térmico de 350 °C.

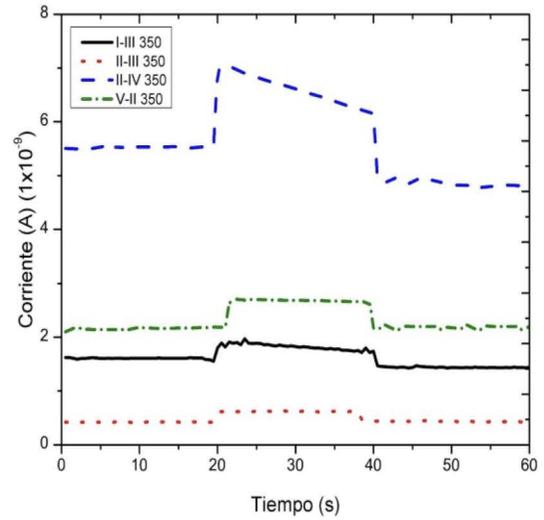


Figura 8. Fotorrespuesta de las películas representativas con tratamiento térmico de 350 °C.

### Caracterización eléctrica

La caracterización eléctrica de las películas delgadas de  $Sb_2(S,Se)_3$  se determinó utilizando la técnica de las dos puntas. Se obtuvieron las gráficas de fotorrespuesta (Figura 7 y 8), aplicando un voltaje de 10 (V) durante 20 segundos en oscuridad, 20 segundos con iluminación y 20 segundos en oscuridad. La conductividad fue evaluada a partir de la corriente y espesor de las películas obtenidas. Dichas conductividades fueron entre  $10^{-8}$  a  $10^{-6}$  ( $\text{ohm}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).

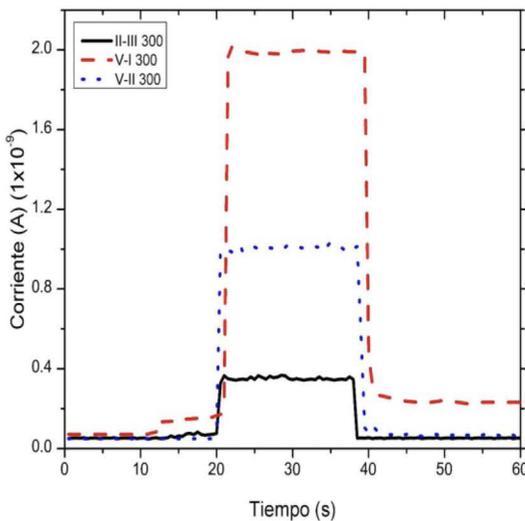


Figura 7. Fotorrespuesta de las películas delgadas representativas con tratamiento térmico de 300 °C.

### Medición de Microscopia de Fuerza Atómica de películas delgadas de $Sb_2(S,Se)_3$ .

Mediante AFM se midió la topografía de las películas delgadas. En la Figura 9 se aprecia el tamaño promedio entre el grano más grande y la superficie más homogénea, presentando una diferencia promedio de aproximadamente 45 nm, mostrando una baja rugosidad lo que favorece a la película al momento de quererla adaptar para una celda solar. La Figura 10 muestra la topografía de la película delgada vista en 3D, para una mejor visualización.

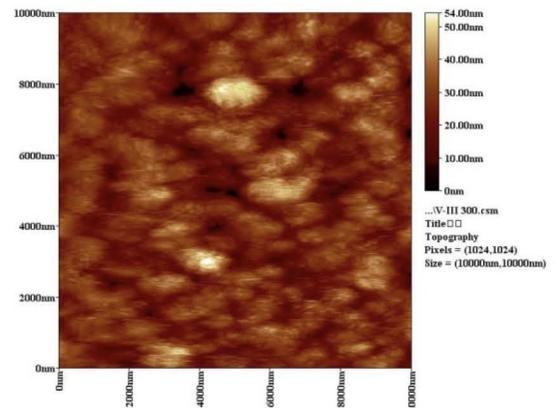


Figura 9. Microscopia de fuerza atómica de la película delgada V-II 300 en 2D.

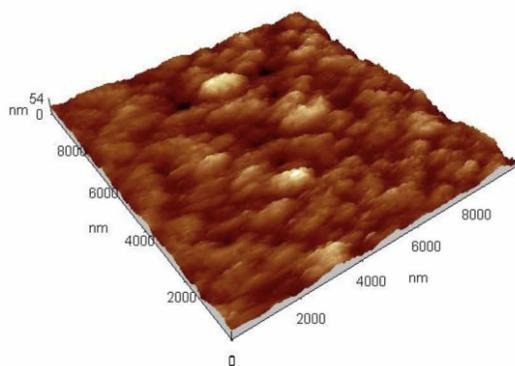


Figura 10. Microscopia de fuerza atómica de la película delgada V-II 300 en 3D.

## 1. Conclusiones

Se obtuvieron películas delgadas de  $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$  con el depósito de películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  por la técnica de depósito por baño químico (DBQ), con el orden de depósito sustrato- $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ - $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , con un tratamiento térmico posterior de  $350^\circ\text{C}$  por 1 h,  $50 \times 10^{-3}$  Torr con atmósfera de nitrógeno. Se obtuvieron películas delgadas con espesores de 284 – 593 nm. Se corroboró la obtención del material por DRX obteniendo la estructura ortorrómbica. El valor de  $E_g$  para las películas delgadas de  $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$  fue de 1.09 – 1.55 eV. La conductividad que presenta el material fue de  $5.95 \times 10^{-6} (\text{ohm}\cdot\text{cm})^{-1}$  superando los valores de las referencias. Presentando muy buena homogeneidad en la superficie.

## Referencias

1. J. Dufton, A. Walsh, P. Panchmatia, L. Peter, D. Colombara, M. Saiful, "Structural and electronic properties of  $\text{CuSbS}_2$  and  $\text{CuBiS}_2$ : potential absorber materials for thin-film solar cells", *Phys. Chem.*, 14, (2012), 7229–7233.
2. S. Messina, M. Nair, P. Nair, , *Thin Solid Films*, (2009), 517, 2503–2507.
3. S. Messina, M. Nair, P. Nair, *Thin Solid Films*, (2007), 515, 5777–5782
4. R. Naik, S. Parida, C. Kumar, R. Ganesan, K. Sangunni, *Journal of Alloys and Compounds*, (2012), 522, 172–177.
5. Y. Rodríguez, Y. Peña, M. Nair, P. Nair, *Thin Solid Films*, (2005), 493, 77 – 82.
6. M.T.S. Nair, Y. Peña, J. Campos, V. M. García and P.K. Nair, *J. Electrochem. Soc.* 145(1998), 2113-2120.